

Alkylcyclopentadienylchrom(II)- Verbindungen und Stickstoffkomplexe des Molybdäns und Wolframs

Dissertation

vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Kaiserslautern

zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

(D386)



Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Wjatscheslaw Gidt

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. H. Sitzmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 03.11.2015

Kaiserslautern 2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Betreuung von Prof. Dr. H. Sitzmann in der Zeit von Oktober 2009 bis August 2015 angefertigt.

Dekan: Prof. Dr. Christoph van Wüllen

Promotionskommission

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

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Helmut Sitzmann

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

Meinen Eltern gewidmet

In aller Form möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. Sitzmann für die exzellente Betreuung und stete Dialogbereitschaft bei Fragestellungen bedanken. Anschließend danke ich den Mitarbeitern des Arbeitskreises Sitzmann für die Anregungen, konstruktive Kritik und für die herzliche Arbeitsatmosphäre.

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden bereits in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

Poster:

W. Gidt, I. Smytschkow, Y. Sun, H. Sitzmann

The Synthesis, Structure and Reactivity of Complexes of the Type $[\text{}^4\text{CpCrX}]_2$ (X = OAc, Cl, Br, I, OTf) 12th Ferrocene Colloquium 02/14 Innsbruck

W. Gidt, D. Scheibe, I. Smytschkow, J. P. Neu, Y. Sun, H. Sitzmann

Cyclopentadienyl Half Sandwich Complexes of Chromium(II) and Zirconium 10. Koordinationschemie-Tagung 2014 Kaiserslautern

W. Gidt, I. Smytschkow, Y. Sun, H. Sitzmann

Synthesis, Structure and Reactivity of the Chromium Complexes $[\text{}^4\text{CpCrX}]_2$ (X = OAc, Cl, I, OTf) 13th Ferrocene Colloquium 02/15 Leipzig

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Motivation und Aufgabenstellung.....	17
3	Eigene Ergebnisse.....	18
3.1	Ausgangsverbindungen und Ligandsynthese.....	18
3.1.1	Tricyclopentylcyclopentadien.....	19
3.1.2	Natriumtricyclopentylcyclopentadienid.....	21
3.1.3	Tetracyclopentylcyclopentadien.....	22
3.1.4	Natriumtetracyclopentylcyclopentadienid.....	23
3.1.5	Pentacyclopentylcyclopentadien.....	24
3.1.6	Natriumpentacyclopentylcyclopentadienid.....	25
3.1.7	Chrom(II)acetat.....	27
3.1.8	Molybdän(II)benzoat.....	28
3.2	Neue Alkylchromocene.....	29
3.2.1	Hexacyclopentylchromocen.....	29
3.2.2	Octacyclopentylchromocen.....	32
3.3	Alkylmolybdänocene.....	34
	Orientierende Versuche zur Synthese von Hexacyclopentyl- und Octacyclopentylmolybdänocen.....	34
3.4	Chrom-Halbsandwichkomplexe.....	39
3.4.1	Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)acetat.....	39
3.4.1.1	Dioxodi- μ -oxobis(tetraisopropylcyclopentadienyl)dichrom(V)..	42
3.4.1.2	Umsetzung von Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)acetat- Dimer mit Phenolaten.....	46
3.4.2	Reaktivitätsuntersuchungen von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)]$ mit Silanen Me_3SiX ($\text{X} = \text{Cl, Br, I, SO}_3\text{CF}_3$ und SO_4).....	50
3.4.3	Reaktionen mit Azid, Cyanid und Thiocyanat.....	64
3.4.3.1	Reaktivität gegenüber Natriumazid.....	64
3.4.3.2	Reaktivitätsuntersuchungen mit Kaliumcyanid.....	70
3.4.3.3	Reaktivitätsuntersuchungen mit Natriumthiocyanat.....	75
3.4.4	Reduktion von ${}^4\text{CpChrom(II)}$ -Ausgangsverbindungen mit Kalium in Stickstoffatmosphäre und Aufstockungsreaktionen.....	77
3.4.4.1	Reduktion von Tetraisopropylcyclopentadienyl- chrom(II)trifluormethansulfonat-Dimer in Toluol.....	77
3.4.4.2	Aufstockungsreaktionen mit Ferrocen, Nickelocen und Cobaltocen.....	78
3.4.4.3	Reduktion von Tetraisopropylcyclopentadienyl- chrom(II)trifluormethansulfonat mit Kalium in Pentan.....	84
3.5	Zweikernkomplexe mit Toluol, Cyclooctatetraen bzw. Cycloheptatrien als Brückenligand.....	87

3.5.1	Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän ..	87
3.5.2	Bis(tetraisopropylcyclopentadienylmolybdän)cyclooctatetraen	89
3.5.2.1	Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit d_8 -THF.....	98
3.5.2.2	Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit Stickstoff.....	101
3.5.2.3	Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit Acetylen.....	106
3.5.2.4	Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit 1,5 bar Stickstoff.....	108
3.5.2.5	$^{15}\text{N}_2$ -Experiment mit $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$	110
3.5.2.6	Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit H_2 und D_2	117
3.5.2.7	Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit NH_3 und ND_3	123
3.5.2.8	Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit Natriumazid.....	132
3.5.2.9	Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit Kohlenstoffmonoxid.....	134
3.5.2.10	Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit O_2 und H_2O	135
3.5.2.11	Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit Acetylen.....	136
3.5.2.12	Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit 2-Butin.....	139
3.5.2.13	Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit P_4	140
3.5.3	Tricarbonylmethyl(cyclopentadienyl)molybdän ..	142
3.5.4	Bis(cyclopentadienylmolybdän)cyclooctatetraen.....	143
3.5.5	Tricarbonylmethyl(pentamethylcyclopentadienyl)molybdän ..	150
3.5.6	Bis(pentamethylcyclopentadienylmolybdän)toluol.....	151
3.5.7	Bis(pentamethylcyclopentadienylmolybdän)cyclooctatetraen	156
3.5.8	Tricarbonylmethyl(1,3-di- <i>tert</i> -butyl- cyclopentadienyl)molybdän ..	158
3.5.9	Bis(1,3-di- <i>tert</i> -butyl- cyclopentadienylmolybdän)cyclooctatetraen.....	161
3.5.9.1	Experiment $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit Stickstoff.....	171
3.5.9.2	Experiment $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit N_2 und H_2	173
3.5.10	Bis(1,3-di- <i>tert</i> -butylcyclopentadienylmolybdän)toluol ..	177
3.5.11	Tricarbonylmethyl (1,2,4-tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)- molybdän.....	180
3.5.12	Bis(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl- cyclopentadienylmolybdän)cyclooctatetraen.....	182
3.5.12.1	Experiment $[\text{Cp}'''_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit Stickstoff.....	189
3.5.12.2	Experiment $[\text{Cp}'''_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit LiBr.....	194
3.5.13	Bis(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienylmolybdän)toluol ..	200
3.5.13.1	Experiment $[\text{Cp}'''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ mit Stickstoff.....	207
3.5.14	Tricarbonylmethyl(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)- molybdän.....	214
3.5.15	Bis(1,2,4-triisopropyl- cyclopentadienylmolybdän)cyclooctatetraen.....	216
3.5.15.1	$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ Experiment mit Stickstoff ..	222
3.5.16	Bis(1,2,4-triisopropylcyclopentadienylmolybdän)toluol.....	228

3.5.17	Bis(tetraisopropylcyclopentadienylmolybdän)- cycloheptatrien.....	230
3.5.17.1	[⁴ Cp ₂ Mo ₂ (C ₇ H ₈)] Experiment mit Stickstoff	239
3.5.17.2	[⁴ Cp ₂ Mo ₂ (C ₇ H ₈)] Experiment mit LiBr.....	240
3.5.17.3	[⁴ Cp ₂ Mo ₂ (C ₇ H ₈)] Experiment mit <i>Tetra-n-butylammoniumbromid</i>	245
3.5.17.4	[⁴ Cp ₂ Mo ₂ (C ₇ H ₈)] Experiment mit Natriumthiocyanat	247
3.5.18	Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram ...	251
3.5.19	Bis(tetraisopropylcyclopentadienylwolfram)cyclooctatetraen	255
3.5.19.1	[⁴ Cp ₂ W ₂ (C ₈ H ₈)] Experiment mit Stickstoff	262
3.5.20	Tricarbonylmethyl(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl- cyclopentadienyl)molybdän	264
3.5.21	Tricarbonylmethyl(1,2,4-tricyclopentyl- cyclopentadienyl)molybdän	268
3.5.22	Tricarbonylmethyl(1,2,4-tricyclopentyl- cyclopentadienyl)wolfram	271
3.5.23	Tricarbonylmethyl(tetracyclopentylcyclopentadienyl)- molybdän.....	274
3.5.24	Tricarbonylmethyl- (pentacyclopentylcyclopentadienyl)molybdän	277
4	Experimenteller Teil.....	279
4.1	Arbeitstechniken und Analysemethoden	279
	Elementaranalyse	279
	Gaschromatographie.....	279
	Ultraschallbad.....	280
	Massenspektrometrie.....	280
	Kernresonanzspektroskopie.....	280
	Kristallstrukturanalyse	280
4.2	Synthetische Prozeduren.....	281
4.2.1	Tricyclopentylcyclopentadien 1	281
4.2.2	Natriumtricyclopentylcyclopentadienid 2	281
4.2.3	Tetracyclopentylcyclopentadien 3.....	282
4.2.4	Natriumtetracyclopentylcyclopentadienid 4.....	282
4.2.5	Pentacyclopentylcyclopentadien 5.....	282
4.2.6	Natriumpentacyclopentylcyclopentadienid 6	283
4.2.7	Chrom(II)acetat 7	283
4.2.8	Molybdän(II)benzoat 8.....	283
4.2.9	Hexacyclopentylchromocen 9.....	284
4.2.10	Octacyclopentylchromocen 10.....	285
4.2.11	Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)acetat-Dimer 13	285
4.2.12	Dioxodi-μ-oxobis(tetraisopropylcyclopentadienyl)dichrom(V) 14	286
4.2.13	Umsetzung von [⁴ CpCr(μ-OOCCH ₃) ₂] 13 mit Natrium-2,6-diisopropylphenolat.....	286

4.2.14	Umsetzung von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]$ 13 mit Natrium-2,6-di- <i>tert</i> butylphenolat	287
4.2.15	Umsetzung von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]$ 13 mit Natrium-2,6-diisopropylphenylamid	287
4.2.16	Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)chlorid-Dimer 15.....	288
4.2.17	Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)bromid-Dimer 16	288
4.2.18	Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)iodid-Dimer 17	289
4.2.19	Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)trifluormethansulfonat-Dimer 18.....	289
4.2.20	Umsetzung von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]$ 13 mit Bis(trimethylsilyl)sulfat	290
4.2.21	Bis(μ -azido)(tetraisopropylcyclopentadienyl)chrom 22.....	291
4.2.22	<i>Cyclo</i> -Tetrakis{(μ -cyanido)-(tetraisopropylcyclopentadienyl)-chrom(II)} 24.....	292
4.2.23	Umsetzung von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)]$ 13 mit Natriumthiocyanat	292
4.2.24	Umsetzung von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS(O)CF}_3)_2]$ 18 mit Kalium unter N_2	293
4.2.25	Umsetzung von ${}^4\text{CpCr(II)}$ trifluormethansulfonat 18 mit Ferrocen.....	293
4.2.26	Umsetzung von ${}^4\text{CpCr(II)}$ trifluormethansulfonat 18 mit Nickelocen.....	294
4.2.27	Umsetzung von ${}^4\text{CpCr(II)}$ trifluormethansulfonat 18 mit Cobaltocen	294
4.2.28	Bis(μ -nitrido)(tetraisopropylcyclopentadienyl)chrom 21.....	295
4.2.29	Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän 31	296
4.2.30	Tetrachloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän 32	296
4.2.31	(μ - η^5 : η^5 -COT)bis{(η^5 -tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän} 33	297
4.2.32	Tricarbonylmethyl(cyclopentadienyl)molybdän 34	297
4.2.33	Tetrachloro(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän 35	298
4.2.34	(μ - η^5 : η^5 -COT)bis{(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän} 36	299
4.2.35	Tricarbonylmethyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän 39	299
4.2.36	Tetrachloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän 40... ..	300
4.2.37	(μ - η^2 : η^2 -Toluol)-bis{(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-molybdän} 41.....	301
4.2.38	(μ - η^5 : η^5 -COT)-bis{(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän} 42	301
4.2.39	Tricarbonylmethyl(1,3-di- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)molybdän 43	302
4.2.40	Tetrachloro(1,3-di- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)molybdän 44... ..	302
4.2.41	(μ - η^5 : η^5 -COT)-bis{(η^5 -1,3-di- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)-molybdän} 45.....	303

4.2.42	(μ - η^2 : η^2 -Toluol)-bis{(η^5 -1,3-di- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)-molybdän} 46.....	304
4.2.43	Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)molybdän 47	304
4.2.44	Tetrachloro(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)-molybdän 48.....	305
4.2.45	(μ - η^5 : η^5 -COT)-bis{(η^5 -1,2,4-tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)-molybdän} 49.....	305
4.2.46	(μ - η^2 : η^2 -Toluol)-bis{(η^5 -1,2,4-tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)-molybdän} 50.....	306
4.2.47	Tricarbonylmethyl(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)molybdän 54	307
4.2.48	Tetrachloro(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)molybdän 55	307
4.2.49	(μ - η^5 : η^5 -COT)-bis{(η^5 -1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)-molybdän} 56.....	308
4.2.50	(μ - η^2 : η^2 -Toluol)-bis{(η^5 -1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)-molybdän} 57.....	308
4.2.51	(μ - η^4 : η^4 -CHT)-bis{(η^5 -tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän} 59	309
4.2.52	Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram 60	310
4.2.53	Tetrachloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram 61	310
4.2.54	(μ - η^5 : η^5 -COT)-bis{(η^5 -tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram} 62	311
4.2.55	Tricarbonylmethyl(2,3-diisopropyl-1,4-dimethylcyclopentadienyl)molybdän 64	311
4.2.56	Tricarbonylmethyl(1,2,4-tricyclopentylcyclopentadienyl)-molybdän 65.....	312
4.2.57	Tricarbonylmethyl(1,2,4-tricyclopentylcyclopentadienyl)wolfram 66	313
4.2.58	Tricarbonylmethyl(tetracyclopentylcyclopentadienyl)molybdän 67	313
5	Zusammenfassung und Ausblick	315
6	Literaturverzeichnis.....	322
7	Anhang.....	328
7.1	Daten der Festkörperanalysen	328
7.1.1	[$^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2$]	328
7.1.2	[$^4\text{CpCr}(\text{O})_2$] $_2$	329
7.1.3	[$\{^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOSOCF}_3)_2(\mu\text{-O})\}$]	330
7.1.4	[$^4\text{CpCrCp}$].....	331
7.1.5	[$^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$]	332
7.1.6	[CpMoCOT]	333
7.1.7	[Cp''Mo(CO) $_3$ CH $_3$].....	334
7.1.8	[$^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$].....	335

7.1.9	$[\text{}^3\text{Cp}_4\text{Mo}_5\text{O}_{10}]$	336
7.1.10	$[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$	337
7.1.11	$[\text{}^4\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	338
7.1.12	$[\text{}^4\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	339
7.1.13	$[\text{}^2_2\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	340
7.1.14	$[\text{}^{\text{Cyp}^3}\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	341
7.1.15	$[\text{}^{\text{Cyp}^3}\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	342
8	Dank	343
9	Lebenslauf	344

Abkürzungsverzeichnis

^t Bu	<i>Tert</i> -Butyl-
C ₆ D ₆	Benzol-d ₆
cent	Centroid
CHT	Cycloheptatrien
COT	Cyclooctatetraen
⁴ Cp	Tetraisopropylcyclopentadienyl
⁵ Cp	Pentaisopropylcyclopentadienyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp''	1,3-Di- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl
Cp'''	1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl
³ Cp	1,2,4-Triisopropylcyclopentadienyl
² ₂ Cp	2,3-Diisopropyl-1,4-dimethylcyclopentadienyl
Cyp	Cyclopentyl
^{Cyp3} Cp	1,2,4-Tricyclopentylcyclopentadienyl
^{Cyp4} Cp	Tetracyclopentylcyclopentadienyl
^{Cyp5} Cp	Pentacyclopentylcyclopentadienyl
ESI-MS	Elektronen-Spray-Ionisations-Massenspektrometrie
Et ₂ O	Diethylether
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
J	Kopplungskonstante
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographische Massenspektrometrie
LM	Lösungsmittel
Me	Methyl-
MHz	MegaHertz
MO	Molekülorbital
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OAc	Acetat
OTf	Trifluormethansulfonat
ⁱ Pr	Isopropyl-
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
US	Ultrasonic
VE	Valenzelektronen

Verzeichnis der Verbindungen

- | | | | |
|----|---|----|--|
| 1 | $[\text{H}^{\text{Cyp}^3}\text{Cp}]$ | 36 | $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ |
| 2 | $[\text{Cyp}^3\text{Cp}]^- \text{Na}^+$ | 37 | $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ |
| 3 | $[\text{H}^{\text{Cyp}^4}\text{Cp}]$ | 38 | $[\text{CpMo}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ |
| 4 | $[\text{Cyp}^4\text{Cp}]^- \text{Na}^+$ | 39 | $[\text{}^+\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ |
| 5 | $[\text{H}^{\text{Cyp}^5}\text{Cp}]$ | 40 | $[\text{}^+\text{CpMoCl}_4]$ |
| 6 | $[\text{Cyp}^5\text{Cp}]^- \text{Na}^+$ | 41 | $[\text{}^+\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ |
| 7 | $[\text{Cr}(\text{OAc})_2]_2$ | 42 | $[\text{}^+\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ |
| 8 | $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]_2$ | 43 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ |
| 9 | $[\text{Cyp}^3\text{Cp}_2\text{Cr}]$ | 44 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{MoCl}_4]$ |
| 10 | $[\text{Cyp}^4\text{Cp}_2\text{Cr}]$ | 45 | $[\text{Cp}^{\text{---}}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ |
| 11 | $[\text{Cyp}^3\text{Cp}_2\text{Mo}]$ | 46 | $[\text{Cp}^{\text{---}}_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ |
| 12 | $[\text{Cyp}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)]_2$ | 47 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ |
| 13 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)]_2$ | 48 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{MoCl}_4]$ |
| 14 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{O})_2]_2$ | 49 | $[\text{Cp}^{\text{---}}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ |
| 15 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-Cl})]_2$ | 50 | $[\text{Cp}^{\text{---}}_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ |
| 16 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-Br})]_2$ | 51 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{WCl}_4]$ |
| 17 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-I})]_2$ | 52 | $[\text{}^{\text{V}}\text{CpMoCl}_4]$ |
| 18 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OTf})]_2$ | 53 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{MoO}_2]_2$ |
| 19 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOSOCF}_3)]_2(\mu\text{-O})$ | 54 | $[\text{}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ |
| 20 | $[\text{}^4\text{CpCr}]_2(\mu\text{-O}_4\text{S})$ | 55 | $[\text{}^3\text{CpMoCl}_4]$ |
| 21 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-N})]_2$ | 56 | $[\text{}^3\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ |
| 22 | $[\text{}^4\text{CpCrN}_3]_2$ | 57 | $[\text{}^3\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ |
| 23 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-CN})]_2$ | 58 | $[\text{}^3\text{Cp}_4\text{Mo}_5\text{O}_{10}]$ |
| 24 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-CN})]_4$ | 59 | $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)]$ |
| 25 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{SCN})]_2$ | 60 | $[\text{}^4\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ |
| 26 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ | 61 | $[\text{}^4\text{CpWCl}_4]$ |
| 27 | $[\text{}^4\text{CpCrCpFeCp}]^+ \text{OTf}^-$ | 62 | $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ |
| 28 | $[\text{}^4\text{CpCrCpNiCp}]^+ \text{OTf}^-$ | 63 | $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ |
| 29 | $[\text{}^4\text{CpCrCpCoCp}]$ | 64 | $[\text{}^2_2\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ |
| 30 | $[\text{}^4\text{CpCrCp}]$ | 65 | $[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ |
| 31 | $[\text{}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ | 66 | $[\text{Cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ |
| 32 | $[\text{}^4\text{CpMoCl}_4]$ | 67 | $[\text{Cyp}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ |
| 33 | $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ | 68 | $[\text{Cyp}^5\text{CpMo}(\text{CO})_3]^- \text{Na}^+$ |
| 34 | $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ | 69 | $[\text{Cyp}^5\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ |
| 35 | $[\text{CpMoCl}_4]$ | | |

1 Einleitung

Der Cyclopentadienyl-Ligand

Der erste Cyclopentadienylmetallkomplex wurde von *Thiele* 1901 bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit Kalium in Benzol erhalten.^[1] Im Kristall bildet Kaliumcyclopentadienid eine Zick-Zack-Kette mit η^5 -Koordination des Kaliumions zwischen zwei Cp-Ringen und η^2 -Koordination mit zwei benachbarten Cyclopentadienylringen. Wissenschaftliches Interesse fand der C_5H_5 -Ligand aber erst ein halbes Jahrhundert später. Die Arbeitsgruppen von *Miller* und *Pauson* entdeckten unabhängig voneinander durch Zufall eine bis dahin unbekannt metallorganische Verbindung, welche der Zusammensetzung $FeCp_2$ entsprach.^{[2][3]} Der erste Strukturvorschlag für diese neuartige metallorganische Verbindung wurde 1952 von den späteren Nobelpreisträgern *E. O. Fischer*^[4] und *G. Wilkinson*^[5] präsentiert. Nach der Strukturaufklärung von Ferrocen mit der η^5 -Koordination des Metallzentrums an beide Cyclopentadienylringe kam der Durchbruch für den Cyclopentadienyl-Liganden. In den darauf folgenden drei Jahren wurde durch den Wettstreit der beiden Arbeitsgruppen eine Vielzahl neuartiger Sandwichverbindungen mit Nickel, Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Vanadium und Mangan als Metallzentrum synthetisiert.^{[4][6][7][8][9][10][11]} Das Biscyclopentadienyl-Chrom(II) wurde erstmals 1953 von *Fischer* beschrieben. Die Kristallstruktur wurde allerdings erst 1995 veröffentlicht.^[12]

Die enorm hohe Anzahl von bekannten Sandwich-Komplexen basiert nicht nur auf der Variation der Metallzentren, sondern auch auf den unterschiedlich substituierten Cyclopentadienyl-Liganden. Bis zu fünf Wasserstoffatome lassen sich am Cyclopentadienyl-Liganden durch verschiedene Substituenten ersetzen. Der wohl bekannteste Vertreter neben dem unsubstituierten Cp-Ligand ist der fünffach substituierte Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (Cp^*).^{[13][14]} Der erhöhte sterische Anspruch, sowie die höhere Elektronendichte am Cp-Ring verleihen den Cp^* -Komplexen vorteilhafte Eigenschaften wie Löslichkeit, thermische und chemische Stabilität, sowie gute Kristallinität. Ersetzt man die H-Atome des Cyclopentadienyl-Liganden durch sperrigere Isopropylgruppen, wird die Komplexierung von großen Metallionen zu axialsymmetrischen Metallocenen sowie die Synthese monomerer und dimerer Halbsandwich-Verbindungen ermöglicht, die in dieser Form mit weniger sperrigen Cyclopentadienyl-Liganden nicht bekannt sind.^{[15][16][17]}

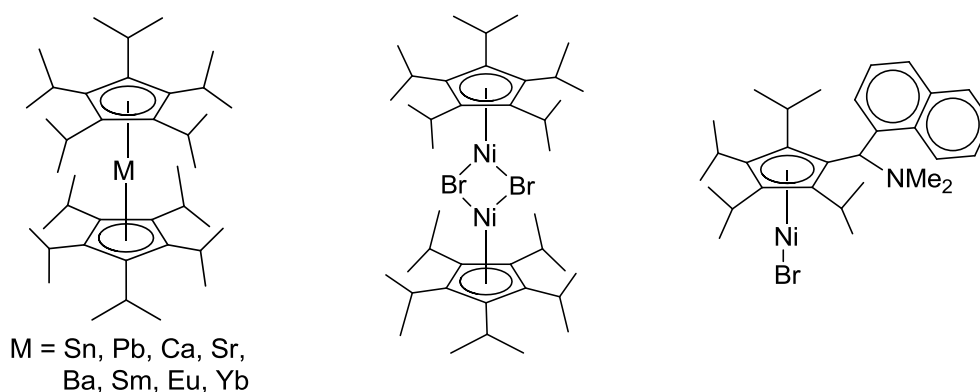


Abbildung 1: Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden (AK Sitzmann).^{[15][16][17]}

In der Arbeitsgruppe *Sitzmann* beschäftigt man sich mit der Synthese von Sandwich- und Halbsandwich-Komplexen (Abbildung 1), welche durch den Einsatz von Alkylsubstituenten am Cyclopentadienyl-Liganden erst zugänglich werden. Der sterische Anspruch der Cyclopentadienyl-Liganden mit unterschiedlichen Alkylresten führt zur Abschirmung des Metallzentrums und unterbindet damit in vielen Fällen die Entstehung eines Sandwich-Komplexes. Dabei sind häufig verwendete Liganden Tri(*tert*-butyl)cyclopentadien, Tetraisopropylcyclopentadien, sowie das vollständig substituierte Penta-isopropylcyclopentadien (Abbildung 2).

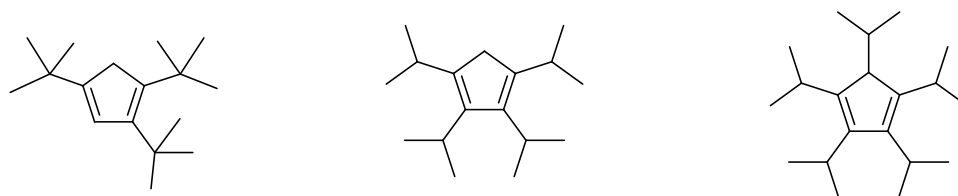
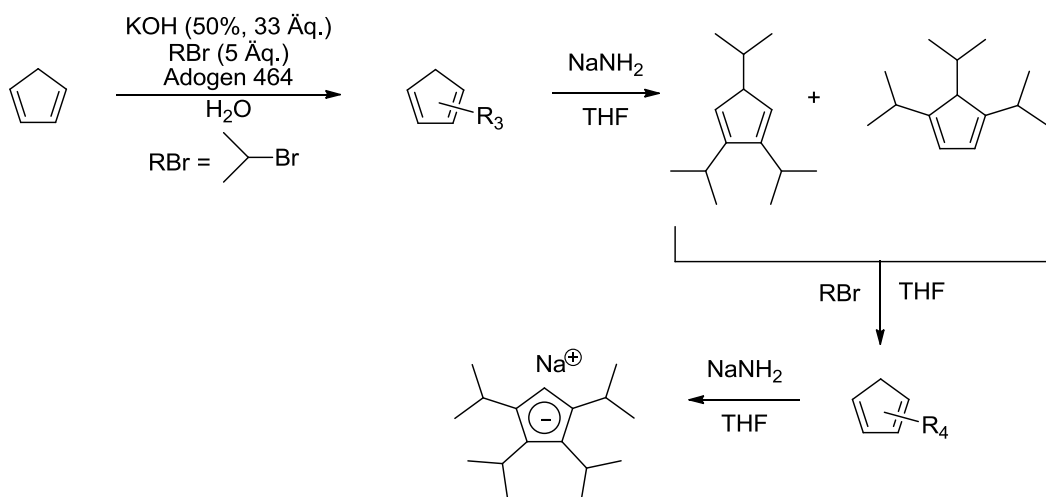


Abbildung 2: HCp^{III}, H⁴Cp und H⁵Cp (v. l. n. r.) als sperrige Liganden.^{[18][19]}

Die Synthese von Tri(*tert*-butyl)cyclopentadien erfolgt in zwei Schritten. Beim ersten Schritt wird aus Cyclopentadien, Isopropylmagnesiumchlorid und *tert*-Butylchlorid Di(*tert*-butyl)cyclopentadien erhalten. Der zweite Schritt führt nach erneuter Metallierung des zweifach substituierten Cyclopentadiens mit Ethylmagnesiumbromid und anschließender Alkylierung mit *tert*-Butylchlorid zum erwünschten Tri(*tert*-butyl)cyclopentadien.

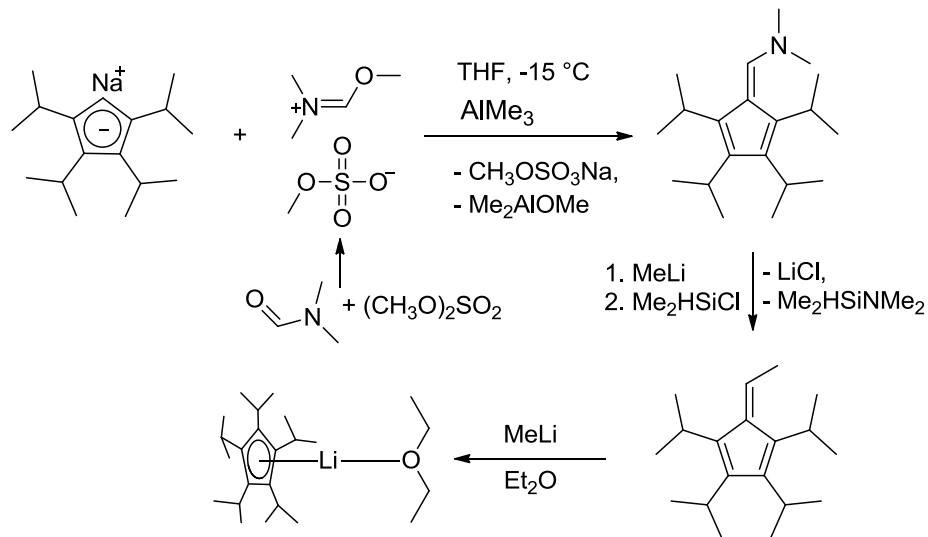
Die Synthese des Tetraisopropylcyclopentadienyl-Liganden wurde unter Berücksichtigung mehrerer Faktoren optimiert. Dabei wurde darauf geachtet, die Synthese möglichst wirtschaftlich und zielgerichtet zu gestalten. Extrem wichtig ist die Ausbeute der metallierbaren Tetraisopropylcyclopentadien-Isomeren, da bei der Synthese auch unerwünschte, nicht metallierbare Produkte entstehen. Bei der optimierten Prozedur wird die dreifach alkylierte Zwischenstufe durch Addition von Isopropylbromid zum Cyclopentadien/KOH-Wasser Gemisch mit Hilfe eines

Phasentransferkatalysators erhalten. Die anschließende Metallierung mit Natriumamid liefert ein Isomerengemisch von 1,2,3- und 1,2,4-Triisopropylcyclopentadienid. Die Alkylierung des Na^3Cp -Salzes mit einem weiteren Äquivalent Isopropylbromid führt über Salzmetathese zum vierfach substituiertem Tetraisopropylcyclopentadien-Isomerengemisch mit 50 % Ausbeute an metallierbarer Spezies (Schema 1).^[17]



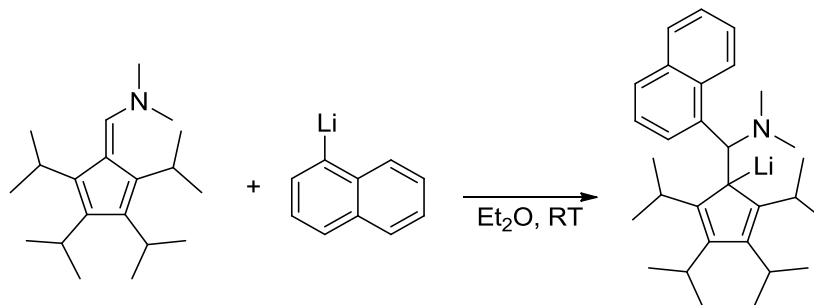
Schema 1: Synthese von Natriumtetraisopropylcyclopentadienid über eine dreifachsubstituierte Zwischenstufe.^[17]

Zwei ehemalige Doktoranden aus der Arbeitsgruppe *Sitzmann T. Dezember* und *D. Weismann* waren an der Optimierung der Penta-isopropylcyclopentadien Synthese beteiligt.^{[20][21]} Im ersten Schritt wird selektiv die fünfte, unsubstituierte Position von Natriumtetraisopropylcyclopentadienid durch Dimethylaminomethoxycarbenium-methylsulfat angegriffen. Dabei entsteht 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-methylaminofulven, das nach der Addition von Methyllithium mit Dimethylchlorsilan zu 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-methylfulven umgesetzt wird. Anschließende Addition eines weiteren Äquivalents Methyllithium in Diethylether ergibt das Lithiumpenta-isopropylcyclopentadienid als Diethylether-Addukt (Schema 2).^[17]



Schema 2: Dreistufige Syntheseroute zum Lithiumpentaisopropylcyclopentadienid aus Natriumtetrakisopropylcyclopentadienid.

Addition von 1-Naphthyllithium an 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-methylaminofulven führt zu einem extrem sperrigen Lithium-1,2,3,4-tetraisopropyl-5-(dimethylamino-1-naphthyl)-methyl-cyclopentadienid.



Schema 3: Synthese von Lithium-1,2,3,4-tetraisopropyl-5-(dimethylamino-1-naphthyl)methyl-cyclopentadienid.^[17]

Chrom in Cyclopentadienylverbindungen

Cyclopentadienylchromverbindungen sind seit der Entdeckung des Chromocens von *E. O. Fischer* 1953 bekannt. Auch alkylierte Cyclopentadienyl-Liganden konnten erfolgreich zu Chromocenen mit abgeschirmtem Metallzentrum umgesetzt werden. Die Synthese von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)chrom(II) wurde von *Robins* und *Smart* 1982 beschrieben. *M. Schär* konnte 1998 ein Octaisopropylchromocen mit interessanten magnetischen Eigenschaften präsentieren. Bei 15 K wurde bei dieser Verbindung ein magnetisches Moment von $2,83 \mu_B$ detektiert, das einem low-spin-Zustand mit zwei ungepaarten Elektronen zugeordnet wurde. Bei den Temperaturen über 300 K wird ein

magnetisches Moment von $4,90 \mu_B$ detektiert und somit das Vorliegen eines high-spin-Zustandes mit vier ungepaarten Elektronen.^[22] Zwei Jahre später wurde ein Diindenylchrom-Derivat mit high-spin-Zustand präsentiert.^[23]

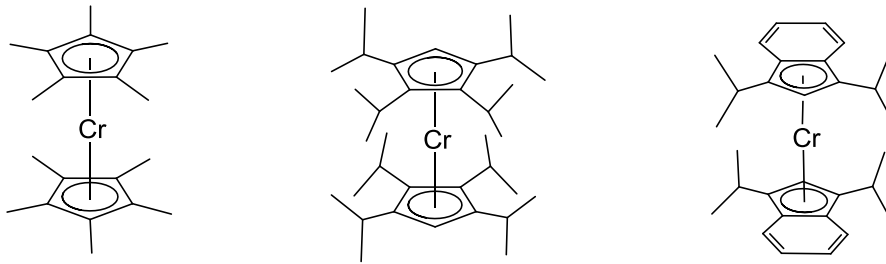
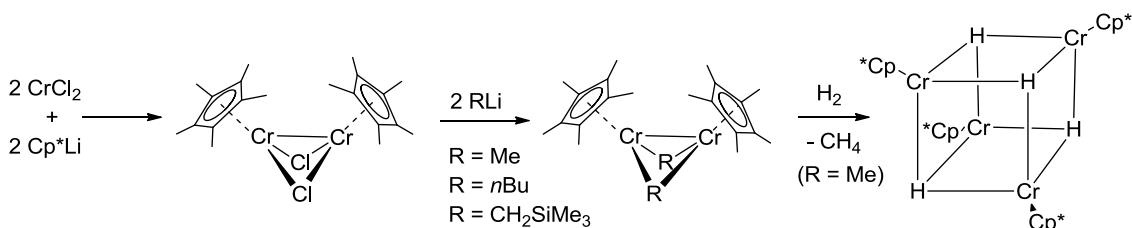


Abbildung 3: Chromocene.

K. H. Theopold beschrieb 1992 einen interessanten Zweikernkomplex ausgehend von Chrom(II)chlorid und Lithiumpentamethylcyclopentadienid. Zwei Pentamethylcyclopentadienyl-Chrom-Fragmente werden dabei durch zwei Chlorido-Liganden verbrückt.



Schema 4: Synthese und Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Cl})]_2$ nach *Theopold*.^[24]

Der Cr-Cr-Abstand beträgt $2,642 \text{ \AA}$, das magnetische Moment $2,0 \mu_B$ bei Raumtemperatur.^[25] Die Chlorido-Liganden konnten bei diesem reaktiven Zweikernkomplex leicht gegen Alkylgruppen ausgetauscht werden. Anschließende Behandlung des Methylkomplexes mit H_2 bei Raumtemperatur führten unter Abspaltung von Methan zu einem tetrameren Chromhydrid mit Cubanstruktur. Die Würfecken sind abwechselnd mit Hydrid und dem Cr-Cp*-Fragment besetzt.^{[24][25]}

Tripeldecker-Komplexe

Zum ersten Mal wurde ein Tripeldecker-Sandwichkomplex $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2]^+$ 1964 von *Schumacher* und *Taubenest* bei der massenspektrometrischen Untersuchung von Nickelocen beobachtet.^[26] Acht Jahre später konnten *Werner* und *Salzer* eine stabile ionische Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2][\text{BF}_4]$ isolieren und strukturell untersuchen.^[27] Der erste neutrale Tripeldecker-Komplex mit zwei Cyclopentadienylvanadium-Fragmenten und einem Benzol-Fragment als Mitteldeck $\text{Cp}_2\text{V}_2(\eta^6, \eta^6\mu\text{-C}_6\text{H}_6)$ wurde 1983 von *C. Krüger* präsentiert.^[28] In den letzten Jahren ist eine Vielzahl von Tripeldecker-Komplexen

beschrieben worden. Dabei wurden Variationen am Cp-Gerüst, sowie an Metallzentren und nicht zuletzt an den Fragmenten zwischen zwei Metallzentren unternommen. Als Mitteldeck bzw. Brückenligand können cyclische Verbindungen mit der Ringgröße C₄-C₈, darunter unsubstituierte und substituierte Arene und Heterocyclen eingesetzt werden. Nach der Entdeckung von Tripeldecker-Komplexen wurden theoretische Betrachtungen zur Stabilität der neuen Substanzklasse unternommen. 1976 hat die Arbeitsgruppe *Hoffmann* für stabile Tripeldecker-Komplexe nach MO-Betrachtungen analog der 18 VE-Regel für Metallocene eine 30/34 VE-Regel aufgestellt.^[29]

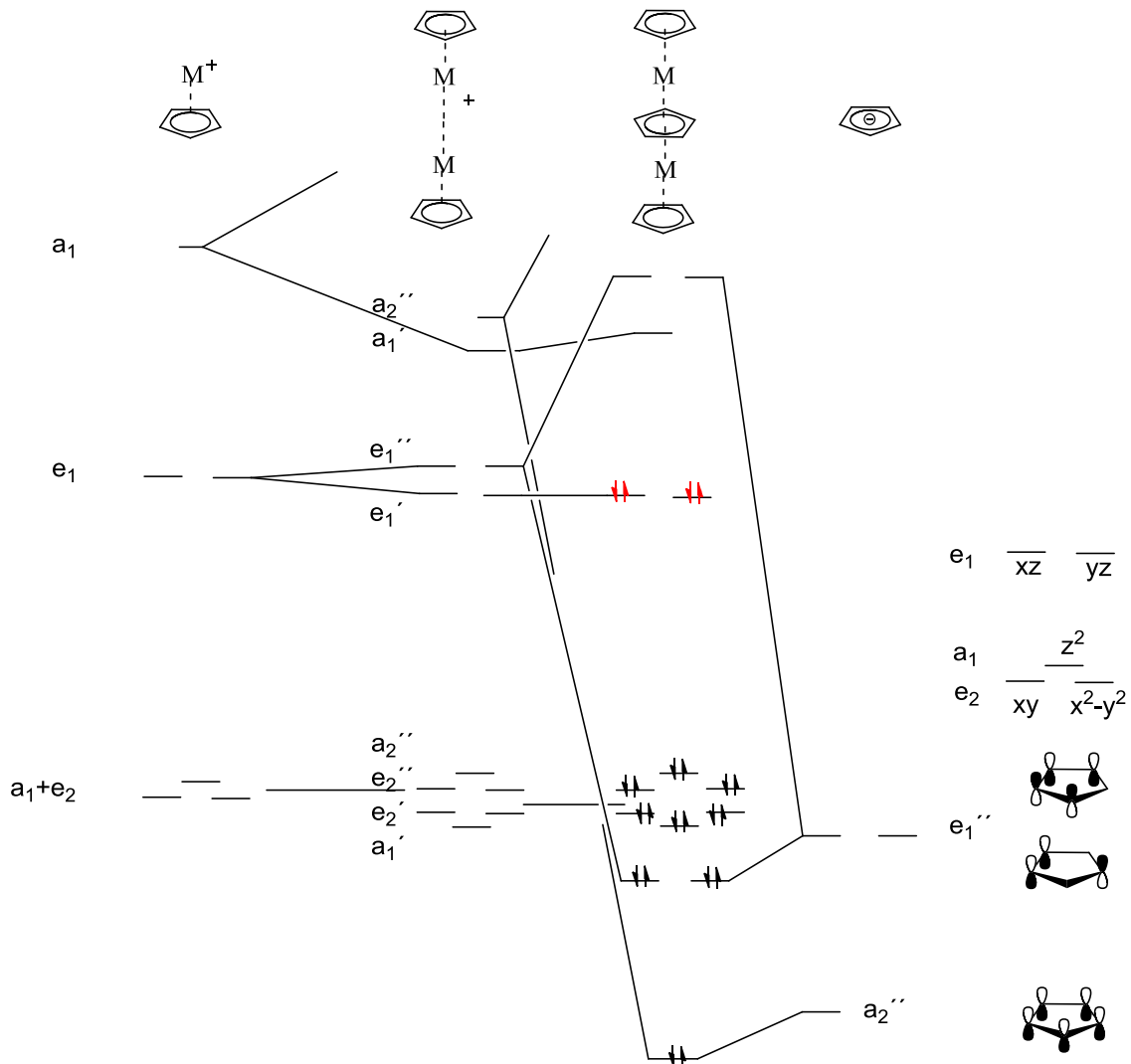


Abbildung 4: MO-Diagramm für Tripeldecker-Komplexe mit 30 oder 34 Valenzelektronen.^[30]

Die Orbitalwechselwirkungen in Tripeldeckerkomplexen (Cp₃M₂) veranschaulicht ein MO-Diagramm (Abbildung 4). Das Diagramm fasst die Orbitalwechselwirkungen für die Fragmente CpM⁺, Cp₂M₂⁺, Cp₃M₂ und Cp⁻ in vier Spalten zusammen. So ergeben sich für ein CpM⁺-Fragment sechs Energieniveaus 1a₁+e₂-MO und 2a₁+e₁-MO. Auf der rechten Seite im Diagramm sind drei Donor-Orbitale des mittleren Rings (Cp⁻Ligand)

gezeigt, die mit a_2'' und e_1'' -Orbitalen ($Cp_2M_2^+$) überlappen. Die sechs Orbitale $a_1' + e_2' + e_2'' + a_2''$ des $Cp_2M_2^+$ -Fragments sind nicht bindend. Das MO-Diagramm für einen 34 VE-Tripeldecker-Komplex ist durch vier Elektronen (rot) ergänzt.

Es sind jedoch Beispiele vorhanden, die mit 26 VE deutlich darunter liegen, außerdem sind Vertreter mit einer Valenzelektronenzahl, die zwischen 30 und 34 VE liegt, bekannt.^[31]

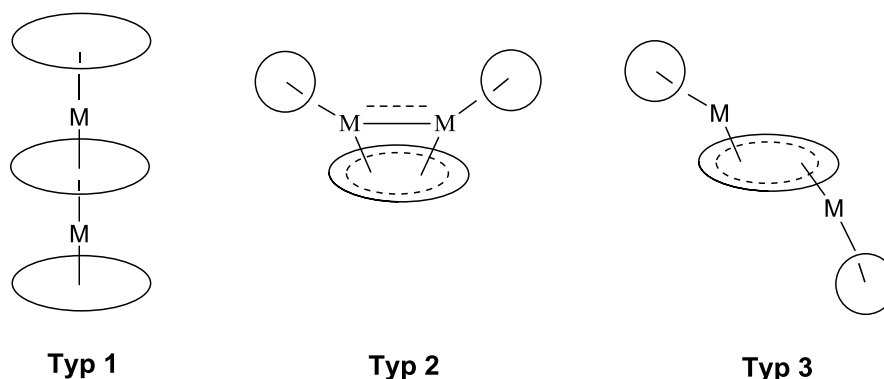


Abbildung 5: Drei Strukturtypen von Zweikernkomplexen mit drei Ringliganden.^[32]

Sandwich-Typ 1

Den linearen Strukturtyp (Typ 1) bevorzugen elektronenarme Zweikern-Komplexe mit Übergangsmetallen der 4.- bis 6.-Gruppe (Ti, V, Cr). Als Begründung betrachtet man die VE-Zahl eines Fragments bestehend aus dem inneren und einem äußeren Deck zusammen mit dem Metallatom dazwischen. Ist in diesem Fragment die Zahl der Valenzelektronen kleiner als 18, so kann eine bindende Wechselwirkung mit dem zweiten Metall-Cp-Fragment eingegangen werden. In diesem Fall können sich die beiden Metallzentren einander nähern und das Mitteldeck symmetrisch von zwei Seiten koordinieren. Als Beispiele für den linearen Sandwich-Typ (Typ 1) werden der 26 VE Vanadium-Zweikernkomplex mit einem C_6 -Mitteldeck und ein 30 VE Chrom-Zweikernkomplex gezeigt (Abbildung 6). Bei dem Vanadium-Zweikern-Komplex besitzt ein Fragment, bestehend aus einer Cp-, Vanadium- und C_6 -Einheit, 16 VE. Bei dem Chrom-Zweikern-Komplex besitzt ein Fragment, bestehend aus einer Chrom- und zwei C_6 -Einheiten, 18 VE. Hier kann dieser Strukturtyp dann noch gebildet werden, wenn die Metallatome bei einem bindenden Abstand zu den Kohlenstoffatomen des Mitteldecks einen nicht bindenden Abstand untereinander einhalten können. Dies hängt stark von der Ringgröße ab, weil ein großer Ring die beiden Metallatome näher zusammenbringt, während ein kleinerer Ring bei gleichem Metall-Kohlenstoff-Abstand einen größeren Metall-Metall-Abstand bewirkt. Enthält das Ring-Metall-Mitteldeck-Fragment jedoch mehr als 18 VE, so werden antibindende Molekülorbitale besetzt und der

Metall-Metall-Abstand muss so groß sein, dass die abstoßende Wechselwirkung zwischen den beiden Metallatomen nicht zum Tragen kommt.

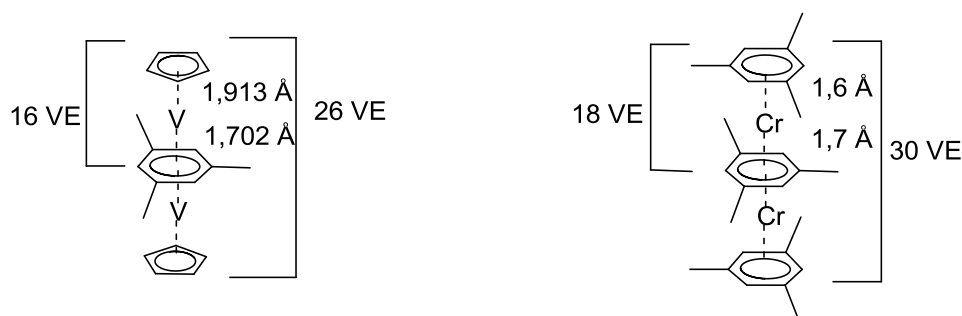


Abbildung 6: Vanadium(I)- bzw. Chrom(0)-Zweikernkomplexe.

Nach den zuvor genannten Argumenten sind solche Tripeldecker am ehesten mit kleinen Mitteldecks zu erwarten, weil diese in der Lage sind zwei Metallatome auf Abstand zu halten. Ein Beispiel für diesen Sandwich-Typ 1 ist der kationische Tripeldecker-Komplex Cp_3Ni_2^+ , da zwei Cp-Fragmente zusammen mit dem Metallzentrum bereits 20 VE ergeben. Der Nickel-Nickel-Abstand im Tripeldecker-Komplex beträgt 3,576 Å und ist somit groß genug, um eine Konfrontation der beiden Nickelatome zu vermeiden. Das Vanadium-Beispiel zeigt sehr schön den Effekt der bindenden Wechselwirkung zwischen den beiden Metallatomen über den Liganden (Mitteldeck) hinweg. Der Abstand der beiden V-Atome zum Mitteldeck ist deutlich kleiner als zum Cp-Liganden. Beim Chrom-Mesitylen-Tripeldecker kehren sich die Verhältnisse um. Der kationische Tripeldecker-Sandwich-Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_2]^+$ zeigt ebenfalls einen größeren Abstand des Nickels zum Mitteldeck als zum terminalen Cp-Liganden. Der $\text{Ni(II)}\cdots\text{Ni(II)}$ -Abstand beträgt mehr als 3,5 Å und ist damit groß genug, um die Besetzung antibindender Metall-Metall-Orbitale zu verkraften. Der kationische Tripeldecker-Komplex Cp_3Ni_2^+ ist der erste isolierte Vertreter dieser Verbindungsklasse und bis heute der einzige Übergangsmetall-Tripeldecker-Komplex, der drei C_5H_5 -Liganden enthält.^[33]

Zum Vergleich der Abstände sollte der analoge Eisen-Zweikern-Komplex betrachtet werden. Da von diesem keine Kristallstruktur existiert, kann der von *Kudinov* und *Rybinskaya* beschriebene Tripeldecker-Sandwich-Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}]^+$ herangezogen werden.^[34] Betrachtet man das Fragment bestehend aus einem äußeren und inneren Ring und dem dazwischen liegenden Ru-Zentrum, so ist dieses Fragment mit 18 VE wie der zuvor erwähnte Dichromkomplex auf der Schwelle zwischen zwei Strukturtypen (Typ 1 und Typ 2). Im Ruthenium-Zweikern-Komplex liegt ein nicht bindender Ru-Ru-Abstand vor.

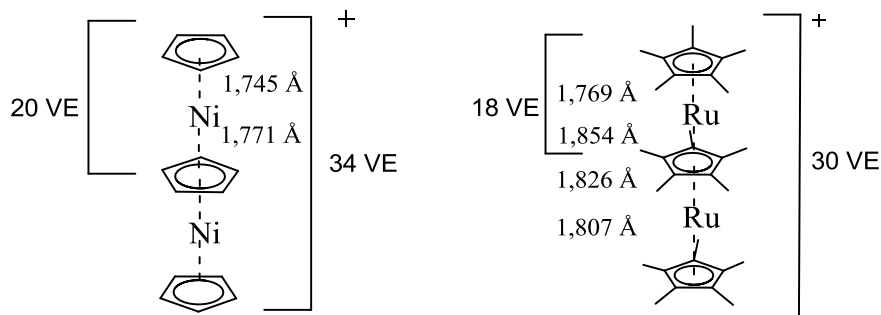


Abbildung 7: Nickel- und Ruthenium-Tripeldecker.

Weitere Vertreter des Tripeldecker-Sandwich-Strukturtyps sind die Komplexe der schweren Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium sowie des Ytterbiums, die in der Arbeitsgruppe *Sitzmann* ausgehend von MX_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Yb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), Natriumtetrakispropylcyclopentadienid und Dinatriumcyclooctatetraenid hergestellt wurden.^[35]

Typ 2 *syn*-Anordnung

Elektronenreichere Systeme bevorzugen den zweiten Strukturtyp. Die Fragmente, welche aus einem äußeren und dem gemeinsamen Deck bestehen, weisen zusammen mit dem Metallzentrum mehr als 18 VE auf. Vor allem dann, wenn das gemeinsame Deck aus sechs oder mehr Kohlenstoffatomen besteht, wird der Strukturtyp 1 durch starke antibindende Wechselwirkung zwischen den beiden Metallatomen verhindert. Stattdessen krümmt sich das mittlere Fragment (meist C_6^- , C_7^- oder C_8^- Ring) und die beiden Metallzentren werden auf derselben Seite des Rings in *syn*-Anordnung gebunden. Jedes der beiden Metallatome unterhält nur zu einem Teil der Kohlenstoffatome des gemeinsamen Decks Bindungen und bildet je nach Bedarf eine Metall-Metall-Mehrfachbindung zum zweiten Metallatom aus. Als Beispiele für den Typ 2 (*syn*-Anordnung) werden ein 32 VE Eisen-Zweikern-Komplex und ein 30 VE Chrom-Zweikern-Komplex gezeigt. Betrachtet man die Valenzelektronen für die Fragmente Cp-Fe-C_6 mit 19 VE und Cp-Cr-C_8 mit 19 VE, so wird der zweite Strukturtyp (*syn*-Anordnung) dadurch verdeutlicht (Abbildung 8).

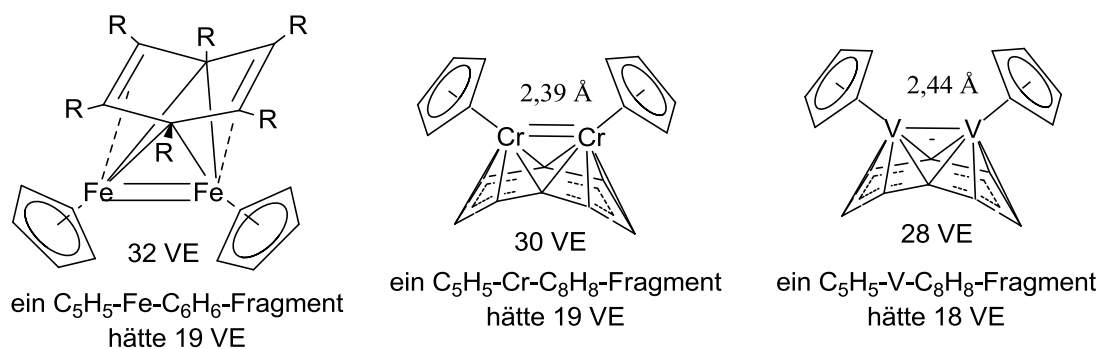


Abbildung 8: Eisen-, Chrom- und Vanadium-Tripeldecker-Komplexe mit *syn*-Koordination.^{[31][32][36]}

Ein Grenzfall für diesen Strukturtyp 2 kann der 28 VE Tripeldecker-Komplex mit zwei Cp-Vanadium-Fragmenten und einer Cyclooctatetraen-Einheit angesehen werden (Abbildung 8). Mit 18 VE für ein Fragment bestehend aus einer Cp-Einheit, einer COT-Einheit und Vanadiumzentrum könnte der Zweikernkomplex $[\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{COT})]$ dem linearen Typ 1 angehören. Die Größe des COT-Liganden würde jedoch im Strukturtyp 1 zu einer starken Annäherung der beiden Vanadiumatome führen, während die Besetzung der Molekülorbitale nach einem nichtbindenden Abstand verlangt. Deshalb wird in diesem Fall der zweite Strukturtyp mit zwei Metallzentren in *syn*-Position bevorzugt.

Typ 3 *anti*-Anordnung

Den dritten Strukturtyp (Typ 3, *anti*-Anordnung) findet man meistens bei sehr elektronenreichen Metallzentren der Gruppen 9 und 10. Eine 18 VE-Konfiguration der beiden Metallatome kann dabei durch die Aufteilung der π -Elektronen des Mitteldecks und einer voneinander abgewandten und gegeneinander versetzten Stellung (*anti*-Anordnung) der Metallzentren erreicht werden. Als Beispiel für den dritten Typ (Typ 3 *anti*-Anordnung) wird ein 34 VE Cobalt-Zweikern-Komplex mit einem C_6 -Mitteldeck gezeigt (Abbildung 9). Bei dem $[\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{Cumol})]$ -Komplex erreicht ein Fragment aus einem Cobaltatom mit einem Cp-Liganden und einem aromatischen Sechsring dadurch eine 18 VE-Konfiguration, dass der aromatische Sechsring lediglich η^4 -Koordination eingeht. Indem sich die beiden Metallzentren versetzt zueinander auf gegenüberliegenden Seiten des Sechsrings niederlassen, kommt es nicht zu einer ungünstigen Annäherung der beiden Metallatome.

Warum der Rhodium-Zweikernkomplex im Unterschied zum Dicobalt-Beispiel trotz sehr ähnlicher Zusammensetzung den Strukturtyp 2 mit Metall-Metall-Bindung einnehmen kann, ist leicht einzusehen: Mit der η^3 -Koordination an den aromatischen Sechsring erreicht ein CpRh-Fragment 17 VE und kommt mit einer Rh-Rh-Einfachbindung auf

18 VE. Für das Cobalt-Beispiel ist diese Problemlösung erschwert. Eine Co-Co-Bindung ist schwächer als eine Rh-Rh-Bindung, müsste jedoch kürzer sein als diese und kann wegen sterischer Hinderung durch die Cp*-Liganden nicht eingegangen werden. Deshalb liegt beim Dirhodium-Beispiel im Gegensatz zum Cobalt-Zweikernkomplex die *syn*-Anordnung vor (Abbildung 9).

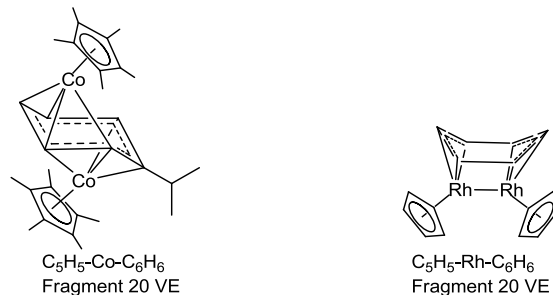


Abbildung 9: Cobalt-Zweikern-Komplex mit *syn*-Koordination und Rhodium-Zweikern-Komplex mit *anti*-Koordination.^[32]

In einem Tripeldecker des Typs 1 hätte das Cobaltfragment aus $[\text{Cp}^*\text{Co}(\eta^6\text{-Cumol})]$ 20 VE. Dies wird vermieden, indem die beiden Cobaltatome jeweils nur eine η^4 -Koordination an den Sechsring eingehen, dabei 18 VE erreichen und sich so anordnen, dass ein möglichst großer Abstand zwischen den beiden Cobaltatomen eingenommen werden kann.

Stickstoffaktivierung

Stickstoff besitzt für lebende Organismen eine grundlegende Bedeutung. Die Hauptquelle für Stickstoff ist die Atmosphäre. Die Nutzung dieser Quelle ist jedoch schwierig, weil das N_2 -Molekül mit seiner extrem starken Dreifachbindung thermodynamisch sehr stabil und sehr reaktionsträge ist. In der Natur beherrschen nur wenige Bakterienarten der Gattung Rhizobium die Fixierung von Stickstoff. Noch nicht bewiesen, neueren Hypothesen zufolge aber wahrscheinlich, ist die Existenz von stickstofffixierenden Endobakterien in Pflanzen.^[37]

Die von diesen Mikroorganismen bewältigte Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak ist ein Redoxprozess, der viel Energie (8 Elektronen, 8 Protonen und 16 ATP) benötigt und mit Hilfe des Enzyms Nitrogenase katalysiert wird. Die Nitrogenase besteht aus einem Mo-Fe-Protein und einem Fe-Protein. Der genaue Reaktionsmechanismus ist nicht bekannt, es wird jedoch vermutet, dass der FeMo-Cofaktor der Ort für die Aktivierung ist. Der FeMo-Cofactor ist ein Cluster aus sieben Eisenatomen, einem Molybdänatom und neun Schwefelatomen (Abbildung 10).^{[38][39]}

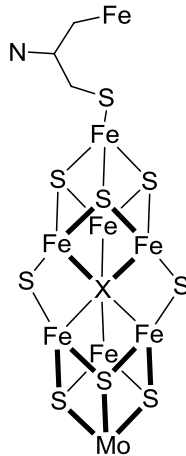
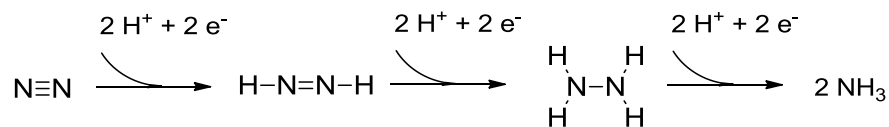


Abbildung 10: FeMo-Cofaktor ($X = C^4$, N^{3-} oder O^{2-}).

Die Untersuchungen von *Einsle et al.* zeigen, dass sich im Zentrum des FeMo-Cofaktors ein leichtes Atom befindet.^[40] Ob es sich um Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff handelt, konnte 2011 anhand der Elektronendichte aus Röntgenstrukturuntersuchungen in Verbindung mit spektroskopischen Untersuchungen zugunsten von Kohlenstoff entschieden werden. Die Reduktion des Stickstoffmoleküls läuft in drei Schritten ab, wobei jeweils eine Bindung zwischen zwei Stickstoffatomen reaktiv gespalten wird. Die Diimin- und Hydrazin-Intermediate sind auf unbekannte Weise am FeMo-Cofaktor koordiniert. Die Reaktionsgleichung beschreibt die Beteiligung von 6 Elektronen und 6 Protonen. Zwei weitere Elektronen und vier ATP-Moleküle werden zur Reduktion von Wasser zum Wasserstoffmolekül gebraucht.

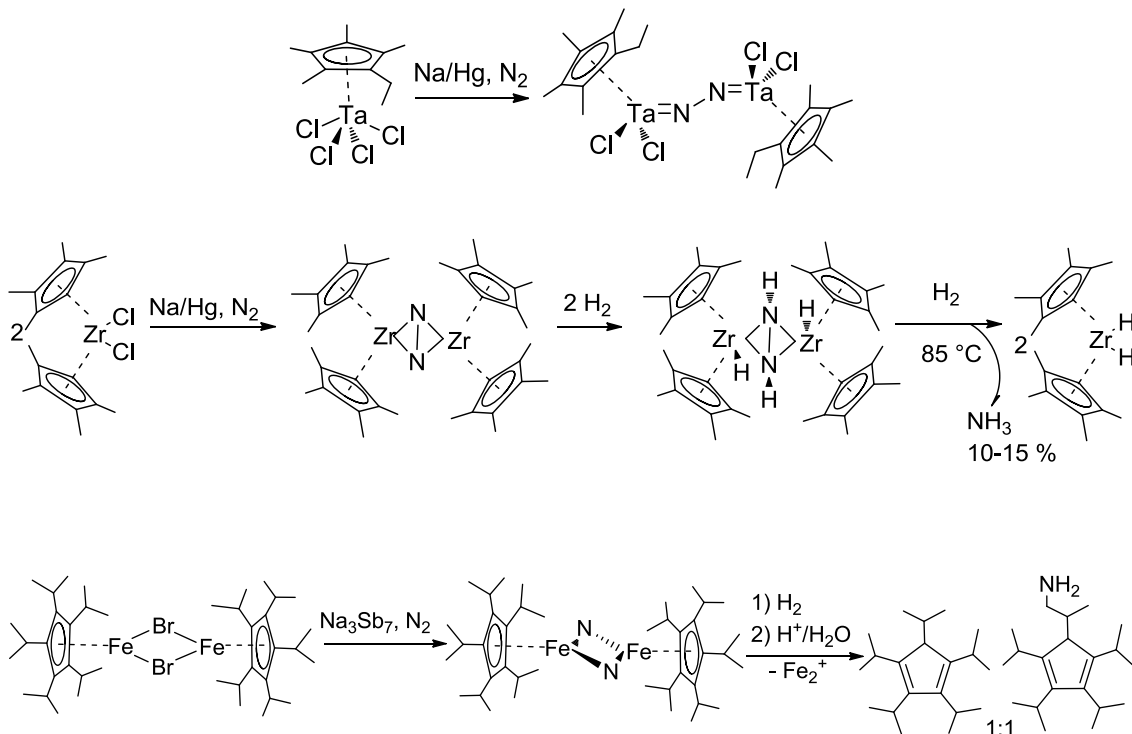


Schema 5: Darstellung der N_2 -Reduktion in drei Schritten am MoFe-Cofaktor.^[38]

Die neuesten mechanistischen Untersuchungen mit $CO_{(g)}$, zeigten in der Kristallstruktur ein CO-Molekül zwischen Fe2 und Fe6.^[41] Jedoch ist ein direkter Vergleich zwischen N_2 und CO schwierig. Es bleibt ungeklärt, ob die Aktivierung am Mo(IV)-Zentrum oder Fe(II)-Zentrum erfolgt.

Die technische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak erfolgt bei hohem Druck (200 atm) und hoher Temperatur (500 °C) unter Verwendung eines eisenhaltigen Mischkatalysators (Fe_3O_4 , K_2O , CaO , Al_2O_3 und SiO_2) nach dem Haber-Bosch-Verfahren (160 Mio. t). Der enorm hohe Energieaufwand der technischen Fixierung von Distickstoff

treibt die Suche nach einem Übergangsmetallkomplex-System voran, das in der Lage ist, die Reaktion von Stickstoff mit Wasserstoff bei Raumtemperatur und atmosphärischen Drücken zu ermöglichen. Als Beispiele werden drei Übergangsmetallkomplexe gezeigt, die in der Lage sind, Stickstoff zu aktivieren. Es handelt sich dabei um unterschiedlich substituierte Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Komplexe: einen Tantal-Halbsandwich-Komplex von *Messlerle et. al.*, einen Zirkonium-Sandwichkomplex von *Chirik et. al.* sowie einen dimeren ^5Cp -Fe-Komplex von der Arbeitsgruppe *Sitzmann*.

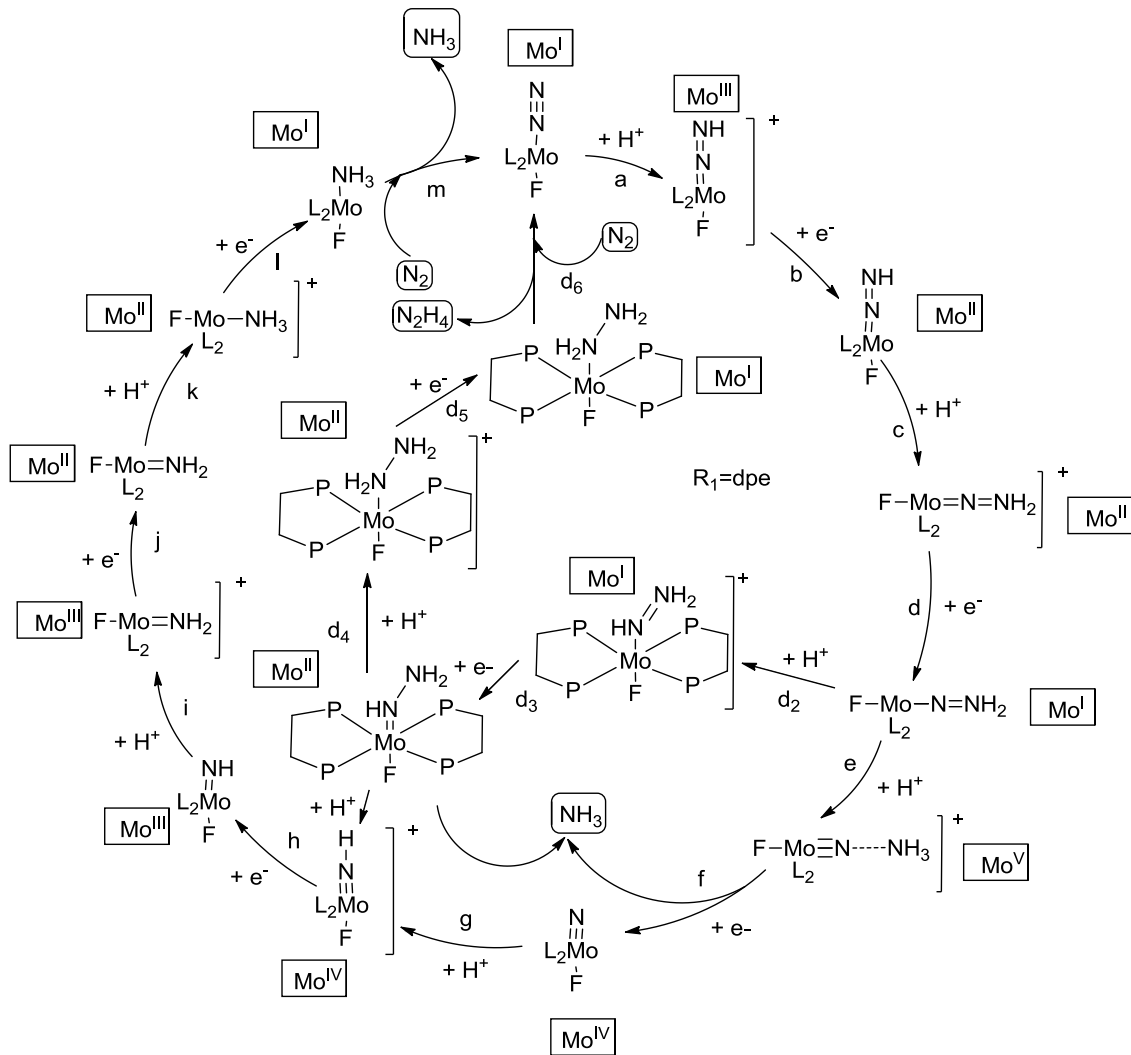


Schema 6: Zweikern-Komplexe mit Stickstoffaktivierung.^{[21][42][43][44]}

Die in Schema 6 dargestellten Übergangsmetall-Komplexe mit unterschiedlich substituierten Cyclopentadienyl-Liganden bauen bei der Reduktion Stickstoff ein. Bei einem Zirkonium-Zweikern-Komplex kann nach der Reaktion mit Wasserstoff bis zu 15 % Ammoniak bei der thermischen Zersetzung gewonnen werden. Der Eisennitrid-Zwei-kernkomplex ergibt nach der Reaktion mit Wasserstoff und anschließender Hydrolyse ein Aminoderivat des Penta-isopropylcyclopentadiens, wobei ein Proton einer Methylgruppe gegen eine NH_2 -Einheit ausgetauscht wurde.^[21]

Chatt-Zyklus

Die erste katalytische Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak bei Umgebungstemperatur und Normaldruck wurde von *Yandulov* und *Schrock* beschrieben.^[45] Wobei neben dem Schrock-System für die Stickstoffaktivierung mit dem sterisch abgeschirmten Mo^{III}-Zentrum ein Vorläufersystem mit Mo(0) und W(0)-Komplexen, die zwei DPPE-Liganden besitzen, bekannt ist (DPPE = Bis(diphenylphosphino)ethylen). Die DFT-Rechnungen beim Chatt-Zyklus sind deutlich schwieriger, da zum einen eine zusätzliche, freie Koordinationsstelle am Metallzentrum zwischen zwei ethylenverbrückten Diphosphin-Liganden vielseitig besetzt werden kann (N₂, F⁻, LM) und eine Vielzahl von Intermediaten mitberücksichtigt werden soll. Zum anderen ist beim Chatt-Zyklus eine zusätzliche Oxidationsstufe vorhanden. Nun werden zwei Zyklen und Energiebilanzen der beiden Systeme dargestellt. Damit die Energiebilanzen zweier Zyklen untereinander verglichen werden können, wurde versucht, die gleichen Protonen-/Elektronen-Quellen (Lutidinium und Decamethylchromocen) einzusetzen. Die Betrachtung des berechneten Energieprofils zeigt, dass das Lutidinium als Protonenquelle zu schwach ist und eine stärkere Säure, wie HBF₄ eingesetzt werden soll. Zudem reicht das Redoxpotential von Decamethylchromocen nicht aus, um die Mo(I)-Spezies zu Mo(0) zu reduzieren. In Schema 7 wird das Chatt-System mit dem ethylenverbrückten Diphosphan-Liganden und mit Fluorid dargestellt, das eine freie Koordinationsstelle belegt.^[46]



Schema 7: Darstellung des Chatt-Zyklus.^[46]

Die Ausbeute an Ammoniak war dabei geringer als die Menge des eingesetzten Mo-Komplexes, dadurch kann der Chatt-Zyklus nicht als Katalyse-Zyklus bezeichnet werden.^[46]

Schrock-Zyklus

Beim Schrock-System wird für die Stickstoffaktivierung ein Mo^{III}-Komplex verwendet, der eine Abschirmung des Metallzentrums durch drei hipt-Liganden (Hexaisopropylterphenyl) erfährt. Mit diesem Komplex konnte *Schrock* Ammoniak aus Distickstoff erzeugen (Gesamtausbeute 65 % in Bezug auf die eingesetzten Reduktionsäquivalente). Der Zyklus stellt eine Abfolge aus Protonierungs- und Reduktionsschritten dar.

2 Motivation und Aufgabenstellung

Die hochreaktiven Alkylcyclopentadienyl-Halogenide von Nickel und Eisen haben sich als vielseitige Ausgangsmaterialien für eine umfangreiche Palette von Folgeprodukten erwiesen. Die Struktur, Reaktivität und die magnetischen Eigenschaften von Pseudohalogeniden, Phenolaten und Arylderivaten dieser Ausgangsverbindungen des Typs $[\text{R}^{\text{CpMBr}}]_2$ stimulierten die Ausweitung dieses Forschungsgebiets auf entsprechende Chrom(II)-Verbindungen. Da *Marion Schär* bereits 1997 in unserer Arbeitsgruppe aus Chrom(II)acetat mit dem Octaisopropylchromocen das erste Chromocen mit einem low spin/high spin-Übergang herstellen und charakterisieren konnte, lag der Einstieg in die Chemie der Chrom-Halbsanwichkomplexe mit Chrom(II)acetat nahe.

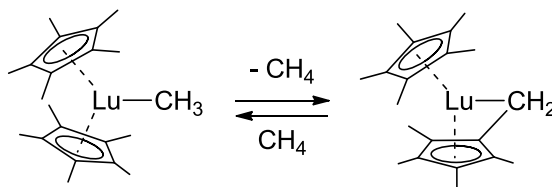
Da in unserer Arbeitsgruppe sehr gute Erfahrungen mit der Synthese von Molybdän-Halbsandwichkomplexen des Typs $[\text{R}^{\text{CpMo}}(\text{CO})_3\text{Me}]$ gemacht wurden, sollten diese sowie die verwandten Wolframverbindungen als Ausgangsverbindungen für weitere Halbsandwichkomplexe der schwereren Homologen des Chroms verwendet werden.

Weil an dem sehr reaktiven Eisen-Stickstoff-Komplex $[\text{CpFe}(\mu\text{-N})_2]$ bei der Folgereaktion mit Wasserstoff eine Methylgruppe des ^5Cp -Liganden angegriffen wird, sollte versucht werden, den Penta(sek.-alkyl)cyclopentadienyl-Liganden gegen Angriffe zu schützen, indem an Stelle der Isopropylgruppen Cycloalkylgruppen eingeführt werden, die keine Methylgruppen enthalten.

3 Eigene Ergebnisse

3.1 Ausgangsverbindungen und Ligandsynthese

Ein zentrales Thema in unserer Arbeitsgruppe ist die Synthese neuer sperriger Cp-Liganden bzw. die Syntheseoptimierung der bereits bewährten Ligandsysteme. Sperrige Cyclopentadienyl-Liganden schirmen die Metallzentren ab und bieten elektronenarmen Metallzentren eine Stabilisierung, da die Elektronendichte im Cp-Ring durch induktive Effekte der Alkylgruppen erhöht wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese neuer sperriger Cp-Liganden angestrebt. In seiner Doktorarbeit konnte *Daniel Weismann* zeigen, dass die Methylprotonen der Isopropylgruppen am ^5Cp -Ring des Monomers $[\text{}^5\text{CpFeBr}]$ eine side-on-Wechselwirkung mit dem Metallzentrum eingehen. *P. L. Watson* konnte zeigen, dass die reaktiven Lutetium-Methylkomplexe des Typs $\text{Lu}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{R}$ in der Lage sind, verschiedene Lösungsmittel, Wasserstoff, Methan oder auch die Methylgruppen des Cp*-Liganden zu metallieren.



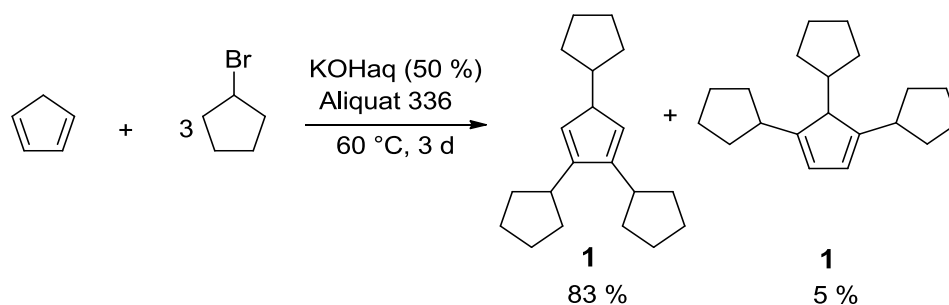
Schema 9: Beteiligung der Cyclopentadienylsubstituenten.

Eine wichtige Rolle spielen hier Alkylsubstituenten am Cp-Ring. In einer Gleichgewichtsreaktion kann unter Abspaltung von einem Methanmolekül der Alkylsubstituent am Cp-Ring metalliert werden.^[48] Um solche unerwünschten Nebenreaktionen zu erschweren, sollen Cycloalkylgruppen am Cp-Ring eingesetzt werden.

Die Vorarbeit wurde von *Sebastian Schäfer* geleistet.^[49] Im Rahmen seiner Diplomarbeit konnte ein Cp-Ligand mit drei Cyclopentyl-Fragmenten synthetisiert und anschließend metalliert werden. Unter Verwendung analoger Verfahren wurde diese Synthese optimiert und das Tricyclopentylcyclopentadien zum Tetracyclopentylcyclopentadien und Pentacyclopentylcyclopentadien alkyliert.

3.1.1 Tricyclopentylcyclopentadien

In Schema 10 wird die dreifache Alkylierung des Cyclopentadien-Grundkörpers dargestellt.



Schema 10: Synthese von Tricyclopentylcyclopentadien.

Die Synthese von Tricyclopentylcyclopentadien erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde frisch gecracktes Cyclopentadien unter Verwendung eines Phasentransferkatalysators in alkalischer Lösung bei 60 °C zuerst mit zwei Äquivalenten Bromcyclopentan umgesetzt. Nach einer Stunde wurde ein weiteres Äquivalent Bromcyclopentan zugetropft. Nach wässriger Aufarbeitung der braunen Reaktionsmischung wurde das Tricyclopentylcyclopentadien-Isomerengemisch mittels fraktionierender Vakuum-Destillation als ein gelbes Öl erhalten. Im GC-MS-Spektrum wurden vier Signale der Hauptfraktion mit Retentionszeiten zwischen 15,5 und 16,5 Minuten detektiert. Mithilfe der gekoppelten massenspektrometrischen Untersuchung können die detektierten Signale unterschiedlichen Tricyclopentylcyclopentadien-Isomeren und -Tautomeren mit der Masse von 270 amu zugeordnet werden. Im Gaschromatogramm werden noch zwei zusätzliche Signale mit niedriger Intensität bei 19,227 und 19,627 Minuten beobachtet. Nach der Auswertung der Massenspektren können beide Signale der vierfach alkylierten Cyclopentadien-Spezies mit der Massenzahl 338 zugeordnet werden. Nach der Erfahrung der Alkylierung von Cyclopentadien mit vier Isopropylgruppen wurden beide Signale kritisch betrachtet und zunächst als geminal dialkylierte Vertreter angesehen, die kein azides H-Atom besitzen. Ein GC-MS-Spektrum des Nachlaufs weist beide Signale mit viel höherer Intensität auf. Es lässt sich außerdem erkennen, dass bei dem Signal mit einer Retentionszeit von 19,627 Minuten eine breite Schulter vorhanden ist. Diese Beobachtung könnte auf eine vierfach substituierte Spezies mit einem CH-aziden-Wasserstoff hinweisen.

Tabelle 1: GC-Daten von GC-MS-Spektrum Versuch 3.1.1 Hauptfraktion bzw. Nachlauf.

Retentionszeit [min]	Anteil [%] Hauptfraktion	Anteil [%] Nachlauf	Zuordnung
15,504	68	32	H ^{Cyp3} Cp
15,862	4	3	H ^{Cyp3} Cp
16,192	1	1	H ^{Cyp3} Cp
16,443	11	13	H ^{Cyp3} Cp
19,227	7	21	H ^{Cyp4} Cp
19,627	9	30	H ^{Cyp4} Cp

Im Massenspektrum ausgehend von der Molekülmasse für H^{Cyp3}Cp mit einer Massenzahl von 270 m/z werden weitere Fragmente mit hoher Intensität detektiert, die jeweils abwechselnd eine Cyclopentyl- und eine Propen-Einheit verlieren.

Tabelle 2: MS-Daten der Spezies mit einer Retentionszeit von 15,504 min. Versuch 3.1.1 Hauptfraktion.

Massenzahl [m/z]	Zuordnung	Massenzahl [m/z]	Zuordnung
270	H ^{Cyp3} Cp	133	H ^{Cyp1} Cp
229	H ^{Cyp3} Cp – C ₃ H ₆	91	H ^{Cyp1} Cp – C ₃ H ₆
201	H ^{Cyp2} Cp	67	HCp
161	H ^{Cyp2} Cp – C ₃ H ₆	41	C ₃ H ₆

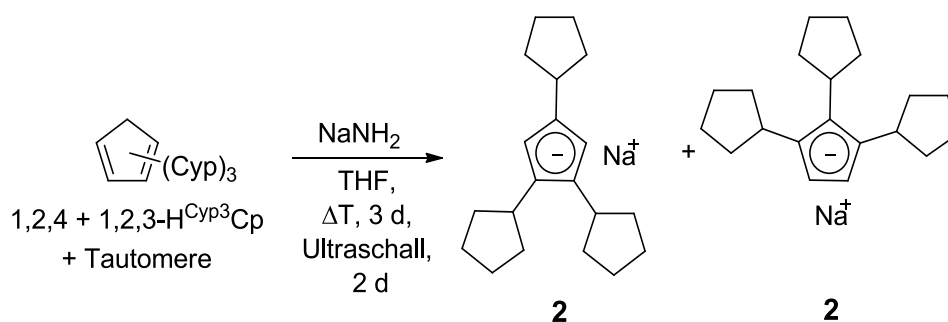
Tabelle 3: MS-Daten der Spezies mit einer Retentionszeit von 19,627 min. Versuch 3.1.1 Hauptfraktion.

Massenzahl [m/z]	Zuordnung	Massenzahl [m/z]	Zuordnung
338	H ^{Cyp4} Cp	133	H ^{Cyp1} Cp
269	H ^{Cyp3} Cp	91	H ^{Cyp1} Cp – C ₃ H ₆
201	H ^{Cyp2} Cp	67	HCp
161	H ^{Cyp2} Cp – C ₃ H ₆	41	C ₃ H ₆

Für Tetracyclopentylcyclopentadien wurde die selektive Abspaltung zweier Cyclopentyl-Einheiten mit hoher Intensität detektiert. Anschließend wurde die Eliminierung von Propen und einer weiteren Cyclopentyl-Einheit beobachtet.

3.1.2 Natriumtricyclopentylcyclopentadienid

Die Hauptfraktion bestand aus Tricyclopentylcyclopentadien-Isomeren und enthielt einen kleinen Anteil des Tetracyclopentylcyclopentadiens **3**. Diese Mischung wurde mit Natriumamid in Tetrahydrofuran drei Tage unter Rückfluss gerührt. Weil in der Vergangenheit in manchen Fällen die Metallierung unter diesen Bedingungen nicht vollständig gelang (z. B. beim Penta-isopropylcyclopentadien oder beim Triisopropyl-dimethylcyclopentadien), wurde die Metallierung noch für zwei Tage im Ultraschallbad ohne zusätzliche Heizung fortgesetzt. Die anfangs lebhaft entwickelte Gasentwicklung der Mischung war nach dieser Behandlung beendet.



Schema 11: Metallierung von Tricyclopentylcyclopentadien.

Die Aufarbeitung durch Filtration, Einengen der Lösung, Waschen mit Pentan und Trocknen des Rückstands ergab eine Ausbeute von 63 % (vgl. 56 % in *Lit.*^[49]) eines beigefarbenen, pulverigen Natriumsalz-Gemischs. Die gaschromatographische Untersuchung einer hydrolysierten Probe ergab vier Signale (Tabelle **4**). Dem Signal bei einer Retentionszeit von 15,86 Minuten wird die vierfach substituierte Verbindung **3** mit einem Anteil von 2,5 % (laut GC) zugeordnet.

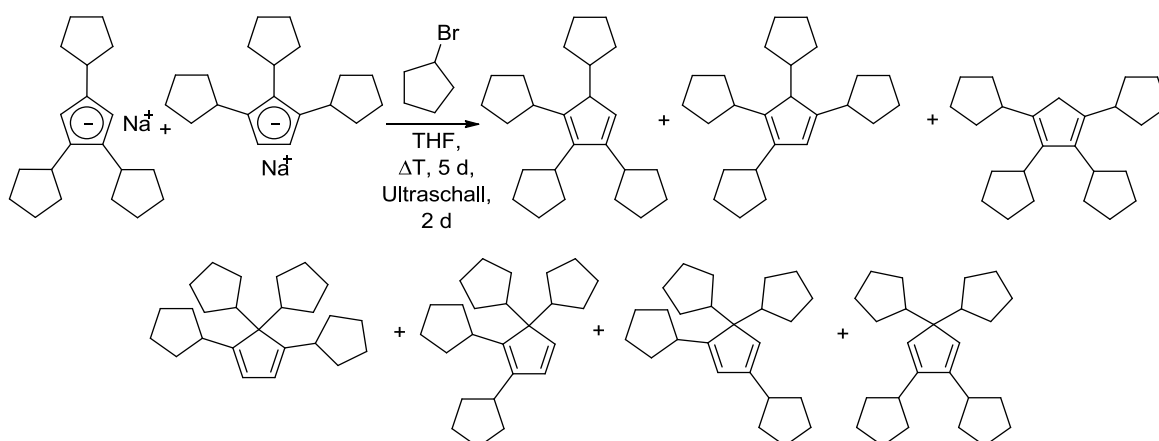
Tabelle 4: GC-Daten von Versuch 3.1.2.

Retentionszeit [min]	Anteil [%]	Literatur ^[49]		Zuordnung
12,48	3	12,46	3,1	H ³ CypCp
13,06	5	13,03	3,6	H ³ CypCp
13,30	83	13,23	72,5	H ³ CypCp
13,55	1	13,53	4,9	H ³ CypCp
15,86	2,5	15,84	2,6	H ⁴ CypCp

3.1.3 Tetracyclopentylcyclopentadien

Die Beobachtung von Natriumtetracyclopentylcyclopentadienid im Natriumsalzgemisch beweist, dass durch Alkylierung von Natriumtricyclopentylcyclopentadien metallierbares Tetracyclopentylcyclopentadien gebildet wird. Das ist ein prinzipieller Unterschied zur Cyclohexyl-Reihe, wo auf der vierten Alkylierungsstufe ausschließlich geminal dialkyliertes 2,3,5,5-Tetracyclohexylcyclopentadien gefunden wurde, das sich nicht zum gewünschten Tetracyclohexylcyclopentadienid metallieren lässt.

Diese Befunde zeigen, dass die Einführung der Cyclopentylsubstituenten nicht in eine Sackgasse führt, wie dies bei der Cyclohexylsubstitution beobachtet wurde. Vielmehr ähneln die Befunde der Isopropylcyclopentadien-Reihe, bei der in fünf Alkylierungsschritten das gewünschte 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadien erhalten werden konnte.^[19]



Schema 12: Synthese von Tetracyclopentylcyclopentadien.

Schema 12 zeigt den theoretischen Verlauf der Alkylierung des Natriumtricyclopentylcyclopentadienid-Isomerengemischs mit Cyclopentylbromid.

Das Gaschromatogramm der destillierten Produktmischung zeigte drei Signale, von denen zwei auf Tetracyclopentylcyclopentadien-Isomere und das dritte vermutlich auf ein Pentacyclopentylcyclopentadien zurückzuführen ist, das einen erheblichen Anteil der Produktmischung ausmacht (Tabelle 5).

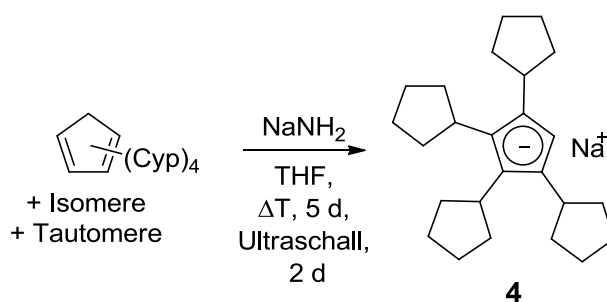
Tabelle 5: GC-Daten von Versuch 3.1.3

Retentionszeit [min]	Anteil [%]	Zuordnung
15,63	34	H ⁴ CypCp
16,03	45	H ⁴ CypCp
19,73	17	H ⁵ CypCp

Ob es sich beim pentasubstituierten Nebenprodukt um das gewünschte metallierbare 1,2,3,4,5-Pentacyclopentylcyclopentadien oder ein geminal dialkyliertes Isomer handelt, muss die Metallierung zeigen.

3.1.4 Natriumtetracyclopentylcyclopentadienid

Die gesamte Produktfraktion (vgl. Tabelle 5) wurde für fünf Tage mit Natriumamid in Tetrahydrofuran unter Rückfluss gerührt und anschließend noch zwei Tage im Ultraschallbad belassen, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte (Schema 13).



Schema 13: Metallierung von Tetracyclopentylcyclopentadien.

Die Aufarbeitung durch Filtration, Einengen der Lösung, Waschen des Rückstands mit Pentan und Trocknen im Vakuum ergab ein Gemisch von Natriumalkylcyclopentadieniden als beigefarbenes Pulver (Ausbeute 59 %). Die gaschromatographische Untersuchung einer hydrolysierten Probe ergab nur zwei Signale (Tabelle 6). Dem Signal bei einer Retentionszeit von 15,96 Minuten (ca. 88 %) wird die vierfach substituierte

Verbindung **3**, dem Signal bei 19.65 Minuten Retentionszeit (ca. 12 % laut GC) das 1,2,3,4,5-Pentacyclopentylcyclopentadien **5** zugeordnet.

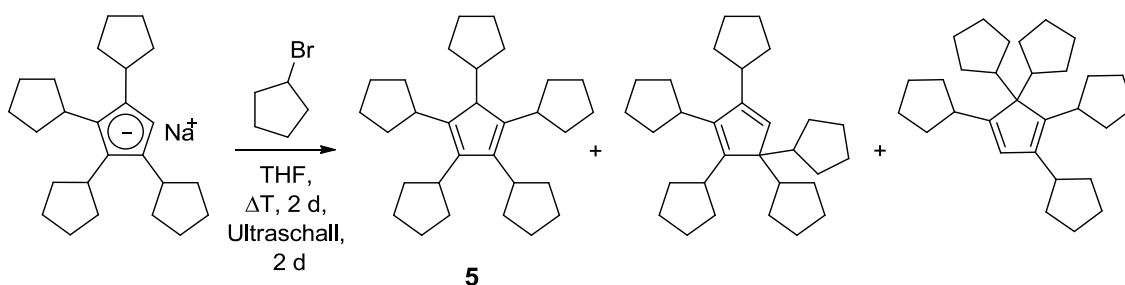
Tabelle 6: GC-Daten von Versuch **3.1.4**.

Retentionszeit [min]	Anteile	Zuordnung
15,96	8	H ⁴ CypCp
19,65	1	H ⁵ CypCp

Somit konnte bereits nach dem vierten Alkylierungsschritt ein erheblicher Anteil an dem gewünschten 1,2,3,4,5-Pentacyclopentylcyclopentadien im Produktgemisch nachgewiesen werden.

3.1.5 Pentacyclopentylcyclopentadien

Der letzte Alkylierungsschritt ist in Schema **14** dargestellt. Erfahrungsgemäß liegt der Anteil des gewünschten 1,2,3,4,5-Isomers mit dem CH-aziden Wasserstoff deutlich niedriger als derjenige der geminal dialkylierten Isomeren.



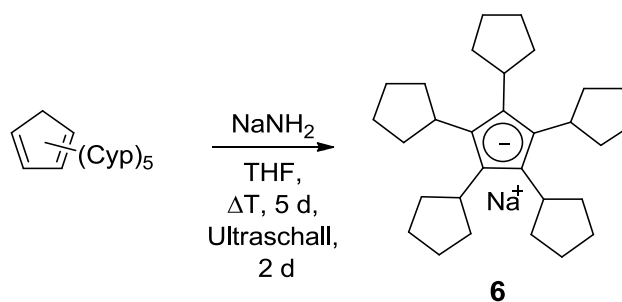
Schema 14: Synthese von Pentacyclopentylcyclopentadien.

Die Alkylierung des Natriumsalzgemisches aus der vorhergehenden Stufe in Tetrahydrofuran mit Cyclopentylbromid und die Untersuchung des rohen, öligen Produkts ergab zwei GC-Signale bei 19,63 und 19,84 Minuten in einem Verhältnis von 6:1.

Tabelle 7: GC-Daten von Versuch 3.1.5.

Retentionszeit [min]	Anteile	Zuordnung
19,63*	6	H ^{5Cyp} Cp
19,84	1	H ^{5Cyp} Cp

* 1,2,3,4,5-Isomer

3.1.6 Natriumpentacyclopentylcyclopentadienid**Schema 15:** Metallierung von Pentacyclopentylcyclopentadien.

Die Metallierung der Reaktionsprodukte mit Natriumamid (Schema 15) ergab beigefarbenes Natriumpentacyclopentylcyclopentadienid in 22 % Ausbeute, die durch erneute Metallierung des öligen Rückstandes mit Natriumhydrid im Ultraschallbad auf insgesamt 32 % gesteigert werden konnte.

Damit konnte gezeigt werden, dass die schrittweise Alkylierung von Cyclopentadien mit Cyclopentylbromid in fünf Stufen zur Herstellung von Natriumpentacyclopentylcyclopentadienid geeignet ist. Die Regioselektivität im entscheidenden fünften Schritt der Alkylierung des Natriumtetraalkylcyclopentadienids mit Alkylbromid ist sogar wesentlich günstiger als in der Isopropylreihe, wo die fünfte Isopropylgruppe zu 95 % eine der beiden geminalen Positionen bevorzugt und das gewünschte 1,2,3,4,5-Isomer nur in 5 % Ausbeute gewonnen wird. Möglicherweise kann es sich um eine Umlagerung der beiden geminalen Isomere zum gewünschten 1,2,3,4,5-Isomer handeln, da der erneute Metallierungsansatz zwei Tage im Ultraschallbad belassen wurde.

Die GC-Befunde konnten durch den massenspektrometrischen Nachweis des Natriumpentacyclopentylcyclopentadienids Na^{Cyp5}Cp **6** bestätigt werden.

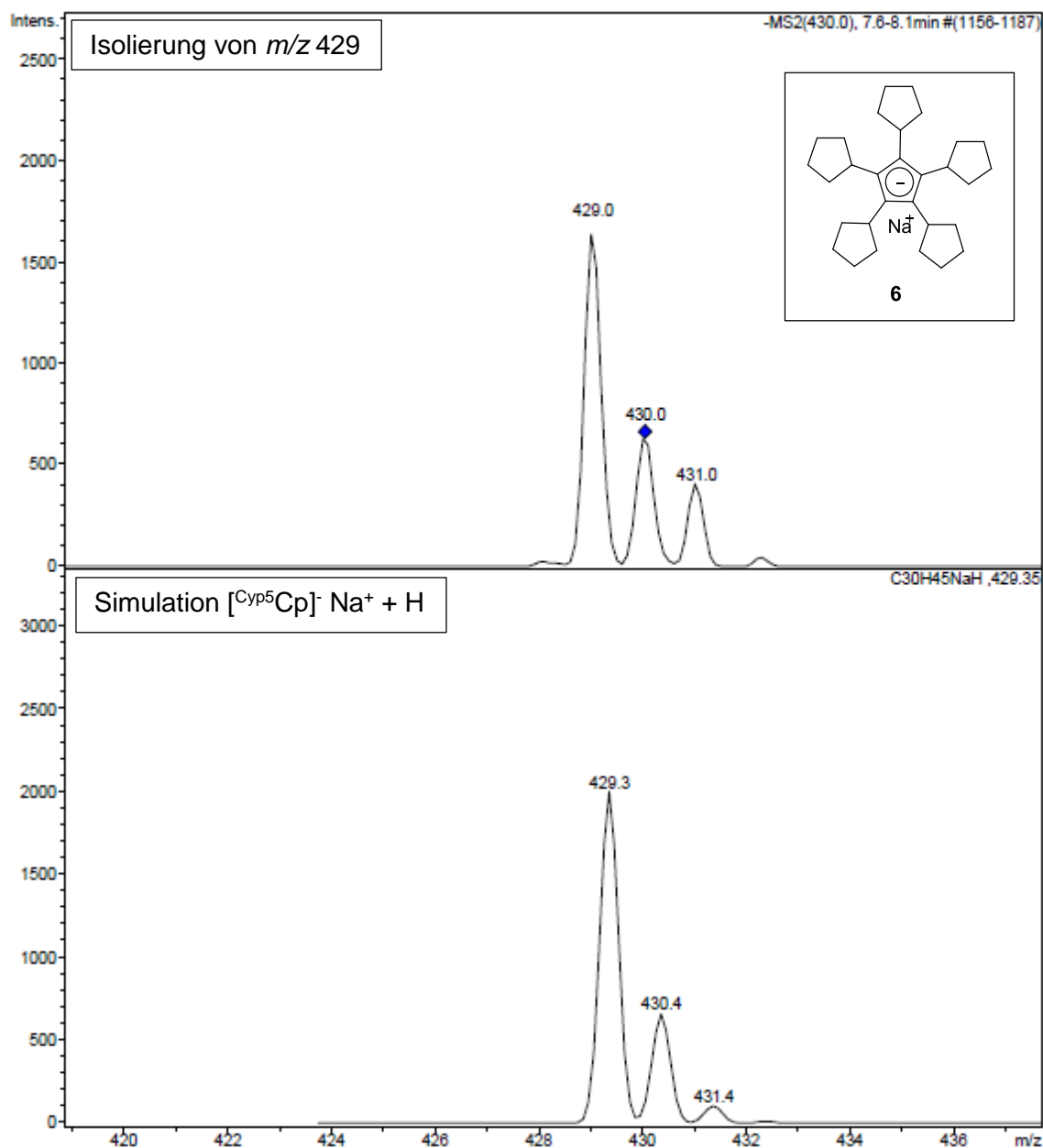
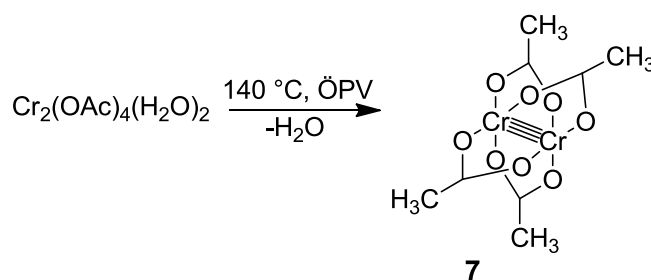
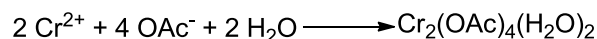
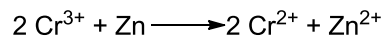


Abbildung 11: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.1.6 Isolierung und Simulation.

Bei der ESI-MS-Untersuchung konnte ein Signal mit einer Massenzahl von 429 m/z beobachtet werden. Dieser Masse kann die gewünschte Verbindung $\text{Na}^{\text{Cyp}5}\text{Cp}$ **6** zugeordnet werden. Die sehr gute Übereinstimmung des experimentell erhaltenen Isotopenmusters mit dem simulierten Signal (Abbildung 11) belegt diese Zuordnung.

3.1.7 Chrom(II)acetat

Die Synthese von Chrom(II)acetat erfolgte nach der Synthesevorschrift aus dem Lehrbuch "Jander-Blasius"^[50], kleine Veränderungen wurden bei dem Reduktionsschritt durchgeführt.



Schema 16: Synthese von Chrom(II)acetat 7.

Bei der Synthese von Chrom(II)acetat als Ausgangsverbindung wird die Bedeutung des Namens "Chrom" deutlich, da "chroma" aus dem Griechischen als "Farbe" übersetzt wird. Die gesamte Prozedur zeigt ein Farbenspiel weshalb die Zwischenstufen mit Fotos dokumentiert wurden (Abbildung 12).

Zu einer tiefgrünen, wässrigen Lösung von $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden Zinkpulver und konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Während der Auflösung des Zinks konnte eine Wasserstoffentwicklung und ein Farbumschlag von grün nach blau beobachtet werden. Die blaue Cr(II)-Lösung wurde mit Natriumacetat-Lösung vermengt. Dabei fiel ein roter Niederschlag aus. Durch Verwendung von ausgekochtem Wasser wurde die Bildung von schwer löslichem Chromcarbonat vermieden. Die Aufarbeitung durch Filtration, Waschen mit Wasser, Ethanol und Diethylether und Trocknen des Rückstands ergab 89 % des tiefroten, pulvrigen Chrom(II)acetat-Dihydrats. Ausheizen im Vakuum bei 140 °C führte zum wasserfreien, orange-braunen Chrom(II)acetat.

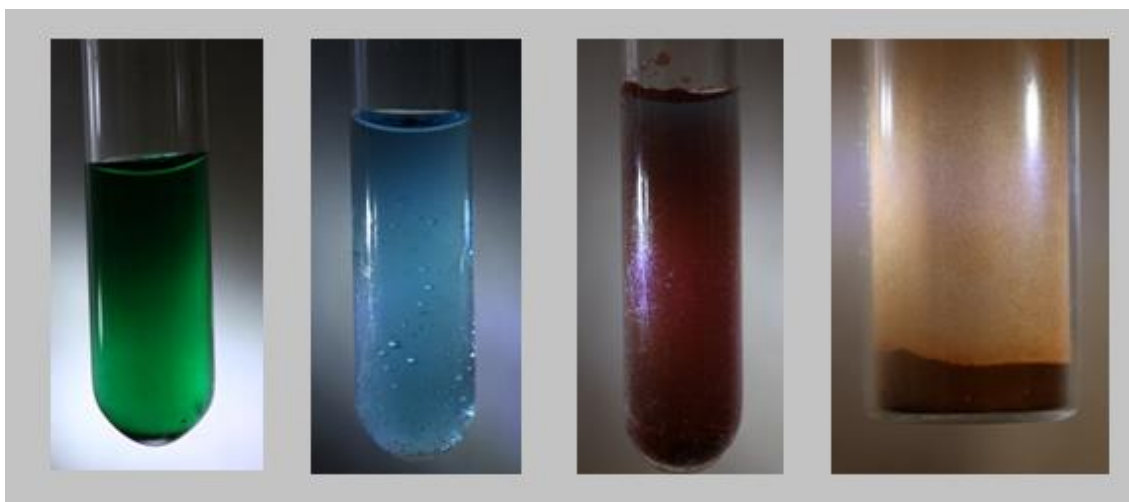
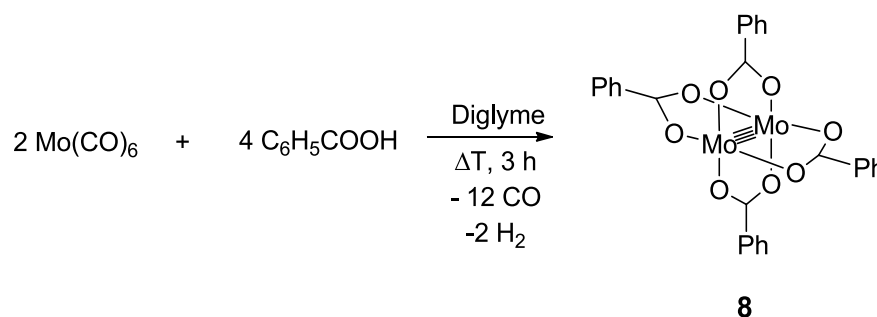


Abbildung 12: V. l. n. r. Wässrige CrCl_3 -Lösung, wässrige CrCl_2 -Lösung, Chrom(II)-acetat-Suspension in Wasser und wasserfreies Chrom(II)acetat.

3.1.8 Molybdän(II)benzoat

Als Molybdän-Ausgangsverbindung wurde Molybdän(II)benzoat in Aussicht genommen, da *M. Schär* Molybdän(II)benzoat erfolgreich bei der Synthese von Decaisopropylmolybdänocten einsetzen konnte.



Schema 17: Synthese von Molybdän(II)benzoat.

Die Synthese wurde nach Lit.^[22] mit Molybdänhexacarbonyl und zwei Äquivalenten Benzoesäure in Diglyme durchgeführt. Die Aufarbeitung durch Filtration, Abdestillieren der Lösung, Waschen des Rückstands mit heißem Toluol und Trocknen im Vakuum ergab die gewünschte Ausgangsverbindung als orange-braunes Pulver (Ausbeute 70 %).

Die Elementaranalyse zeigte sehr gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen CH-Werte.

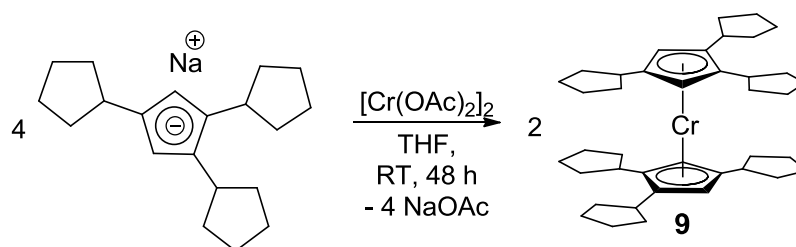
Tabelle 8: Elementaranalyse von $C_{28}H_{20}Mo_2O_8$ **8**, $M=676,37$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	49,72	2,98
gefunden	49,43	3,09

3.2 Neue Alkylchromocene

3.2.1 Hexacyclopentylchromocen

Für die geplante Synthese eines Halbsandwichkomplexes der Zusammensetzung $[C_{yp^3}CpCr(\mu-OOCCH_3)]_2$ wurden die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis (2 $Na^{Cyp^3}Cp$ + $[Cr_2(OAc)_4]$) eingesetzt. Ergebnisse der Elementaranalyse und der ESI-MS-Untersuchung deuteten auf die Entstehung von Hexacyclopentylchromocen hin. Offensichtlich ist also die in Schema **18** dargestellte Reaktion abgelaufen.

**Schema 18:** Synthese von Hexacyclopentylchromocen **9**.

Bei einer Reaktionsdauer von zwei Tagen wurde das Chrom(II)acetat-Dimer mit Natrium-tricyclopentylcyclopentadienid in THF bei Raumtemperatur zum Hexacyclopentylchromocen umgesetzt. Die Aufarbeitung durch Zentrifugieren, Einengen der Lösung, Extrahieren des Rückstands mit Pentan und Trocknen im Vakuum ergab ein orange-braunes, kristallines Produkt (Ausbeute 77 %). Die 1H -NMR-Untersuchungen zeigen breite Signale im Bereich zwischen -36,19 und 9,29 ppm. Es sind insgesamt 15 Signale zu erwarten, da die Cyclopentyl-Einheiten vier unterschiedliche, paarweise diastereotopie CH_2 -Gruppen aufweisen, von denen jede nochmals zwei diastereotopie H-Positionen bietet. Für die beiden benachbarten Cyclopentyl-Fragmente werden neun Signale erwartet. Die Protonen der CH_2 -Gruppen stehen in cis- und trans-Stellung zum Methinproton und sind dadurch nicht chemisch äquivalent. Fünf weitere Signale sind für

das Cyclopentyl-Fragment in der Spiegelebene zu erwarten. Zwei Cyclopentadienyl-Ringprotonen ergeben ein weiteres Signal.

Tabelle 9: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[(^{\text{Cyp}^3}\text{Cp})_2\text{Cr}]$, (400 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Verschiebung δ [ppm]	-36,19	-8,85	-6,09	-0,98	-0,17
Halbwertsbreite [Hz]	441,42	175,93	214,31	39,85	37,55
Verschiebung δ [ppm]	0,29	0,62	1,55	1,88	1,85
Halbwertsbreite [Hz]	30,66	44,4	45,36	17,79	19,93
Verschiebung δ [ppm]	3,14	3,74	5,62	6,79	9,29
Halbwertsbreite [Hz]	35,26	32,96	70,51	52,88	48,28

Die Elementaranalyse liefert nahezu perfekte Übereinstimmung, die auf eine erfolgreiche Umsetzung zum Hexacyclopentylchromocen deutet.

Tabelle 10: Elementaranalyse von $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{Cr}$ **9**, $M=590,88$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet ($[(^{\text{Cyp}^3}\text{Cp})_2\text{Cr}]$)	81,31	9,89
gefunden	81,37	9,99

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Pentan-Lösung konnten orange-braune Kristalle erhalten werden, die kristallographisch untersucht wurden. Aufgrund von Fehlordnungen war die Auswertung der Beugungsdaten nicht möglich, obwohl man einzelne Fragmente des Hexacyclopentylchromocens gut erkennen konnte.

Die ESI-MS-Untersuchungen bestätigen die erfolgreiche Chromocen-Synthese mit dem neuen Tricyclopentylcyclopentadienyl-Liganden. Detektierte und theoretisch simulierte Isotopenmuster zeigen perfekte Übereinstimmung.

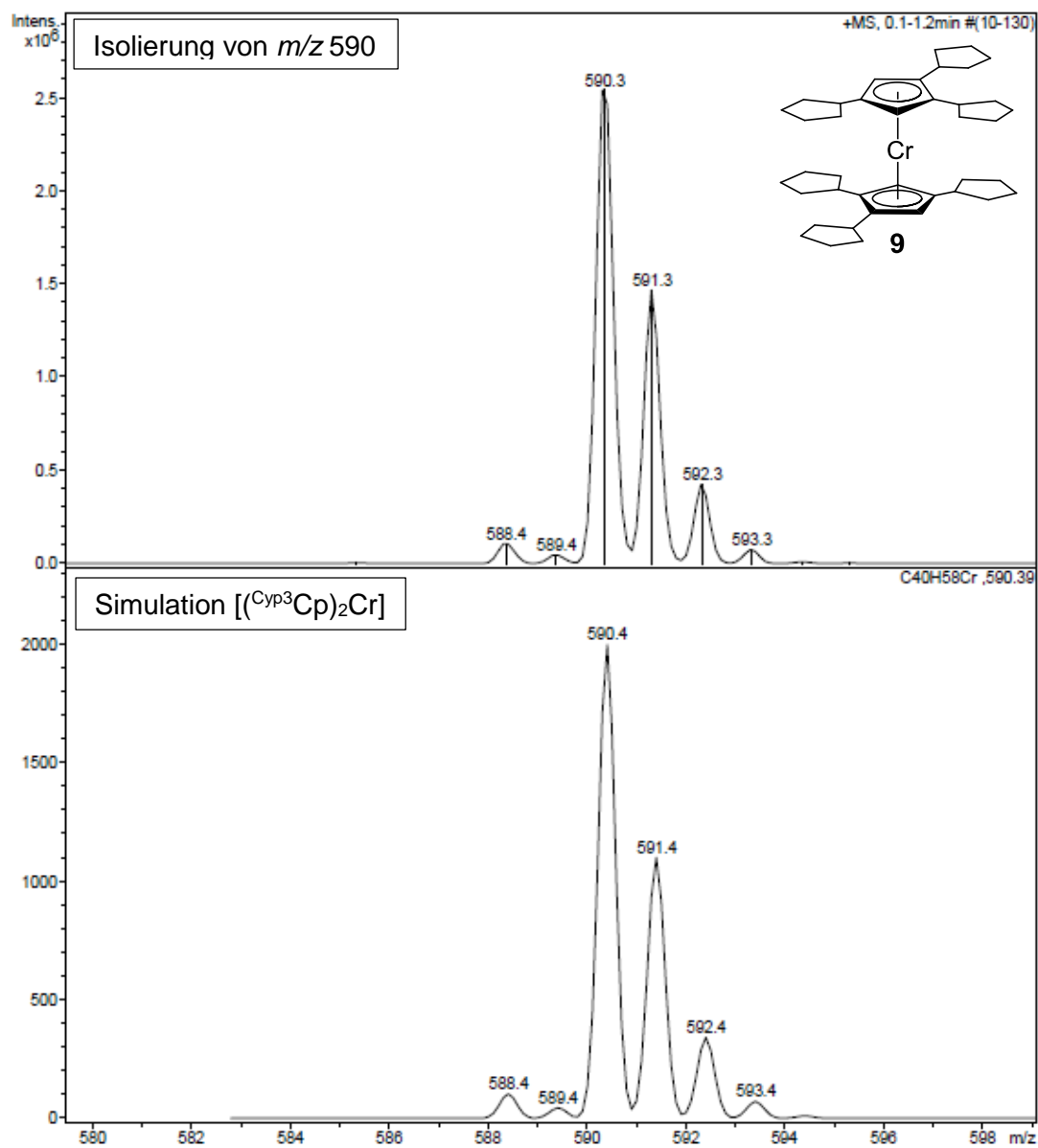
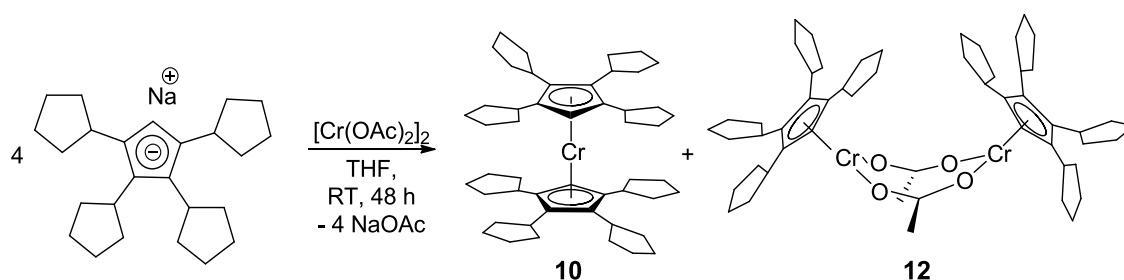


Abbildung 13: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.2.1. Isolierung und Simulation von Signal 590 m/z .

3.2.2 Octacyclopentylchromocen

Zur Synthese von Octacyclopentylchromocen wurden Natriumtetracyclopentylcyclopentadienid mit Chrom(II)acetat-Dimer in THF suspendiert. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend von Lösungsmittel befreit. Nach der Pentan-Extraktion konnte ein dunkel-brauner Feststoff in 72 % Ausbeute erhalten werden.



Schema 19: Synthese von Octacyclopentylchromocen **10**.

ESI-MS-Untersuchungen zeigen, dass neben dem gewünschten Octacyclopentylchromocen auch ein dimerer $[\text{Cyp}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)]_2$ -Komplex entstanden ist. Das simulierte Isotopenmuster von Octacyclopentylchromocen zeigt perfekte Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Bei dem dimeren Zweikernkomplex bedarf die simulierte Spezies einer Korrektur. Eine perfekte Übereinstimmung wird unter Berücksichtigung einer zusätzlichen OH-Gruppe erreicht. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich ein zusätzliches Wassermolekül, das durch die Reinigung der ESI-Apparatur mit wasserhaltigem THF eingetragen wurde und an den Acetatkomplex $[\text{Cyp}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)]_2$ -Komplex **12** koordinieren konnte.

Tabelle 11: Elementaranalyse von $\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{Cr}$ **10**, $M=727,12$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet ($[\text{Cyp}^4\text{Cp}_2\text{Cr}]$)	82,59	10,26
berechnet ($[\text{Cyp}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)]_2$)	72,29	8,99
umgerechnet mit 54 mol% $\text{C}_{54}\text{H}_{80}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 12	77,32	9,61
gefunden	77,31	9,54

Die Elementaranalyse passt zu einem Produktgemisch aus 54 mol% Octacyclopentylchromocen und 46 mol% Acetat-Dimer **12**.

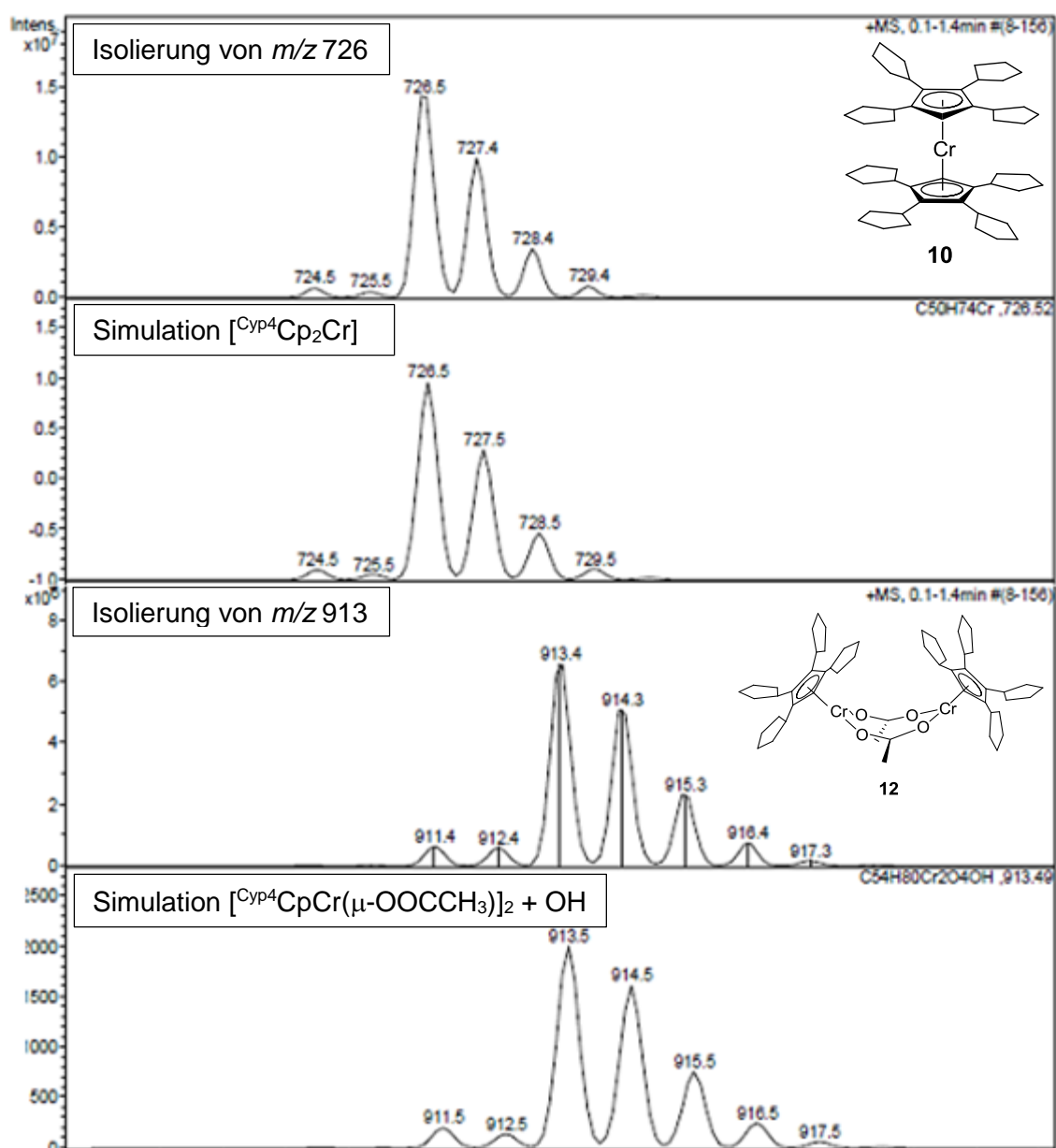


Abbildung 14: ESI-MS-Spektren von Versuch 3.2.2. Isolierung und Simulation von Signalen 726 m/z und 913 m/z .

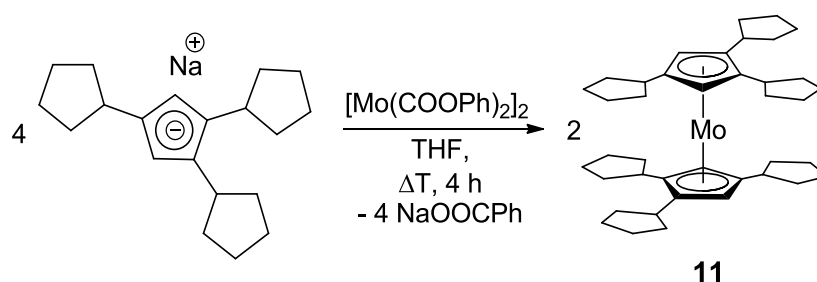
Tabelle 12: Zuordnung von ESI-MS-Signalen.

m/z	Zuordnung [M] ⁺
726	[Cyp ⁴ Cp ₂ Cr] ⁺
913	[Cyp ⁴ CpCr(μ-OOCCH ₃) ₂] ⁺ + H ₂ O

3.3 Alkylmolybdänocene

Orientierende Versuche zur Synthese von Hexacyclopentyl- und Octacyclopentylmolybdäncen

Bei der Synthese von Molybdäncen wurde Molybdän(II)benzoat als Edukt mit Natriumtricyclopentylcyclopentadienid umgesetzt.



Schema 20: Synthese von Hexacyclopentylmolybdäncen **11**.

Erstmals erhielten *Hübel* und *Merényi*^[51] durch Thermolyse von Molybdäntricarbonyl(diglyme) und Diphenylacetylen das Decaphenylmolybdäncen als Nebenprodukt. In der Literatur sind lediglich Kristallstrukturen des Decaphenylmolybdäncen-Kations mit Tetrafluoroborat und Triiodid als Gegenion zu finden.^{[52][53]} Neben der Synthese von Chromocenen mit neuen Cyp^3Cp - und Cyp^4Cp -Liganden sollte die Synthese von Molybdäncenen erforscht werden.

In einem 4:1 Verhältnis wurden Natrium-tricyclopentylcyclopentadienid mit dem dimeren Molybdän(II)benzoat in THF zusammengefügt. Die Aufarbeitung durch Filtration, Einengen der Lösung, Extraktion mit Pentan und Entfernen des Lösungsmittels lieferte ein braunes Produkt-Gemisch. Die CH-Analyse zeigte starke Abweichung. Die gefundenen Kohlenstoff-Werte sind um 10 % und die Wasserstoff-Werte um 1 % niedriger als für Hexacyclopentylmolybdäncen **11** berechnet wurde. Die Befunde der Elementaranalyse deuten auf eine Nebenreaktion hin.

Eine Interpretation der NMR-Spektren ist aufgrund starker Verbreiterung der Signale nicht möglich. Es zeichnen sich zwei Bereiche mit starker Verbreiterung der Signale aus (bei 1,1 – 2,1 ppm nicht aufgelöstes Dublett und bei 2,6 – 3,1 ppm ein Multiplett). Außerdem werden zwei scharfe Singulett bei 2,73 ppm und 5,77 ppm detektiert.

ESI-Massenspektren zeigen drei Signale mit dem für Molybdän typischen Isotopenmuster. Bei dem ersten Signal mit einer Massenzahl von 636 m/z handelt es sich um das gewünschte Molybdäncen **11**. Vergleiche der simulierten und detektierten Isotopenmuster bestätigen die Zusammensetzung eines Hexacyclopentyl-

molybdänocens **11**, wobei aufgrund der gewählten Messmethode eine Korrektur um zwei Masseneinheiten erforderlich war.

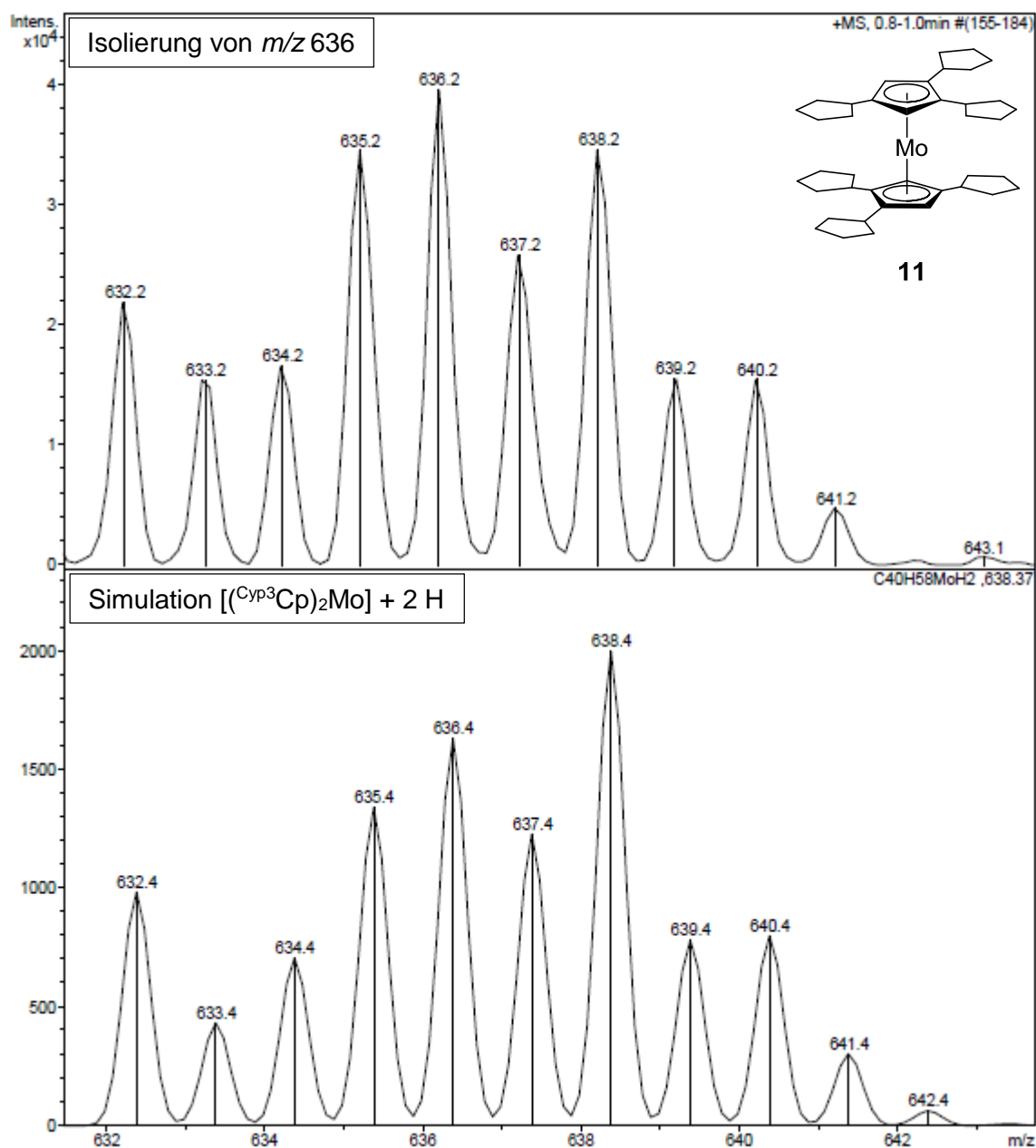


Abbildung 15: Isolierung und Simulation von Signal mit m/z 636.

Beim zweiten Signal mit einer Massenzahl von 651 m/z handelt es sich höchst wahrscheinlich um Hexacyclopentylmolybdänocen mit einem zusätzlich koordinierten Wassermolekül. Bei der Fragmentierung dieses Signals wird ausschließlich das Signal des Molybdänocens **11** beobachtet.

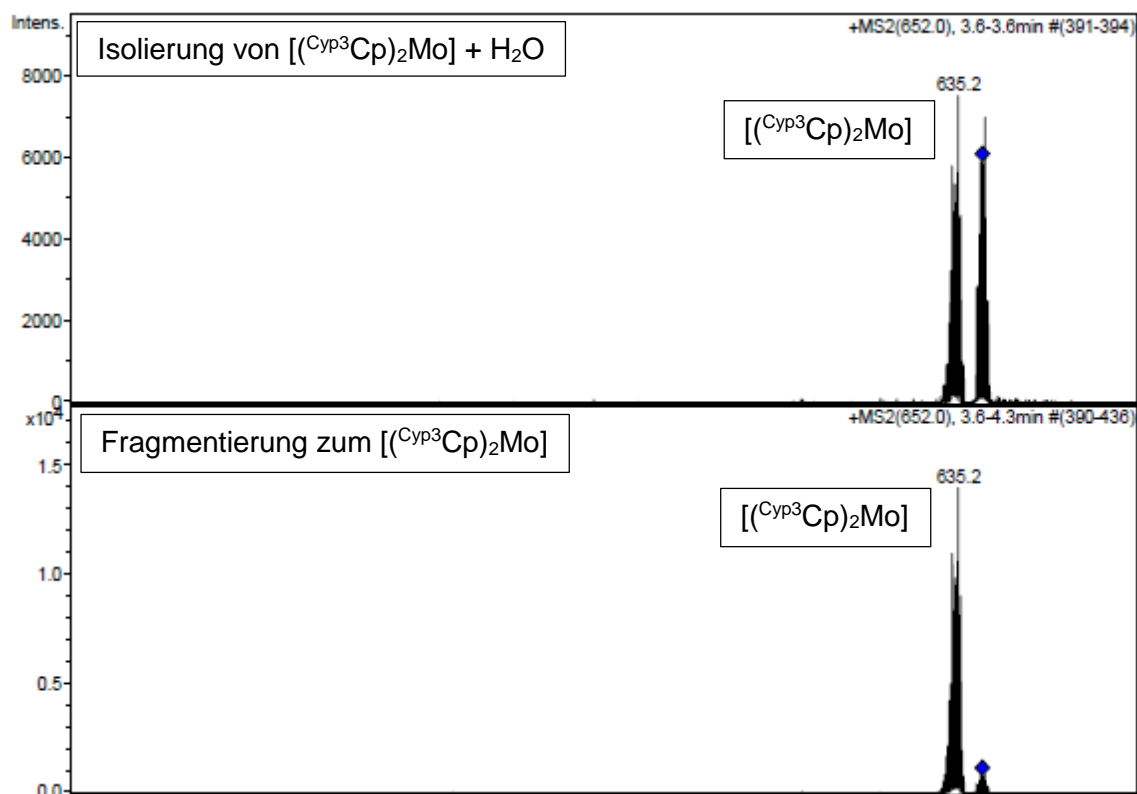


Abbildung 16: Fragmentierung von Signal mit m/z 651.

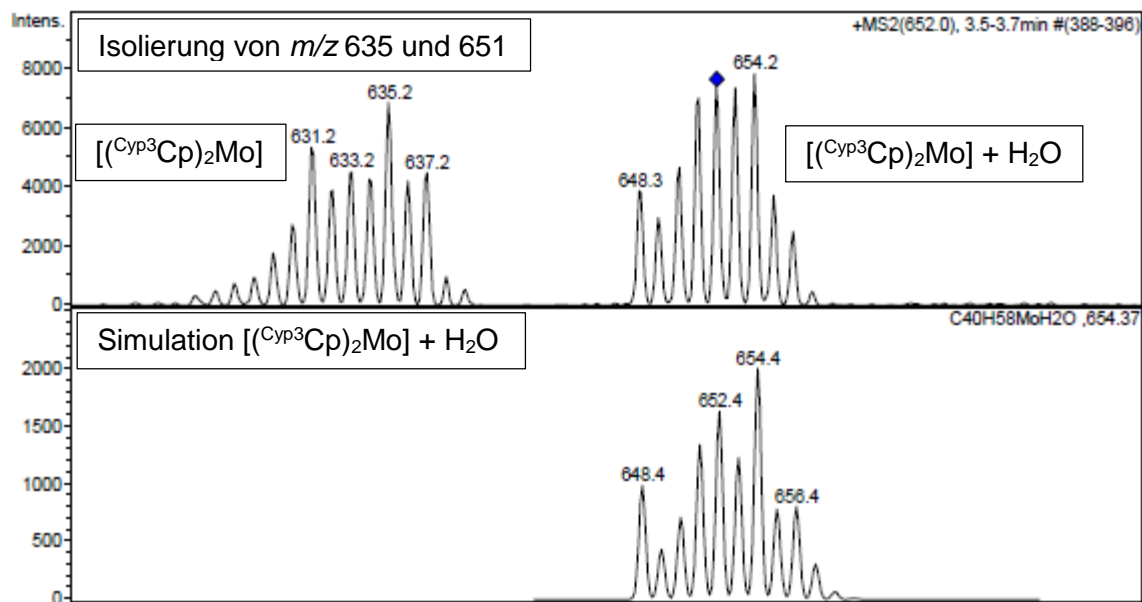


Abbildung 17: Isolierung und Simulation des Signals mit m/z 651.

In Abbildung 17 werden detektierte und simulierte Isotopenmuster für die Ausgangsverbindung mit einem schwach koordinierten Wassermolekül dargestellt. Es liegt keine exakte Übereinstimmung vor, da die Intensitäten einzelner Peaks leicht abweichen. Diese Beobachtung ist auf die kurze Aufnahmedauer der Fragmentierung

zurückzuführen. Es war nicht möglich, über ein längeres Zeitintervall die Fragmentierung aufzusummieren, weil die Spezies mit m/z 651 nach kurzer Zeit vollständig zum Molybdänocen fragmentierte. Die Abbildung 16 zeigt die Intensitätsabnahme des Signals bei m/z 651. In einem Zeitintervall von 3,5 bis 3,6 Minuten sind die Intensitäten zweier Signale ungefähr gleich, bereits eine Minute später ist die Spezies mit einem koordinierten Wassermolekül kaum noch vorhanden.

Tabelle 13: Zuordnung von ESI-MS-Signalen.

m/z	Zuordnung $[M]^+$
636	$[\text{Cyp}^3\text{Cp}_2\text{Mo}]^+$
651	$[\text{Cyp}^3\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{O})]^+$
757	$[\text{Cyp}^3\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{COOPh})]^+$

Bei dem dritten und intensivsten Signal mit einer Massenzahl von 757 m/z handelt es sich um eine Molybdänocen-Spezies mit einem zusätzlichen Benzoesäure-Fragment. Ein Vergleich des theoretischen mit dem detektierten Isotopenmuster bestätigen die Zusammensetzung $[\text{Cyp}^3\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{COOPh})]$ (Abbildung 18).

Das Auftreten eines Benzoesäureadduktes ist wahrscheinlich auf die Verunreinigung des eingesetzten Molybdänbenzoat-Eduktes durch Benzoesäure zu erklären. Nicht vollständig zum Molybdän(II)benzoat umgesetzte Benzoesäure könnte an Molybdänbenzoat koordinieren und mit den Molybdänocen unter Wasserstoffentwicklung zu einem Molybdän(III)-Produkt reagieren, wobei das flache Benzoat zwischen zwei Cp-Einheiten an das Metallzentrum koordiniert.

Die ESI-MS-Untersuchungen belegen die Existenz eines neu synthetisierten Hexacyclopentylmolybdänocens 11.

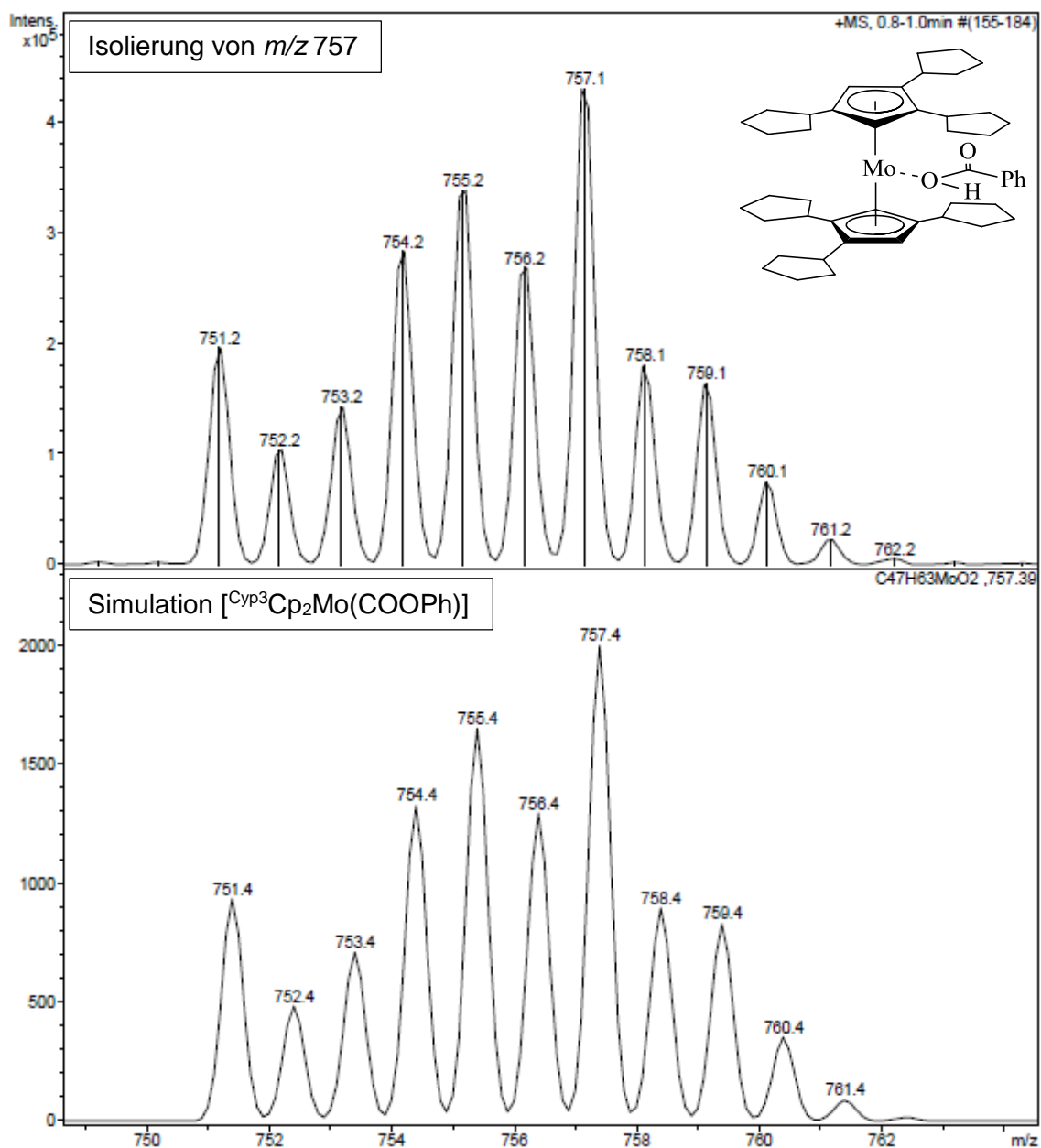


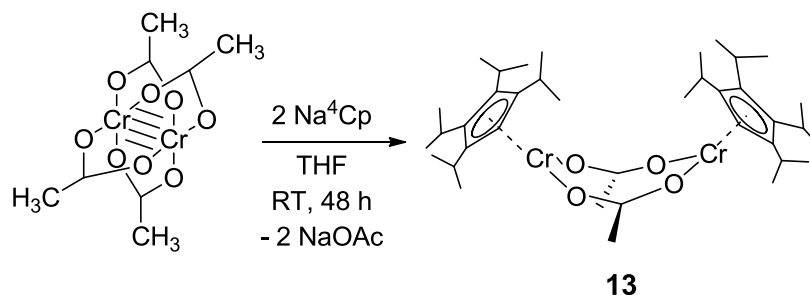
Abbildung 18: Isolierung und Simulation von Signal mit m/z von 757.

Die Synthese von Octacyclopentylmolybdänocen wurde analog der Synthese von Molybdänocen mit dem dreifachsubstituierten Cyclopentadienyl-Ligand durchgeführt. Das resultierende Produkt ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, sodass die Aufarbeitung und Charakterisierung nicht möglich war.

3.4 Chrom-Halbsandwichkomplexe

3.4.1 Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)acetat

Chrom(II)acetat konnte erfolgreich bei der Synthese von Chromocenen mit alkylierten Cyclopentadienyl-Fragmenten eingesetzt werden. Nun soll die Synthese von reaktiven Halbsandwich-Komplexen ausgehend von Na^4Cp und Chrom(II)acetat durchgeführt werden.



Schema 21: Synthese von Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)acetat-Dimer (rechts im Bild eine Pentan-Lösung).

Die Aufarbeitung durch Filtration, Einengen der THF-Lösung, Extraktion des Rückstands mit Pentan und Trocknen im Vakuum ergab einen braunen, kristallinen Feststoff mit teerigen Anteilen (Ausbeute 97 %).

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Chrom(II)-Komplexe sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen. Das NMR-Spektrum weist breite, überlagerte Signale auf. Durch den Paramagnetismus der Verbindungen wird die Zuordnung der Signale erschwert.

Den Ringprotonen des Cp-Liganden wurde ein sehr stark verbreitetes Signal bei einer Verschiebung von 4,82 ppm zugeordnet. Für die Protonen der Isopropylgruppe können vier breite, schlecht aufgelöste Signale bei einer Verschiebung zwischen 1,07 und 1,28 ppm zugeordnet werden.

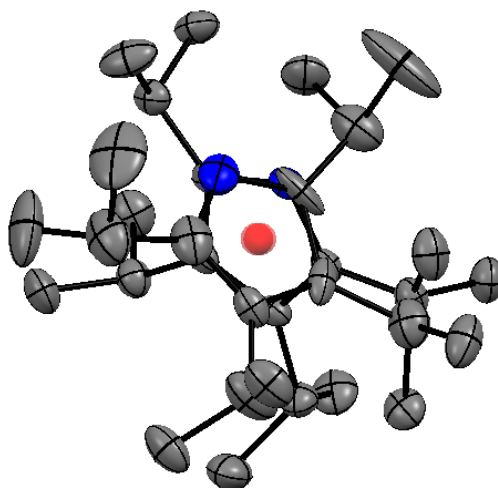
Die Auswertung der Elementaranalyse deutet auf die Entstehung der gewünschten Verbindung **13** hin. Die erhöhten Wasserstoff- und Kohlenstoffwerte können durch mögliche Nebenreaktion der Ausgangsverbindungen zum Octaisopropylchromocen erklärt werden. Dafür spricht auch eine leicht teerige Konsistenz des Rohproduktes. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte der kristallinen Substanz nach Kristallisation einer gesättigten Lösung bei -30 °C liegen leicht unter der theoretischen Werten. Eine mögliche Erklärung dafür wird in der Tabelle **14** diskutiert, dabei geht man von der Sauerstoffbeteiligung aus, da der Kristallisationsansatz längere Zeit der Kälte außerhalb der Glove-Box ausgesetzt wurde.

Tabelle 14: Elementaranalyse von $C_{38}H_{64}Cr_2O_4$ **13**, $M=688,90$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	66,25	9,36
gefunden (Rohprodukt)	67,56	9,72
umgerechnet mit 0,15 mol $C_{34}H_{58}Cr$	67,52	9,56
gefunden (nach Kristallisation)	64,50	9,07
umgerechnet mit 0,6 mol O_2	64,46	9,11
berechnet für $C_{38}H_{64}Cr_2O_5$, $M=704,90$	64,75	9,15
berechnet für $C_{38}H_{66}Cr_2O_5$, $M=706,91$	64,57	9,41

Tabelle 15: IR-Daten von $[{}^4CpCr(\mu-OOCCH_3)_2]$ **13**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Beschreibung	Zuordnung
2963	s	C-H-Valenzschwingungen
1593	s	Carboxylat Gruppe
1440	s	(C-O)- und (C=C)-Valenzschwingungen

**Abbildung 19:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[{}^4CpCr(\mu-OOCCH_3)_2]$ entlang der Centroid-Achse (zwei unsubstituierte Kohlenstoffatome sind blau gekennzeichnet).

Durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung konnten braune plättchenförmige Kristalle erhalten werden. Die RSA-Untersuchung liefert einen Datensatz von guter Qualität mit dem R1-Wert von 0,0514. Es liegt ein Zweikernkomplex mit zwei ${}^4Cp-Cr$ -Fragmenten und zwei Acetatgruppen vor, die jeweils über zwei Sauerstoffatome

zwei Metallfragmente verbrücken. Zwei Chrom-Acetat-Fragmente bilden eine Bootform aus. Die verbrückende Acetato-Liganden halten zwei Metallzentren auf einem Abstand von 3,819 Å. Betrachtet man zwei ⁴Cp-Ringe entlang der Centroid-Achse, so stellt man fest, dass zwei unsubstituierte Kohlenstoffatome der nahezu ekliptisch angeordneten Ringe nur um eine Stellung verschoben sind (Abbildung 19).

Tabelle 16: Bindungsabstände von [⁴CpCr(μ-OOCCH₃)₂] **13**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cr1- Cp _{cent}	1,984	Cr2- O2/ Cr2- O4	1,980(3)/1,992(3)
Cr2- Cp _{cent}	1,978	C11- O2/ C13- O4	1,245(4)/1,257(4)
Cr1- O1/ Cr1- O3	1,989(3)/1,962(3)	Cr1- Cr2	3,819

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel von [⁴CpCr(μ-OOCCH₃)₂] **13**.

Beteiligte Atome zum Centroid	Winkel
O1-Cr1-O3	95,1°
O2-Cr2-O4	95,4°
Cr1-O1-C11	138,0°
Cr2-O2-C11	141,4°
Cr1-O3-C13	144,1°
Cr2-O4-C13	131,9°
Cp _{cent} (1-2)-Cr(1-2)-O(1-4)	128,2°-133,6°

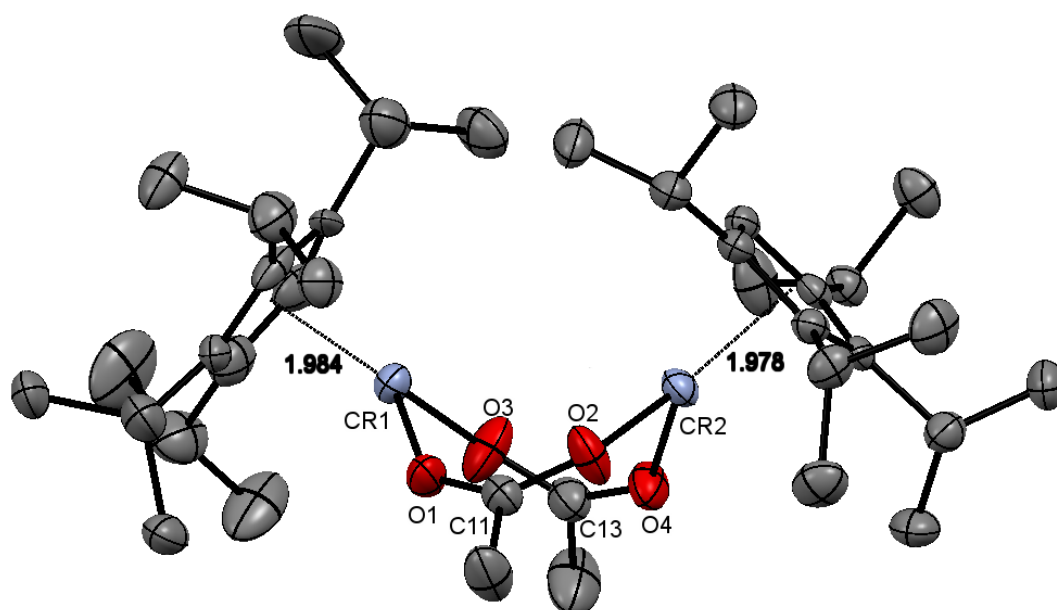
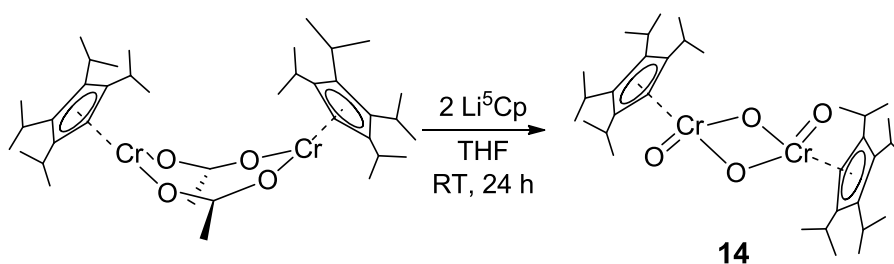


Abbildung 20: Kristallstruktur von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]_2$ **13**.

3.4.1.1 Dioxodi- μ -oxobis(tetraisopropylcyclopentadienyl)dichrom(V)

Bei der Umsetzung von einem Äquivalent Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)acetat-Dimer mit zwei Äquivalenten Lithiumpentaisopropylcyclopentadienid in THF bei Raumtemperatur erwartete man ein gemischtsubstituiertes Nonaisopropylchromocen.



Schema 22: Synthese von $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{O})_2]_2$ **14**.

Die Auswertung der Elementaranalyse des Rohproduktes zeigt, dass die geplante Synthese zu einem unerwarteten Produkt geführt hat, dessen Kohlenstoff-Werte von den erwarteten Werten um 11 % abweichen. Die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung konnte nach der Kristallstrukturanalyse nachvollzogen werden. Dabei handelt es sich um einen zweikernigen Oxokomplex von Chrom(V) mit zwei Tetraisopropylcyclopentadienyl-Fragmenten. An dieser Stelle treten weitere Unstimmigkeiten auf, da die berechneten Kohlenstoff-Werte des zweikernigen Chromoxo-Komplexes

stark von den gefundenen Werten abweichen. Die große Abweichung gegenüber den gefundenen CH-Werten konnte vorerst nicht geklärt werden. Beim nächsten Reinigungsschritt wurden gelbe Kristalle im Sublimationsrohr erhalten. Die NMR-Untersuchung des kristallinen Materials zeigt, dass es sich dabei um Pentaisopropylcyclopentadien handelt. Berücksichtigt man H^5Cp bei der Elementaranalyse, so erhält man eine sehr gut übereinstimmende Elementaranalyse. Die Ausbeute beträgt nach dem Reinigungsschritt durch Sublimation 91 % eines dunkelbraunen Feststoffes.

Tabelle 18: Elementaranalyse von $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{O}_4$ **14**, $M=634,81$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet ($[\text{CpCr}^4\text{Cp}]$)	79,23	11,50
berechnet ($[\text{Cr}^4\text{Cp}(\text{O})_2]_2$)	64,33	9,21
umgerechnet mit 0,5 mol H^5Cp	68,36	9,91
gefunden	68,32	9,77

Der baugleiche zweikernige Oxokomplex mit zwei Pentamethylcyclopentadienyl-Fragmenten wurde von *M. Herberhold* und *U. Thewalt* 1985 beschrieben.^[54] Die Entstehung des sauerstoff-verbrückten $[\text{CpCr}(\text{O})_2]_2$ Komplexes **14** konnte nicht nachvollzogen werden, da die Umsetzung des ^4Cp -Chromacetat-Dimers mit Li^5Cp unter Sauerstoffausschluss durchgeführt wurde.

Bei den Überlegungen zum mutmaßlichen Reaktionsverlauf spielte das gebildete Pentaisopropylcyclopentadien eine wichtige Rolle. Die Zersetzung von zwei Acetat-Liganden durch einen Angriff des Lithiumpentaisopropylcyclopentadienids als Base wurde erwogen. Eine Klärung bedarf sehr kostenintensiver und zeitaufwändiger Untersuchungen, da der Beweis auf den Einsatz des isotope markierten ^{18}O -Natriumacetats hinauslaufen würde.

Da die exakt gleiche Oxo-Verbindung **14** mehrmals bei Umsetzungen des ^4Cp -Chromacetat-Dimers mit anderen Reaktionspartnern kristallographisch untersucht wurde, geht man von Feuchtigkeitseinfluss aus. Dafür spricht auch die gewählte Kristallisationsmethode. All diese Kristallisationsansätze wurden eine längere Zeit der Kälte bei -18 °C ausgesetzt. So ist es wahrscheinlicher, dass die Entstehung des zweikernigen Chromoxo-Komplexes eine Art energetische Senke darstellt. Die Entstehung von Dioxodi- μ -oxobis(tetraisopropyl-cyclopentadienylchrom(V)) ist wahrscheinlich auf die Oxophilie des Chroms und auf undichte Gefäße zurückzuführen.

Tabelle 19: IR-Daten von $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{O})_2]_2$ **14**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Beschreibung	Zuordnung
2964	s	C-H-Valenzschwingungen
1578	s	(C=C)-Valenzschwingungen
804	s	(Cr=O)-Streckschwingung
535	m	(O-Cr-O)-Schwingung

In der Fingerprint-Region konnten auch zwei auffällige Banden beobachtet werden. Der Bande mit 804 cm^{-1} konnte die Cr=O-Streckschwingung zugeordnet werden, wobei in der Literatur^[54] beim $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{O})_2]_2$ Komplex die gleiche Schwingung bei 910 cm^{-1} beschrieben wird. Die Sauerstoff-Metall-Sauerstoff-Bande wurde bei Wellenzahlen von 535 cm^{-1} beobachtet.

Die Interpretation der NMR-Spektren ist aufgrund von Überlagerungen, verursacht durch die Verunreinigung mit H^5Cp , sehr schwierig. Bei einer Verschiebung von 4,26 ppm tritt das Signal für das Wasserstoffatom am ^4Cp -Ring auf. Die Methinprotonen werden im Bereich von 2,7 bis 2,9 ppm detektiert. Vier Signale der Methylgruppen können im Bereich zwischen 1,05 und 1,63 ppm detektiert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können ebenso gut vier Signale der Methylgruppen einer Verschiebung von 23,53; 24,72; 27,11 und 28,07 ppm zugeordnet werden. Die weniger intensiven Signale bei 29,37 und 28,79 ppm können den Methin-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Ein weiteres Signal bei 118,37 ppm kann den Ring-C-Atomen (Ring-C(i-Pr)) zugeordnet werden.

Bei der Behandlung der gesättigten Pentanlösung in der Kälte konnten rot-braune Einkristalle erhalten werden. Der Chrom-Oxo-Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe R-1 als rote Plättchen.

Beide Chromatome bilden mit zwei Sauerstoffatomen einen planaren Vierring. Zwei weitere Sauerstoffatome ordnen sich in einer trans-Stellung und zeigen in die entgegengesetzte Richtung gegenüber dem unsubstituierten Kohlenstoffatom des ^4Cp -Ringes. Betrachtet man zwei Cp-Ringe entlang der Centroid-Achse, so stellt man die gestaffelte Konformation beider ^4Cp -Ringe fest.

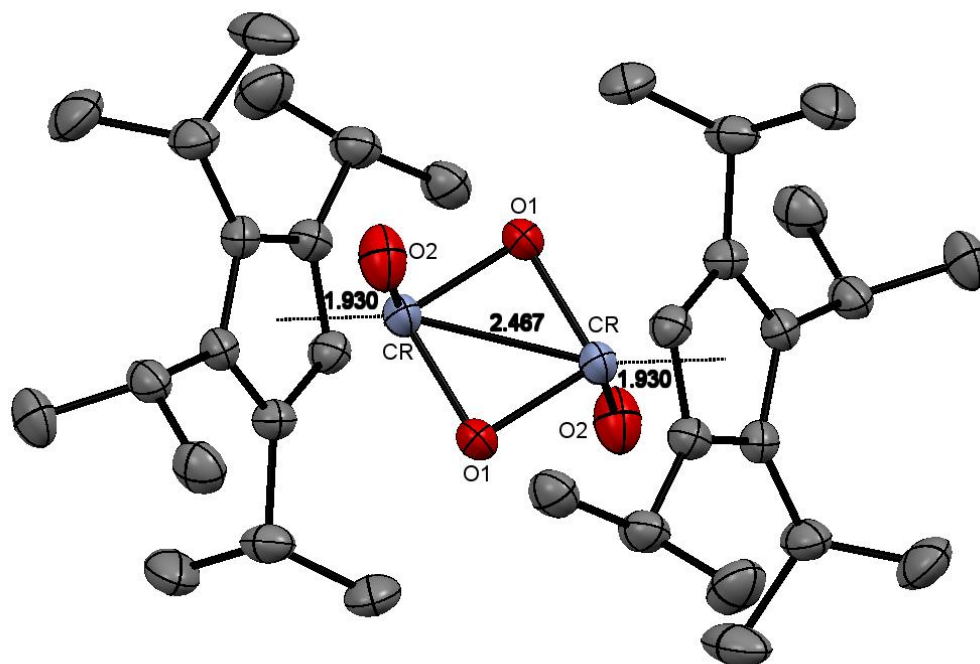


Abbildung 21: Kristallstruktur von $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{O})_2]_2$ **14**.

Tabelle 20: Bindungsabstände von $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{O})_2]_2$ **14**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cr1- Cp _{cent}	1,930	Cr1- O1*	1,795(14)
Cr1- Cr2	2,467(7)	Cr1- O2	1,730(17)
Cr1- O1	1,833(13)	(C1- C5) - Cp _{cent}	2,267-2,307

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{O})_2]_2$ **14**.

Beteiligte Atome	Winkel	Beteiligte Atome	Winkel
Cr-O1-Cr	86°	O2-Cr-O1	101°
O1-Cr-O1*	94°	Cp _{cent} -Cr-Cr	135°
O2-Cr-O1	104°	Cp _{cent} -Cr-O2	116°

3.4.1.2 Umsetzung des Tetrakispropylcyclopentadienyl-chrom(II)acetat-Dimers **13** mit Phenolaten

Bei der Umsetzungen der Chrom-Ausgangsverbindung **13** mit verschiedenen Phenolaten sollte der Einfluss der räumlichen Beanspruchung, verursacht durch unterschiedliche Alkylgruppen am Phenolat, untersucht werden.

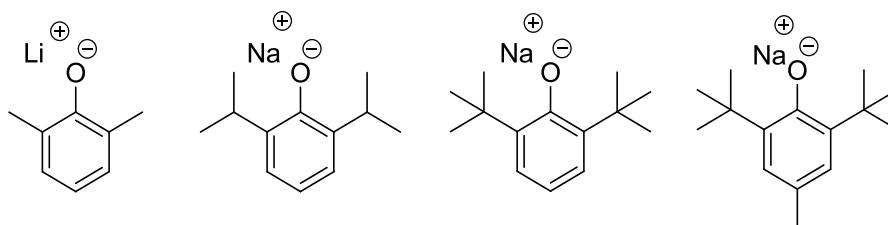


Abbildung 22: Unterschiedlich substituierte Phenolate für die Umsetzungen mit Tetrakispropylcyclopentadienyl-chrom(II)acetat.

Bei der Zielverbindungen wären unterschiedliche strukturelle Anordnungen des eingesetzten Phenolats an das $^4\text{CpCr}$ -Fragment denkbar z. B. die direkte Anknüpfung des Phenolat-Sauerstoffatoms an das Metallzentrum (**a**). Hier spielt die Sperrigkeit keine Rolle, dafür aber der Elektronenmangel der möglichen Zielverbindung. Gegen die Entstehung von Zweikernkomplexen (**b**) sprechen elektronische Argumente: Als wahrscheinlichste Variante verbleibt die Koordination der 6-Ringe von Phenolaten mit fünf Kohlenstoffatomen an das Metallzentrum, das sechste Kohlenstoffatom bildet eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung aus (**c**). Diese Anordnung umgeht die sterische Hinderung und wirkt dem Elektronenmangel entgegen. In **Abbildung 23** sind die drei möglichen strukturellen Anordnungen dargestellt, wobei aus oben genannten Gründen Variante **c** favorisiert wird.

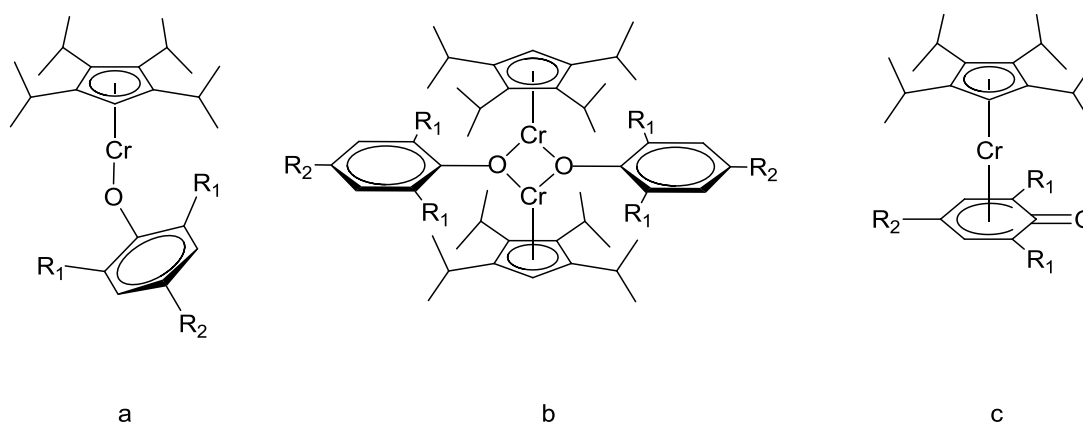


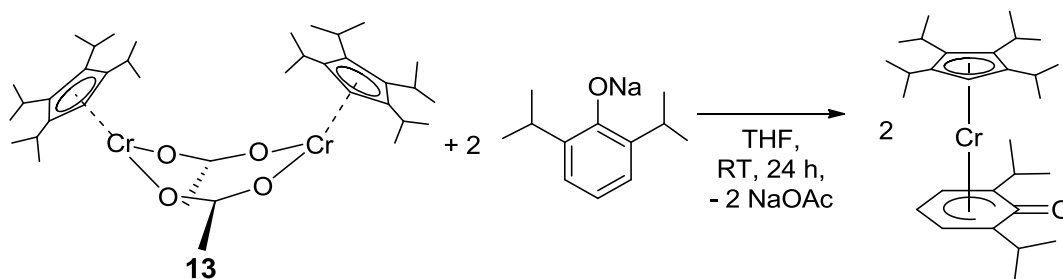
Abbildung 23: Darstellung der möglichen strukturellen Anordnung der Produkte nach Umsetzungen von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)]_2$ **13** mit Phenolaten.

Die Umsetzungen der Chrom-Ausgangsverbindung **13** mit Lithium-2,6-dimethylphenolat bzw. mit Natrium-2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat werden nicht diskutiert, da die

Ergebnisse der CH-Analyse eine starke Abweichung (4 – 5 %) der gemessenen und theoretisch berechneten Kohlenstoff-Werte liefert.

Es war nicht möglich, diffraktometertaugliche Kristalle des Trialkylphenolats zu isolieren. Die Kristalle waren entweder nicht messbar oder die Festkörperanalyse lieferte das bereits beschriebene Oxo-Dimer als Hydrolyseprodukt nach langer Lagerung in der Kälte. Alle Produkte nach der Umsetzung des ^4Cp -Chromacetat-Dimers mit unterschiedlich substituierten Phenolaten wurden zur EXAFS-Untersuchung geschickt. Die Auswertung der EXAFS-Messungen könnte Hinweise auf die Umgebung des Metallzentrums liefern. Die Auswertung dieser Untersuchungen liegt noch nicht vor.

Es wurde ein Äquivalent der zweikernigen Chrom(II)-Ausgangsverbindung **13** mit zwei Äquivalenten Natrium-2,6-diisopropylphenolat umgesetzt.



Schema 23: Umsetzung von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]$ **13** mit Natrium-2,6-diisopropylphenolat.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Pentan zur Extraktion des Reaktionsproduktes eingesetzt (Ausbeute 70 %). Nach Entfernen des Lösungsmittels an der Vakuumpumpe wurde die Rohsubstanz mithilfe der Elementaranalyse untersucht.

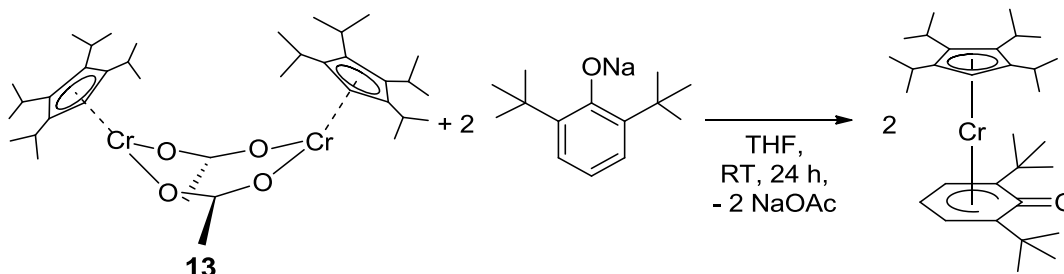
Tabelle 22: Elementaranalyse von $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{CrO}$, $M=462,67$ g/mol.

Ar = 2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃	C [%]	H [%]
berechnet ($[\text{}^4\text{CpCrOAr}]$)	75,28	10,02
umgerechnet mit 0,2 mol NaOAc	73,21	9,8
gefunden	73,47	10,08

Die Ergebnisse der CH-Analyse liefern eine gute Übereinstimmung der gemessenen und theoretisch berechneten Werte. Die Abweichung bei dem Kohlenstoffwert könnte auf die anteilige Bildung von Chromcarbid bei der Verbrennung zurückzuführen sein. NMR-Untersuchungen waren aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften der Probe

nicht aufschlussreich und die ESI-Massenspektren zeigten nur Signale des Zersetzungsprodukts Octaisopropylchromocen.

Eine ähnliche Reaktivitätsuntersuchung des ^4Cp -Chrom(II)acetat-Dimers **13** wurde mit 2,6-Di(*t*Bu)-Phenolat durchgeführt. (Schema **24**).



Schema 24: Umsetzung von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]$ **13** mit Natrium-2,6-di-*tert*-butylphenolat.

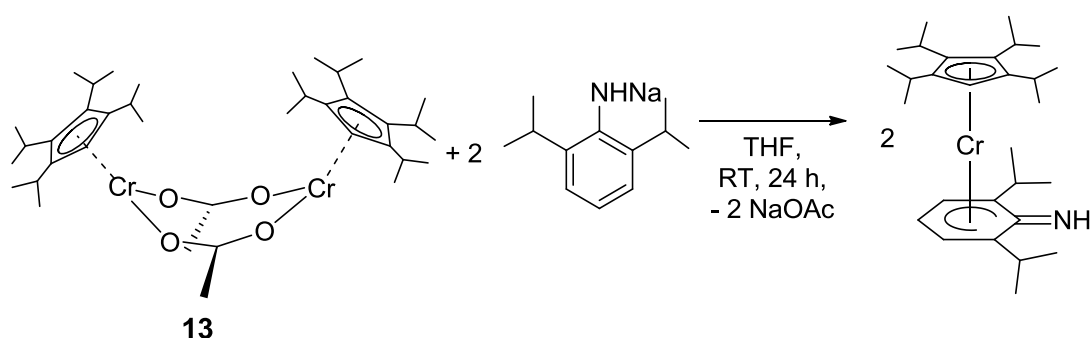
Die Chrom(II)-Ausgangsverbindung wurde im Verhältnis 1:2 mit Natrium-2,6-di-*tert*-butylphenolat bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 24 Stunden wurde eine braune Suspension von THF befreit und anschließend mit Pentan extrahiert (Ausbeute 75 %). Die Auswertung der Elementaranalyse deutet auf die richtige Zusammensetzung der gewünschten Zielverbindung hin.

Tabelle 23: Elementaranalyse von $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{CrO}$, $M=490,72$ g/mol.

Ar = 2,6- <i>tert</i> -Bu ₂ C ₆ H ₃	C [%]	H [%]
berechnet ($[\text{}^4\text{CpCrOAr}]$)	75,87	10,27
gefunden	76,57	10,25

Die Sperrigkeit der *tert*-Butylgruppen, sowie elektronische Effekte im Produkt führen zu dem in der Reaktionsgleichung skizzierten Strukturvorschlag eines Oxocyclohexadienyl-Sandwichkomplexes. Die Zuordnung der NMR-Signale der paramagnetischen Substanz gelang nicht.

An dieser Stelle soll eine weitere sehr interessante Zielverbindung trotz nicht geklärter Struktur präsentiert werden.



Schema 25: Umsetzung von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]$ **13** mit Natrium-2,6-diisopropylanilid.

Das Interesse besteht darin, dass die Zielverbindung selbst als Ligand (N-Donor) bei anderen Reaktionen fungieren kann. Die gut übereinstimmenden Werte der Elementaranalyse und die Annahmen der vorherigen Diskussionen bezüglich der Sperrigkeit von Mehrkernkomplexen und des Elektronenmangels des ${}^4\text{CpCr}$ -Fragments favorisieren die vorgeschlagene Sandwichstruktur. Das Rohprodukt konnte nach der Pentan-Extraktion als dunkelbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 69 % isoliert werden.

Tabelle 24: Elementaranalyse von $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{CrN}$, $M=461,66$ g/mol.

Ar = 2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet ($[\text{}^4\text{CpCrNHAr}]$)	75,44	10,26	3,03
gefunden	74,06	10,20	3,16

Die Zuordnung der NMR-Signale der paramagnetischen Substanz gelang nicht. In einem Bereich zwischen -5 ppm und 15 ppm werden drei breite Signale 2,63 ppm, 3,00 ppm und 3,18 ppm und zwei Signale bei 6,91 und 7,04 ppm detektiert.

3.4.2 Reaktivitätsuntersuchungen von [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)$] mit Silanen Me_3SiX ($\text{X} = \text{Cl, Br, I, SO}_3\text{CF}_3$ und SO_4)

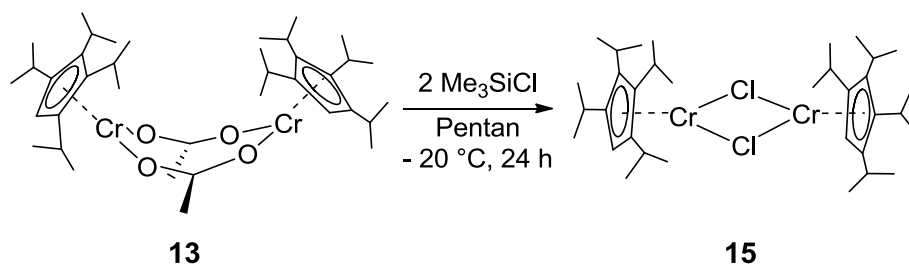
Der Einsatz von ^4Cp -Chrom(II)acetat-Dimer als Startmaterial ergab neue Chrom(II)-Halbsandwich-Komplexe. Wenige orientierende Versuche zeigten die Grenzen der Reaktivität des dimeren $^4\text{CpCr}(\text{II})$ acetat-Komplexes. Vermutlich ist dafür ein schlechter Abgangsgruppencharakter der verbrückenden Acetatgruppen verantwortlich. Es wurde von Anfang an versucht, andere wasserfreie Chrom(II)-Salze zu erhalten, um diese später mit unterschiedlich substituierten Cyclopentadienylliganden zu Chrom(II)-Halbsandwich-Komplexen umzusetzen. Das käuflich erworbene wasserfreie Chrom(II)chlorid erwies sich als ungeeignet. Die Umsetzungen lieferten unerwünschte Oxokomplexe, die auf Verunreinigungen im wasserfreien Chrom(II)chlorid zurückzuführen sind. Auf der Suche nach einem Zugang zu wasserfreien Chrom(II)halogeniden, der weniger aufwändig ist als die gängigen Prozeduren,^{[55][56]} wurden Trimethylhalogensilane mit Chrom(II)acetat umgesetzt. Die erhaltenen Feststoffe wurden zur Überprüfung ihrer Eignung als Edukte direkt mit Cp-Liganden umgesetzt. Die Reaktionsprodukte wiesen eine ölige Konsistenz auf und waren grün. Diese Beobachtungen lassen unerwünschte Nebenreaktionen vermuten und weisen auf Chrom(III)-Spezies hin. Der nächste Versuch bestand in der Umsetzung des $^4\text{CpCr}(\text{II})$ acetat-Dimers mit Trimethylhalogensilanen. Nach anfänglichen Fehlschlägen konnten die Reaktionsbedingungen so angepasst werden, dass saubere Produkte in guten Ausbeuten erhalten wurden. Der Austausch soll dabei sehr langsam bei tiefen Temperaturen in verdünnter Pentanlösung ablaufen. So konnten Halbsandwichkomplexe mit verbrückenden Halogeno-Liganden, Trifluormethansulfonat oder Sulfat erhalten werden.



Abbildung 24: ^4Cp -Chrom(II)-Halbsandwich-Komplexe. Pentan-Lösungen v.l.n.r. $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]$ **13**, $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-Cl})_2]$ **15**, $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-Br})_2]$ **16**, $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-I})_2]$ **17**, $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OTf})_2]$ **18**, $[(\text{}^4\text{CpCr})_2(\text{SO}_4)]$ **20**.

3.4.2.1.1 *Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)chlorid*

Der Austausch der Brückenliganden wird bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Langsames Auftauen der Reaktionslösung wird mit Hilfe eines Dewargefäßes erreicht.



Schema 26: Synthese von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-Cl})_2]$ **15**.

Eine Pentanlösung des $^4\text{CpCr}(\text{II})$ acetat-Dimers wird bei tiefen Temperaturen mit zwei Äquivalenten Trimethylchlorosilan in Pentan versetzt. Nach kurzer Reaktionszeit wird ein Farbumschlag von braun nach dunkelblau beobachtet. Die Aufarbeitung durch Filtration, Einengen der Pentan-Lösung und Extraktion des Rückstands mit Toluol ergab zwei Extrakte mit einer Gesamtausbeute von 97 %. Nach der Behandlung zweier Extrakte an der Vakuumpumpe wurden Zinnkapseln für die Elementaranalyse vorbereitet. Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte des aus dem Pentanextrakt erhaltenen Reaktionsprodukts zeigen erhöhte Werte. Die C,H-Werte des Produktes aus dem Toluolextrakt zeigen dagegen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

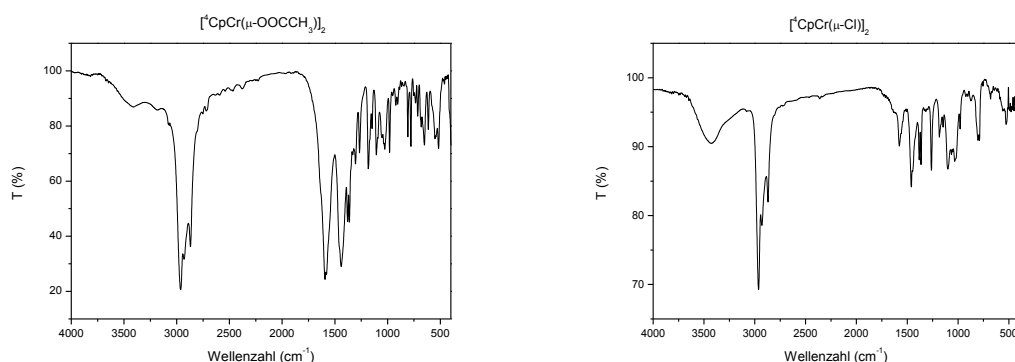
Tabelle 25: Elementaranalyse von $C_{34}H_{58}Cl_2Cr_2$ **15**, $M=641,72$ g/mol.

	C [%]	H [%]
gefunden (Pentan-Extrakt)	65,95	10,17
berechnet	63,64	9,11
gefunden (Toluol-Extrakt)	62,99	9,26

Die Interpretation der NMR spektroskopischen Untersuchungen der stark paramagnetischen Proben ist nicht aufschlussreich. Im Bereich zwischen -5 ppm und 15 ppm wurden keine Signale detektiert. Die IR-Untersuchungen zeigen deutlich, dass die Acetato-Liganden vollständig entfernt wurden.

Tabelle 26: IR-Daten von $[^4CpCr(\mu-Cl)]_2$ **15**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Beschreibung	Zuordnung
2963	s	C-H-Valenzschwingungen
1440	s	(C=C)-Valenzschwingungen
385	w	(Cr-Cl)-Valenzschwingung

**Abbildung 25:** IR-Spektren von $[^4CpCr(\mu-OOCCH_3)_2]$ **13** und $[^4CpCr(\mu-Cl)_2]$ **15**.

In den ESI-Massenspektren von Chrom(II)-Halbsandwich-Komplexen ist das Signal von Octaisopropylchromocen bei m/z 518 ein ständiger Begleiter. Die Zielverbindung kann im ESI-Massenspektrum mit m/z 639 mit schwacher Intensität detektiert werden. Der Vergleich mit dem simulierten Isotopenmuster zeigt eine gute Übereinstimmung. Das Signal ist um eine Masseneinheit zu niedrigeren Massenzahlen verschoben, deshalb wurde bei der Simulation eine Korrektur um eine Masseneinheit durchgeführt.

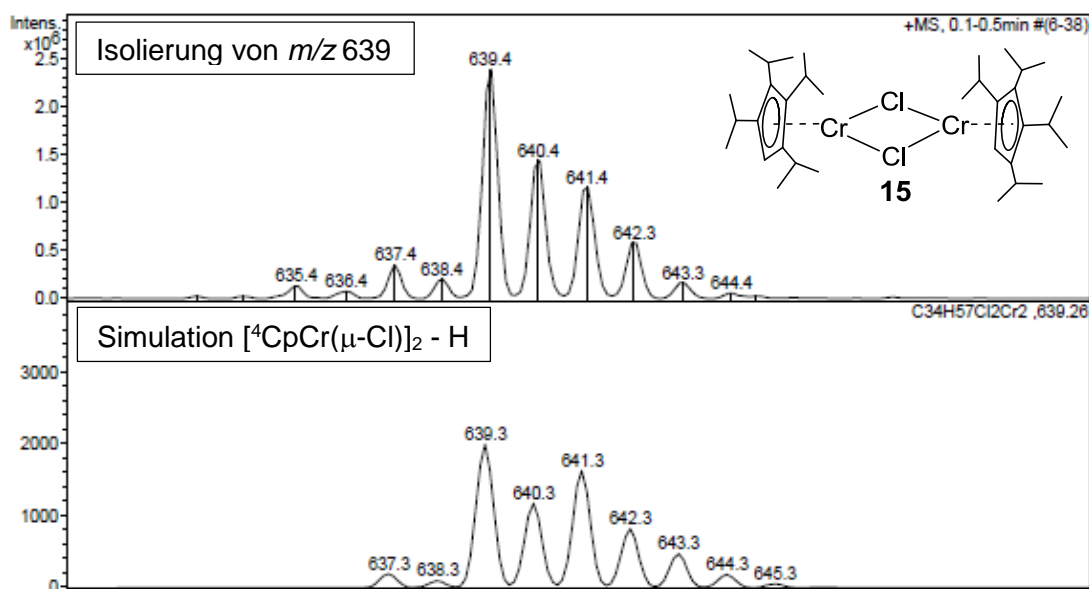


Abbildung 26: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.4.2.1.1. Isolierung und Simulation von Signal mit m/z von 639.

Es wurden zahlreiche Kristallisationsansätze durchgeführt, jedoch konnten dabei keine messbaren Kristalle erhalten werden. Lediglich eine zeitaufwändige Sublimation in einem abgeschmolzenen Röhrchen bei 120 °C führte innerhalb von sechs Monaten zu extrem kleinen Kristallen von schlechter Qualität, die dennoch vermessen werden konnten.

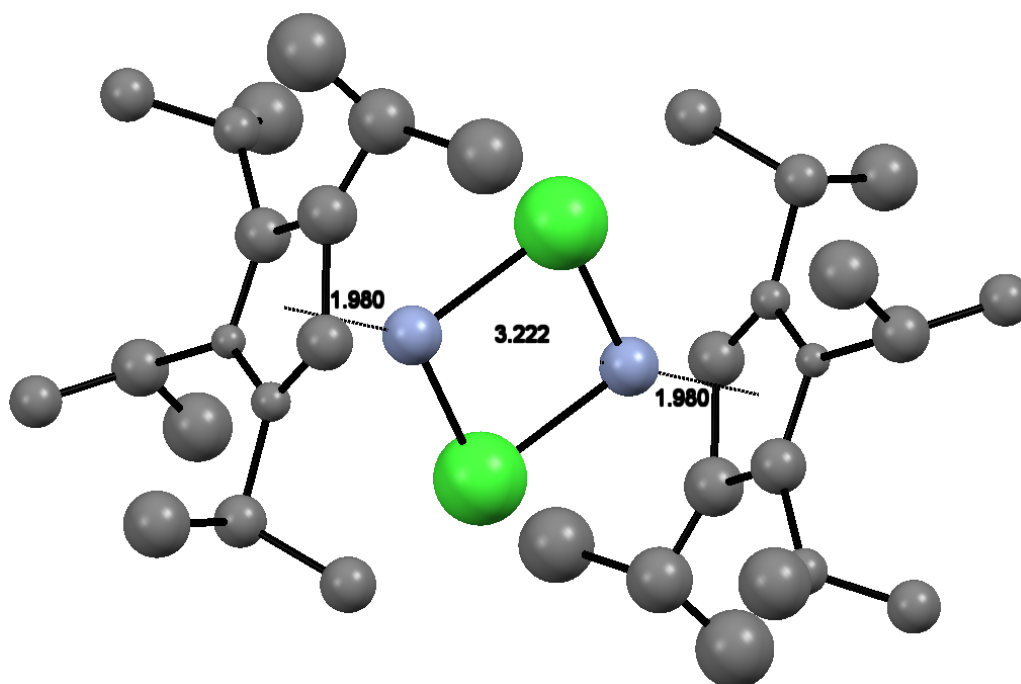
Beide Metallzentren bilden mit zwei Chloratomen einen planaren Vierring. Der Winkel zwischen den Centroiden der ^4Cp -Ringe und dem Centroid von Vierring beträgt 180°. Die Kristallstruktur von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ **15** weist wesentliche Unterschiede gegenüber der von *K. H. Theopold* ^[25] publizierten Kristallstruktur des chloro-verbrückten Pentamethylcyclopentadienyl-Derivats auf. Im $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Cl})_2]$ -Zweikernkomplex verlaufen die $\text{Cr-Cp}_{\text{cent}}$ -Verbindungslinien nicht parallel zur Cr-Cr -Achse, sondern sind beide zur selben Seite des Cr_2Cl_2 -Vierrings abgewinkelt. Die verbrückenden Chloratome ordnen sich auf der anderen Seite der Cr_2Cl_2 -Ebene an. Der Cr-Cr -Abstand im Pentamethylcyclopentadienyl-Chrom(II)-Komplex ist mit 2,642 Å deutlich kürzer. Betrachtet man zwei Cp -Ringe entlang der Centroid-Achse, so erschließt sich die gestaffelte Konformation beider ^4Cp -Ringe.

Tabelle 27: Bindungsabstände von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ **15**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cr1- Cp _{cent}	1,980	Cr1- Cl2	2,372
Cr2- Cp _{cent}	1,980	Cr1- Cl1	2,306
Cr1- Cr2	3,222	Cl1- Cl2	3,393

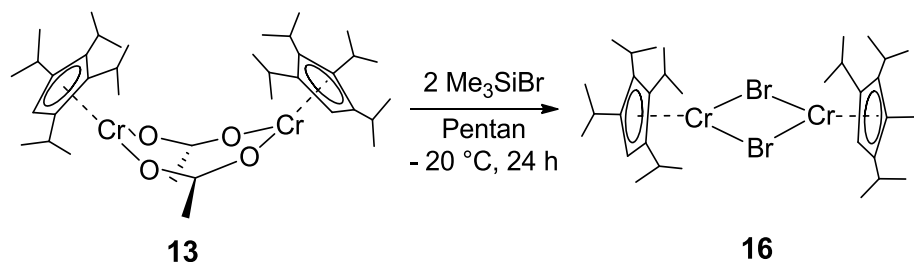
Tabelle 28: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ **15**.

Beteiligte Atome	Winkel	Beteiligte Atome	Winkel
Cl ₁ -Cr _{cent} -Cl ₂	180°	Cp _{cent} -Cr-Cl ₁	131°
Cl ₁ -Cr-Cl ₂	93°	Cp _{cent} -Cr-Cl ₂	136°

**Abbildung 27:** Kristallstruktur von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ **15**.

3.4.2.1.2 *Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)bromid*

Nach der erfolgreichen Umsetzung von ${}^4\text{CpCr(II)}$ acetat-Dimer mit Trimethylchlorsilan wurde ein Austausch der Acetato-Liganden gegen Bromo-Liganden bei analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Wichtig sind tiefe Temperaturen, Verdünnung und die langsame Zugabe.



Schema 27: Synthese von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-Br})]_2$ **16**.

Bei der Synthese von bromo-verbrückten ${}^4\text{Cp-Cr(II)}$ -Dimer wird ein Äquivalent der acetato-verbrückten Ausgangsverbindung mit zwei Äquivalenten Trimethylbromsilan versetzt. Anschließend wird der Pentan-Extrakt von ungelöstem Feststoff befreit und an der Vakuumpumpe eingeeengt (Ausbeute 92 %). Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen leicht abweichende Wasserstoffwerte, dagegen sind die Kohlenstoffwerte deutlich erhöht. Die mangelnde Reinheit des Rohprodukts könnte an der Qualität des Bromsilans liegen, das aus einem alten Vorrat entnommen wurde. Dieses Material könnte aufgrund von partieller Hydrolyse Bromwasserstoff enthalten haben, der einen Teil der Chrom-Ausgangsverbindung **13** unter Bildung von Tetraisopropylcyclopentadien zersetzte.

Tabelle 29: Elementaranalyse von $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{Cr}_2$ **16**, $M=730,62$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	55,89	8,00
gefunden	58,64	8,35
umgerechnet mit 0,3 mol $\text{C}_{17}\text{H}_{30}$	58,63	8,43

Vergleiche der IR-Spektren der Ausgangsverbindung **13** und des erhaltenen Produkts **16** weisen auf einen erfolgreichen Austausch der verbrückenden Acetato-Liganden gegen Bromid hin. Zwei intensive Acetat-Banden bei Wellenzahlen von 1593 und 1440 cm^{-1} sind im Produkt-Spektrum nicht vorhanden. Metall-Halogen-

Valenzschwingungen werden außerhalb des Messbereiches zwischen 300 und 400 cm^{-1} erwartet.

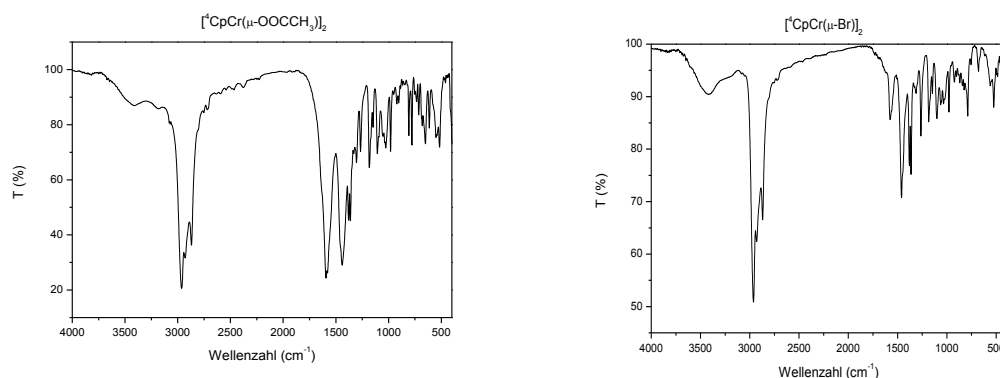


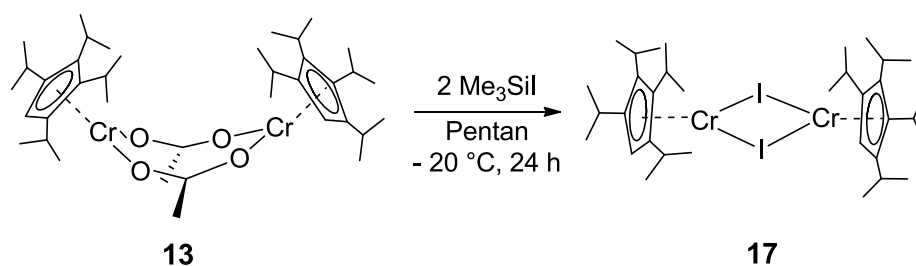
Abbildung 28: IR-Spektren von $[\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]_2$ **13** und $[\text{CpCr}(\mu\text{-Br})_2]_2$ **16**.

Tabelle 30: IR-Daten von $[\text{CpCr}(\mu\text{-Br})_2]_2$ **16**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Beschreibung	Zuordnung
2963	s	C-H-Valenzschwingungen
1464	s	(C=C)-Valenzschwingungen

3.4.2.1.3 Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)iodid

Auf der Suche nach Ausgangsverbindungen mit guten Abgangsgruppen wurde eine weitere Chrom(II)-Ausgangsverbindung durch den Austausch von Acetat gegen Iodid erhalten.



Schema 28: Synthese von $[\text{CpCr}(\mu\text{-I})_2]_2$ **17**.

Nach einer analogen Versuchsvorschrift wird das Chrom(II)acetat **13** mit zwei Äquivalenten Trimethylsilan umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab zwei Extrakte mit einer Gesamtausbeute von 64 %. Der Rückstand aus dem Pentanextrakt zeigte Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte, die sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten übereinstimmen. Die Kohlenstoff-Werte des Produkts aus dem Toluol-Extrakt zeigen starke Abweichungen. Die niedrigeren Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte des Toluol-Extraktes können durch die Entstehung einer in Pentan unlöslichen Chrom(III)-Spezies erklärt werden.

Tabelle 31: Elementaranalyse von $C_{34}H_{58}I_2Cr_2$ **17**, $M=824,56$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	49,52	7,09
gefunden (Pentan-Extrakt)	49,13	7,20
gefunden (Toluol-Extrakt)	45,86	6,39

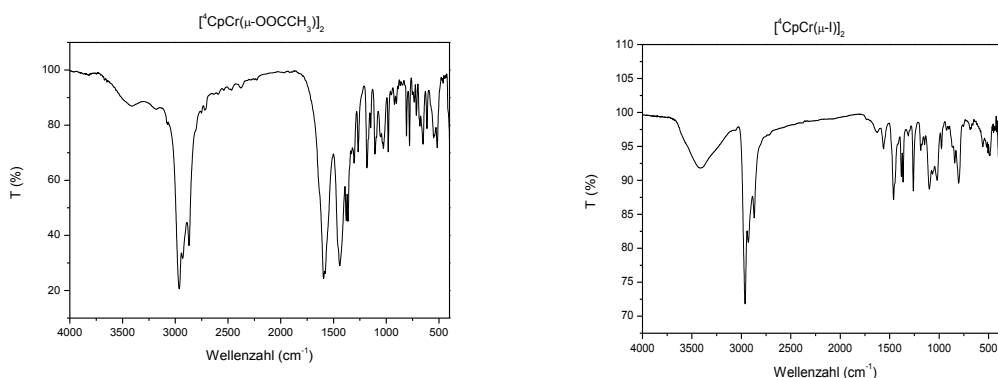


Abbildung 29: IR-Spektren von $[^4CpCr(\mu-OOCCH_3)_2]$ **13** und $[^4CpCr(\mu-I)_2]$ **17**.

Tabelle 32: IR-Daten von $[^4CpCr(\mu-I)_2]$ **17**.

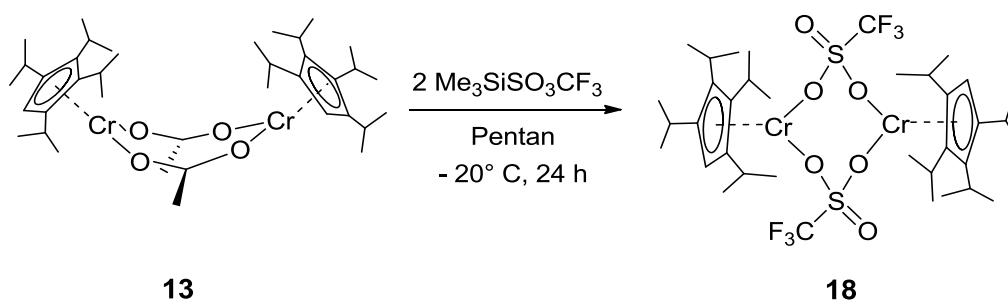
Wellenzahl [cm^{-1}]	Beschreibung	Zuordnung
2963	s	C-H-Valenzschwingungen
1460	s	(C=C)-Valenzschwingungen

Die Metall-Halogen-Banden werden außerhalb des Messbereiches zwischen 300 und 400 cm^{-1} erwartet. Der Vergleich der IR-Spektren der Ausgangsverbindung und des Produkts ist ein zusätzliches Indiz für eine erfolgreiche Umsetzung.

Im ESI-Massenspektrum sind nur Signale der Zersetzungsprodukte mit hohen Intensitäten detektierbar. Dabei handelt es sich um die Abspaltung eines Iod Atoms und einer der Isopropyl-Gruppen sowie um den ständigen Begleiter Octaisopropylchromocen. Zwischen den einzelnen Signalen wurde eine Massendifferenz von 42 Einheiten festgestellt, was der Abspaltung von Propen entspricht.

3.4.2.1.4 Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)trifluormethansulfonat

Auf der Suche nach einer Cr(II)-Ausgangsverbindung mit einer möglichst guten Abgangsgruppe wurde Trifluormethansulfonat favorisiert.



Schema 29: Synthese von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2]$ **18**.

Die erfolgreichen Umsetzungen des ${}^4\text{Cp}$ -Chrom(II)acetat-Dimers mit Trimethylhalogensilanen animierten zum Einsatz von Trimethylsilyltrifluormethansulfonat. Beim Produkt sind mehrere strukturelle Möglichkeiten denkbar. Dabei kann es sich um eine monomere Struktur handeln, bei der eine ${}^4\text{CpCr}$ -Einheit mit drei Sauerstoffatomen der Triflat-Gruppe koordiniert. Alternativ sind dimere Strukturen mit Verbrückung über ein oder zwei Sauerstoffatome denkbar. Bei der Synthese von ${}^4\text{CpCr}(\text{II})$ trifluormethansulfonat wird ein Äquivalent von ${}^4\text{CpCr}(\text{II})$ acetat mit zwei Äquivalenten $\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{SCF}_3$ umgesetzt. Die Aufarbeitung durch Filtration, Einengen der Pentan-Lösung und Extraktion des Rückstands mit Toluol ergab nach dem Trocknen der beiden Lösungen zwei Extrakte (Gesamtausbeute 97 %). Die Elementaranalyse der erhaltenen Feststoffe zeigt leichte Abweichungen beim Pentan-Extrakt. Der Kohlenstoffgehalt liegt ca. 2 % niedriger als der theoretisch berechnete Wert. Die Elementaranalyse des Toluol-Extrakts zeigt gut übereinstimmende CHS-Werte.

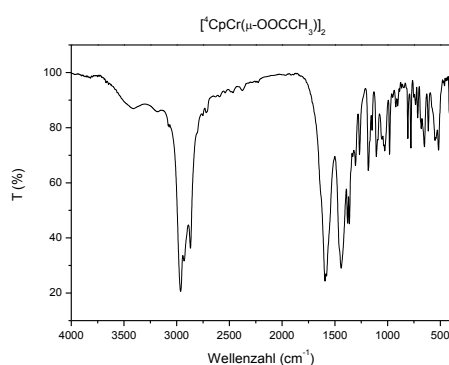
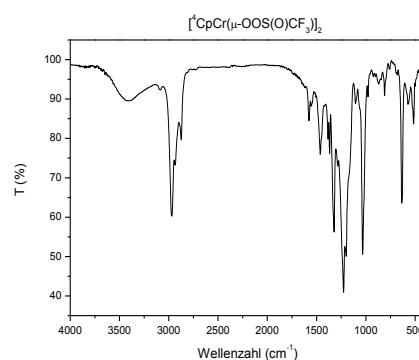
Tabelle 33: Elementaranalyse von $C_{36}H_{58}Cr_2F_6O_6S_2$ **18**, $M=868,95$ g/mol.

	C [%]	H [%]	S [%]
gefunden (Pentan-Extrakt)	47,50	6,46	7,38
berechnet	49,76	6,73	7,38
gefunden (Toluol-Extrakt)	49,80	6,81	7,21

In einem Bereich von -5 bis 15 ppm werden bei der 1H -NMR-Untersuchung fünf Signale zwischen -0,30 und 2,77 ppm detektiert.

Tabelle 34: IR-Daten von $[^4CpCr(\mu-OOS(O)CF_3)]_2$ **18**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Beschreibung	Zuordnung
2969	s	C-H-Valenzschwingungen
1462	s	(C=C)-Valenzschwingungen
1323	s	(-O-SO-O)-Valenzschwingungen von Sulfonat
1225	s	(-O-SO-O)-Valenzschwingungen von Sulfonat
1033	s	(S=O)-Valenzschwingung
635	s	(C-F)-Valenzschwingung

 $[^4CpCr(\mu-OOCCH_3)]_2$ **13** $[^4CpCr(\mu-OOS(O)CF_3)]_2$ **18****Abbildung 30:** IR-Spektren von $[^4CpCr(\mu-OOCCH_3)]_2$ **13** und $[^4CpCr(\mu-OOS(O)CF_3)]_2$ **18**.

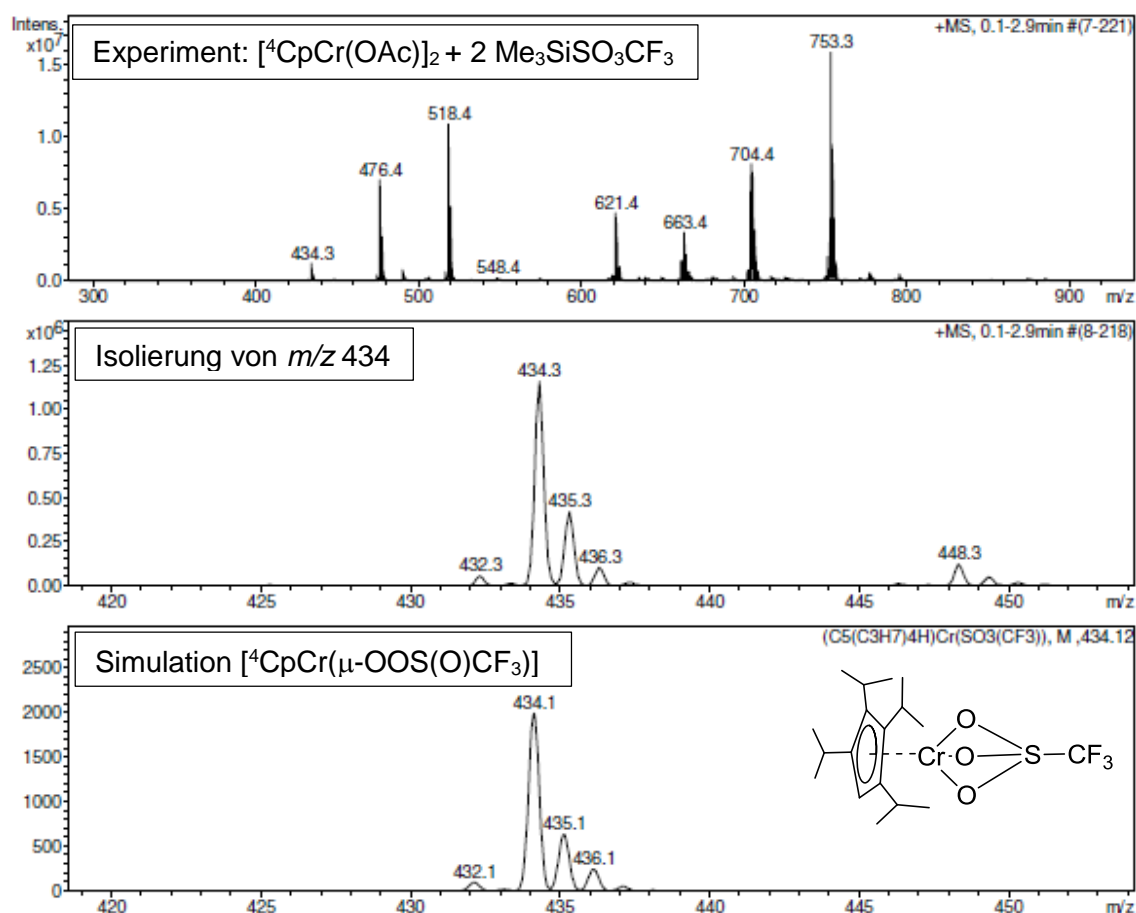


Abbildung 31: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.4.2.1.4. Isolierung und Simulation des Signals mit m/z 434.

Im ESI-MS-Spektrum werden sieben Signale unterschiedlicher Intensität detektiert. Keines dieser Signale kann dem gewünschten Produkt $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)]_2$ **18** mit m/z 869 zugeordnet werden, da die detektierten Spezies bei deutlich niedrigeren Massenzahlen erscheinen. Analog zu ESI-Massenspektren von $^4\text{CpCr}(\text{II})$ -Halogen-Zweikernkomplexen wird in diesem Massenspektrum das Signal mit m/z von 518 für Octaisopropylchromocen beobachtet. Das schwache Signal mit m/z 434 entspricht der monomeren Form des $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{OTf})]$ -Halbsandwich-Komplexes. Es ist nicht möglich, nur aufgrund des Erscheinens des Signals mit der Massenzahl von 434 m/z und perfekter Übereinstimmung der detektierten und der simulierten Isotopenmuster die monomere Struktur zu bevorzugen, weil dieses Signal möglicherweise durch Dissoziation der dimeren Form mit der Massenzahl von 869 m/z entsteht. Als zusätzlicher Hinweis auf die monomere Struktur dient die Sublimierbarkeit des Produktes.

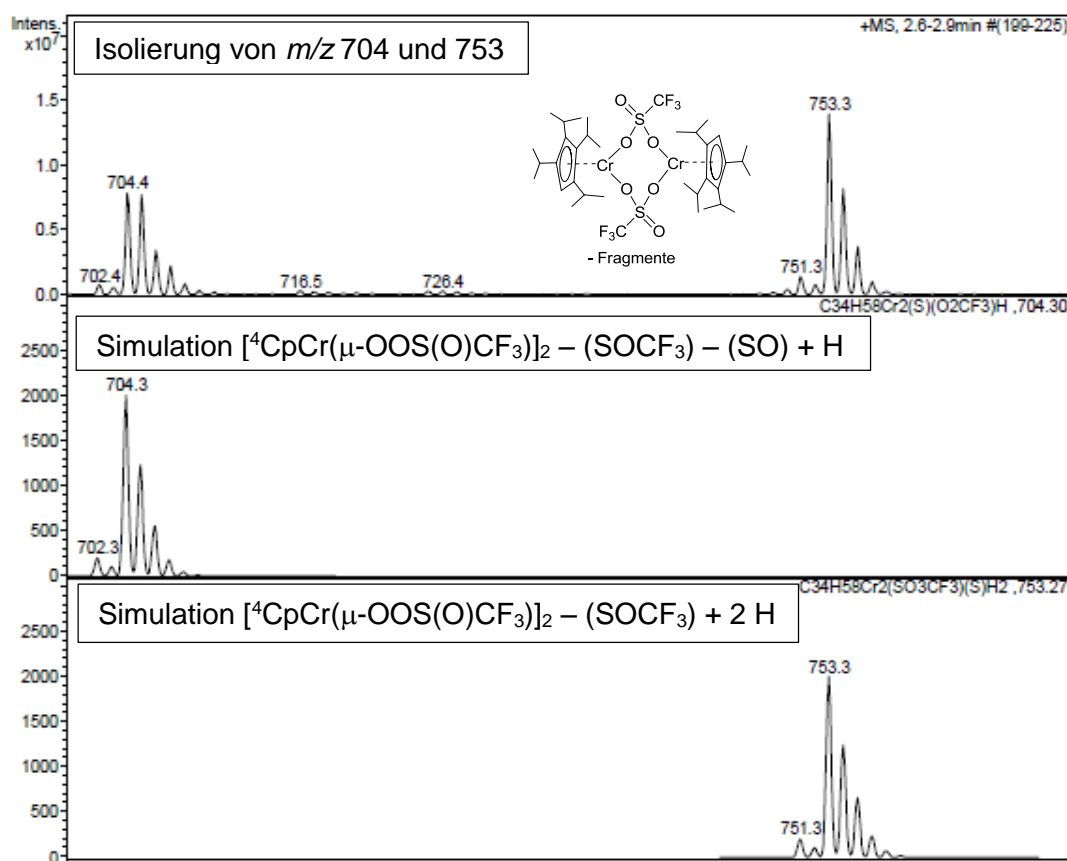


Abbildung 32: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.4.2.1.4. Isolierung und Simulation von Signalen mit m/z von 753 und 704.

Bei dem intensivsten Signal mit einer Massenzahl 753 m/z findet man eine Abspaltung der Triflat-Gruppe, wobei zwei Sauerstoffatome noch am Zweikernkomplex verbleiben. Im nächsten Schritt findet eine Zersetzung der zweiten Triflat-Gruppe statt, wobei ein Schwefelatom und ein Sauerstoff entfernt werden. Bei zwei weiteren Signalen wird die Abspaltung von jeweils einem Propen-Fragment vermutet.

Tabelle 35: Zuordnung von ESI-MS-Signalen.

m/z	Zuordnung $[\text{M}]^+$
753	$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2]^+ - (\text{SOCF}_3)$
704	$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2]^+ - (\text{SOCF}_3) - (\text{SO})$
663	$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2]^+ - (\text{O}_3\text{CF}_3) - (\text{SO}) - (\text{C}_3\text{H}_6)$
621	$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2]^+ - (\text{O}_3\text{CF}_3) - (\text{SO}) - 2 (\text{C}_3\text{H}_6)$
518	$[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Cr}]^+$
434	$[\text{}^4\text{CpCr}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]^+$

Bei der Sublimation der Rohsubstanz in einem Sandbad bei 100 °C konnten zwei Sorten von sehr kleinen Kristallen erhalten werden. Der Temperaturgradient führte zu zwei voneinander getrennten Bereichen mit unterschiedlichen Kristallen. Im unteren, wärmeren Bereich der abgeschmolzenen Ampulle bildeten sich braunviolette Kristalle. Im oberen Bereich der Ampulle befanden sich sehr kleine türkisfarbene Kristalle. Aufgrund von Qualität und Größe konnten nur die braunvioletten Kristalle untersucht werden. Die Strukturanalyse zeigt, dass es sich dabei um eine zweikernige Verbindung mit Sauerstoff-Schwefel-Sauerstoff-Brücken zweier Trifluormethansulfonat-Liganden handelt. Zusätzlich werden beide Tetrakispropylcyclopentadienylchrom-Fragmente durch ein Sauerstoffatom verbrückt. Die Herkunft des zusätzlichen Sauerstoffatoms kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden. Es sind Nebenreaktionen durch Verunreinigung des Trimethylsilyltriflates mit Trifluormethansulfonsäure denkbar. Jedoch ist auch das Eindringen von Luftsauerstoff beim Abschmelzen der Ampulle nicht auszuschließen. Die Centroid-Chrom-Chrom-Centroid-Achse ist stark geknickt. Beide ⁴Cp-Ringe winkeln sich stark ab, um für zwei Triflat-Gruppen Platz zu schaffen. Die ⁴Cp-Ringe nehmen eine ekliptische Konformation ein.

Tabelle 36: Bindungsabstände von $[\{^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2(\mu\text{-O})\}] \mathbf{19}$.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cr-Cp _{cent}	1,881	Cr-O3	2,104(4)
Cr-Cr	3,447	O2-S1/ O3-S1	1,453(4)
Cr-O1	1,886(3)	O4-S1	1,408(5)
Cr-O2	2,060(4)	S1-C18	1,813(6)

Tabelle 37: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\{^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2(\mu\text{-O})\}] \mathbf{19}$.

Beteiligte Atome	Winkel	Beteiligte Atome	Winkel
Cp _{cent} -Cr-O1	129°	O2-Cr-O3	86°
Cp _{cent} -Cr-O2	124°	Cr-O1-Cr	132°
Cp _{cent} -Cr-O3	120°	Cr-O3-S1	129°

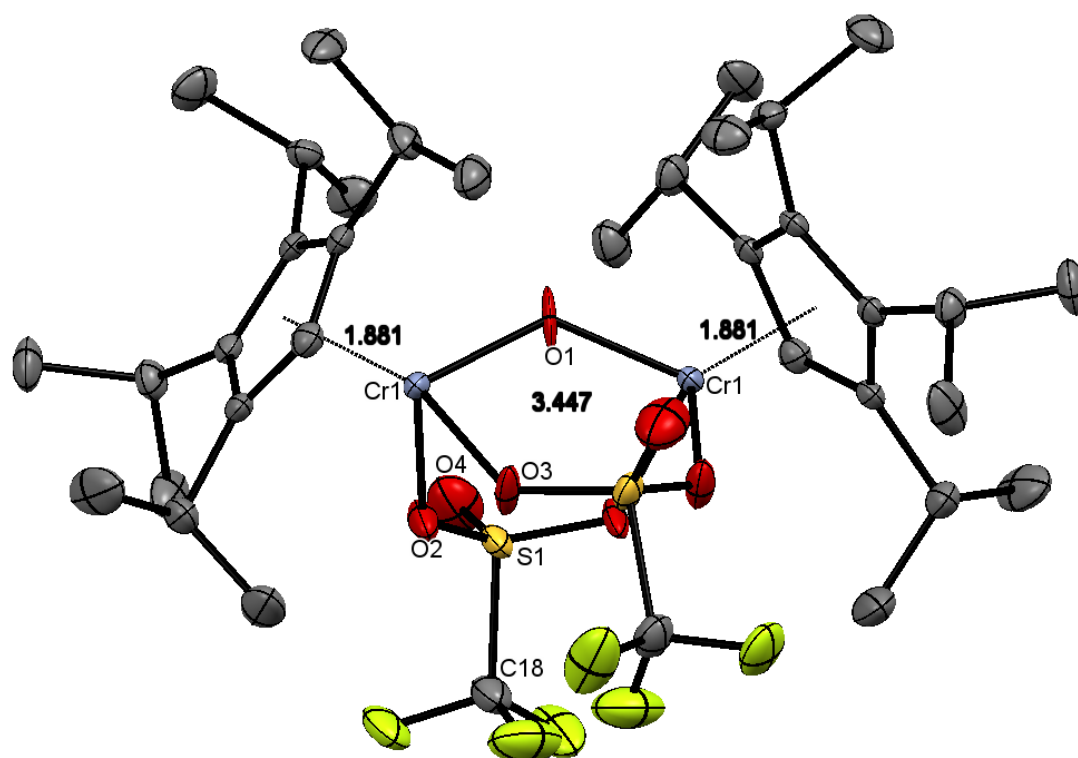
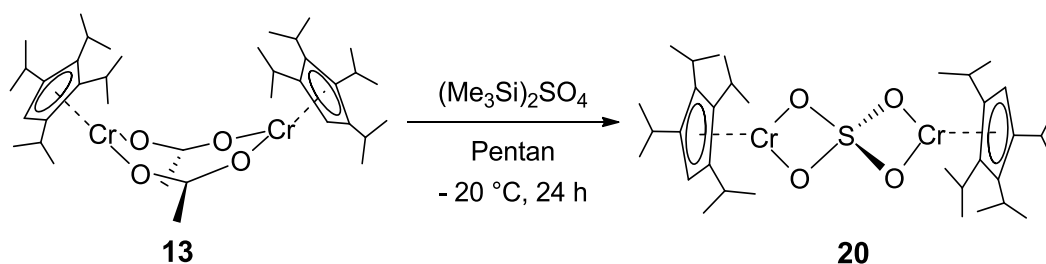


Abbildung 33: Kristallstruktur von $[\{^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2(\mu\text{-O})\}]$ **19**.

3.4.2.1.5 Orientierender Versuch zur Synthese von Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)sulfat

Mit der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-sulfat mit dem ^4Cp -Chromacetat-Dimer wurde versucht, einen Zweikernkomplex mit einer guten Abgangsgruppe zu erhalten. Dabei sollen zwei $[\text{}^4\text{CpCr}]^+$ -Fragmente durch ein Sulfat-Anion verbrückt werden. Die mehrfach erprobte Synthesevorschrift führt quantitativ zu einem tiefblau gefärbten, teerigen Feststoff.



Schema 30: Synthese von $[\{^4\text{CpCr}\}_2(\mu\text{-O}_4\text{S})]$ **20**.

Ein sehr niedriger Kohlenstoffgehalt und die Konsistenz des Produktes liefern Hinweise auf Verunreinigungen. Wegen der sehr guten Löslichkeit des Rohprodukts in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln waren Versuche zur Reinigung durch Extraktion nicht

erfolgreich. Mehrere Kristallisationsversuche ergaben keine diffraktometertauglichen Kristalle.

Tabelle 38: Elementaranalyse von $C_{34}H_{58}Cr_2O_4S$ **20**, $M=666,88$ g/mol.

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	61,24	8,77	4,81
gefunden	57,67	8,49	5,28

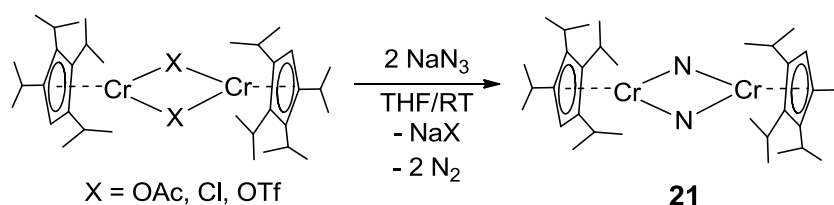
Mit den Halogeniden und dem Triflat des $[^4CpCr]^+$ - Fragments stehen neue Cr(II)-Ausgangsverbindungen für weitere Reaktivitätsuntersuchungen zur Verfügung. Aus diesem Grund wurde auf weitere Versuche zur Reinigung des Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)sulfats $[(^4CpCr)_2(\mu-SO_4)]$ **20** verzichtet.

3.4.3 Reaktionen mit Azid, Cyanid und Thiocyanat

Im folgenden Kapitel wird die Reaktivität der verfügbaren Cr(II)-Ausgangsverbindungen gegenüber Pseudohalogeniden untersucht und mit der des Acetat-Dimers verglichen.

3.4.3.1 Reaktivität gegenüber Natriumazid

Analog zu der von *Frank Zimmer* für das Nickelbromid-Dimer $[Cp''Ni(\mu-Br)]_2$ beschriebenen Reaktion mit Natriumazid^[57] wurden das Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)acetat-Dimer **13**, dessen Chlorid-Analogon **15** und das Trifluormethansulfonat **18** mit Natriumazid umgesetzt.



Schema 31: Synthese von $[^4CpCr(\mu-N)]_2$ **21**.

Die Auswertung der Elementaranalyse der ersten Umsetzung mit dem acetato-verbrückten Chrom(II)-Dimer liefert zu niedrige Stickstoffwerte.

Tabelle 39: Elementaranalyse von $C_{34}H_{58}Cr_2N_2$ **21**, $M=598,83$ g/mol.

$[^4CpCr(\mu-OOCCH_3)]_2 + 2 NaN_3$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet $C_{34}H_{58}Cr_2N_2$	68,19	9,76	4,68
gefunden	66,44	8,71	2,10

Zimmer erhielt bei der genannten Umsetzung einen Dinickel(II)-Komplex mit zwei Azido-Brückenliganden.^[57] Im Gegensatz dazu erhielt *Marc Walter* aus dem Eisenkomplex $[Cp''Fe(\mu-I)]_2$ mit Natriumazid das Fe(IV)-Nitrid $[Cp''Fe(\mu-N)]_2$.^[58] Bei der Elementaranalyse von Komplexen dieses Typs mit metallgebundenen Stickstoffatomen wurden in der Vergangenheit regelmäßig zu niedrige Stickstoffgehalte gefunden, was mit der Bildung chemisch inerte Nitride neben Carbiden zusammenhängen könnte. Der gefundene Wert passt jedoch nach unseren Erfahrungen keinesfalls auf einen Chromkomplex mit Azidobrücken und weist auf die Bildung eines Nitrids der Zusammensetzung $[^4CpCr(\mu-N)]_2$ hin. Diese Vermutung wurde durch ein IR-Spektrum bestätigt, das keine Azid-Bande zeigt. Unter der Annahme, dass bei der Verbrennung der Verbindung Kohlenstoff und Stickstoff teilweise in Form von Chromcarbid und -nitrid gebunden wurden, passt die Elementaranalyse eher zu dieser Interpretation.

Tabelle 40: Elementaranalyse von $C_{34}H_{58}Cr_2N_2$ **21**, $M=598,83$ g/mol, Ausbeute: 32 %.

$[^4CpCr(\mu-OOCCH_3)]_2 + 2 NaN_3$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet $C_{34}H_{58}Cr_2N_2$	68,19	9,76	4,68
gefunden	66,42	9,96	2,87
berechnet $C_{34}H_{58}Cr_2N_6$	62,36	8,93	12,83

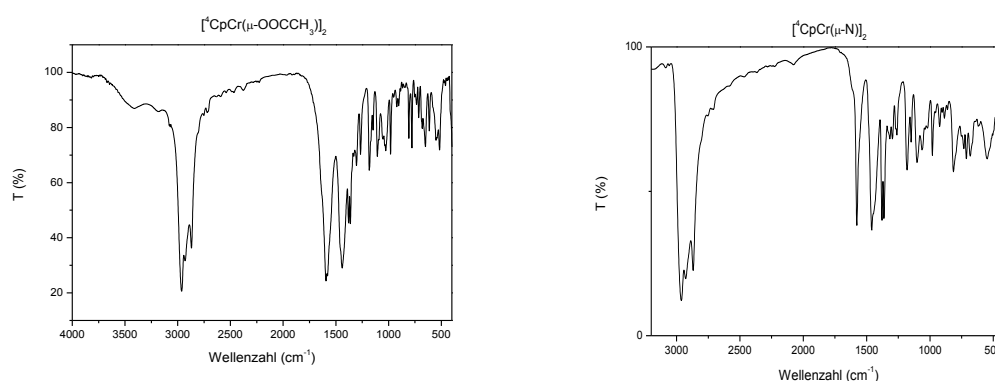


Abbildung 34: IR-Spektren von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]$ **13** und $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-N})_2]$ **21**.

Ein direkter Vergleich der IR-Spektren zeigt, dass die intensiven Banden des Acetats im Produkt deutlich an Intensität verlieren. Die charakteristische Azid-Bande bei ca. 2000 cm^{-1} ist im Produktspektrum nicht vorhanden.

Die Analysenergebnisse zum Stickstoffgehalt der Reaktionsprodukte des Chlorids **15** und des Trifluormethansulfonats **18** mit Natriumazid fielen etwas höher aus und erreichten beim Triflat den Theoriewert für das Nitrid.

Tabelle 41: Elementaranalyse von $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{N}_2$ **21**, $M=598,83\text{ g/mol}$.

$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2] + 2\text{NaN}_3$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{N}_2$	68,19	9,76	4,68
gefunden	63,30	9,23	4,69
berechnet $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{N}_6$	62,36	8,93	12,83

Vor allem bei dem aus dem Trifluormethansulfonat erhaltenen Produkt passt der niedrige Kohlenstoffwert nicht zu einem nahezu perfekten Stickstoffgehalt. Wenn dieses Produkt der Nitridokomplex wäre, hätte der N-Wert nach allen bisherigen Erfahrungen niedriger ausfallen müssen. Zum Vergleich wurden die von *Zimmer* erhaltenen Analysenwerte für das Nickelazid-Dimer betrachtet.^[57]

Tabelle 42: Elementaranalyse von $C_{34}H_{58}Ni_2N_6$, $M=668,25$ g/mol.

$[Cp''Ni(\mu-Br)]_2 + 2 NaN_3$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet $C_{34}H_{58}Ni_2N_6$	61,11	8,77	12,58
gefunden	56,19	8,75	10,28

Auch die analoge Nickelverbindung von *Frank Zimmer* weist starke Abweichungen von 2 % beim Stickstoffgehalt auf. Die Affinität zum Stickstoff ist bei den frühen Übergangsmetallen höher als bei den späten Übergangsmetallen, was die stärkeren Abweichungen bei der Chromverbindung erklären könnte. Die Analysenwerte für das Reaktionsprodukt aus dem Chromchlorid-Dimer **15** liegen zwischen den Werten für die Azid-Reaktionsprodukte aus dem Chromacetat-Edukt **13** und dem Trifluormethansulfonat **18**.

Tabelle 43: Elementaranalyse von $C_{34}H_{58}Cr_2N_6$ **22**, $M=654,86$ g/mol, Ausbeute: 30 %.

$[^4CpCr(\mu-Cl)]_2 + 2 NaN_3$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet $C_{34}H_{58}Cr_2N_2$	68,19	9,76	4,68
gefunden	65,16	9,93	3,11
berechnet $C_{34}H_{58}Cr_2N_6$	62,36	8,93	12,83

Die NMR-Spektren zeigen wenig aussagekräftige Signale bei 1,92 ppm, 2,48 ppm, 2,77 ppm, 3,01 ppm, 6,17 ppm und 6,32 ppm.

Starke Hinweise auf das Vorliegen eines Azidokomplexes **22** liefern IR-spektroskopische Untersuchungen. Die Produkte der Umsetzungen von chloro- und triflat-verbrückten $^4CpCr(II)$ -Ausgangsverbindungen **15** und **18** mit Natriumazid zeigen eine starke Bande bei 2072 cm^{-1} , die für Azid charakteristisch ist. Die IR-Spektren der Produkte werden für die bessere Übersichtlichkeit direkt unter dem jeweiligen Edukt abgebildet. Genauere Betrachtung der CHN-Ergebnisse sowie direkte Vergleiche der IR spektroskopischen Untersuchungen zwischen Edukten und Produkten, einerseits untereinander und andererseits mit bereits bekannten Komplexen, führen zum in Abbildung **36** dargestellten Strukturvorschlag.

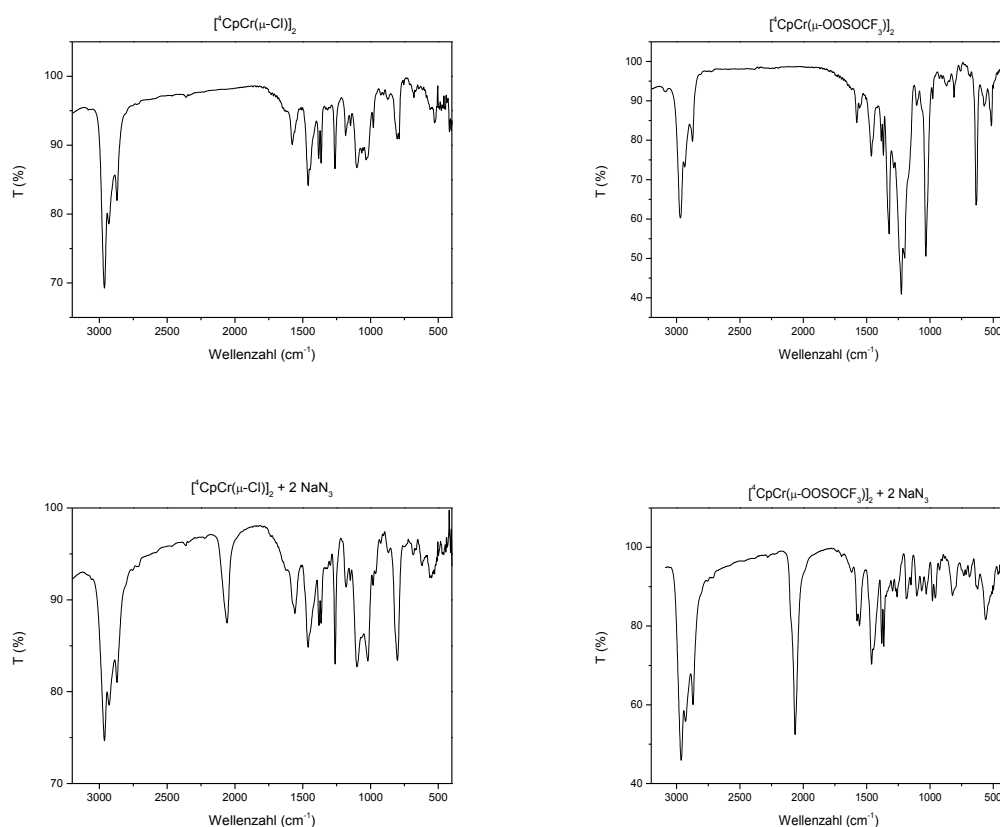


Abbildung 35: IR-Spektren von Edukten **15**, **18** und Produkten **22**.

Der strukturelle Aufbau der Azidokomplexe beinhaltet zwei mögliche Anordnungen für Azido-Liganden. Drei Stickstoffatome können eine verbrückende End-to-End^[59] bzw. End-On Position annehmen.

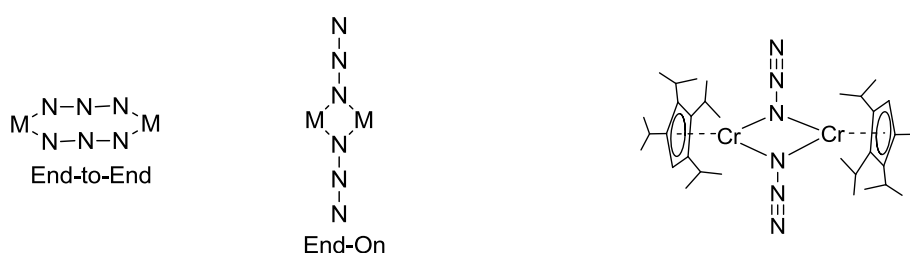


Abbildung 36: Strukturvorschlag von Azidokomplex **22**.

Im analogen Nickelkomplex mit Tri(*tert*-butyl)cyclopentadienyl-Liganden wurde die End-On-Anordnung durch eine Kristallstruktur belegt. Bei der Beteiligung der Tetraisopropylcyclopentadienyl-Liganden ist die End-On-Anordnung nicht weniger wahrscheinlich, da die Stickstoffatome sich parallel zur unsubstituierten Stellung am Cp-Ring anordnen können.

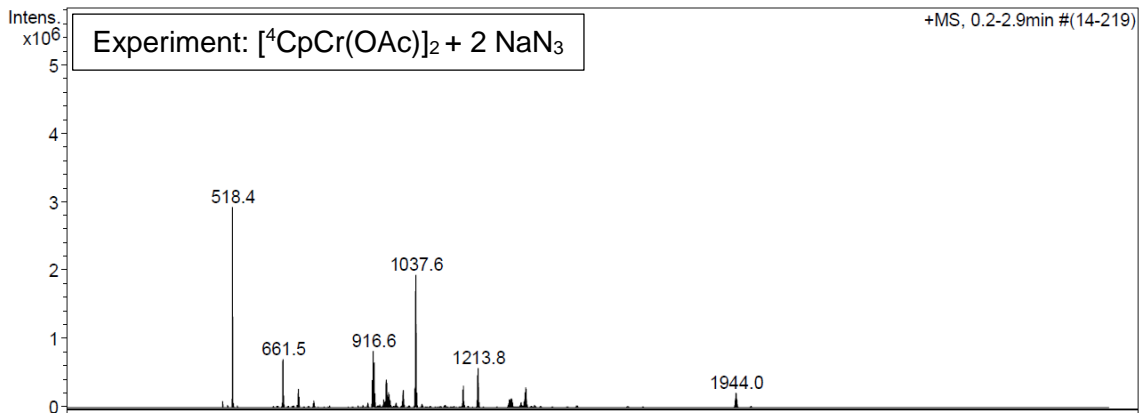


Abbildung 37: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.4.3.1.

Bei der ESI-MS-Untersuchung können nur Zerfallsprodukt mit einer Massenzahl von 518 bzw. Aufbauprodukte mit deutlich schwereren Massenzahlen (661, 916, 953, 1037, 1171, 1213, 1349 und 1944 m/z) detektiert werden. Bei dem Zerfallsprodukt kann das Signal mit einer Massenzahl von 518 m/z dem Octaisopropylchromocen zugeordnet werden. Die Interpretation der Aufbauprodukte gestaltet sich schwierig, da man nicht zuordnen kann, welche Mutterspezies als Startmaterial für die Aufbauprodukte dient.

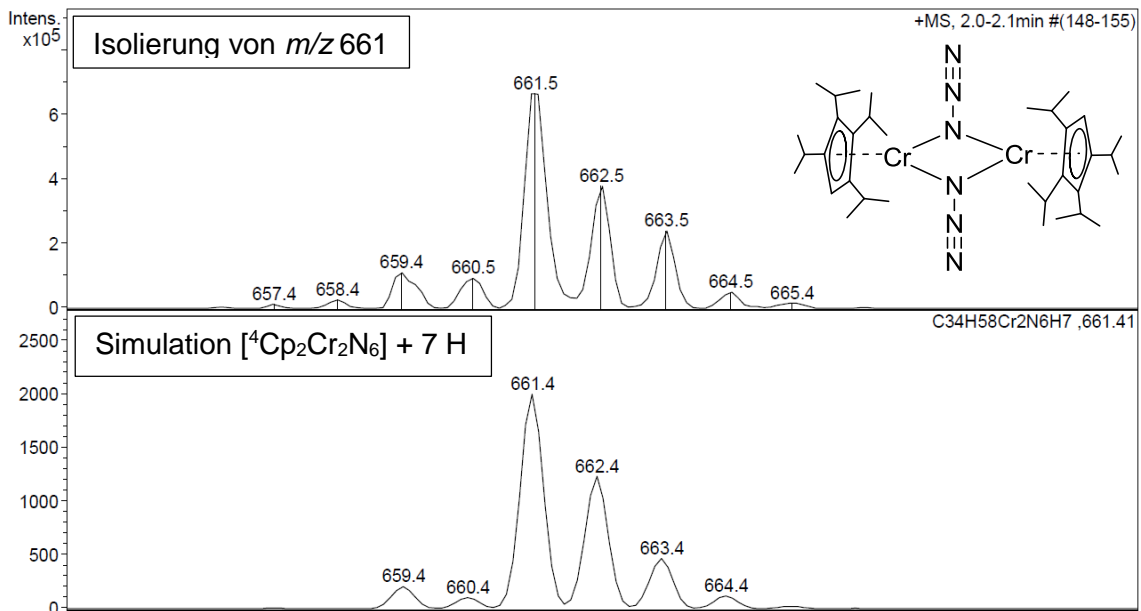
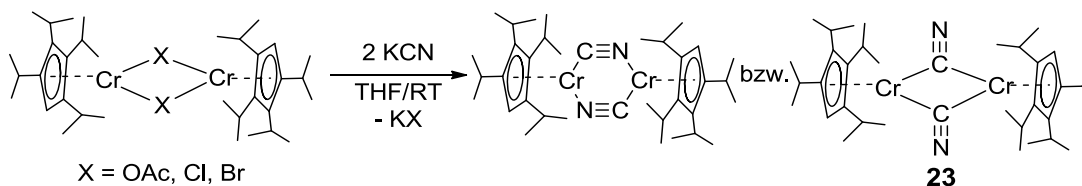


Abbildung 38: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.4.3.1 Isolierung und Simulation von Signal mit m/z 661.

Der Massenzuwachs beim Signal mit einer Massenzahl von 661 m/z kann rein spekulativ mit Azidbeteiligung und zusätzlich sieben Wasserstoffatomen gerechnet werden. Die Isolierung und anschließende Simulation bedarf einer Korrektur, damit eine Übereinstimmung vorliegt.

3.4.3.2 *Reaktivitätsuntersuchungen mit Kaliumcyanid*

Nach der Umsetzung von Natriumazid mit verschiedenen $^4\text{CpCr(II)}$ -Ausgangsverbindungen sollten die Reaktivitätsuntersuchungen mit weiteren Vertretern aus der Pseudohalogenidreihe durchgeführt werden. Für die Umsetzung mit Kaliumcyanid wurden drei $^4\text{CpCr(II)}$ -Startmaterialien ausgewählt. Die erste Synthese wurde mit der acetatverbrückten Verbindung **13** durchgeführt. Der Einsatz von zwei weiteren Chromstartmaterialien **15** und **16** kam direkt danach, wobei zwei Reaktionen gleichzeitig gestartet wurden. Als Produkt wurde ein Zweikern-Chromkomplex mit cyanidoverbrückten $^4\text{CpCr}$ -Einheiten vorgestellt. Als Strukturvorschlag wurde die im vorherigen Kapitel diskutierte End-to-End Anordnung favorisiert. Analog der Reaktion mit Natriumazid wurden die Reaktanden bei der Umsetzung von Kaliumcyanid mit Startmaterialien in einem Verhältnis von 2:1 bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach kurzer Reaktionszeit wurde die Braunfärbung des Reaktionsgemisches beobachtet. Das Rohprodukt wurde mit Pentan extrahiert. Nach der Aufarbeitung wurde ein dunkel brauner, leicht teeriger Feststoff gewonnen. Ausbeuten bei diesen Umsetzungen liegen im Bereich 52-54 %.



Schema 32: Synthese von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-CN})_2]$ **23**.

Die Elementaranalyse der Umsetzung des $^4\text{CpCr(II)}$ acetat-Dimers mit Kaliumcyanid liefert gut übereinstimmende Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte. Für Stickstoff wurde ein um 2/3 zu niedriger Wert aufgrund der Problematik von Stickstoffbestimmung von schwer verbrennbaren Metallnitriden gemessen.

Tabelle 44: Elementaranalyse von $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{N}_2$ **23**, $M=622,79$ g/mol.

$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)]_2 + 2 \text{ KCN}$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	69,42	9,39	4,50
gefunden	69,55	10,09	1,56

Ergebnisse der Elementaranalysen von zwei weiteren Umsetzungen mit chloro- und bromoverbrücktem Startmaterial weisen ebenfalls übereinstimmende CH-Werte auf. Der Stickstoffgehalt konnte lediglich auf 2,59 % gesteigert werden.

Tabelle 45: Elementaranalyse von $C_{36}H_{58}Cr_2N_2$ **23**, $M=622,79$ g/mol.

$[^4CpCr(\mu-Cl)]_2 + 2 KCN$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	69,42	9,39	4,50
gefunden	68,57	9,75	1,55

Tabelle 46: Elementaranalyse von $C_{36}H_{58}Cr_2N_2$ **23**, $M=622,79$ g/mol.

$[^4CpCr(\mu-Br)]_2 + 2 KCN$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	69,42	9,39	4,50
gefunden	68,08	9,63	2,59

Zum Vergleich wurden IR-Spektren der Ausgangsverbindung und des Produkts übereinanderliegend abgebildet. Die IR-Spektren unterscheiden sich nur um eine schwache Bande, die bei 2092 cm^{-1} liegt. Dieser Bande kann ein verbrückender Ligand $\text{C}\equiv\text{N}$ zugeordnet werden.^[60] Die schwache Intensität dieser Bande ist auf die Verbrückung zwischen zwei Metallzentren und daraus resultierende Schwächung der Änderungen des Dipolmomentes zurückzuführen.

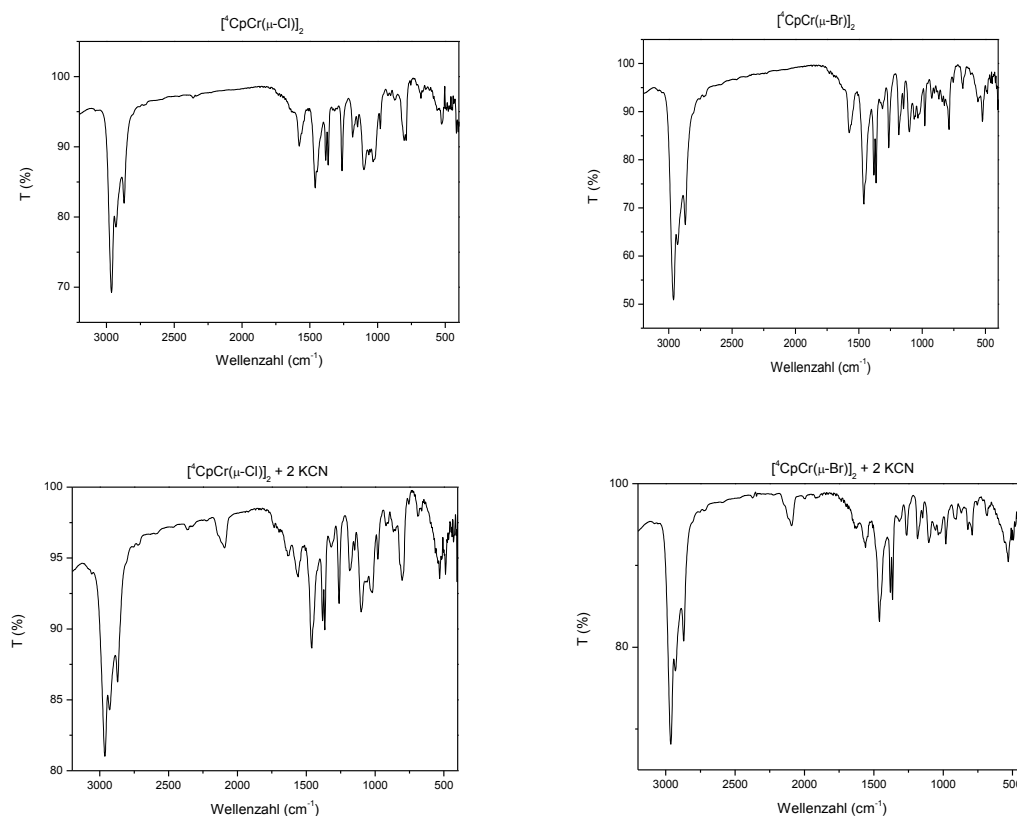
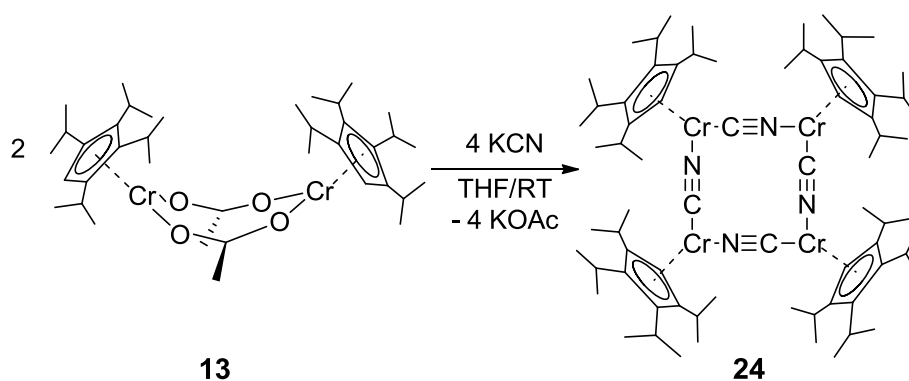


Abbildung 39: IR-Spektren von Edukten **15**, **16** und Produkten **23**.

Nach sehr langer Verweildauer einer gesättigten Pentan-Lösung des etwas teerigen Produkts bei -32 °C konnten braune Kristalle gewonnen werden. Die Festkörperuntersuchung weist eine tetramere Struktur aus. Die Reaktionsgleichung wurde nach der erhaltenen Kristallstruktur angepasst.



Schema 33: Synthese von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-CN})]_4$ **24**.

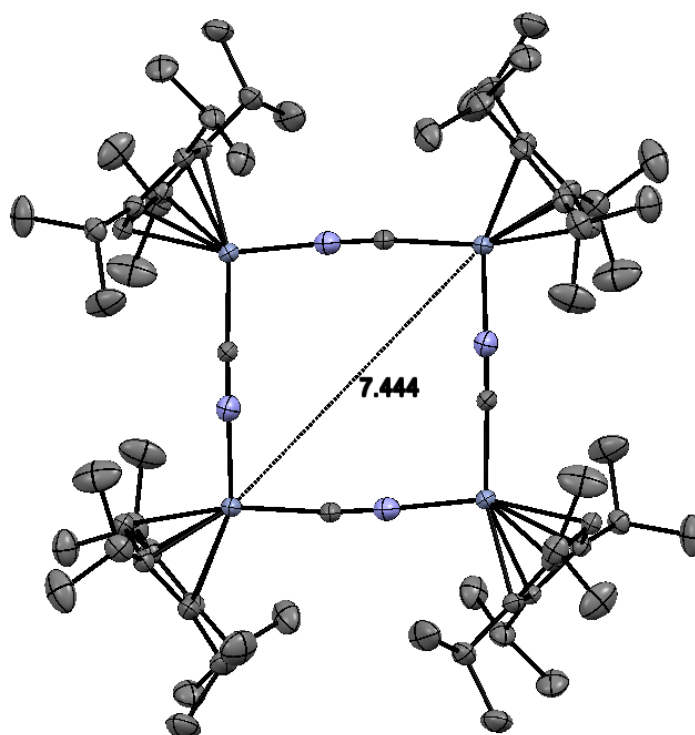


Abbildung 40: Kristallstruktur von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-CN})]_4$ **24**.

Die Kristallstruktur von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-CN})]_4$ ist ein Tetramer mit einem planaren Viereck mit vier CN-Brücken auf den Kanten. Die Ecken besetzen vier Chromatome. Die ${}^4\text{Cp}$ -Ringe umranden das gesamte Molekül mit ihren ausgestreckten Isopropyl-Gruppen. Die unsubstituierten Kohlenstoffatome des Cyclopentadienyl-Rings liegen in der Ringebene des planaren Vierecks. Nach der Berücksichtigung aller Atomradien verbleibt eine ca. 1 Å große Lücke im „Innenhof“ des Moleküls. In der Abbildung **41** wird zum einen die Lücke nach Abzug der Atomradien dargestellt und zum anderen die Planarität des CrCN-Vierecks mit der Ausrichtung der unsubstituierten Kohlenstoffatome verdeutlicht.



Abbildung 41: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-CN})]_4$ **24**.

Tabelle 47: Bindungsabstände von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-CN})]_4$ **24**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cr1-Cp _{cent}	1,934	C42-N1	1,159
Cr2-Cp _{cent}	1,945	Cr2-C41	2,022
Cr1-Cr2/Cr2-Cr1	5,200 / 5,191	C41-N2	1,151
Cr1-Cr1	7,250	N2-Cr1	2,033
Cr1-C42	2,021	N1-Cr2	2,022

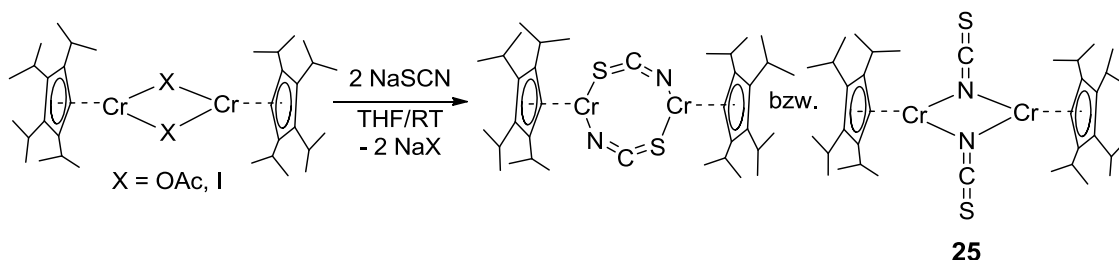
Tabelle 48: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-CN})]_4$ **24**.

Beteiligte Atome	Winkel	Beteiligte Atome	Winkel
Cp _{cent} -Cr1-C42	133°	Cp _{cent} -Cr2-C41	135°
Cp _{cent} -Cr1-N2	130°	N2-Cr1-C42	97°
Cp _{cent} -Cr2-N1	130°	N1-Cr2-C41	95°

Die Zuordnung der NMR-Signale ist aufgrund des Paramagnetismus der Probe nicht möglich. In einem Bereich zwischen -5 ppm und 15 ppm werden 5 schwache Signale zwischen 1,88 ppm und 3,02 ppm, ein breites Signal bei 3,94 ppm und ein Signal bei 5,74 ppm detektiert.

3.4.3.3 Reaktivitätsuntersuchungen mit Natriumthiocyanat

Abschließend wurden die Reaktivitätsuntersuchungen von acetato- und iodidoverbrückten Cr(II)-Startmaterialien durchgeführt. Dazu wurde jeweils ein Äquivalent von Ausgangsverbindung mit zwei Äquivalenten NaSCN in THF umgesetzt. Nach der Pentan-Extraktion konnte ein schwarzer Feststoff in 88 % Ausbeute isoliert werden.



Schema 34: Synthese von $[\{^4\text{CpCr}(\text{SCN})\}_2]$ **25**.

Bei dieser Umsetzung sind wiederum zwei mögliche Anordnungen des Thiocyanat-Liganden denkbar. Die Kristallstruktur^[57] des analogen Nickelkomplexes zeigt die End-to-End Struktur, bei der zwei Thiocyanatketten zwei Cp''Ni-Fragmente verbinden.

Ergebnisse der Elementaranalyse von der Umsetzung des dimeren $^4\text{CpCr}(\text{II})$ acetat-Komplexes mit Natriumthiocyanat zeigen sehr gut übereinstimmende Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefel-Werte. Die Abweichung vom berechneten Stickstoffgehalt beträgt 1 %, diese Abweichung hängt möglicherweise mit der Bildung von Chromnitrid bei der Verbrennung zusammen.

Tabelle 49: Elementaranalyse von $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{S}_2$ **25**, $M=686,98$ g/mol.

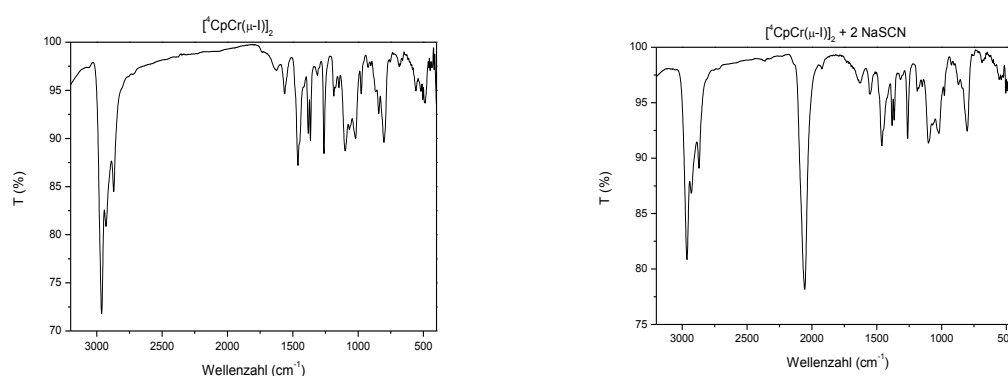
$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)]_2 + 2 \text{NaSCN}$	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	62,94	8,51	4,08	9,34
gefunden	63,25	8,29	3,08	9,10

Ergebnisse der Elementaranalyse der analogen Synthese mit dem iodidoverbrückten $^4\text{CpChrom}$ -Halbsandwichkomplex beinhalten deutlich höhere Abweichungen.

Tabelle 50: Elementaranalyse von $C_{36}H_{58}Cr_2N_2S_2$ **25**, $M=686,98$ g/mol.

$[^4CpCr(\mu-I)]_2 + 2 NaSCN$	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	62,94	8,51	4,08	9,34
gefunden	60,75	9,04	2,75	7,27

IR spektroskopische Untersuchungen zeigen eine sehr intensive Bande bei 2053 cm^{-1} , die gegenüber dem Nickelthiocyanatkomplex von Frank Zimmer um 95 Wellenzahlen zu kleineren Werten verschoben ist ($[Cp''Ni(\mu-SCN)]_2$; 2148 cm^{-1}).

**Abbildung 42:** IR-Spektren von $[^4CpCr(\mu-I)]_2$ **17** und $[^4CpCr(\mu-I)]_2 + 2 NaSCN$ **25**.

Deutlich höhere Intensitäten der Thiocyanatbande sowie eine Verschiebung der Wellenzahlen im Vergleich zum IR-Spektrum des Nickelkomplexes $[Cp''Ni(SCN)]_2$ deuten auf die End-On-Anordnung der beiden Thiocyanat-Liganden hin.

Die Zuordnung der NMR-Signale ist aufgrund von starkem Paramagnetismus nicht möglich. In einem Bereich zwischen -5 ppm und 15 ppm werden 5 schwache Signale zwischen $1,93$ ppm und $3,40$ ppm sowie ein breites Signal bei $5,55$ ppm detektiert.

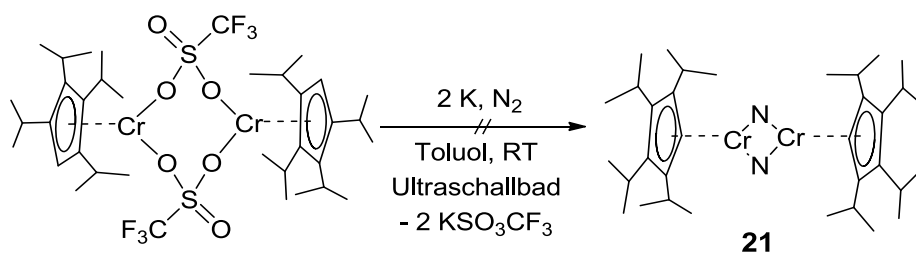
3.4.4 Reduktion von $^4\text{CpCr}(\text{II})$ -Ausgangsverbindungen mit Kalium in Stickstoffatmosphäre und Aufstockungsreaktionen

3.4.4.1 Reduktion des Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)trifluormethansulfonat-Dimers in Toluol

Nach erfolgreichem Austausch der Liganden der Chrom(II)-Startmaterialien gegen Pseudohalogenide wurde versucht, die verbrückenden Liganden durch Reduktion mit Kalium unter Stickstoffatmosphäre gegen Stickstoff auszutauschen. Dazu wurde Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)trifluormethansulfonat in Toluol mit zwei Äquivalenten Kalium unter Stickstoffatmosphäre umgesetzt. Es konnten keine Veränderungen am Reaktionsgemisch beobachtet werden. So wurde die Reaktionsmischung übers Wochenende im Ultraschallbad belassen. Nach Einengen der Reaktionslösung, Extraktion mit Pentan und anschließender Zentrifugation wurde die Pentan-Lösung unter Vakuum entfernt und ein brauner Rückstand erhalten (Ausbeute 72 %). Die Auswertung der Elementaranalyse liefert um 8 % erhöhte Kohlenstoffwerte und keinen Stickstoffgehalt.

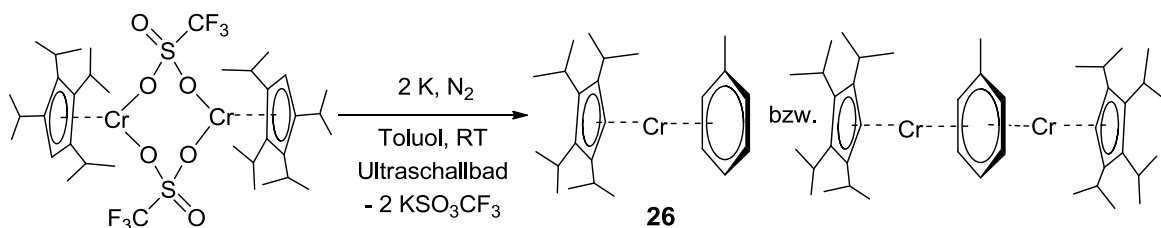
Tabelle 51: Elementaranalyse von $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{N}_2$ **21**, $M=598,83$ g/mol.

$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)]_2 + 2 \text{ K} + \text{N}_2$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	68,19	9,76	4,68
gefunden	75,70	9,35	-



Schema 35: Geplanter Reaktionsverlauf zum $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-N})]_2$ **21**.

Nach der Auswertung der Elementaranalyse wurde die Beteiligung von Stickstoff zunächst ausgeschlossen, dafür aber die Beteiligung von Toluol favorisiert. Dazu muss der geplante Reaktionsverlauf den Befunden der CHN-Untersuchung angepasst werden. Es wird ein 17 VE-Komplex mit einer ^4Cp - und einer Toluol-Einheit oder ein 28 VE-Komplex mit einer Toluol-Einheit zwischen zwei $^4\text{CpCr}$ -Einheiten postuliert.



Schema 36: Synthese von $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{C}_7\text{H}_8)]$ bzw. $[\{\text{}^4\text{CpCr}\}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **26**.

Tabelle 52: Elementaranalyse von $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{Cr}$ **26**, $M=377,55$ g/mol.

$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)]_2 + 2 \text{ K} + \text{N}_2$ in Toluol	C [%]	H [%]
berechnet $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$	76,35	9,88
berechnet $[\{\text{}^4\text{CpCr}\}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$	74,28	10,03
berechnet $[\text{}^4\text{CpCr}]_2$	71,54	10,24
gefunden	75,70	9,35

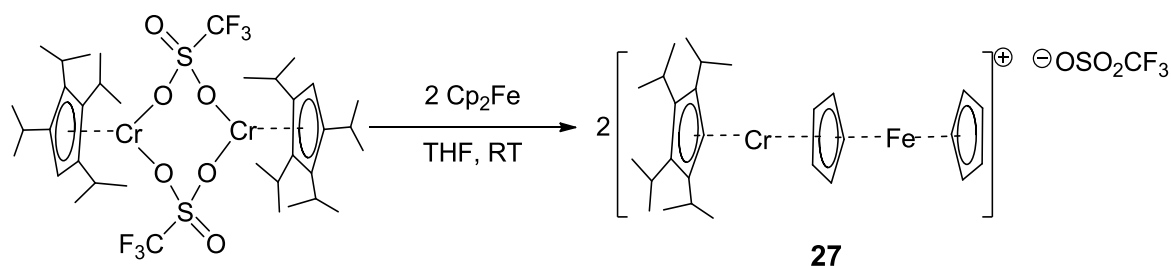
Ergebnisse der Elementaranalyse sowie die Fragmentierungsexperimente mit dem Massenverlust von 92 m/z deuten auf Toluolbeteiligung hin. Diese Beobachtungen warfen die Frage auf, ob die ${}^4\text{CpCr}(\text{II})$ -Startmaterialien für Aufbaureaktionen geeignet sind. Das würde neue Perspektiven für die Ausgangsverbindungen eröffnen. Eine Aufstockung des Cp^*Cr -Fragments durch Toluol, ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})]_2$ wurde bereits 1995 beschrieben.^[61] Unter anderem wäre es wichtig auch das Verhalten der Molybdän- und Wolfram-Halbsandwichkomplexe des Typs $[\text{}^R\text{CpMCl}_4]$ bezüglich der Aufbaureaktionen bei dem Reduktionsschritt zu untersuchen.

3.4.4.2 Aufstockungsreaktionen mit Ferrocen, Nickelocen und Cobaltocen

Tripeldecker-Sandwichkomplexe wurden auch in unserem Arbeitskreis mit Metallen der zweiten Hauptgruppe Calcium, Strontium und Barium $[\{\text{}^4\text{CpM}\}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ ^[62] sowie mit dem Metall der sechsten Nebengruppe Molybdän $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}\}_2(\text{P}_6)]$ ^[63] erfolgreich synthetisiert.

Vor dem Einsatz von Cyclooctatetraen, das als Zwischendeck geeignet ist, sollten orientierende Reaktionen mit Ferrocen, Nickelocen und Cobaltocen untersucht werden. Als Zielverbindungen waren lineare Tripeldecker-Komplexe, analog der literaturbekannten $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2]^+$ -Verbindung, geplant. Dazu wurde Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)trifluormethansulfonat-Dimer mit den Metallocenen bei

Raumtemperatur in Pentan bzw. in THF umgesetzt, um eine Toluol-Beteiligung zu vermeiden (Ausbeute: 51 %).



Schema 37: Aufstockungsreaktion von Ferrocen mit $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2]$ **18**.

Tabelle 53: Elementaranalyse von $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{CrF}_3\text{FeO}_3\text{S}$ **27**, $M=620,51$ g/mol.

$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2] + 2 \text{Cp}_2\text{Fe}$	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	54,20	6,34	5,17
gefunden	53,03	7,20	5,68

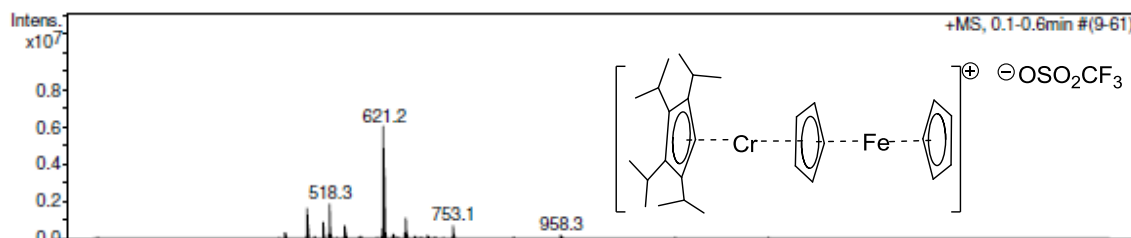
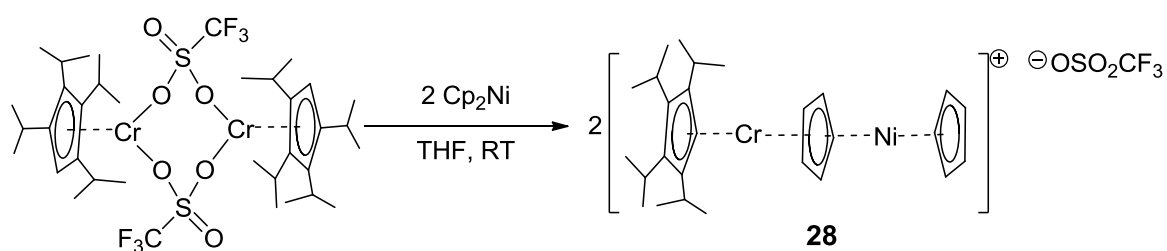


Abbildung 43: ESI-MS-Spektrum. Aufstockung von Ferrocen.

Die erfolgreiche Synthese eines kationischen Tripeldecker-Komplexes mit einem ${}^4\text{CpCr}$ -Fragment, einem Ferrocen-Fragment und einem Triflatanion kann durch die ESI-MS-Untersuchung belegt werden. Es handelt sich um einen ionischen 28 VE-Tripeldecker-Komplex. Beim Vergleich der Isotopenmuster konnte das intensivste Signal mit m/z von 621 der Molekülmasse zugeordnet werden.

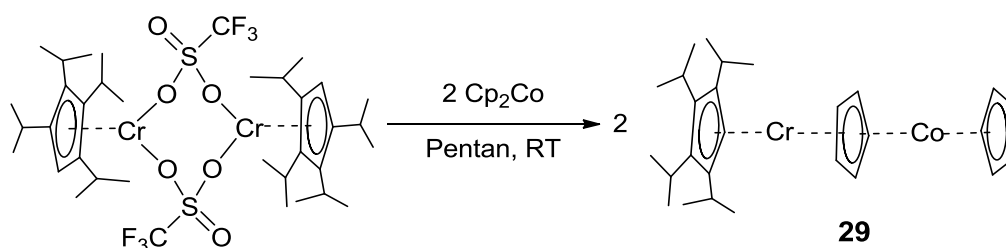
Völlig analog verliefen die Umsetzungen mit Nickelocen und Cobaltocen.



Schema 38: Aufstockungsreaktion von Nickelocen mit $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2]$ **18**.

Tabelle 54: Elementaranalyse von $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{CrF}_3\text{NiO}_3\text{S}$ **28**, $M=623,36$ g/mol, (Ausbeute: 51 %).

$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2] + 2 \text{Cp}_2\text{Ni}$	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	53,95	6,31	5,14
gefunden	52,95	6,44	5,84



Schema 39: Aufstockungsreaktion von Cobaltocen mit $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2]$ **18**.

Tabelle 55: Elementaranalyse von $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{CoCr}$ **29**, $M=474,18$ g/mol, (Ausbeute: 82 %).

$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)_2] + 2 \text{Cp}_2\text{Co}$	C [%]	H [%]
berechnet	68,34	8,28
gefunden	64,62	7,53

Die erhaltenen Pentan-Extrakte bzw. Acetonitril-Extrakte bei der Reaktion mit Nickelocen sind extrem instabil und zerfallen bereits bei Temperaturen höher als 50 °C unter Abspaltung des eingesetzten Metallocens. Auch nach längerer Lagerung bei Raumtemperatur beobachtet man Kristalle des jeweils eingesetzten Metallocens. Die Elementaranalyse dieser Kristalle bestätigt das Vorliegen von Nickelocen bzw. Ferrocen.

Lediglich bei der Umsetzung von Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)trifluormethansulfonat-Dimer mit Cobaltocen und anschließender Sublimation orangeroter Kristalle konnte ein Zerfallsprodukt in kristalliner Form erhalten und durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden, das die Aufstockungsreaktion belegt. Es handelt sich dabei um das gemischtsubstituierte Chromocen **30**, bestehend aus einer ⁴Cp- und einer Cp-Einheit. Diese Verbindung ist extrem empfindlich und zersetzt sich innerhalb weniger Minuten in der Glove-Box-Atmosphäre. Die Zersetzung ist wahrscheinlich auf Lösungsmitteldämpfe zurückzuführen. Innerhalb von wenigen Sekunden entsteht aus orangeroten Kristallen ein schwarzer Teer.

Tabelle 56: Bindungsabstände von [⁴CpCrCp] **30**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent1} -Cp _{cent2}	3,601	Cp _{cent1} -Cr	1,808
Cr-Cp _{cent2}	1,794	C(⁴ Cp)-CHMe ₂	1,511-1,527

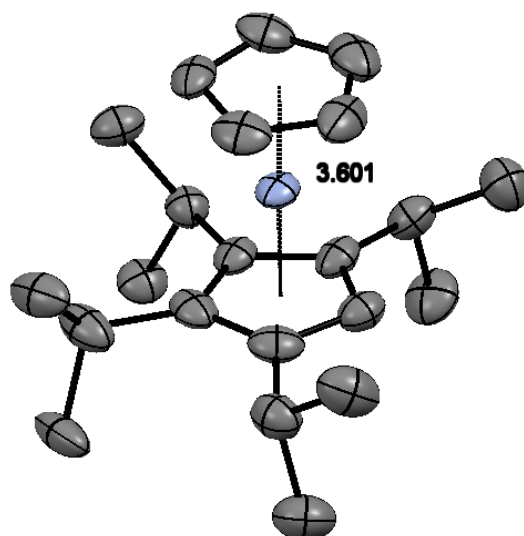


Abbildung 44: Kristallstruktur von [⁴CpCrCp] **30**.

Die Auswertung der ESI-MS-Untersuchungen kann die Synthese eines Tripeldeckers bestätigen. Im ESI-MS-Spektrum ist das Signal mit einer Massenzahl von 476 *m/z* das zweitintensivste Signal und kann einer erwünschten Zusammensetzung [⁴CpCrCpCoCp] zugeordnet werden, wobei das detektierte Signal nach Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen zu höheren Massen verschoben ist. Dies konnte durch Simulation gezeigt werden. Bereits durch die anhand von kristallographischen Untersuchungen belegte Zersetzung zum gemischtsubstituiertem Chromocen **30** sowie zu dem gleichen Cobaltocen kann durch ESI-MS eindeutig gezeigt werden. Beide Signale mit

Massenzahlen 350 m/z und 357 m/z wurden isoliert und mit dem theoretisch berechneten Isotopenmuster verglichen. Beide Muster weisen eine perfekte Deckung auf. Das Massenspektrum wurde in zwei Ausschnitte unterteilt, damit schwach intensive Signale mit Angabe der Massenzahlen dargestellt werden.

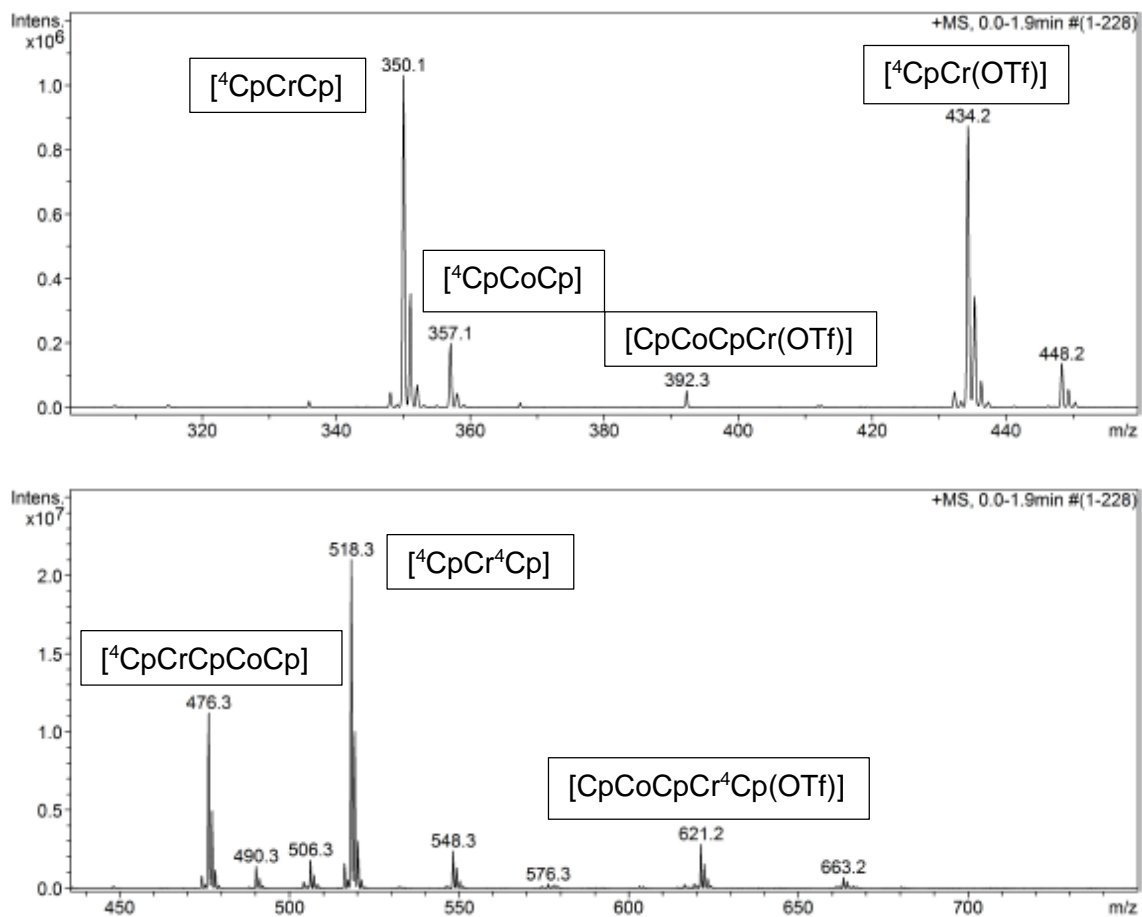


Abbildung 45: ESI-Massenspektren unterteilt in zwei Bereiche 300-460 und 450-800 m/z .

In der Tabelle 57 werden die ESI-MS Signale zugeordnet. Die Zuordnung einzelner Signale zeigt bei der Zersetzung entstandene bzw. freigesetzte Tandemfragmente.

Tabelle 57: Zuordnung von ESI-MS-Signalen.

m/z	Zuordnung $[M]^+$	m/z	Zuordnung $[M]^+$
350	$[^4\text{CpCrCp}]^+$	476	$[^4\text{CpCrCpCoCp}]^+$
357	$[^4\text{CpCoCp}]^+$	506	$[^4\text{CpCoCp(OTf)}]^+$
392	$[\text{CpCoCpCr(OTf)}]^+$	518	$[^4\text{CpCr}^4\text{Cp}]^+$
434	$[^4\text{CpCr(OTf)}]^+$	621	$[\text{CpCoCpCr}^4\text{Cp(OTf)}]^+$

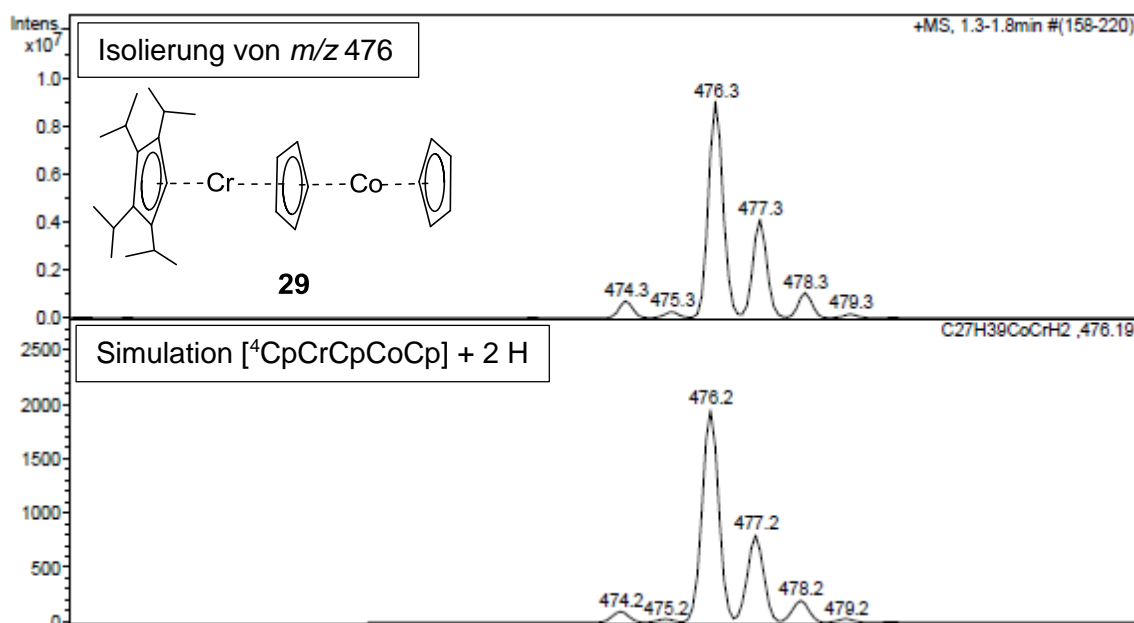


Abbildung 46: Isolierung und Simulation von Signal mit m/z von 476.

Unter den beobachteten Signalen fanden sich Hinweise auf den Tripeldecker-Sandwichkomplex als Produkt der Aufstockungsreaktion und das Signal für das durch kristallographische Untersuchung charakterisierte Zerfallsprodukt, das gemischt-substituierte Chromocen **30** sowie ein Signal für Cobaltocen.

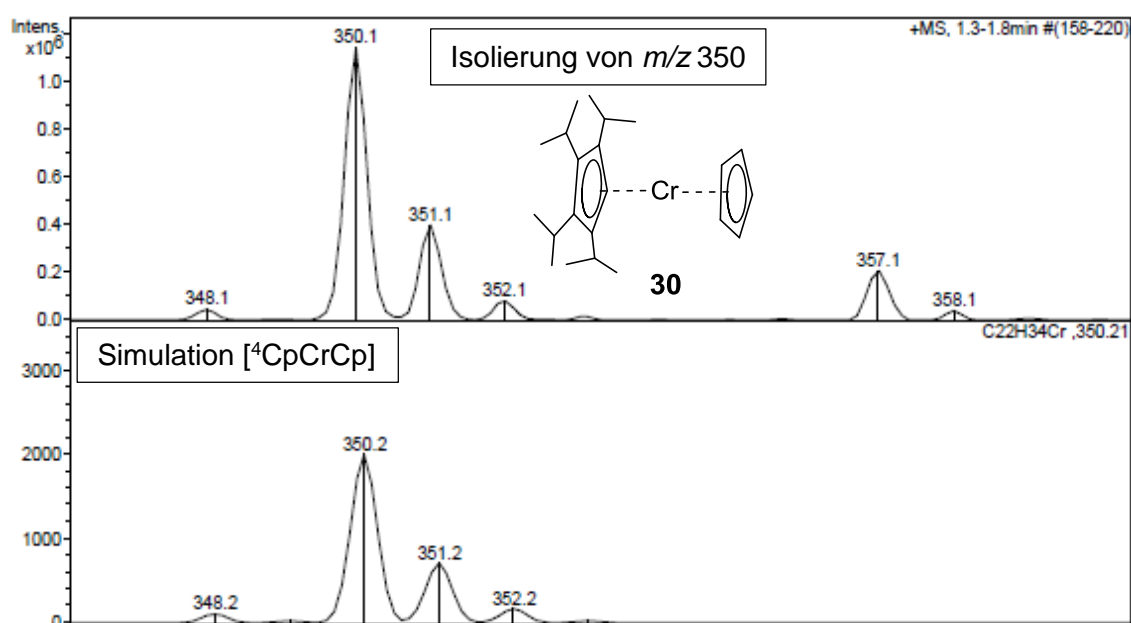


Abbildung 47: Isolierung und Simulation von Signal mit m/z 350.

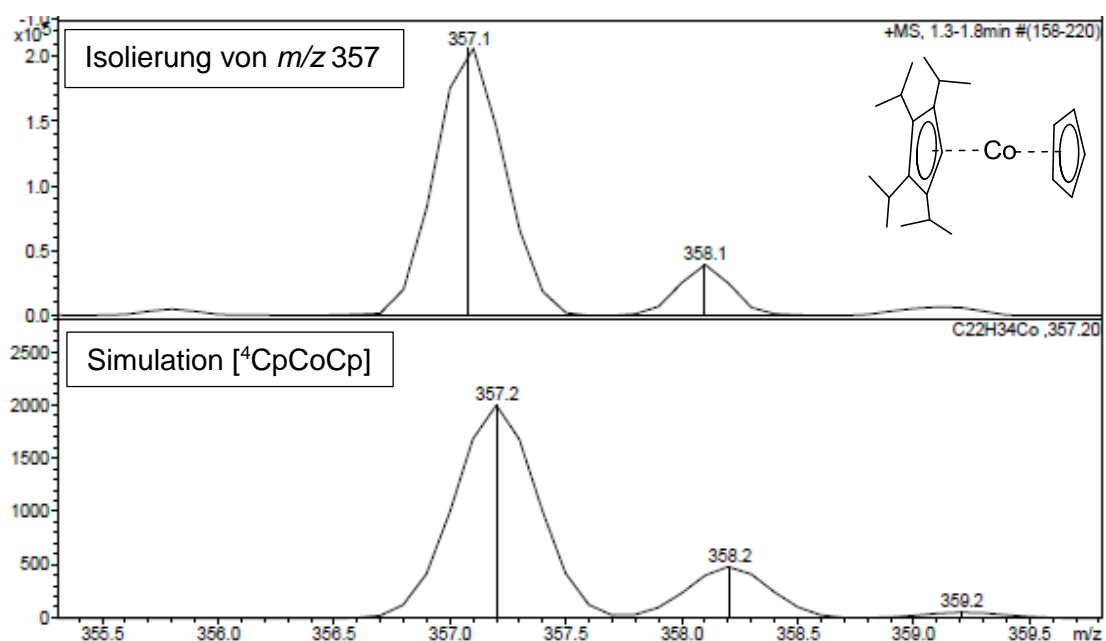
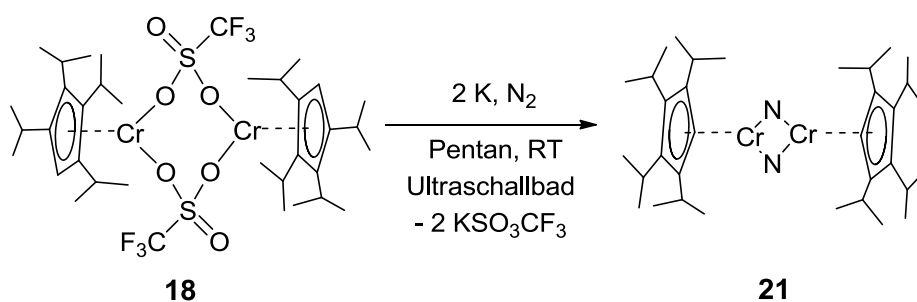


Abbildung 48: Isolierung und Simulation von Signal mit m/z 357.

3.4.4.3 Reduktion von Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)trifluormethansulfonat mit Kalium in Pentan

Nach den orientierenden Versuchen zur Aufstockung von Metallocenen mit dem $^4\text{CpCr}$ -Fragment wurde der ursprüngliche Gedanke, ein Einbau von Stickstoff durch Reduktion von $^4\text{CpCr(II)}$ -Startmaterialien, erneut aufgegriffen. Da die Reduktion in Toluol zur Bildung eines π -Komplexes des Lösungsmittels führte, wurde eine Reduktion in Pentan durchgeführt. Es werden zwei Reaktionen parallel unter Variation der Chrom(II)-Startmaterialien durchgeführt. Nach der Aufarbeitung konnte die

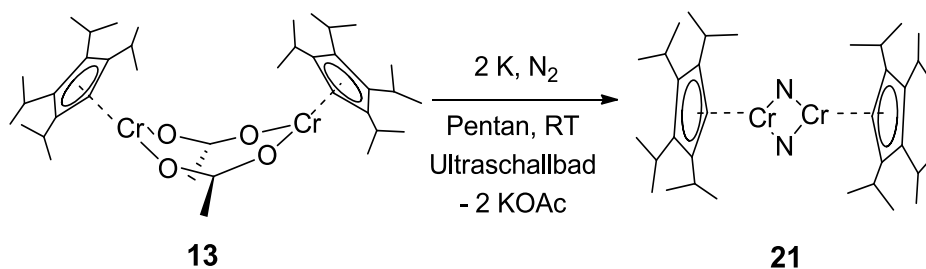
Stickstoffbeteiligung durch die Elementaranalyse gezeigt werden. Die N-Werte der Elementaranalysen zeigen nur einen Bruchteil der theoretischen N-Werte.



Schema 40: Synthese von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-N})]_2$ **21** aus Verbindung **18**.

Tabelle 58: Elementaranalyse von $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{N}_2$ **21**, $M=598,83$ g/mol, (Ausbeute: 87 %).

$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)]_2 + 2 \text{ K} + \text{N}_2$	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	68,19	9,76	4,68	-
gefunden	65,63	10,01	0,24	-
Ausgangsverbindung $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS}(\text{O})\text{CF}_3)]_2$	49,76	6,73	-	7,38



Schema 41: Synthese von $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-N})]_2$ **21** aus Verbindung **13**.

Tabelle 59: Elementaranalyse von $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{N}_2$ **21**, $M=598,83$ g/mol, (Ausbeute: 72 %).

$[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)]_2 + 2 \text{ K} + \text{N}_2$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	68,19	9,76	4,68
gefunden	69,78	10,10	0,90
umgerechnet mit 2,1 mol $[\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}]_2$	70,43	10,08	1,56
Ausgangsverbindung $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)]_2$	66,25	9,36	-

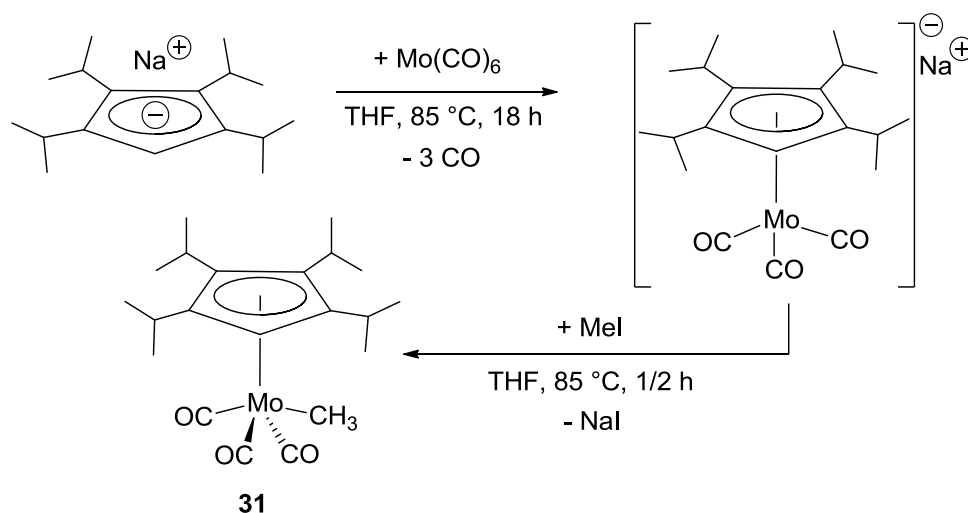
Etwas erhöhte Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte bei der Umsetzung von ${}^4\text{CpCr(II)acetat}$ als Startmaterial könnten als erste Hinweise auf die Beteiligung des Dichromocens interpretiert werden. Dimetallocene des Nickels und Eisens wurden erfolgreich in unserem Arbeitskreis von I. Schädlich (Ferrocene Colloquium 2015 Leipzig) und O. A. Groß (Dissertation 2015) synthetisiert und charakterisiert. Beim Dinickelocen ist Cp''' als Ligand am Metallzentrum beteiligt, beim Diferrocen der noch sperrigere ${}^5\text{Cp}$ -Ligand.

Reduktion des ${}^4\text{CpCr(II)acetat}$ -Dimers mit Kalium unter Stickstoffatmosphäre verläuft glatter als die Reduktion von ${}^4\text{CpCr(II)-trifluormethansulfonat}$. Aufgrund der sehr niedrigen Konzentration von Stickstoff in einer Pentan-Lösung sind die Startmaterialien mit deutlich schlechterem Abgangsgruppencharakter möglicherweise besser geeignet. Eine langsamer ablaufende Reduktion produziert eine niedrigere Konzentration der reaktiven Zwischenstufe, die durch kräftiges Rühren leichter mit Stickstoff versorgt werden kann.

Die beiden Versuche zur Reduktion von ${}^4\text{CpCr(II)}$ -Halbsandwichkomplexen mit elementarem Kalium in Pentan unter Stickstoffatmosphäre bilden eine Brücke zum nächsten Kapitel, das ähnliche Umsetzungen mit Molybdän-Halbsandwichkomplexen thematisiert.

3.5 Zweikernkomplexe mit Toluol, Cyclooctatetraen bzw. Cycloheptatrien als Brückenligand

3.5.1 Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän



Schema 42: Synthese von Tricarbonylmethyl-(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän **31**.

Die Synthese von Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän **31** erfolgte nach der Literaturvorschrift.^[64]

Die Verbindung wird als Zwischenprodukt für Folgereaktionen benötigt, außerdem soll sie auch kristallographisch untersucht werden. Dahinter steht die Absicht, sterische Effekte verschiedener Cyclopentadienyl-Liganden anhand der Strukturdaten und elektronische Effekte anhand der IR-Spektren möglichst vieler unterschiedlich substituierter Derivate dieses $[\text{CpMo(CO)}_3\text{CH}_3]$ -Typs zu dokumentieren. Für diese Datenbank wurden die verfügbaren Daten auf der beigelegten CD gesammelt.

Obwohl diese Substanz bereits 1988 von *Sitzmann*^[64] charakterisiert wurde, konnte damals keine Kristallstruktur erhalten werden. Der Tricarbonylmethylmolybdän-Halbsandwich-Komplex **31** zeigt sehr gute Kristallisationseigenschaften. Beim Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden gelbe plättchenförmige Kristalle erhalten.

Das Ergebnis der Strukturanalyse zeigt, dass das Molybdän wie erwartet η^5 an den Fünfring koordiniert. Die Methyl-Gruppe am Metallzentrum nimmt die am wenigsten sterisch beanspruchte Position unterhalb der Ring-CH-Gruppe ein, während die gegenüberliegende Carbonylgruppe eine Lücke zwischen zwei Isopropylresten nutzt.

Zwei weitere Carbonylgruppen liegen nahezu ekliptisch unterhalb der Ringkohlenstoffatome mit Isopropylresten. Der Abstand zwischen Molybdän und dem Centroid des Tetrakispropylcyclopentadienyls beträgt 2,010 Å. Das Kohlenstoffatom der Methyl-Gruppe ist 2,308 Å von Metallzentrum entfernt. Zwei benachbarte CO-Gruppen befinden sich in einem Abstand von 1,984 Å, die dritte CO-Gruppe ist 0,002 Å weiter vom Metallzentrum entfernt.

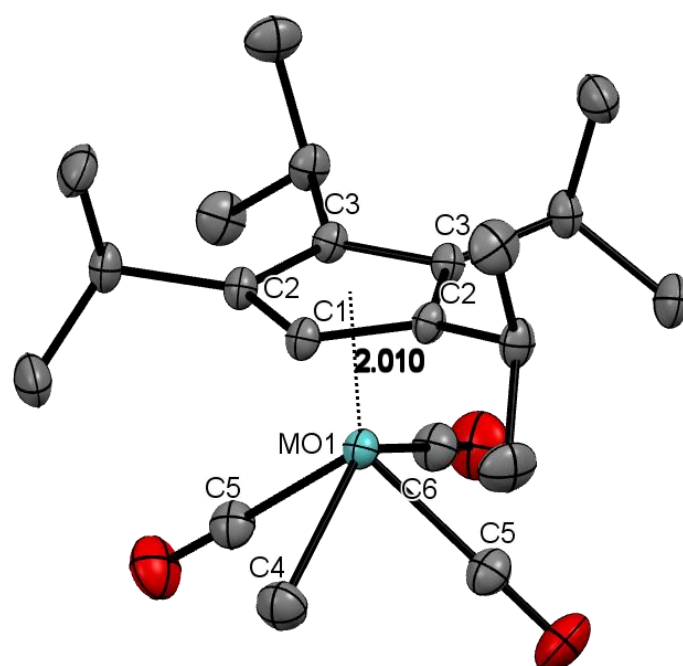


Abbildung 49: Kristallstruktur von $[\text{}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **31**.

Tabelle 60: Bindungsabstände von $[\text{}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **31**.

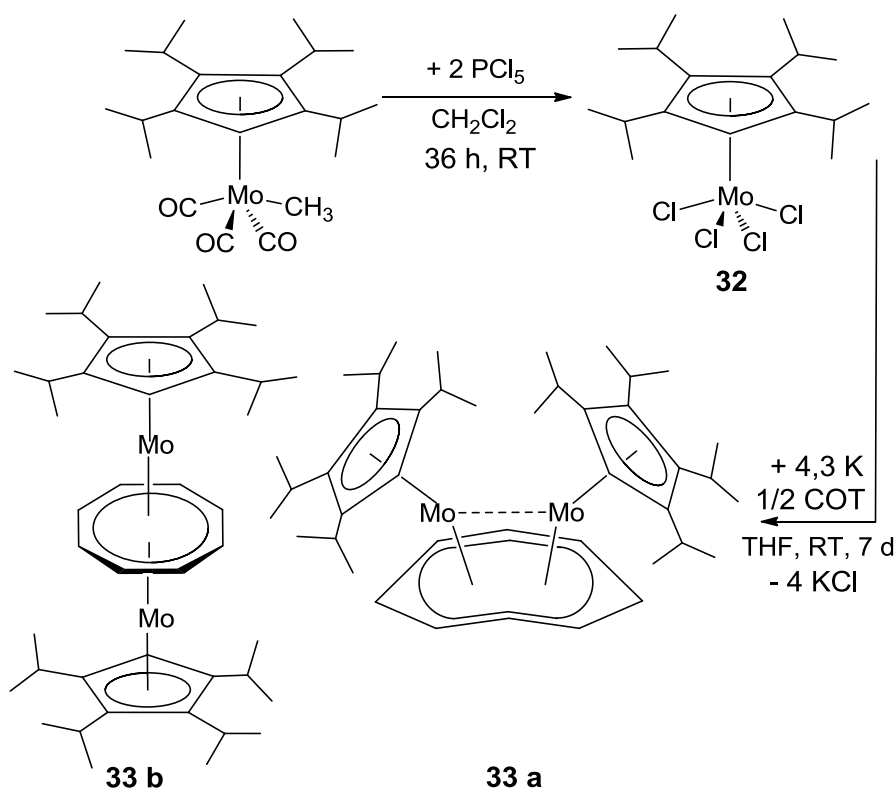
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Mo-C1	2,357(18)	Mo-C5	1,984(15)
Mo-C2	2,373(13)	Mo-C5#	1,984
Mo-C3	2,326(13)	Mo-C6	1,986(2)
Mo-C4	2,308(2)	Mo-Cp _{cent}	2,010

Tabelle 61: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **31**.

Beteiligte Atome zum Centroid	Winkel
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Mo-C4}$	112,2°
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Mo-C5}$	126,2°
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Mo-C6}$	117,2°

3.5.2 Bis(tetraisopropylcyclopentadienylmolybdän)cyclooctatetraen

Bevor die Aufbaureaktion mit Cyclooctatetraen durchgeführt wird, muss Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän **31** zum Tetrachloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän **32** umgesetzt werden.

**Schema 43:** Synthese von $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **33**.

Die Reduktion von Tetrachloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän **32** wurde nach Schema **43** durchgeführt. Das Tetrachloromolybdän-Derivat **32** wurde aus Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän **31** mit PCl_5 in Dichlormethan dargestellt. Gasentwicklung während der Reaktion und die Abwesenheit von Carbonylbanden im IR-Spektrum des rotvioletten Reaktionsprodukts belegen die vollständige Umsetzung. Die Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten gut überein.

Tabelle 62: Elementaranalyse von [$^4\text{CpMoCl}_4$] **32**, $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{Mo}$, $M=471,18$ g/mol, (Ausbeute 86 %).

	C [%]	H [%]
berechnet	43,34	6,20
gefunden	43,25	6,50

Bei Raumtemperatur wurde das Tetrachlorid [$^4\text{CpMoCl}_4$] **32** mit 4,3 Äquivalenten elementarem Kalium in Gegenwart von Cyclooctatetraen in THF umgesetzt. Zur Reaktionsmischung werden zusätzlich Glassplitter zugefügt, um Kaliumstücke beim Rühren zu zerkleinern. Nach kurzer Zeit schlug die rotviolette Farbe des Reaktionsgemisches nach dunkelbraun um. Die Reaktionsmischung wurde weitere fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung flüchtiger Bestandteile im Vakuum wurde das Rohprodukt zuerst mit Pentan extrahiert, wobei der Rückstand noch eine intensiv braune Farbe behielt. Für die weitere Extraktion wurde Dichlormethan eingesetzt. Das Entfernen der beiden Lösungsmittel im Vakuum ergab zwei Fraktionen: Eine aus dem Pentan-Extrakt mit leicht teeriger Konsistenz und eine aus dem Dichlormethan-Extrakt als dunkelbrauner Feststoff.

Die Elementaranalyse des mit Pentan extrahierten Produktes (Tabelle **63**) zeigt eine Zusammensetzung der Form [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$].

Tabelle 63: Elementaranalyse von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **33** aus dem Pentanextrakt $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{Mo}_2$, $M=762,89$ g/mol, (Ausbeute 65 %).

	C [%]	H [%]
berechnet	66,12	8,72
gefunden	68,44	8,86
umgerechnet für 33 mit 0,65 mol C_8H_8	68,26	8,64

Die Elementaranalyse des Dichlormethan-Extraktes Tabelle **64** weist gegenüber den theoretischen Werten eine höhere Abweichung auf.

Tabelle 64: Elementaranalyse von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **33** aus dem Dichlormethanextrakt $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{Mo}_2$, $M=762,89$ g/mol, (Ausbeute 31 %).

	C [%]	H [%]
berechnet	66,12	8,72
gefunden	53,91	7,07
umgerechnet mit 2,8 mol CH_2Cl_2	53,77	7,21
umgerechnet mit 2,3 mol KCl	53,99	7,12

Schnelles Abklingen des FID-Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ein Indiz für das Vorliegen einer paramagnetischen Substanz. Signale im stark negativen Bereich liegen nicht vor. Im $^1\text{H-NMR}$ wurden in einem Bereich zwischen -100 ppm und 100 ppm sehr breite Signale zwischen 1,37 ppm und 1,68 ppm sowie zwei Signale bei 3,57 ppm und 4,26 ppm detektiert. Diese Signale liegen zwar im normalen Spektralbereich, zeigen jedoch keinerlei Ähnlichkeit mit dem bekannten Signalmuster des Tetraisopropylcyclopentadienyl-Liganden.

Als Reaktionsprodukt wurde ein diamagnetischer Tripeldecker-Sandwichkomplex des Typs 1 mit 30 VE erwartet (Verbindung **33 b**). Die spektroskopischen oder analytischen Befunde deuten jedoch darauf hin, dass ein solcher Komplex nicht gebildet wurde. Die Vermutung des Einbaus von Chlorid-Ionen oder von Methylenechlorid steht im Raum und der folgende Abschnitt wird anhand von ESI-MS-Befunden belegen, dass das Reduktionsprodukt **33** mit Distickstoff ungewöhnliche Reaktionen eingeht.

Bereits die ersten Befunde der Reaktivität gegenüber dem Stickstoff verweisen auf den zweiten Strukturtyp mit *syn*-Anordnung zweier Metalle oberhalb der COT-Einheit. Dabei kann die Metall-Metall-Bindung durch die Raumbeanspruchung zweier ^4Cp -Liganden gedehnt werden und somit die Bindung geschwächt werden. In der Literatur werden Zweikernkomplexe mit einer M_2 -Einheit zwischen zwei COT-Liganden ($(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)_2M_2$ $M = \text{Ti, Ni, V, Cr, Mn, Fe}$ und Co) beschrieben.^{[65][66]}

Die beobachtete Reaktivität wird anhand des Cyclooctatetraenkomplexes [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] näher untersucht.

Bei der ESI-MS-Messung wurde beobachtet, dass der Molekülpeak für einen Zweikernkomplex der Zusammensetzung [$^4\text{CpMo}$] $_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] durch eine kleine Korrektur (eine Masseneinheit) mit m/z 764 beim Einspritzen sehr verdünnter THF-Lösung sehr selektiv detektiert werden kann. Bereits nach wenigen Sekunden wurden bei weiteren Scans neue Signale detektiert, die einem Massenzuwachs in Schritten von m/z $764 + n \times 14$ entsprechen und während der Messung an Intensität gewinnen, wobei der Molekülpeak m/z 764 deutlich an Intensität verliert.

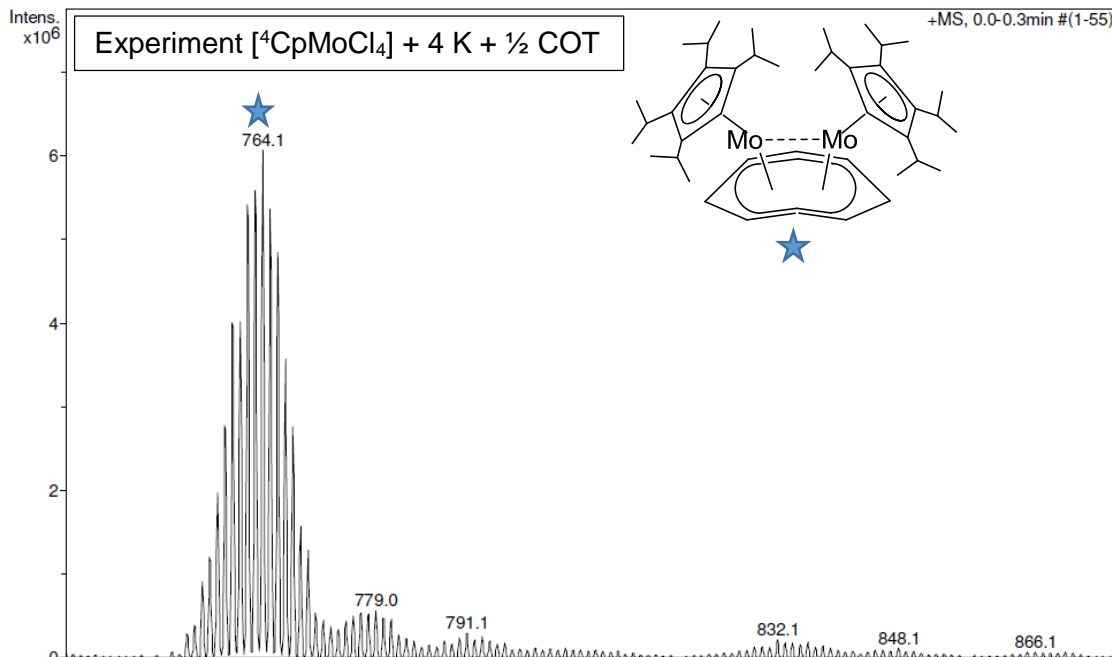


Abbildung 50: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.2 Pentanextrakt bei 0 min.

Der Zuwachs von 14er Masseneinheiten kann rein formal entweder auf die Aufnahme von CH_2 -Gruppen aus dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran oder auf den Einbau von Stickstoffatomen aus der N_2 -Schutzgasatmosphäre erklärt werden, mit der am ESI-Massenspektrometer gearbeitet wurde. Die Probe war bis kurz vor der Entnahme aus dem Schlenkrohr mit einer Injektionspritze in Tetrahydrofuran und unter einer Argonatmosphäre stabil genug, um selektiv den erwarteten Molpeak zu zeigen. Die Veränderungen begannen erst mit der Probenahme, bei der die gelöste Substanz mit Stickstoff in Berührung kam. Eine Reaktion mit Tetrahydrofuran hätte auch vorher schon eintreten können. Weil bei der ESI-MS-Methode im Gerät mit Stickstoff gearbeitet wird und die für die Ionisierung erforderliche Hochspannung in Argon zu Spannungsdurchbrüchen führen würde, war es leider nicht möglich, diese Messungen unter Argon durchzuführen. Im Dichlormethanextrakt wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Der einzige Unterschied bestand darin, dass die THF-Lösung des Materials aus dem Dichlormethanextrakt bereits beim ersten Scan merkliche Signale der mutmaßlichen Stickstoff-Folgeprodukte zeigte. Dieses gleiche Verhalten belegt, dass im Dichlormethan-Extrakt die gleiche Spezies vorliegt wie im Pentanextrakt, diese jedoch den Eindruck erweckt, als ob sie noch reaktiver sei als das Material aus dem Pentanextrakt.

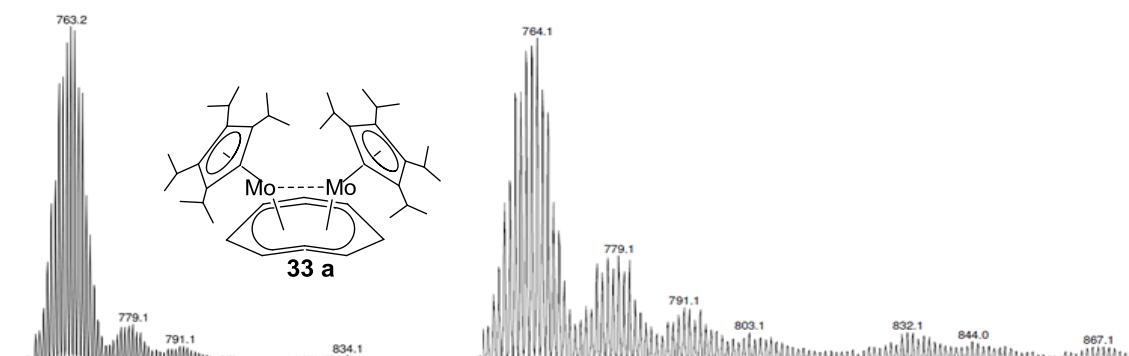


Abbildung 51: ESI-MS-Spektren von Versuch **3.5.2** Pentanextrakt bei 0 min. Verweilzeit (links) und nach 6 min. Verweilzeit (rechts).

Das ESI-Massenspektrum des Reduktionsprodukts **33 a** aus dem Pentanextrakt in Tetrahydrofuranlösung **33 a** war konsequent unter Argon hergestellt und gehandhabt worden und wurde erst kurz vor der Messung unter Stickstoff abgefüllt und in das Messgerät injiziert. Links: Erstes Massenspektrum direkt nach der Injektion. Rechts Massenspektrum derselben Probe nach sechs Minuten Verweilzeit unter Stickstoffatmosphäre (in der Probenspritze).

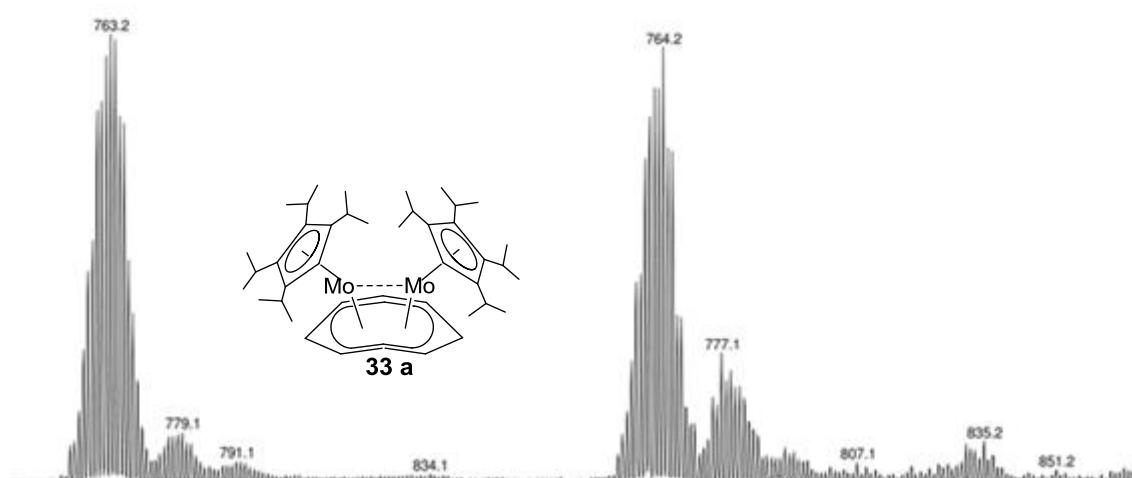


Abbildung 52: ESI-MS-Spektren von Versuch **3.5.2** Dichlormethanextrakt bei 0 min. Verweilzeit (links) und nach 3 min. Verweilzeit (rechts).

Die höhere Reaktivität des Dichlormethanextraktes kann durch die zusätzliche Koordination von Lösungsmittel bzw. Kaliumchlorid an das Produkt erklärt werden. Diese könnten sich als leicht substituierbare Platzhalter zwischen die Metallatome des Zweikernkomplexes schieben und so die sperrigen Liganden nach außen abdrängen, wodurch Stickstoffmoleküle leichter angreifen können.

Die Auswertungen der ESI-MS-Untersuchungen profitierten einerseits sehr stark davon, dass natürliches Molybdän sieben stabile Isotope mit den Massenzahlen 92, 94 - 98 und 100 beinhaltet.^[67] Daraus ergibt sich für Molybdän-Zweikernkomplex ein unverwechselbares Isotopenmuster. Andererseits besteht jedes Signal aus einer breiten Verteilung von Isotopomeren und erschwert die Auswertung durch Überlappung mit benachbarten Signalen. Kleine Intensitätsschwankungen im experimentellen Spektrum können ebenfalls dazu beitragen, dass zwischen zwei benachbarten Signalen manchmal nicht leicht die korrekte Massendifferenz abzulesen ist. Zwar würde der Einsatz von isotopenreinem ⁹⁸Mo die Interpretierung der ESI-Massenspektren deutlich erleichtern. Die Umsetzung scheitert jedoch an den extrem hohen Kosten für ⁹⁸Mo in Verbindung mit der mehrstufigen Synthese (⁹⁸Molybdänoxid, 99 %, 1,99 €/mg, EURISO-TOP GmbH). Bei der Auswertung der ESI-Massenspektren wurde die vorteilhafte Seite der Molybdän-Komplexe mit einem typischen Isotopenmuster sehr oft geschätzt. Die Molybdän-Zweikernkomplexe mit dem typischen Muster wurden auch in einem Massenspektrum mit vielen Signalen sofort ersichtlich. So ließ sich die Existenz der geplanten Verbindung [⁴Cp₂Mo₂(C₈H₈)] oder zumindest deren chemische Zusammensetzung mit Hilfe der Simulation des Massenspektrums nachweisen. Während der ESI-MS-Messung wurde die Mutterspezies mit der Masse 762,9 isoliert und mit dem theoretischen Isotopenmuster verglichen. Dazu wurden die gemessenen und simulierten Massenspektren von *m/z* 762,9 übereinandergelegt (Abbildung 53). Die sehr gute Übereinstimmung belegt eine gelungene Umsetzung zum Molybdän-Zweikernkomplex.

Die Isolierung einer Spezies bei der ESI-MS-Messung ist nicht immer möglich. Probleme traten dann auf, wenn die Signale sich teilweise überlagerten. Aus diesem Grund wurde oft eine sehr gute Übereinstimmung der detektierten mit der theoretischen Signalzusammensetzung aus den verschiedenen Isotopomeren im Kern des Signales beobachtet, während Abweichungen häufig an den Rändern auftraten.

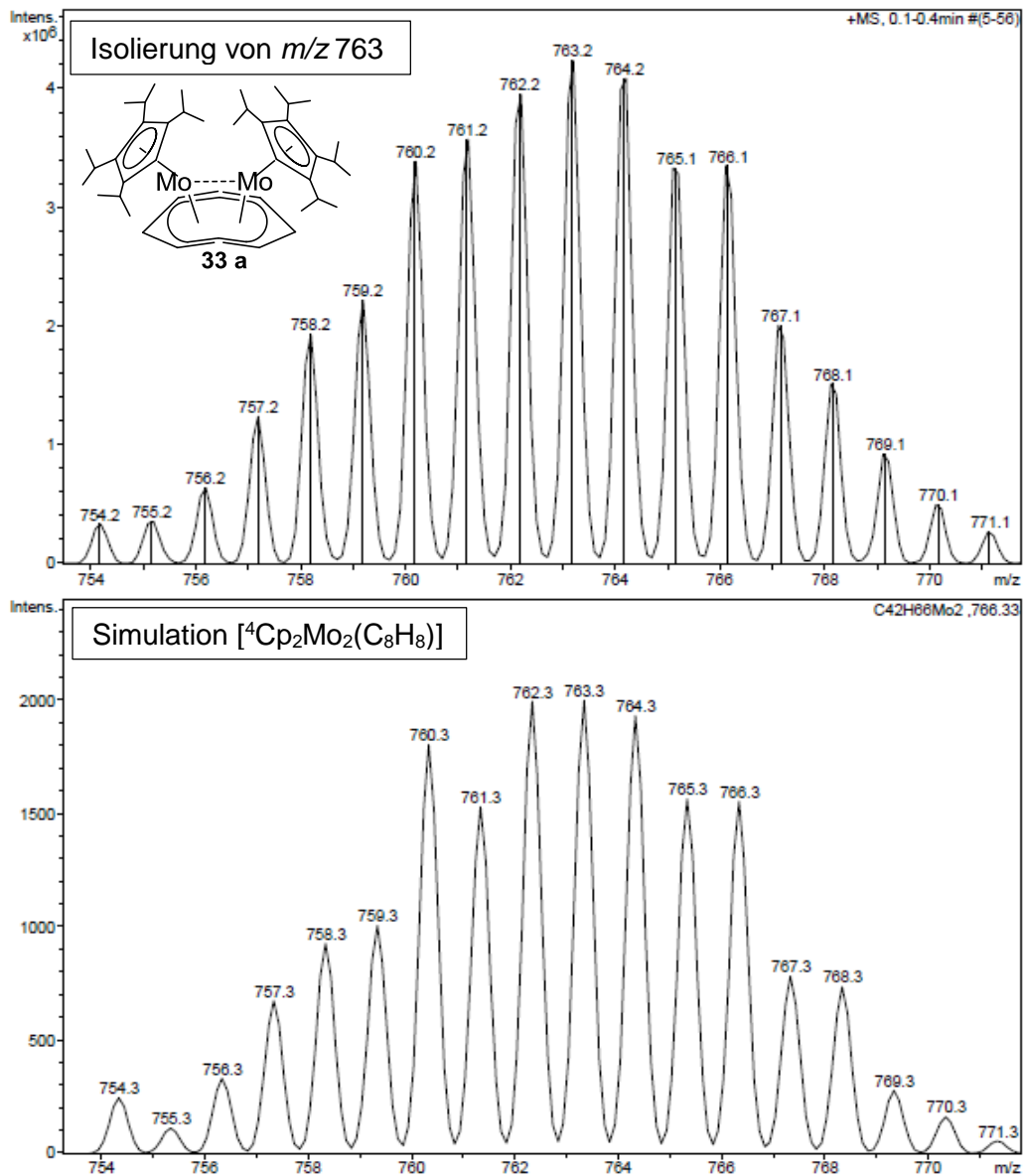


Abbildung 53: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.2 Dichlormethanextrakt.

Ein starkes Indiz für den Zusammenhang der Ausgangsverbindung mit m/z 762,9 mit weiteren Signalen $762,9 + n \times 14$ ist die oft detektierte und sehr selektive Rückkehr zum Molekülpeak bei der Fragmentierung. Diese Erscheinung konnte bei mehreren ESI-MS-Untersuchungen beobachtet werden. Dabei fiel auf, dass sowohl Signale mit einer geraden Zahl an Stickstoffatomen als auch Signale mit einer ungeraden Zahl an Stickstoffatomen bei der Fragmentierung zur sogenannten Mutterspezies der Massenzahl 762,9 zurückkehren. Abbildung 54 zeigt die Isolierung des Signals mit einer Massenzahl 777 m/z , das anschließend fragmentiert wurde. Bei dieser Fragmentierung wurden sieben Signale beobachtet, wobei zwei markierte Signale mit Massenzahlen von 763 und 433 m/z eindeutig zugeordnet werden können. Das mit dem roten Pfeil

markierte Signal entspricht der Ausgangsverbindung **33**, das mit einem blauen Pfeil markierte Signal einem $[\text{}^4\text{CpMo}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ -Fragment.

Dass der Zweikernkomplex $[\text{}^4\text{CpMo}]_2(\text{C}_8\text{H}_8)$ aus der Distickstoffatmosphäre offenbar ein einzelnes Stickstoffatom aufgenommen hat, ist interessant, konnte jedoch in dieser Arbeit nicht näher untersucht werden.

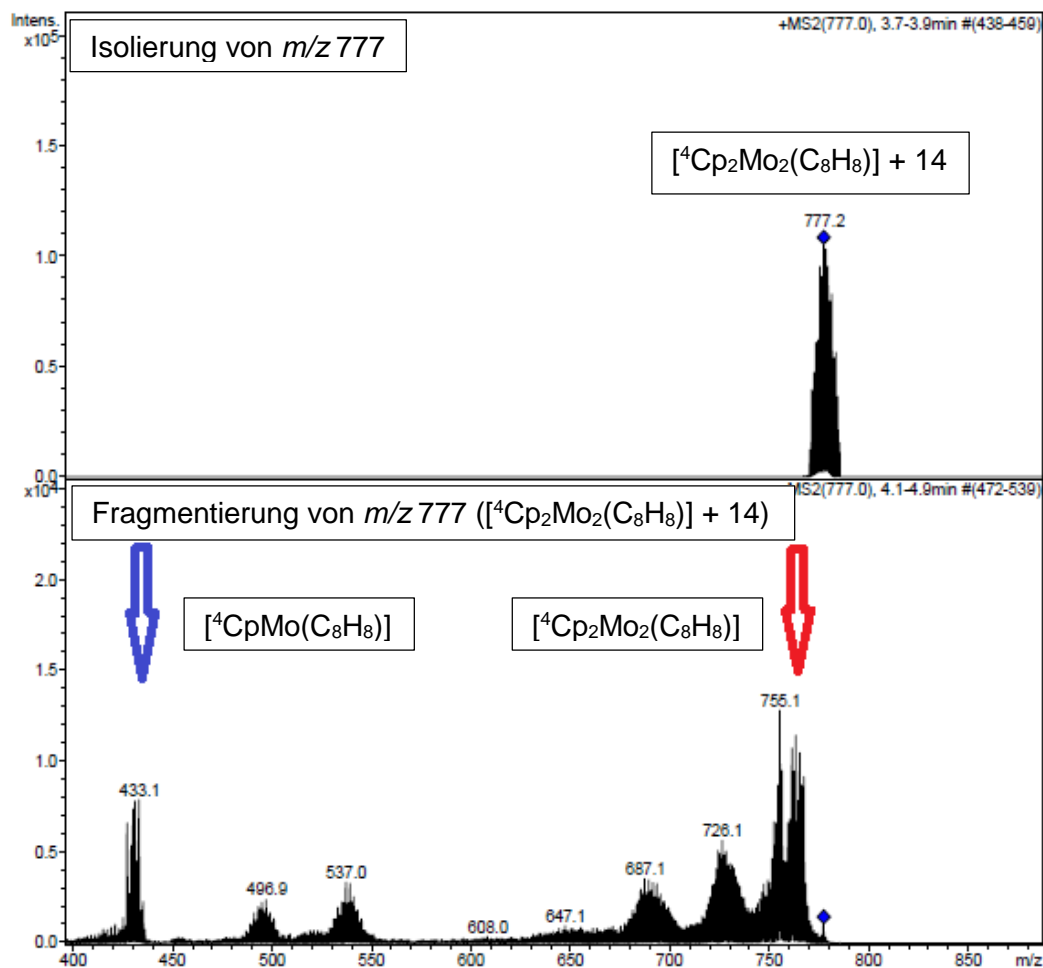


Abbildung 54: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.2 Fragmentierung von m/z 777.

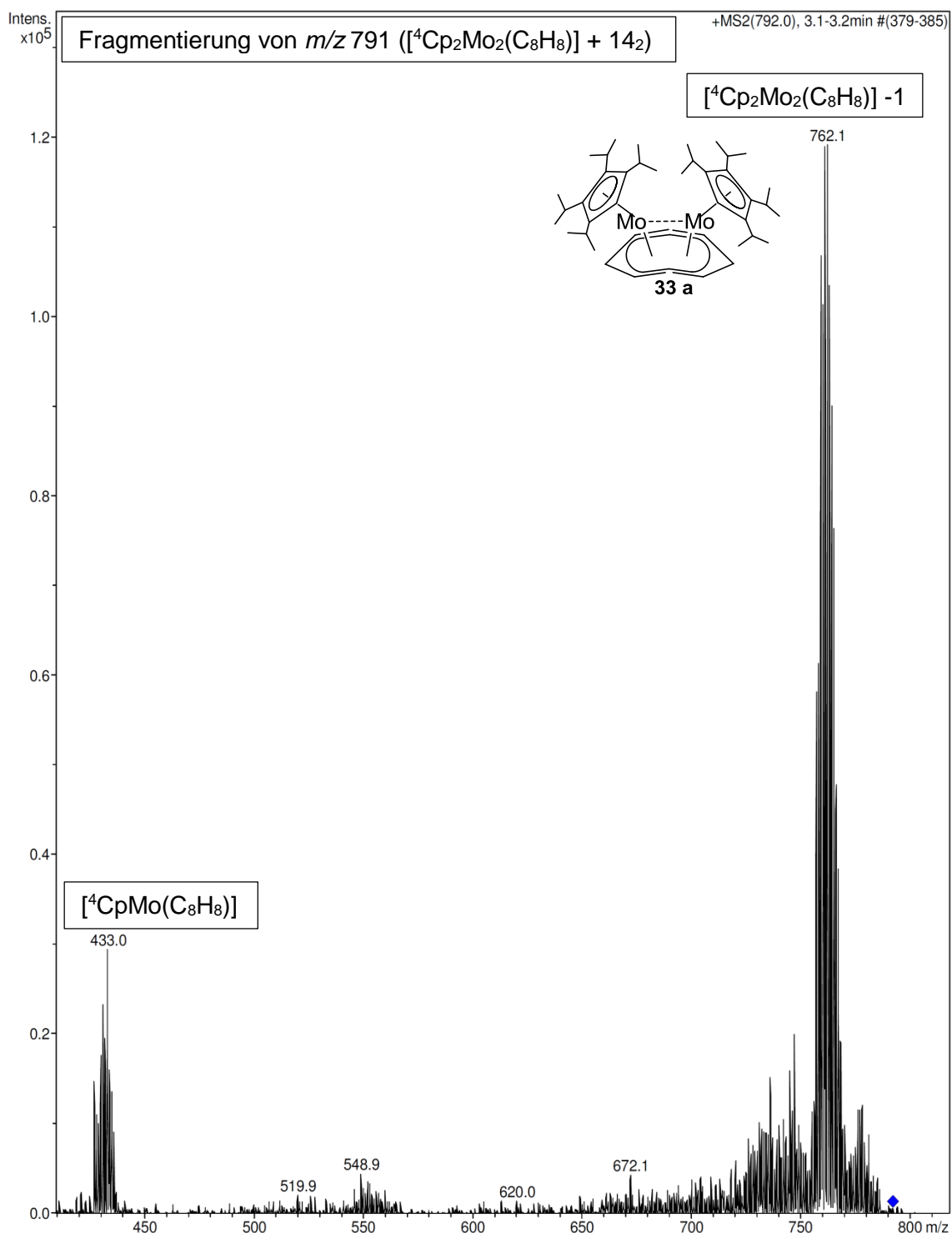


Abbildung 55: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.2 Fragmentierung von m/z 791.

Die Abbildung 55 zeigt die Fragmentierung des Signals mit m/z von 791. Nach der Abspaltung eines Stickstoffmoleküls wird die Mutterspezies als Hauptfragment detektiert. Bei der glatten Rückkehr zum Mutterpeak geht man von der Stickstoffkoordination am Metall aus. Der Einbau des Stickstoffs in die Kohlenwasserstoffliganden ist unwahrscheinlich, da in diesem Fall die Fragmentierung kaum die Ausgangsverbindung liefern könnte.

In der Tabelle **65** wurden einzelne Fragmente zweier unterschiedlicher Spezies in einem Massenspektrum miteinander verglichen um einen Zusammenhang zwischen der Ausgangsverbindung und neu entstandenen Verbindungen [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{N})$] mit m/z 777 und [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{N})_3$] mit m/z 805 zu verdeutlichen.

Tabelle 65: Vergleich der Fragmentierung von m/z 805 und m/z 777 (übereinstimmende Fragmente werden mit + gekennzeichnet).

m/z 805	791	777	767	749	728	704	684	431	406
m/z 777		777	767	749	728	538	494	431	391
Übereinstimmung		+	+	+	+	-	-	+	-

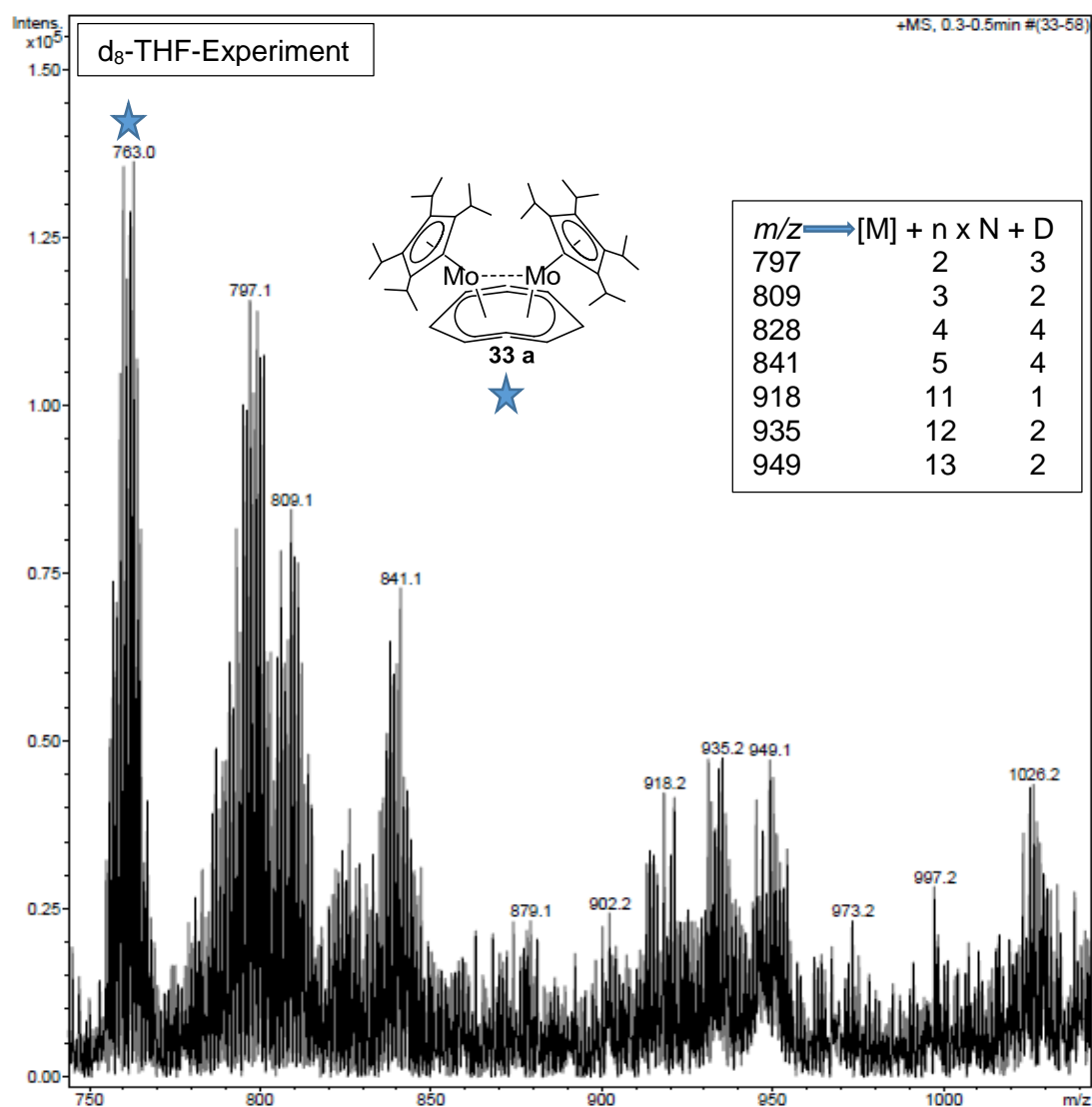
3.5.2.1 Experiment von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] mit d_8 -THF

Es ist gewagt, den 14er Massenzuwachs einer Stickstoffbeteiligung zuzuschreiben. Deshalb wurden orientierende Experimente unternommen:

- Versuche zur Verwendung von Argon während der ESI-Massenspektrometrie waren nicht erfolgreich, weil für die Ionisierung erforderliche Hochspannung in Argon zu Spannungsdurchbrüchen führte.
- Durch Verwendung von deuteriertem Tetrahydrofuran sollte geklärt werden, ob sich das Lösungsmittel an der Reaktion beteiligt. Die ESI-MS-Auswertung zeigte einen gewöhnlichen Verlauf des Massenspektrums (Abbildung **56**). Bei der Untersuchung der Ausgangsverbindung trat ein einziger Unterschied im Bereich von 770 bis 780 m/z auf, in dem bei dieser ESI-MS-Messung ein Peak mit der Masse 777 m/z nicht vorhanden war. Wie bei der ESI-MS-Untersuchung der Verbindung [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **33** in nicht deuteriertem THF wurden auch in d_8 -THF die 14er Sprünge ab dem Bereich von 790 m/z beobachtet. Die Signale, die mit Stickstoffatomen zu erklären sind, wurden während der Messung intensiver, das Signal der Ausgangsverbindung nahm an Intensität ab.

Tabelle 66: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	763	797 - 763	809 - 763	839 - 763
Δ	x	34	46	78
Zuordnung	$[M]^+$	$[M]^+ + Cl - 1$ Bzw. $[M]^+ + (14)_2 + 6$	$[M]^+ + (14)_3 + 4$ Bzw. $[M]^+ + (14)_1 + Cl - 3$	$[M]^+ + (14)_5 + 8$ Bzw. $[M]^+ + (14)_3 + Cl + 1$
m/z	918 - 763	935 - 763	949 - 763	1026 - 763
Δ	155	172	186	263
Zuordnung	$[M]^+ + (14)_{11} + 1$	$[M]^+ + (14)_{12} + 4$	$[M]^+ + (14)_{13} + 4$	$[M]^+ + (14)_{19} - 3$

**Abbildung 56:** ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.2.1 nach 5 Tagen in d₈-THF unter Argon.

Das Ion mit m/z 797 wurde isoliert und fragmentiert. Die Fragmentierung verlief sehr selektiv (Abbildung 57). Als einziges Fragment mit hoher Intensität wurde das Signal mit einer Massenzahl von 761 m/z detektiert. Bei der Fragmentierung konnte eindeutig die Abstammung des isolierten Signals (m/z 797) von der Ausgangsverbindung **33** festgestellt werden. Bei dem d_8 -THF-Experiment mit schwerem Wasserstoff ist die Beteiligung des Lösungsmittels nach ESI-MS-Befunden sehr unwahrscheinlich, konnte aber nicht völlig ausgeschlossen werden, weil bei diesem Experiment keine klar definierbaren 14er Massensprünge beobachtet werden konnten. Wenngleich das Experiment mit deuteriertem Tetrahydrofuran mehr Fragen aufwirft als es beantwortet, wird im folgenden gezeigt, dass die 14er Massenzuwächse der Beteiligung von Stickstoff während der Probeentnahme bzw. der Messung zuzuordnen sind.

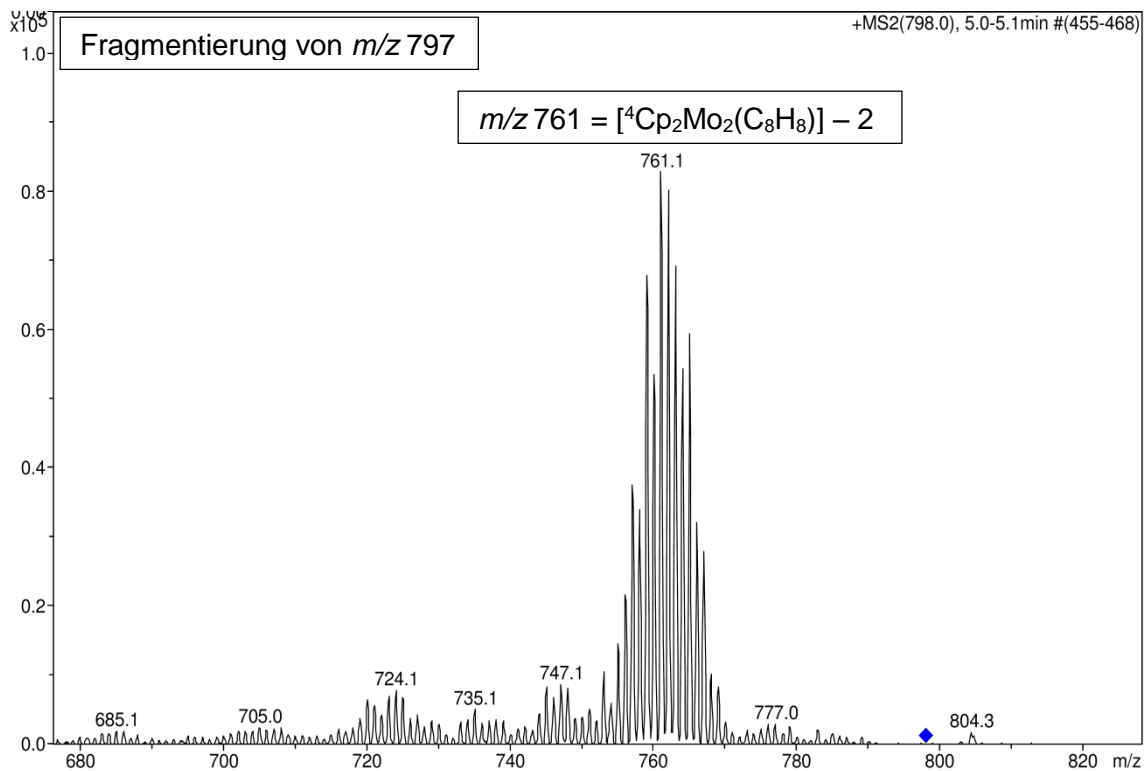


Abbildung 57: ESI-MS-Spektrum von Versuch **3.5.2.1** Fragmentierung von 797 m/z .

Dass in dem Massenspektrum (Abbildung 57) Abweichungen in der Größenordnung von zwei Massenzahlen auftreten, kann mit einer zusätzlichen Abspaltung von Wasserstoffatomen zusammenhängen.

3.5.2.2 Experiment von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] mit Stickstoff

In der Literatur^[68] wird Stickstoff als reaktionsträges, sogar inertes Gas beschrieben. Die Trägheit wird mit dem unpolaren Charakter des N_2 -Moleküls und mit der Dissoziationsenergie der Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung (ca. 945 kJ/mol) begründet. Reaktionen mit Stickstoff finden deshalb meist bei hohen Temperaturen statt. So bildet Stickstoff mit Metallen bei Gluthitze Metallnitride.

ESI-MS-Untersuchungen von Lösungen der Ausgangsverbindung **33** in einer Stickstoffatmosphäre zeigen ein völlig anderes Bild: Bereits bei Raumtemperatur werden Signale detektiert, die sich von der Ausgangsverbindung **33** durch Aufnahme von Fragmenten der Masse 14 ableiten. Wenn wirklich die Einwirkung von Stickstoff während einiger Minuten beim Abfüllen der Probe und bei der Verweilzeit in der Probenspritze für diesen Massenzuwachs verantwortlich ist, sollte sich ein mindestens gleicher, eher stärkerer Effekt einstellen, wenn eine Lösung des Zweikernkomplexes [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **33** längere Zeit unter Stickstoff gerührt wird. Dazu wurde eine kleine Menge der Ausgangsverbindung **33** in THF gelöst und in einem Druckschlenkrohr die Argon-Atmosphäre gegen Stickstoff ausgetauscht. Bereits nach einem Tag Rühren mit Stickstoff wurde eine leichte Aufhellung der braunen Reaktionslösung beobachtet. Diese Beobachtung wurde nach fünf Tagen Reaktionszeit noch deutlicher: Die nun zu untersuchende Reaktionslösung war nur noch gelb gefärbt.

Die ESI-MS-Untersuchung lieferte ein düsteres Bild (Abbildung **58**). Das Massenspektrum zeigt neun definierbare Signale im Bereich von 700 bis 1200 m/z . Weitere Signale werden durch das für Molybdän typische Isotopenmuster überlagert und sind dadurch nicht eindeutig definierbar (Tabelle **67**). Bei allen Signalen kann mit sehr guter Übereinstimmung die Beteiligung des Stickstoffs festgestellt werden. Sowohl gerade als auch ungerade Anzahlen an Stickstoffatomen wurden zugeordnet. Dies bedeutet, dass der Molybdän-Zweikernkomplex imstande ist, die sehr starke Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung zu spalten.

Tabelle 67: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	761	777 - 763	791 - 763	807 - 763	824 - 763
Δ	x	14	28	44	61
$\Delta = (14)n$	x	$(14)_1$	$(14)_2$	$(14)_3 + 2$	$(14)_4 + 5$
m/z	847 - 763	903 - 763	976 - 763	1048 - 763	1073 - 763
Δ	84	140	213	285	310
$\Delta = (14)n$	$(14)_6$	$(14)_{10}$	$(14)_{15} + 3$	$(14)_{20} + 5$	$(14)_{22} + 2$

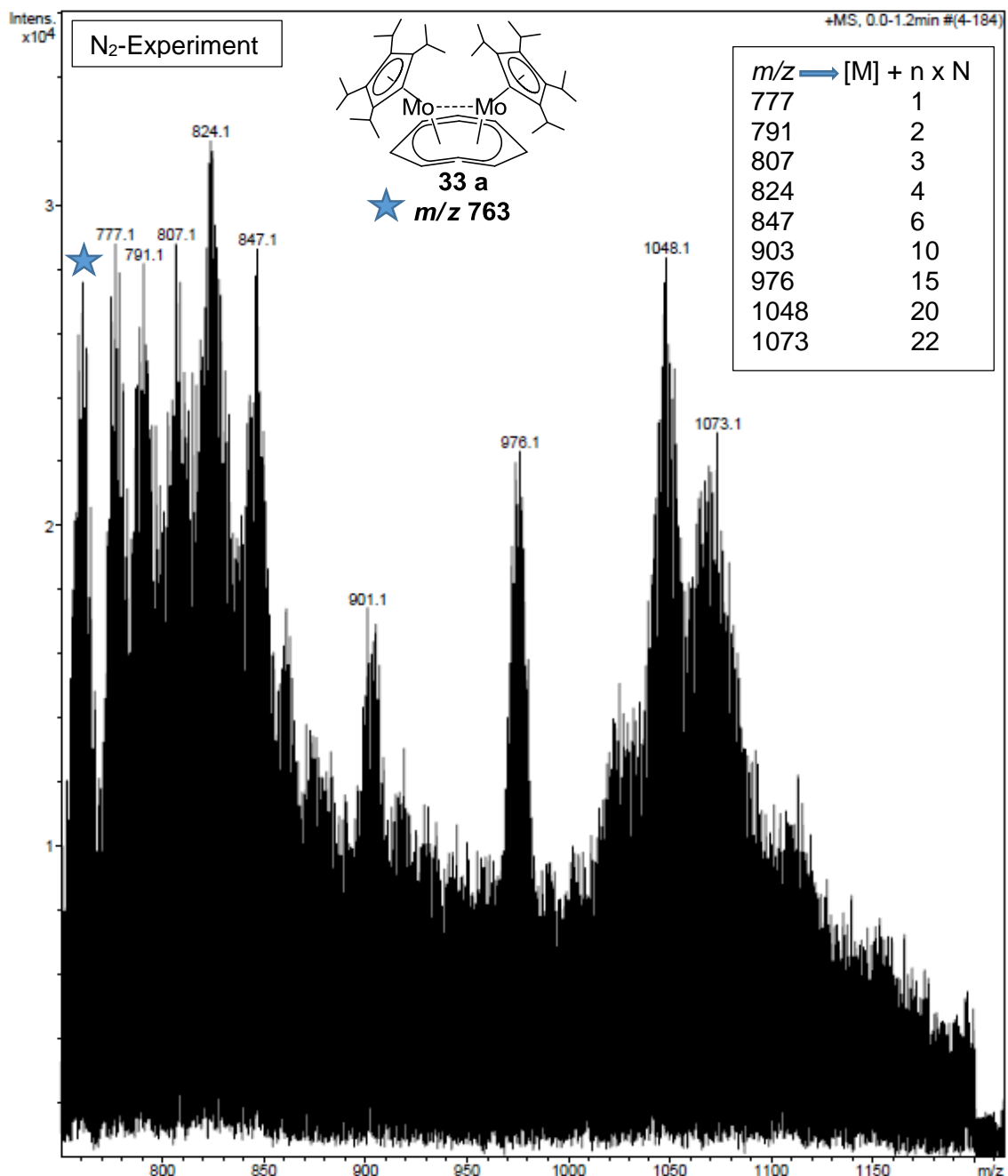


Abbildung 58: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.2.2 nach 5 Tagen in THF mit N₂.

Es sollten einzelne Peaks kritischer betrachtet werden. Die Abbildung 59 und Abbildung 60 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der isolierten Signale mit der Simulation. Eine kleine Korrektur zwischen 1 bis 3 Masseneinheiten bei dem theoretischen Isotopenmuster kann durch die verwendete Ionisierungsmethode auftreten. Beim Vergleich der Isotopenmuster konnte eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt werden.

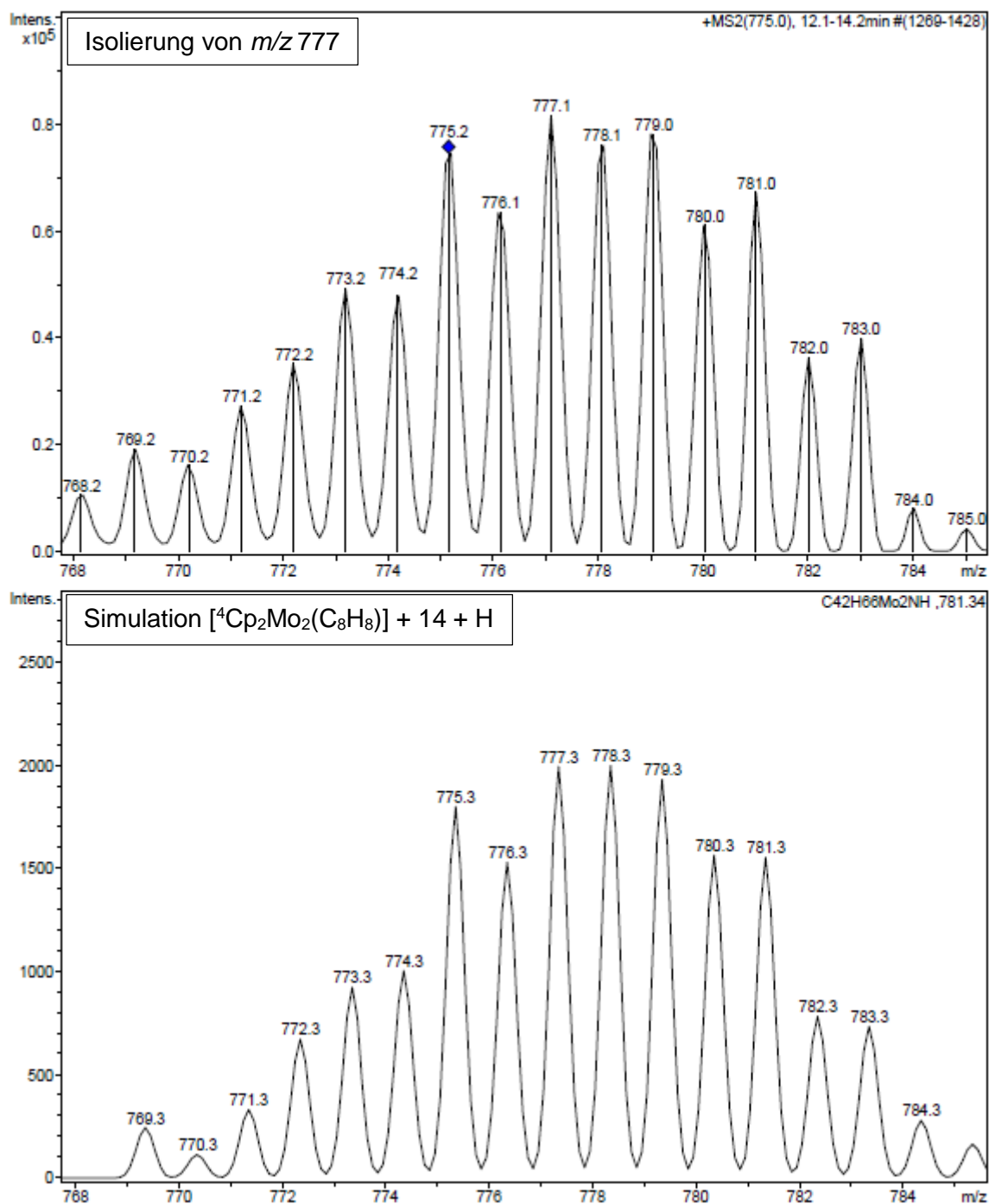


Abbildung 59: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.2.2 Isolierung und Simulation von 777 m/z .

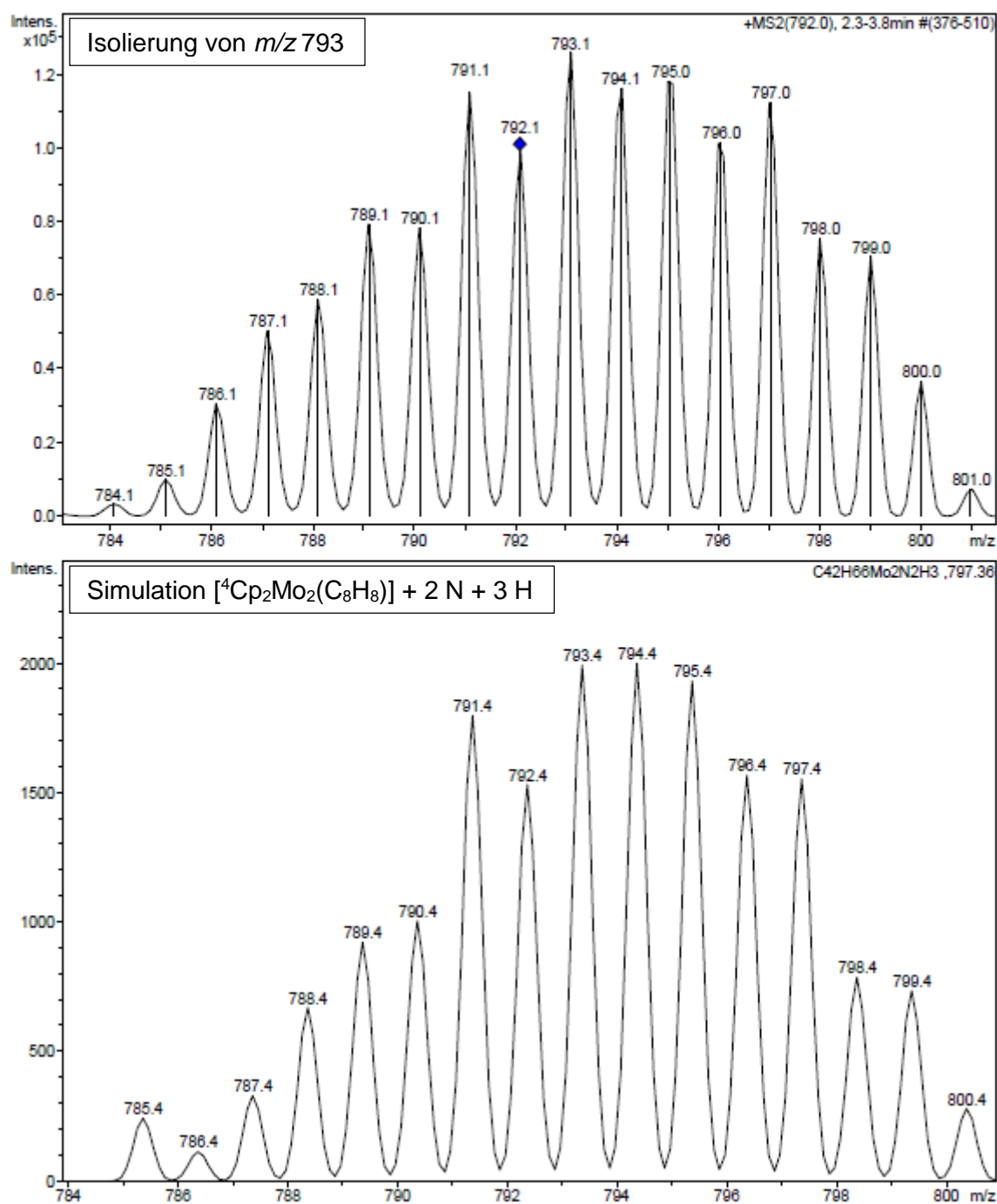


Abbildung 60: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.2.2 Isolierung und Simulation von 791 m/z .

Für die Auswertung der ESI-MS-Untersuchungen ist außer der Simulation der theoretischen Isotopenmuster auch die Fragmentierung der isolierten Spezies wichtig (Tabelle 68). Dabei sollen in Grau unterlegte Felder wiederholt vorkommende Fragmente unterstreichen und Zusammenhänge verdeutlichen. Bei der Fragmentierung der Massen zwischen 777 und 809 m/z konnte jeweils eine Massenzahl, die der Ausgangsverbindung entspricht, als Signal detektiert werden. Bei der Fragmentierung der Spezies mit 809 m/z wird zwar nicht das Fragment bei m/z 763 beobachtet, dafür aber das Fragment mit der Massenzahl 777, das selbst zum Mutterpeak fragmentiert.

Bei der höheren Masse konnte ebenso das Muttersignal mit der Massenzahl 763 detektiert werden, bzw. das Fragment mit der Massenzahl von 791 m/z , das anschließend selbst durch Abspaltung von zwei Stickstoffatomen zum Muttersignal zerfällt. Tabelle 68 zeigt mit grüner Unterlegung einzelne Signale bzw. Fragmente, die direkt zur Mutterspezies mit der Masseneinheit 763 m/z zerfallen. Grau bezeichnet Fragmente, die bei der Fragmentierung anderer Signale ebenfalls auftreten. Die rote Markierung ist für das Fragment mit der Massenzahl von 763 m/z reserviert.

Tabelle 68: Fragmente der ausgewählten Signale 1069, 1038, 809, 791, 777 m/z .

Isolierung m/z	Fragmentierung			
1069	1063	983	832	791
1038	996	809	763	723
809	777	723	689	433
791	763	733	433	
777	763	723	689	433

3.5.2.3 ESI-MS-Untersuchungen nach der Aufarbeitung des Stickstoffansatzes im Vakuum

Die Umsetzung der Ausgangsverbindung **33** mit Stickstoff warf die Frage auf, ob die neuen Stickstoffverbindungen stabil sind. Deshalb wurde die Reaktionslösung an der Vakuumpumpe zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mehrere Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum belassen, anschließend in THF unter Argon aufgenommen und direkt danach mittels ESI-MS untersucht. Die Abbildung **61** zeigt ein ESI-Massenspektrum dieser Probe.

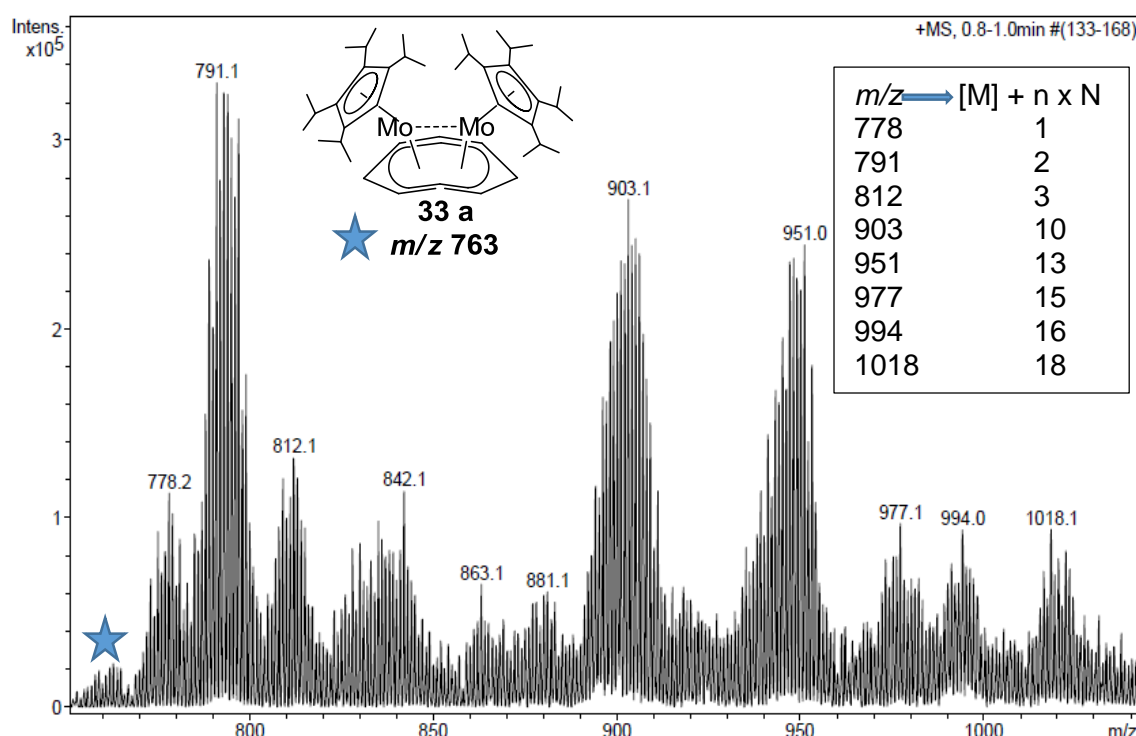


Abbildung 61: ESI-MS-Spektrum von Versuch **3.5.2.3** (Nach der ESI-MS-Untersuchung wurde die Probe über mehrere Stunden im Vakuum getrocknet, anschließend erneut in THF gelöst und untersucht)

Das ESI-Massenspektrum zeigt die gleichen Signale wie zuvor. Drei besonders intensive Signale mit m/z 791, 903 und 951 können auch bei dieser Untersuchung der Ausgangsverbindung **33** mit 2, 10 und 13 zusätzlichen Stickstoffatomen zugeordnet werden. Nach mehreren Stunden im Vakuum wurden im Massenspektrum die gleichen Stickstoffverbindungen beobachtet.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Dimolybdänkomplexes [${}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **33** wurde die Reduktion des [${}^4\text{CpMoCl}_4$] Halbsandwich-Komplexes mit Kalium in Gegenwart eines halben Äquivalents COT unter gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt. Nach der Aufarbeitung des Produktes durch Einengen und Extraktion des Rückstands mit Pentan und Dichlormethan unter Argon wurde eine sehr verdünnte THF-Lösung des

Substanzgemischs aus dem Dichlormethan-Extrakt fünf Tage in einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Die ESI-Massenspektren (Abbildung 62) belegten einerseits die Reproduzierbarkeit der Stickstoffaktivierung, zeigten aber auch Unterschiede im Detail.

Das ESI-MS (Abbildung 62) zeigt sechs dominierende Signale, unter denen das Signal mit einer Massenzahl von 777 m/z die zweithöchste Intensität erreicht. Diese Masse wurde der Zusammensetzung $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{N})]$ zugeordnet, das Isotopenmuster stimmt mit der Simulation überein. Dies gilt auch für die Signale bei m/z 791 und 805, die den analogen Zweikernkomplexen mit zwei oder drei Stickstoffatomen zugeordnet wurden (Tabelle 69). Auf das intensivitätsstärkste Signal mit m/z 763 folgen einzelne Signale mit sehr gut definierten, für Dimolybdän-Komplexe typischen Isotopenmustern in kurzen Abständen, die vermutlich der Aufnahme von vier bis sechs und neun Stickstoffatomen entsprechen. Abweichungen um zwei oder drei Masseneinheiten nach oben bei den höheren m/z -Werten können entweder auf Intensitätsschwankungen im Isotopenmuster oder (dies wird aufgrund vieler Beobachtungen in dieser Richtung für wahrscheinlich gehalten) auf zusätzlich angelagerte H-Atome aus dem Lösungsmittel zurückzuführen sein.

Tabelle 69: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen (ESI-MS-Spektrum Abbildung 62).

m/z	764	777 - 763	791 - 763	805 - 763
Δ	x	14	28	42
Zuordnung	$[\text{M}]^+ + 1$	$[\text{M}]^+ + (14)_1$	$[\text{M}]^+ + (14)_2$	$[\text{M}]^+ + (14)_3$
m/z	819 - 763	835 - 763	849 - 763	892 - 763
Δ	56	72	86	129
Zuordnung	$[\text{M}]^+ + (14)_4$	$[\text{M}]^+ + (14)_5 + 2$	$[\text{M}]^+ + (14)_6 + 2$	$[\text{M}]^+ + (14)_9 + 3$

Insgesamt fällt auf, dass die Intensitätsverhältnisse gegenüber dem sehr ähnlichen früheren Ansatz deutliche Schwankungen zeigen. Dies könnte ein Hinweis sein, dass jede Änderung der Reaktionsbedingungen die Zusammensetzung des Produktgemischs beeinflusst.

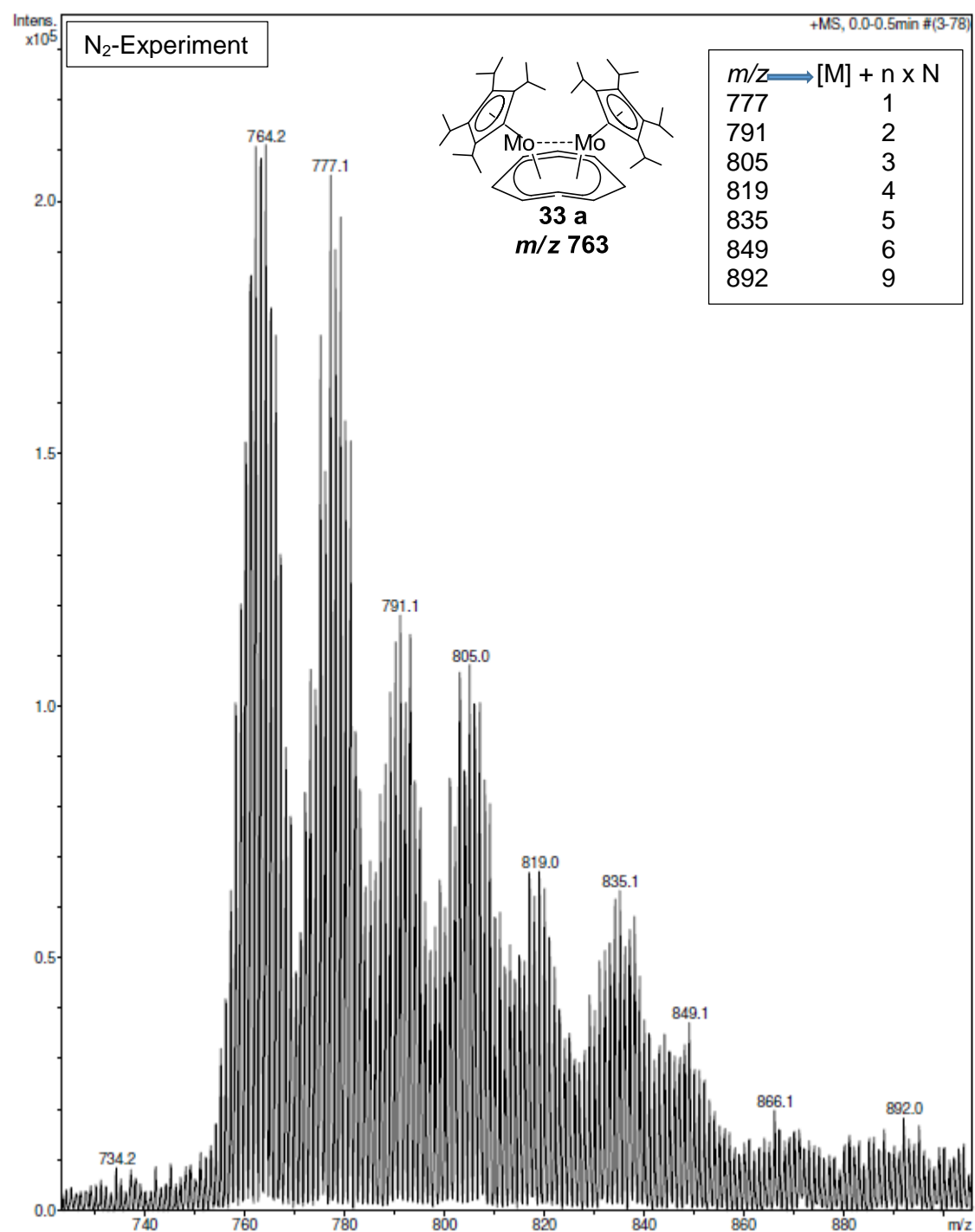


Abbildung 62: ESI-MS-Spektrum von Versuch **3.5.2.3** CH₂Cl₂-Extrakt nach erneuter Reduktion von [⁴CpMoCl₄] und anschließender Addition von Stickstoff.

3.5.2.4 Experiment von [⁴Cp₂Mo₂(C₈H₈)] mit 1,5 bar Stickstoff

Für die Aufnahme von Stickstoff durch den Zweikernkomplex [⁴Cp₂Mo₂(C₈H₈)] **33** aus der Gasphase müssten auch außerhalb des Massenspektrometers Belege zu finden sein. Eine größere Menge der Ausgangsverbindung wurde in einem Druckschlenkrohr in THF gelöst und unter einer Stickstoff-Überdruckatmosphäre (1,5 bar) fünf Tage

gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine Probe des festen Rückstands wurde unter Argon in THF gelöst und massenspektrometrisch untersucht, von einer weiteren Probe wurde eine C,H,N-Analyse angefertigt. Signale mit hoher Intensität werden in Tabelle 70 dargestellt. Zwei Signale mit Massenzahlen von 763 m/z und 1058 m/z wurden mit gleich hoher Intensität als Hauptvertreter detektiert.

Tabelle 70: Signalzuordnung im ESI-MS zu Versuch 3.5.2.4.

m/z	763	777 – 763	791 – 763	805 – 763	1058 – 763
Signalhöhe	$7,04 \times 10^5$	$3,28 \times 10^5$	$3,25 \times 10^5$	$5,16 \times 10^5$	$6,44 \times 10^5$
Δ	x	14	28	42	295
$\Delta = (14)n$	x	$(14)_1$	$(14)_2$	$(14)_3$	$(14)_{21} + 1$

Diese Interpretation der ESI-Massenspektren musste mit der Elementaranalyse belegt werden.

Tabelle 71: Elementaranalyse von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **33**, $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{Mo}_2$, $M=762,89$ g/mol vor und nach der Reaktion mit N_2 .

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ 33	66,12	8,72	-
gefunden (Ausgangsverbindung)	56,17	7,04	-
umgerechnet 33 mit 1,8 mol KCl	56,24	7,42	-
umgerechnet 33 mit 5 mol N_2	55,87	7,37	15,51
gefunden (N_2 -Experiment)	49,59	7,19	1,97
umgerechnet 33 mit 1,8 mol KCl und mit 3 mol N_2	51,42	6,78	8,57
umgerechnet 33 mit 1,8 mol KCl, 3 mol N_2 und 1,5 H_2	51,26	7,07	8,54

Wenn auch der N-Wert im Vergleich zu den Erwartungen viel zu niedrig ausgefallen ist, liegt dieser doch ohne jeden Zweifel weit oberhalb der Fehlergrenzen und entspricht damit einem Beweis für die Aufnahme von Stickstoff aus der Gasatmosphäre in das feste Reaktionsprodukt. Auch bei den in unserer Arbeitsgruppe bislang untersuchten Stickstoffkomplexen des Eisens und Nickels wurden stets zu niedrige N-Werte gefunden. Insbesondere bei den frühen Übergangsmetallen ist die Neigung zur Bildung außerordentlich stabiler Nitride bekannt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass ein Teil des in der Probe enthaltenen Stickstoffs als Metallnitrid im Verbrennungsrückstand zurückgeblieben ist. In dieser Situation können auch die deutlich erniedrigten C- und H-Werte zur Beurteilung herangezogen werden. Der erste orientierende Versuch einer Elementaranalyse des komplexen Produktgemisches hat gezeigt, dass in dieser

Richtung weiter gearbeitet werden muss. Es wäre z. B. nützlich, den Chloridgehalt der Probe zu bestimmen, um wenigstens eine der Unbekannten beziffern zu können.

3.5.2.5 $^{15}\text{N}_2$ -Experiment mit [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$]

Eine Testreaktion einer THF-Lösung von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **33** mit $^{15}\text{N}_2$ wurde analog zu dem im Versuch **3.5.2.2** beschriebenen N_2 -Experiment durchgeführt. Tabelle **72** enthält eine Auflistung der Signale aus dem ESI-Massenspektrum des $^{15}\text{N}_2$ -Experimentes, wobei deutliche Unterschiede gegenüber den Ergebnissen des $^{14}\text{N}_2$ -Experimentes gezeigt werden. Ein direkter Vergleich der einzelnen ausgewählten Signale zweier Experimente ($^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$) sind in der Tabelle **73** dargestellt. Die Masse der Ausgangsverbindung blieb unverändert bei einer Massenzahl 763 m/z . Zwei Signale bei 846 und 905 m/z , die in der Tabelle grau unterlegt wurden, könnten zum normalen $^{14}\text{N}_2$ -Experiment passen, da die Probeentnahme und ESI-MS-Messung unter bzw. mit gewöhnlichem Stickstoff durchgeführt wurde. Zusätzlich wäre eine Beteiligung von Chlorid denkbar, da eine Massendifferenz von 140 Masseneinheiten perfekt mit vier Chloratomen ausgeglichen werden kann. Die übrigen Signale konnten deutlich besser der Beteiligung des ^{15}N -Isotops zugeordnet werden. Besonders deutlich wurde der Massenzuwachs beim Signal mit m/z von 795 detektiert. Dieses Signal wurde nur in der Reaktionslösung mit dem ^{15}N -Isotop beobachtet, sodass Hinweise auf den Stickstoffeinbau in den Molybdän-Zweikernkomplex [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] durchaus zu finden sind.

Tabelle **72** berücksichtigt mögliche Kombinationen, die zur Entstehung der detektierten Signale führen können. Kleine Massendifferenzen können durch Wasserstoffatome oder eine kombinierte $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ -Beteiligung entstehen.

Tabelle 72: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen
(15 = ^{15}N , 14 = ^{14}N , 35=Cl).

m/z	763	779 - 763	795 - 763	809 - 763	824 - 763
Δ	x	16	32	46	61
$\Delta = (15)n$	x	$(15)_1 + 1$	$(15)_2 + 2$	$(15)_3 + 1$	$(15)_4 + 1$
m/z	846 - 763	905 - 763	977 - 763	1005 - 763	1087 - 763
Δ	83	140	213	242	326
$\Delta = (15)n$	$(14)_6 - 1$ 35 + 15x3 + 3	$(14)_{10}$ 4 x 35	$(15)_{14} + 3$ 15x3 + 14x12	$(15)_{16} + 2$ 15x4 + 14x13	$(15)_{22}$ 15x18 + 14x4

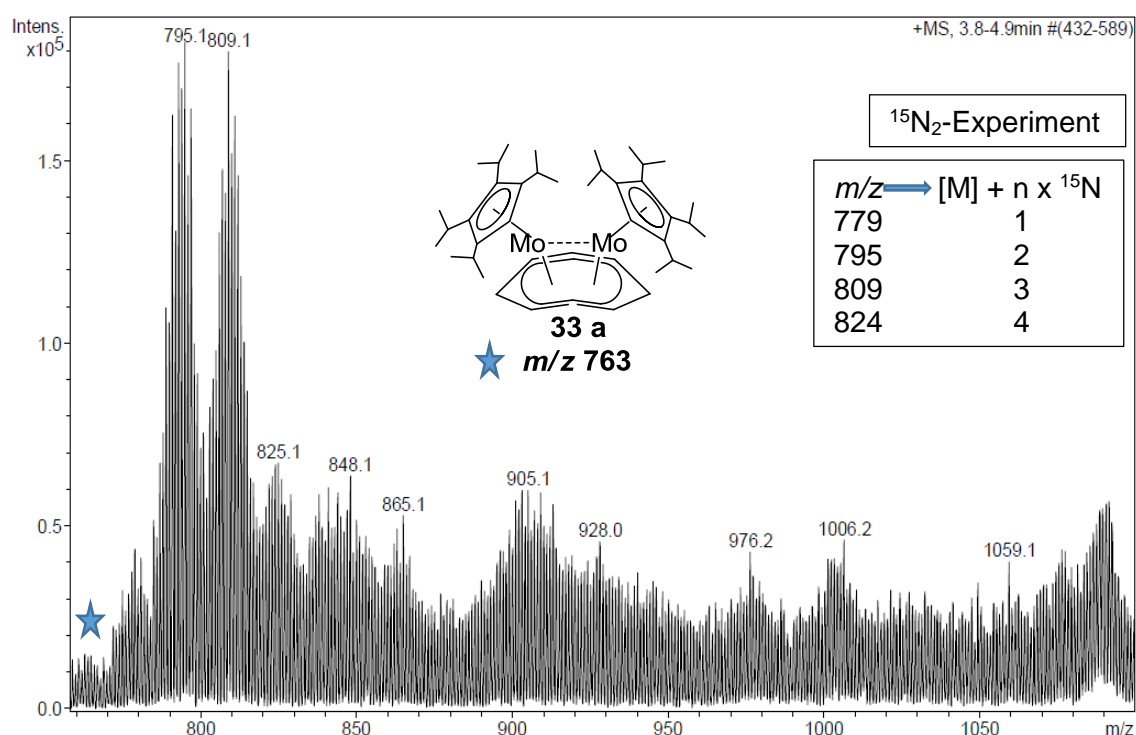


Abbildung 63: ESI-MS-Spektrum von Versuch **3.5.2.5** nach 5 Tagen in THF mit $^{15}\text{N}_2$.

Zur Verdeutlichung der Beweislage wurde die um vier Masseneinheiten, als beim gewöhnlichen Stickstoff-Experiment, schwerere Spezies mit der Masse von 795 m/z isoliert und mit dem simulierten Isotopenmuster verglichen. Bei der genaueren Betrachtung der gemessenen und simulierten Isotopenmuster wurde ein kleiner Massenunterschied beobachtet, dabei ist das Signal um eine Masseneinheit zu höherer Masse verschoben. Überlagerte Ausläufe, die zu einem Muster vom 795er Peak dazugehören, wurden bei der Isolierung abgeschnitten, so dass der Verlauf nicht vollständig ist. Sonst haben beide Isotopenmuster eine sehr gute Übereinstimmung. Die kleine Abweichung um eine Masseneinheit kann durch die Ionisierungsmethode erklärt werden.

Die Fragmentierung dreier ausgewählter Signale soll weitere Informationen liefern. Bei der Fragmentierung der Signale bei m/z 795 und 809 wurde das Signal der Ausgangsverbindung beobachtet. Die Fragmentierung von m/z 1087 führte zum Signal bei m/z 795. Für das Ion dieser Masse wurde bereits festgestellt, dass es bei der Fragmentierung das Signal der Ausgangsverbindung ergibt.

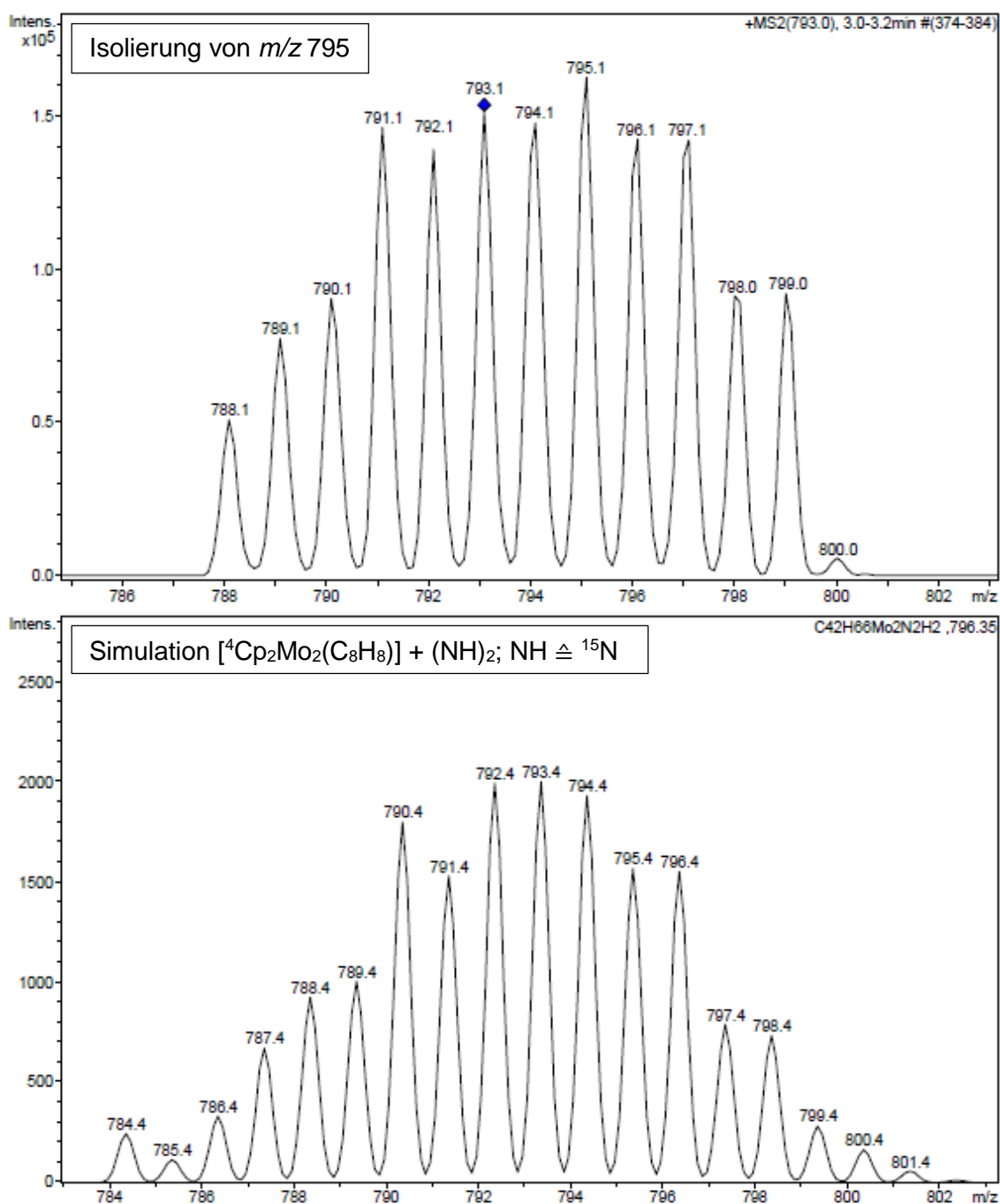


Abbildung 64: ESI-MS-Spektrum von Versuch **3.5.2.5** Isolierung und Simulation von 795 m/z (bei der Simulation wurde für das ^{15}N -Isotop eine (NH)-Einheit eingegeben).

Die Abbildung **64** zeigt ein isoliertes Signal mit der Massenzahl von 795 m/z und darunter ein simuliertes Signal mit einer sehr guten Übereinstimmung der Intensitäten einzelner Ausschläge. Bei der Simulation werden zwei Wasserstoffatome addiert, da die Masse des ^{15}N -Isotops nicht direkt eingegeben werden kann. Dieses Problem wurde umgangen, indem für ein ^{15}N -Atom je ein N-Atom und ein H-Atom eingegeben wurden.

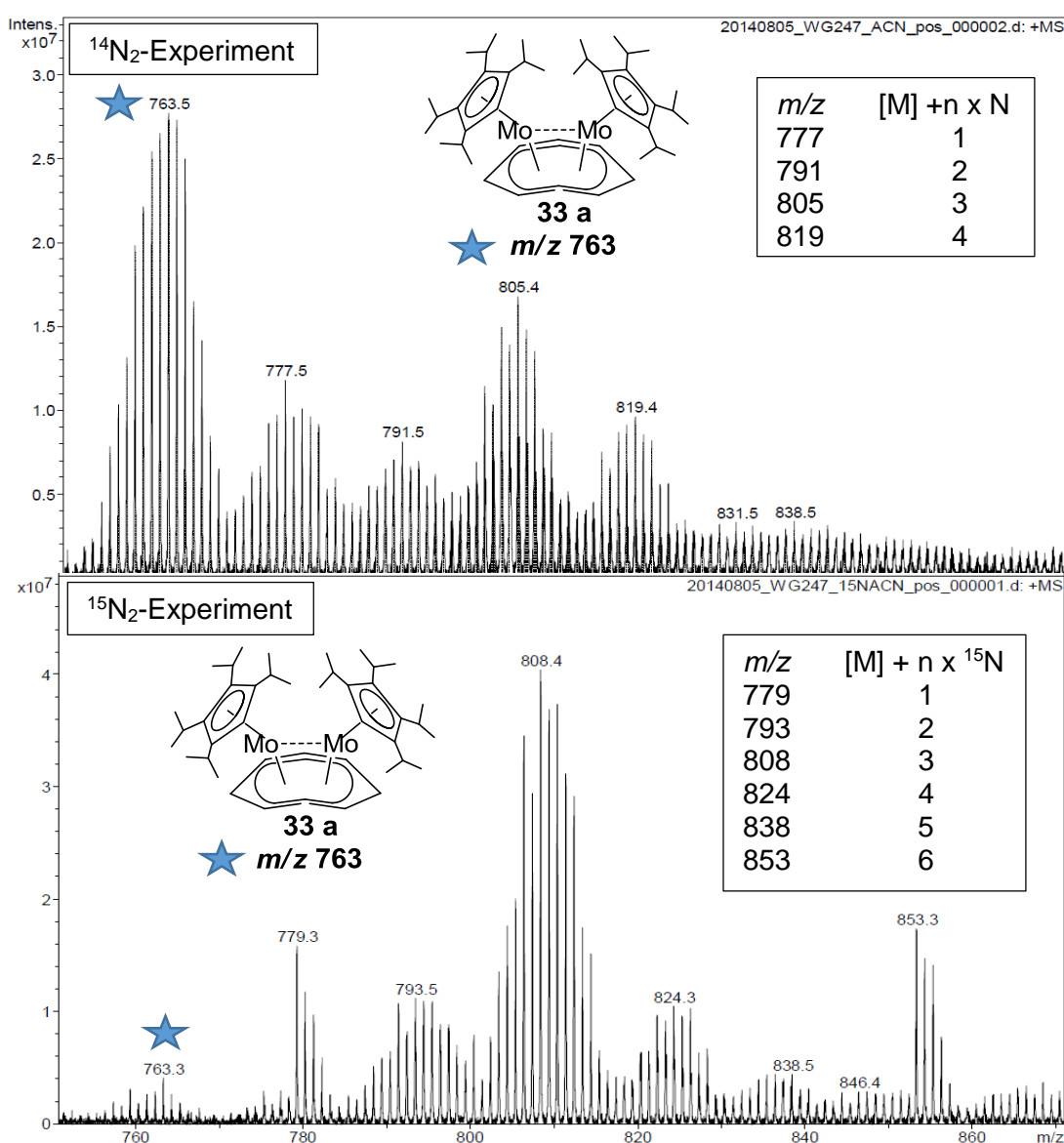
Es ließ sich durch ESI-MS-Untersuchungen der Stickstoffexperimente mit $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ belegen, dass Stickstoff durch den Molybdän-Zweikernkomplex $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **33** aufgenommen wurde.

Die ESI-MS-Messmethode kann zusätzlich durch ICR als deutlich genauere massenspektrometrische Untersuchungsmethode unterstützt werden. Dazu wurden zwei bereits durch ESI-MS untersuchte Proben (beide Proben wurden unter $^{14}\text{N}_2$ -Atmosphäre entnommen), eine von einem $^{14}\text{N}_2$ -, die andere von einem $^{15}\text{N}_2$ -Experiment bis zur ICR-Messung unter normalem Stickstoff als Schutzgas aufbewahrt. Nach Zugabe von jeweils 1 mL Acetonitril zur THF-Lösung, die für eine glatte Ionisation erforderlich war, wurden beide Reaktionslösungen erneut vermessen. Ergebnisse der ICR-Untersuchungen zeigen vollkommene Übereinstimmung mit der ESI-MS-Massenspektrometrie. Bei der ICR-Messung werden die gleichen Signale wie bei der ESI-MS-Untersuchung beobachtet. Tabelle **73** verdeutlicht die Massenunterschiede zwischen den Produkten der Reaktionen mit gewöhnlichem Stickstoff und dem ^{15}N -Isotop. Eindeutige Massendifferenzen, die auf Beteiligung des schweren Stickstoffs zurückzuführen sind, werden in Bereich zwischen 763 m/z und 819 m/z festgestellt. Bei dem $^{15}\text{N}_2$ -Experiment wird das Signal der Ausgangsverbindung mit identischer Massenzahl von 763 m/z detektiert, danach kommen Signale mit zunehmender Massendifferenz von genau 15 Masseneinheiten. Als einziges Signal zeigt m/z 777 bzw. 779 eine Unregelmäßigkeit, die durch die Aufnahme eines Wasserstoffatoms im ^{15}N -Experiment, nicht jedoch im ^{14}N -Experiment, erklärt werden muss. In der Tabelle **73** werden die Massen von vier Signalen aus beiden Versuchen miteinander verglichen. Die ICR-Massenspektrometrie als eine hochauflösende Messmethode liefert den Beweis für den Stickstoffeinbau in den Molybdän-Zweikernkomplex $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **33**.

Beim ^{14}N -Experiment (Tabelle **73**, oben) wurden in ICR-Massenspektren fünf Signale im Bereich zwischen 763 m/z und 900 m/z detektiert. Die Ausgangsverbindung ist die intensivste Spezies. Beim Einsatz des ^{15}N -Isotops (Tabelle **73**, unten) wurde die Ausgangsverbindung im ICR-Massenspektrum mit deutlich geringerer Intensität beobachtet. Als intensivstes Signal wurde die Spezies mit drei zusätzlichen ^{15}N -Atomen beobachtet. Zwei Signale mit Massenzahlen 779 m/z und 853 m/z zeigen ein untypisches Isotopenmuster für Molybdän-Zweikernkomplexe.

Tabelle 73: Massendifferenzen zwischen vier Stickstoffverbindungen aus Reaktionen von **33** mit $^{14}\text{N}_2$ (obere Tabellenhälfte) und $^{15}\text{N}_2$ (untere Tabellenhälfte).

m/z	763	777 - 763	791 - 763	805 - 763	819 - 763
Δ	x	14	28	42	56
$\Delta = (14)n$	x	$[\text{M} + (14)_1]^+$	$[\text{M} + (14)_2]^+$	$[\text{M} + (14)_3]^+$	$[\text{M} + (14)_4]^+ + 1$
m/z	763	779 - 763	793 - 763	808 - 763	853 - 763
Δ	x	16	30	45	90
$\Delta = (15)n$	x	$[\text{M} + (15)_1]^+ + 1$	$[\text{M} + (15)_2]^+$	$[\text{M} + (15)_3]^+$	$[\text{M} + (15)_6]^+$

**Abbildung 65:** ICR-MS-Spektren von $^{14}\text{N}_2$ - und $^{15}\text{N}_2$ -Experiment.

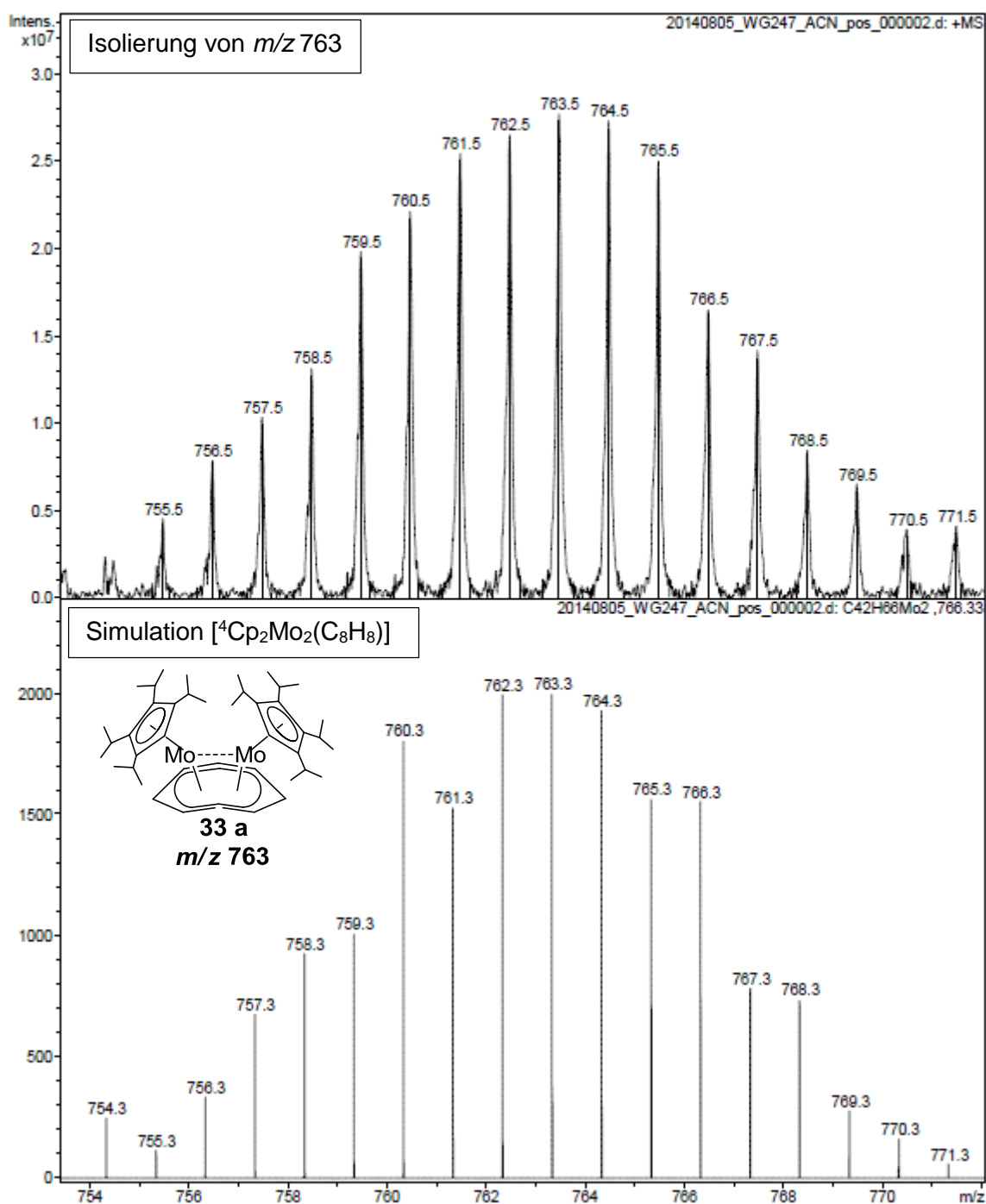


Abbildung 66: ICR-MS-Spektrum von Versuch **3.5.2.5** Isolierung und Simulation von $763 m/z$.

Die Reaktivitätsuntersuchungen mit dem Stickstoff am ICR-Großgerät konnten mit der möglichst genauen Massenbestimmung der Ausgangsverbindung kombiniert werden, dabei wurde das gemessene Isotopenmuster mit dem simulierten verglichen. Für das simulierte Isotopenmuster wurden nur Linien in der Symmetrieachse der jeweiligen Signale dargestellt. Die Abweichung der Massen beträgt bei der ICR-Methode nur $0,2 m/z$. **Abbildung 66** zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der theoretischen mit den gemessenen Signalen.

Überlegungen zur Struktur der Molybdän-Zweikernkomplexe

Zum anfänglichen Strukturvorschlag eines Tripeldecker-Zweikernkomplexes des linearen Sandwich-Typs $[\text{}^4\text{CpMo}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Mo}^4\text{Cp}]$ wurde ein Mo-Mo-Abstand von 3,158 Å durch die Annahme eines Mo-C-Abstands von 2,357 Å, eines C-C-Abstands von 1,4 Å anhand der in Abbildung 67 dargestellten geometrischen Überlegungen abgeschätzt.

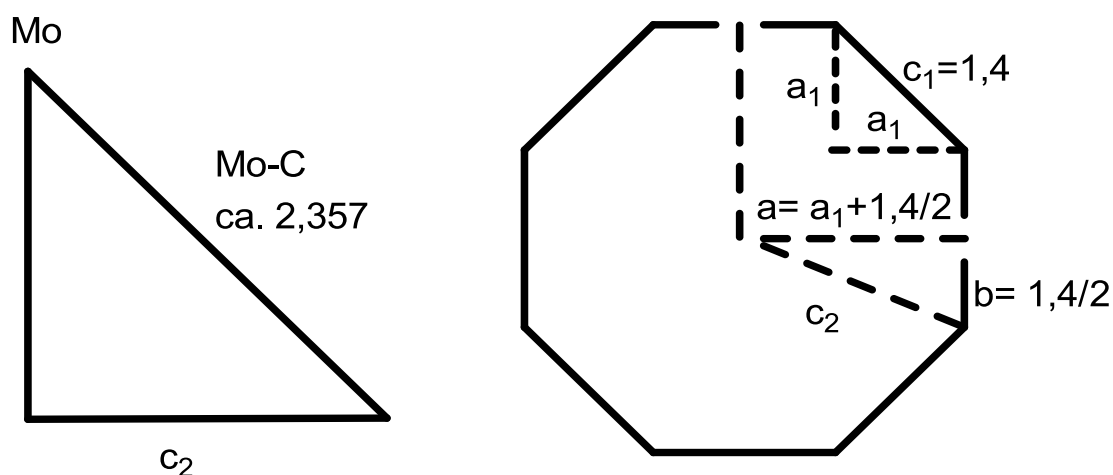


Abbildung 67: Berechnung von dem Mo-Mo-Abstand in einem linearen Tripeldecker-Komplex.

Die hohe Reaktivität der Ausgangsverbindung stellt die vorgeschlagene Struktur als linearen Tripeldecker-Komplex (Typ 1) in Frage. Sollte COT tatsächlich als Mitteldeck eines 30 VE-Komplexes dienen, so müsste diese Verbindung sehr stabil sein und dürfte nicht mit Stickstoff reagieren. Da die Massen aber perfekt mit der ESI-MS- und ICR-Messung übereinstimmen, soll die COT-Einheit im Komplex vorhanden sein. Als einzige Möglichkeit bleibt die COT-Einheit als eine Brücke zwischen zwei ${}^4\text{CpMo}$ -Einheiten zu betrachten. Komplexe dieser Art sind seit den 80-er Jahren bekannt und werden in Lehrbüchern z. B. Salzer^[69] mit der unsubstituierten CpCr-Einheit dargestellt. Dabei wird die COT-Einheit zwischen zwei Metallzentren wie eine Brücke verbogen und die Cyclopentadienylringe entweder als *syn*-Variante auf einer Seite oberhalb der COT-Brücke bzw. als *anti*-Variante ober- und unterhalb der COT-Brücke platziert. Tetraisopropylcyclopentadien als Ligand besitzt einen hohen räumlichen Anspruch. Tritt eine *syn*-Anordnung auf, so muss sich die COT-Brücke krümmen und die beiden Metallatome gehen eine Metall-Metall-Bindung ein. Diese Anordnung scheint in Bezug auf die Reaktivitätsuntersuchungen als wahrscheinlich. Der Einbau sowohl einer geraden als auch einer ungeraden Anzahl an Stickstoffatomen lässt vermuten, dass die

Haptizität der Cyclooctatetraen-Mo-Wechselwirkung flexibel ist. Ein wichtiges Merkmal für eine *syn*-Anordnung ist die Metall-Metall-Bindung, die mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse oder mit Hilfe der EXAFS-Untersuchung unbedingt bestimmt werden soll.

3.5.2.6 Experiment von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] mit Wasserstoff und Deuterium

Da die Reaktivitätsuntersuchungen, ausgewertet durch ESI-MS-Spektroskopie, mit dem normalen Stickstoff und dem ^{15}N -Isotop erstaunliche Resultate lieferten, sollte als nächstes der Einbau von Wasserstoff bzw. Deuterium untersucht werden. Dazu wurde eine verdünnte THF-Lösung von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] Komplex **33** fünf Tage in einem Druckschlenkrohr unter Wasserstoff- bzw. Deuterium-Atmosphäre kräftig gerührt. Bei der ESI-MS-Untersuchung wurde die Mutterspezies mit geringer Intensität detektiert. Außer dem 763er Signal sind auch Signale 777 und 791 m/z , die durch Stickstoff zu erklären sind, im Massenspektrum vorhanden. Das ist nicht besonders verwunderlich, da die Probe unter N_2 als Schutzgas entnommen und untersucht werden musste. Andererseits konnten die detektierten Signale nicht so deutlich mit einem Massenzuwachs von 14er Massensprüngen gerechnet werden. Hier mussten die Massen des Wasserstoffs bzw. des Deuteriums zusätzlich addiert werden. Die zwei ersten Signale, die mit der Aufnahme von Stickstoff zusammenhängen, verhalten sich wie erwartet, das dritte Signal mit m/z von 812 kann nur mit drei Stickstoffatomen und zusätzlich sieben Wasserstoffatomen gerechnet werden. Besonders interessant ist bei dem Wasserstoff-Experiment das 868er Signal, da diese Masse bei den Experimenten mit dem Stickstoff nie detektiert wurde. Dieses Signal kann jedoch sehr passend durch einen Einbau von genau sieben Stickstoff- und Wasserstoffatomen erklärt werden. Die höheren Massen sind nicht intensiv genug und wurden vernachlässigt.

Tabelle 74: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	763	777 - 763	791 - 763	812 - 763	868 - 763
Δ	x	14	28	49	105
$\Delta = (14)n$	x	$[\text{M} + (14)_1]^+$	$[\text{M} + (14)_2]^+$	$[\text{M} + (14)_3]^+ + 7$ Bzw. $[\text{M} + (14)_1]^+ + \text{Cl}$	$[\text{M} + (14)_7]^+ + 7$ Bzw. $[\text{M} + (14)_5]^+ + \text{Cl}$

Theoretisch denkbar ist die kombinierte Beteiligung von Chlorid und Stickstoff bei den zwei erwähnten Signalen. Die enorm hohe Intensität der beiden Spezies, die nie zuvor beobachtet wurde, spricht jedoch dagegen.

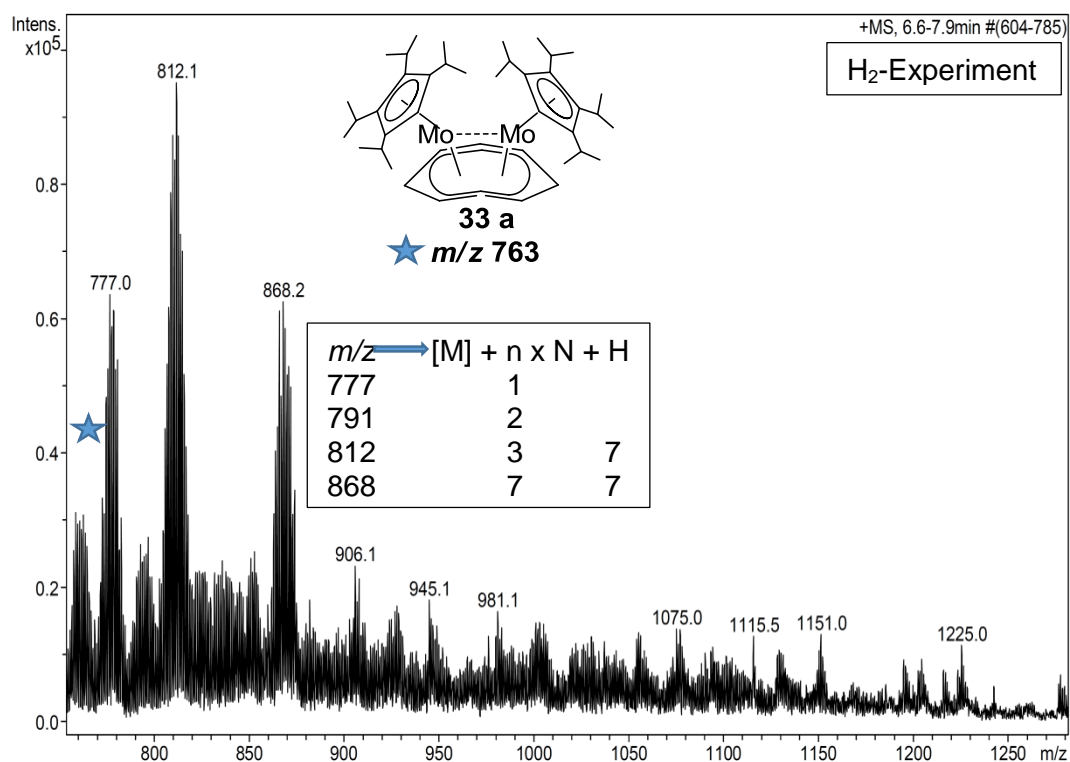
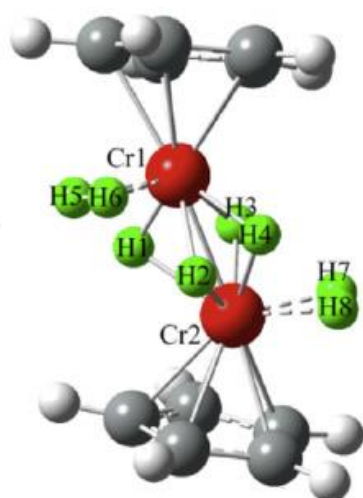


Abbildung 68: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.2.6 Verbindung **33** nach 5 Tagen in THF mit H₂ (rechts im Bild ein Beispiel aus Lit.^[70] ein Dichromocen mit vier H₂).



In der Lit^[70] werden Rechenergebnisse für die Speicherung von H₂-Molekülen zwischen den Cp-Ringen von Divanadocen und Dichromocen beschrieben. Die Rechnungen bezüglich der Wasserstoffspeicherung durch reaktive Dimetallozene liefern Denkansätze für die Aufnahme von Stickstoff und Wasserstoff durch Dimolybdänkomplexe des Typs [Cp₂Mo₂(C₈H₈)].

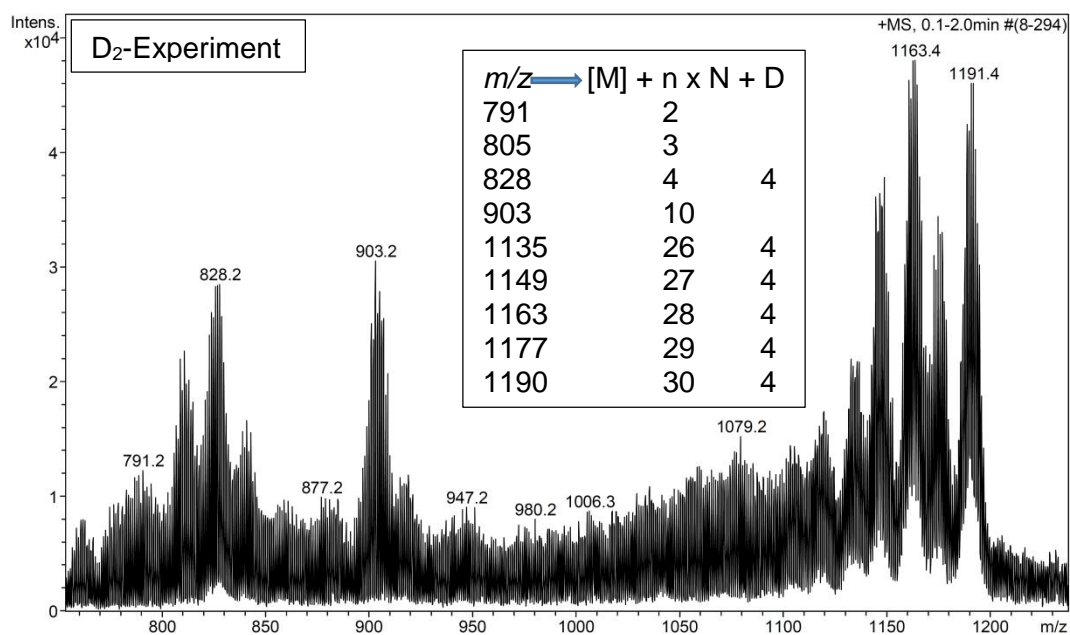


Abbildung 69: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.2.6 Verbindung 33 nach 5 Tagen in THF mit D_2 .

Auch bei dem Experiment mit schwerem Wasserstoff wurde der gleiche Versuchsaufbau wie beim Experiment mit dem Stickstoff-Isotop verwendet. Es wurde ein Druckschlenkrohr mit ungefähr 50 mL Volumen verwendet, das mit möglichst kurzen Schläuchen über den Dreiweghahn mit der Pumpe und der Deuterium-Flasche verbunden wurde. Die benötigte Gasmenge wurde mithilfe von einem Luftballon dosiert. Ein ganz anderes Erscheinungsbild konnte bei der Reaktion mit dem Deuterium beobachtet werden. Die gemessenen Massenspektren zeigen im Bereich von 763 bis 903 m/z keinen besonderen Unterschied gegenüber dem Experiment mit $^{14}N_2$. Im Bereich der höheren Molekülmassen wird dagegen eine erstaunlich übereinstimmende Tendenz deutlich. Es tritt eine Kombination von Stickstoffeinbau mit zusätzlicher Aktivierung von je zwei Deuterium-Molekülen auf. Die übereinstimmende, mehrmals aufgetretene Gleichmäßigkeit im Massenzuwachs von fast ausschließlich $14 + 8$ Masseneinheiten lässt vermuten, dass jeweils zwei ND_2 -Einheiten beteiligt sein könnten. (Tabelle 75; Grauschattierung)

Tabelle 75: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen beim D_2 Experiment.

m/z	763	791 - 763	805 - 763	828 - 763	903 - 763
Δ	x	28	42	65	140
$\Delta = (14)n$	x	$(14)_2$	$(14)_3$	$(14)_4 + 9$	$(14)_{10}$
m/z	1135 - 763	1149 - 763	1163 - 763	1177 - 763	1190 - 763
Δ	372	386	400	414	427
$\Delta = (14)n$	$(14)_{26} + 8$	$(14)_{27} + 8$	$(14)_{28} + 8$	$(14)_{29} + 8$	$(14)_{30} + 7$

Als Unterstützung für die aufgestellten Vermutungen sollte die Isolierung der ausgewählten Signale und die Simulation der theoretisch berechneten Massen herangezogen werden. Bei der Reaktion mit Wasserstoff wurde ein besonders interessanter Peak bei 868 m/z beobachtet. Bei einem Ion dieser Masse könnten sieben N-Atome und sieben H-Atome zur Ausgangsverbindung mit m/z 763 hinzugekommen sein. Die Simulation zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentell erhaltenen Signal, wenn noch ein H-Atom mehr hinzugefügt wird. Eine Beteiligung von Chlorid ist ausgeschlossen, weil das Isotopenmuster mit einer 3:1-Mischung von ^{35}Cl und ^{37}Cl ganz anders aussehen müsste.

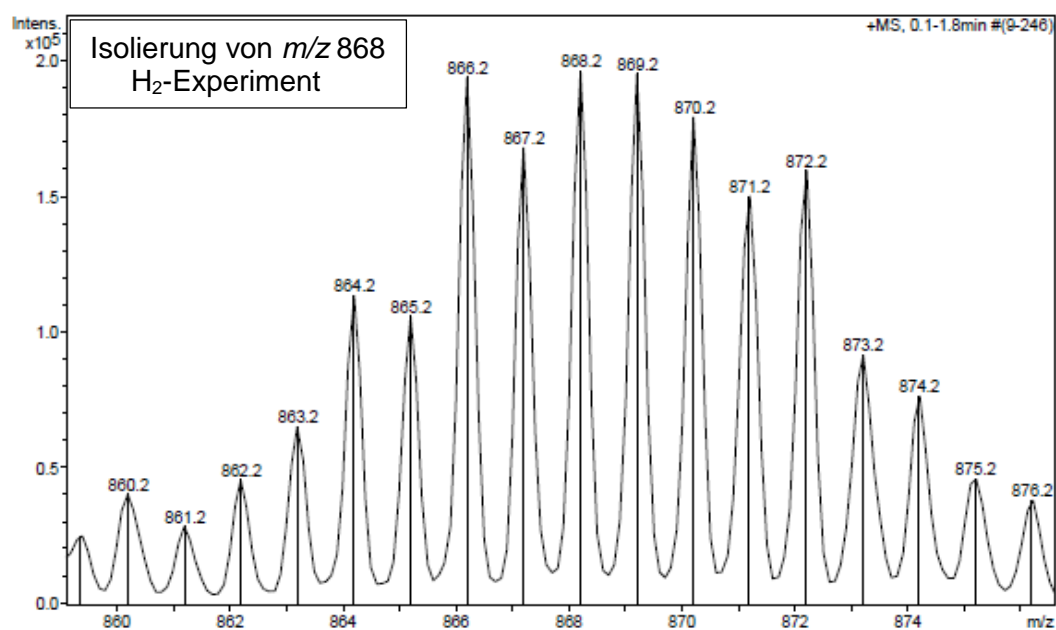


Abbildung 70: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.2.6 Isolierung von 868 m/z .

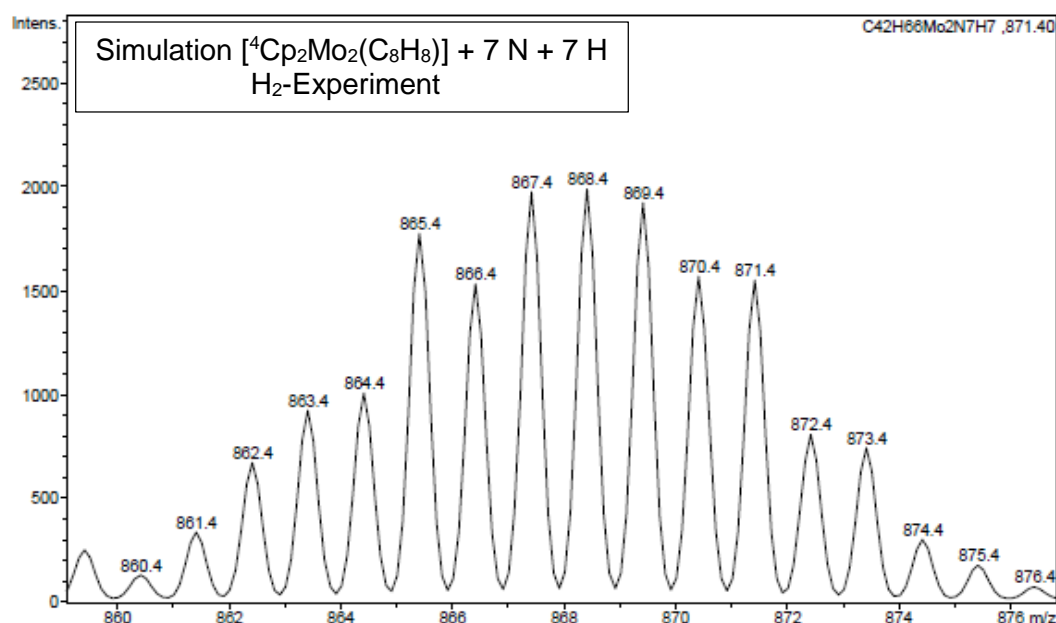


Abbildung 71: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.2.6 Simulation von 868 m/z .

Zur Unterstützung der Hypothese, dass beim Experiment mit Wasserstoff und Deuterium eine exakt definierte Beteiligung von Stickstoff und Wasserstoff bzw. Stickstoff und Deuterium vorliegt, wurden zwei Massen von 868 m/z (Wasserstoff-Experiment) und 1163 m/z (Deuterium-Experiment) mit für Molybdän Zweikernkomplex typischem Isotopenmuster isoliert und mit dem theoretischen Isotopenmuster verglichen. Beim Signal mit m/z von 868 wird eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt. Beim Experiment mit Deuterium könnte das 877er Signal zur Interpretation des 868er Signals

im H₂-Versuch passen, jedoch hindert eine starke Überlagerung des Isotopenmusters die Isolierung und den Vergleich.

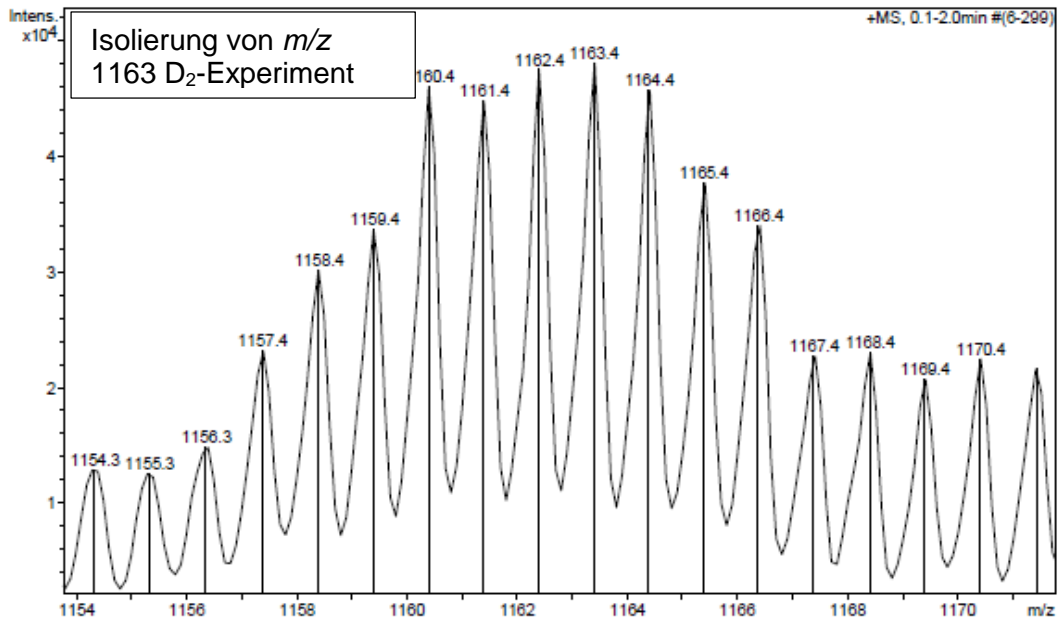


Abbildung 72: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.2.6 Isolierung von 1163 m/z .

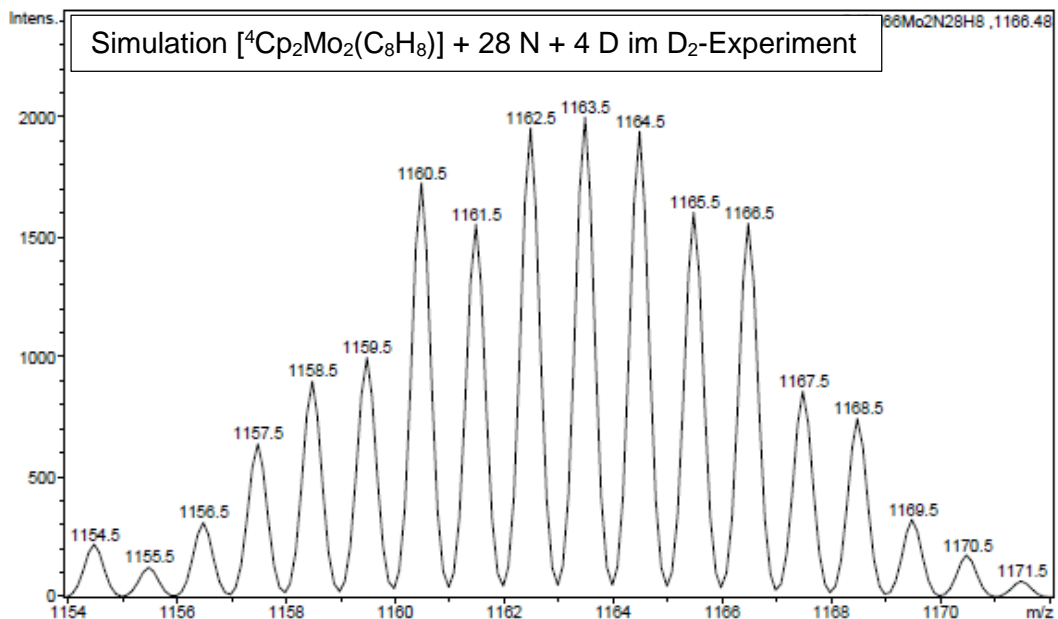


Abbildung 73: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.2.6 Simulation von 1163 m/z .

Lediglich im Randbereich werden wegen einer Überlagerung mit dem nächsten Signal kleine Intensitätsabweichungen beobachtet.

Leider wurde bei diesen beiden orientierenden Versuchen kein Signal einer wasserstoffhaltigen Spezies entdeckt, zu dem auch im D₂-Experiment das

Deuterium-Pendant existierte und umgekehrt. Offensichtlich müssen hier die Reaktionsbedingungen noch genauer aufeinander abgestimmt oder umfangreichere Versuchsreihen durchgeführt werden, um solche Signalpaare ausfindig zu machen. Die IR-Untersuchungen sollten die Befunde der ESI-Messung unterstützen, da die Bereiche für N-H-Schwingungen (zwischen 3300 und 3500 cm^{-1}) und noch besser für N-D-Schwingungen (um 2400 cm^{-1}) vom Dimolybdänkomplex ungestört sind.

3.5.2.7 Experiment von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] mit Ammoniak und schweren Ammoniak

Bei Reaktionen der Ausgangsverbindung [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **33** mit Ammoniak wurden wie bei den Reaktionen mit Stickstoff und Wasserstoff jeweils THF-Lösungen der Ausgangsverbindung **33** im Konzentrationsbereich von ca. 10^{-4} mol/l in einem Druckschlenkrohr unter Argon hergestellt. Die Argonatmosphäre wurde gegen Ammoniak oder ND_3 ausgetauscht und die Proben fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Probenahme für die ESI-MS-Untersuchung wurde unmittelbar vor der Messung unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

Die Auswertungen der Experimente mit NH_3 und ND_3 wiesen sehr ähnliche Reaktionsverläufe auf. Beide Reaktionen verliefen deutlich selektiver als die Reaktionen mit Stickstoff und Wasserstoff bzw. Deuterium. Dabei wurden wesentliche Unterschiede zu den oben beschriebenen Reaktionen beobachtet. Im vorderen Bereich des Massenspektrums werden neben dem Signal der Mutterspezies nur wenige Stickstoffpeaks detektiert. Der mittlere Bereich des Massenspektrums ist nahezu frei von Signalen. Hohe Intensitäten werden erst in einem Bereich von 1090 m/z bis 1174 m/z beobachtet.

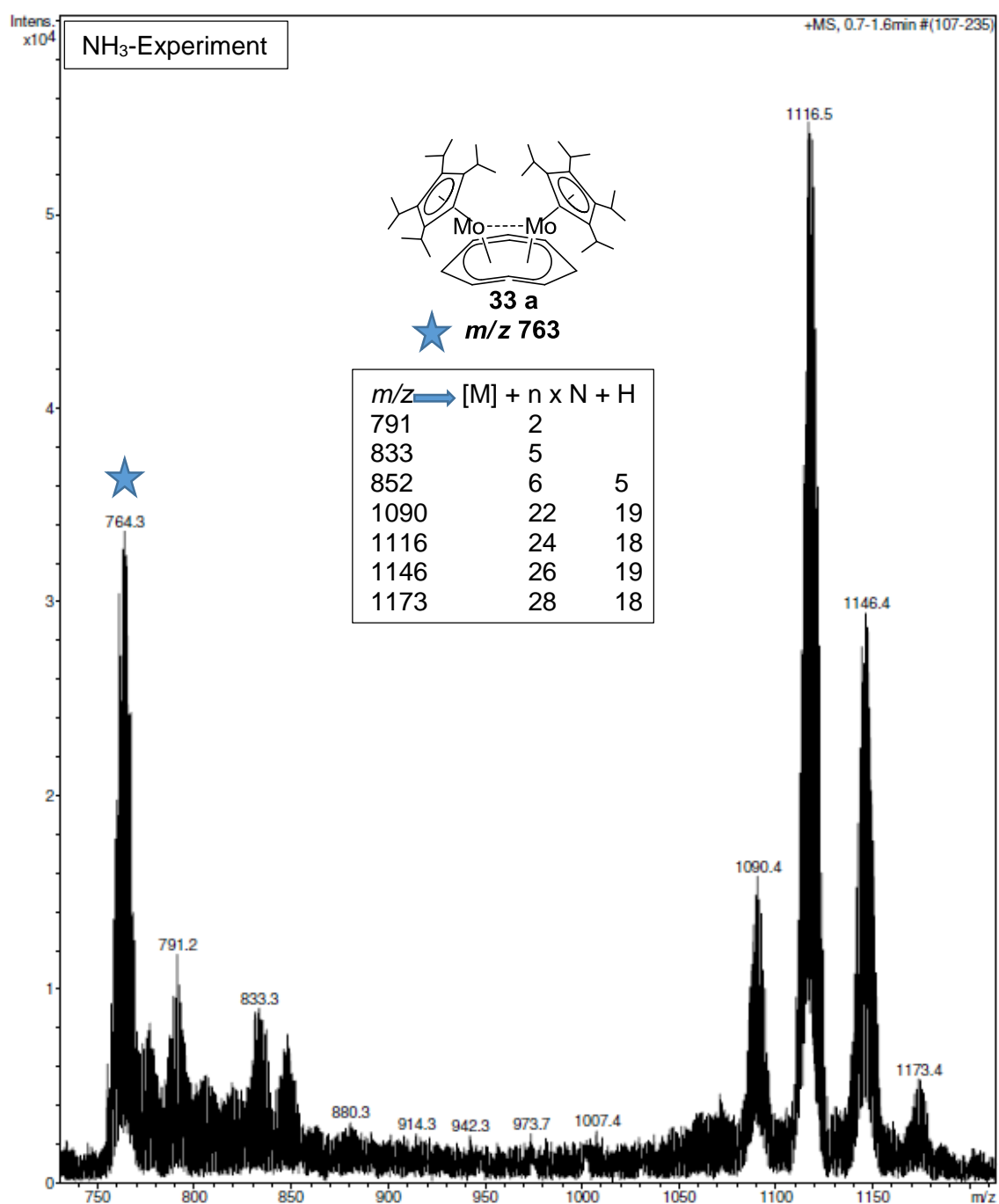


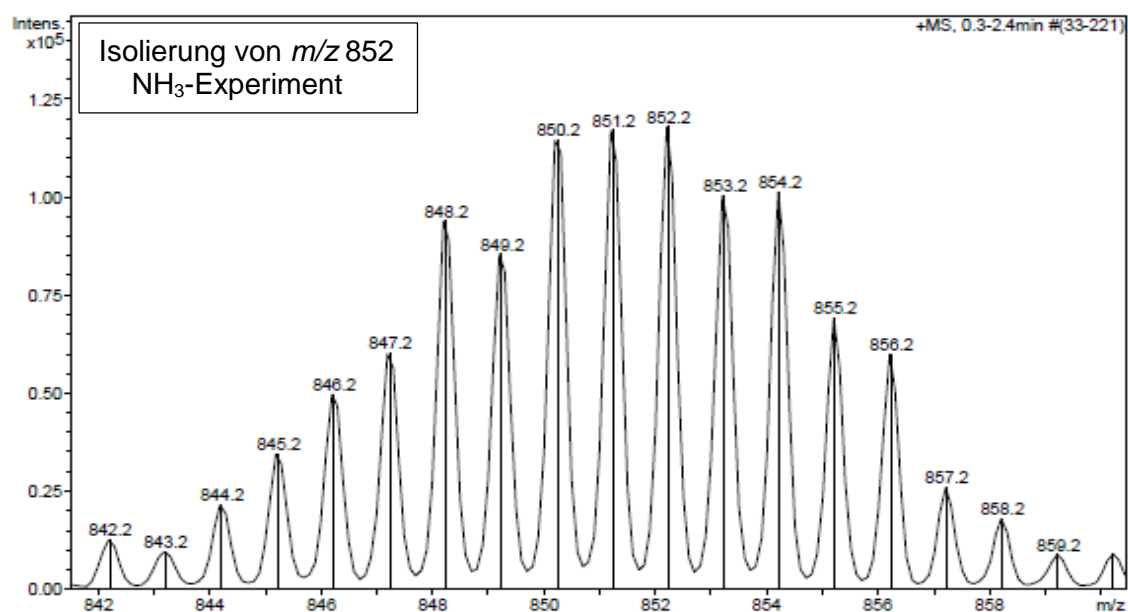
Abbildung 74: ESI-MS-Spektrum von **3.5.2.7** nach 5 Tagen in THF mit NH₃.

Bei der genaueren Betrachtung des Massenspektrums wurden deutliche Unterschiede zum Wasserstoff-Experiment festgestellt. Die Ausgangsverbindung **33** mit der Massenzahl von 764 *m/z* ist mit hoher Intensität vorhanden. Es werden zwei neue Signale mit einer Massenzahl von 833 und 852 *m/z* beobachtet und drei intensive Ausschläge bei höheren Molekülmassen. Die Tabelle **76** zeigt mögliche Zusammensetzungen für die vorhandenen Signale (Δ *m/z* 89: N₆H₅; 327: N₂₂H₁₉, 353: N₂₄H₁₈, 383: N₂₆H₁₉ und 410: N₂₈H₁₈).

Tabelle 76: Massedifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen beim NH_3 Experiment.

m/z	764	777 - 763	791 - 763	833 - 763	852 - 763
Δ	x	14	28	70	89
(14)n	$[\text{M}]^+ + 1$	$[\text{M}+(14)_1]^+$	$[\text{M}+(14)_2]^+$	$[\text{M}+(14)_5]^+$	$[\text{M}+(14)_6]^+ + 5$
m/z	852 - 763	1090 - 763	1116 - 763	1146 - 763	1173 - 763
Δ	89	327	353	383	410
(14)n	$[\text{M}+(15)_6]^+$	$[\text{M}+(14)_{22}]^+ + 19$ $[\text{M}+(14)_{23}]^+ + 5$	$[\text{M}+(14)_{24}]^+ + 17$ $[\text{M}+(14)_{25}]^+ + 3$	$[\text{M}+(14)_{26}]^+ + 19$ $[\text{M}+(14)_{27}]^+ + 5$	$[\text{M}+(14)_{28}]^+ + 18$ $[\text{M}+(14)_{29}]^+ + 4$

Die Interpretation der Signale gestaltet sich schwierig und führt zur weiteren Vermutung, dass das Ammoniakmolekül von der Ausgangsverbindung **33** zerlegt wird und der Massenzuwachs hauptsächlich durch Stickstoffanlagerung mit zusätzlichen Wasserstoffatomen zustande kommt. Nur so können die intensiven Signale rechnerisch erklärt werden.

**Abbildung 75:** ESI-MS-Spektrum von 3.5.2.7 Isolierung von 852 m/z .

Um die Auswertung zu vervollständigen, wurden besonders interessante Spezies in der Ionenfalle isoliert und mit dem theoretisch simulierten Isotopenmuster verglichen. Dabei ist das Signal mit der Massenzahl von 852 m/z für die Interpretation besonders interessant. Der Massenunterschied von 89 m/z kann durch die Addition von 6 N-Atomen und 5 H-Atomen interpretiert werden.

Werden zwei Möglichkeiten für die Entstehung der Masse von 852 m/z mithilfe von theoretisch simulierten Isotopenmuster untereinander verglichen, wird die Variante mit sechs Stickstoffatomen und zusätzlich 5 H-Atomen als wahrscheinlich angesehen.

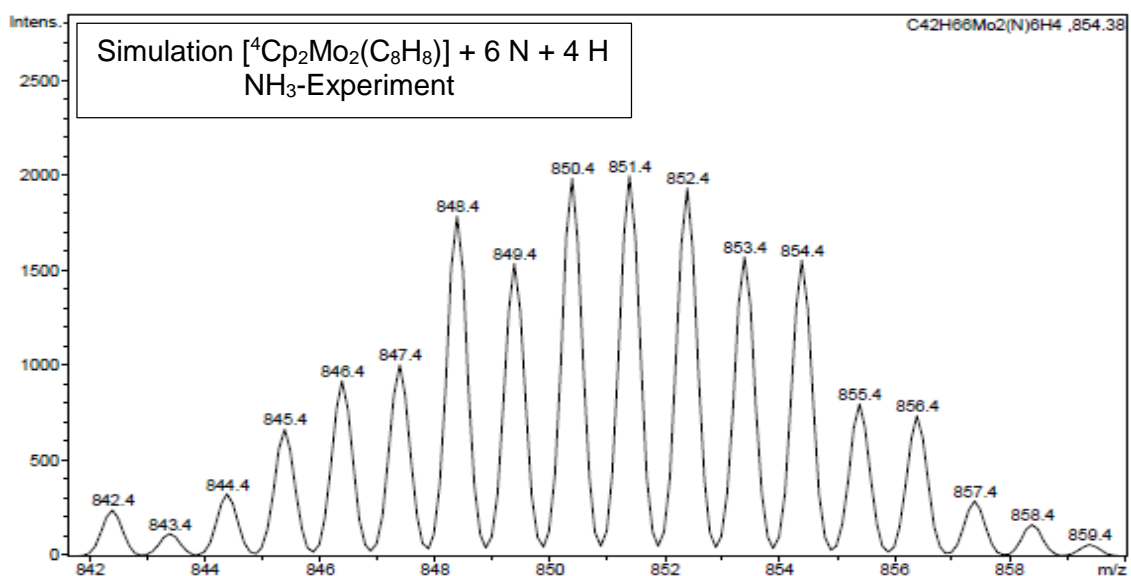


Abbildung 76: ESI-MS-Spektrum von 3.5.2.7 Simulation von 852 m/z mit $MS + (14)_6 + 2H_2$.

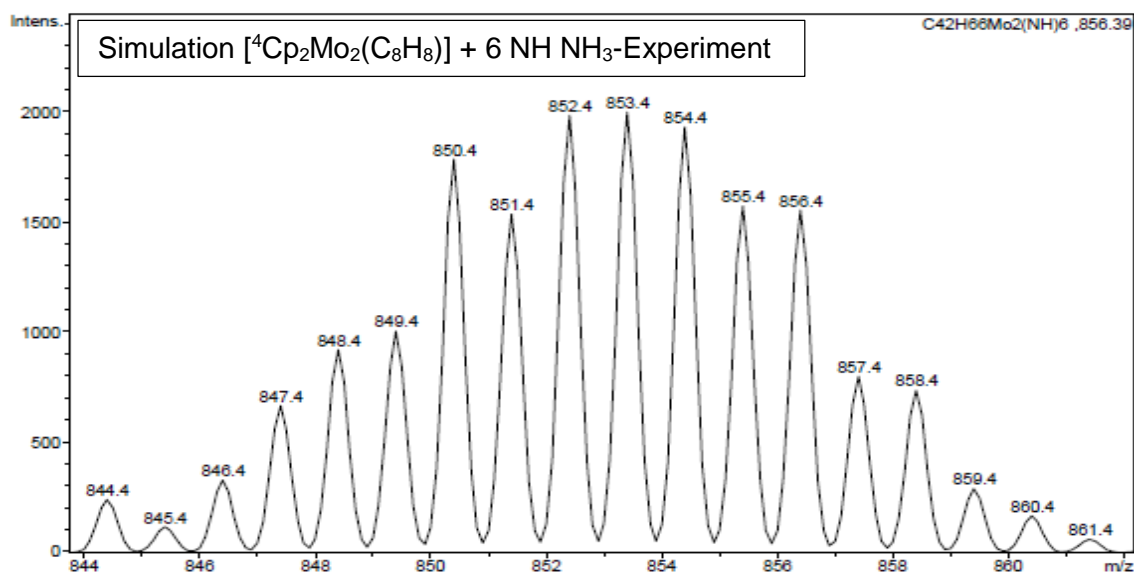


Abbildung 77: ESI-MS-Spektrum von 3.5.2.7 Simulation von 852 m/z mit $MS + (NH)_6$.

Wird die sechsfache NH-Einheit für die theoretische Verteilung berechnet, so wird festgestellt, dass das Muster eine gute Übereinstimmung zeigt, jedoch um zwei Masseneinheiten zu höheren Zahlen verschoben ist. Aus diesen Gründen kann an dieser Stelle vermutet werden, dass Ammoniak durch die Ausgangsverbindung zerlegt wird. Dabei könnte ein Komplex gebildet werden, der zwei NH_2 -Gruppen und vier Stickstoffatome enthält.

Da diese Hypothese sehr gewagt ist, wurde diese Reaktion nochmal durchgeführt und mit ESI-MS untersucht. Die Auswertung der Wiederholung lieferte ein noch selektiveres Produktbild.

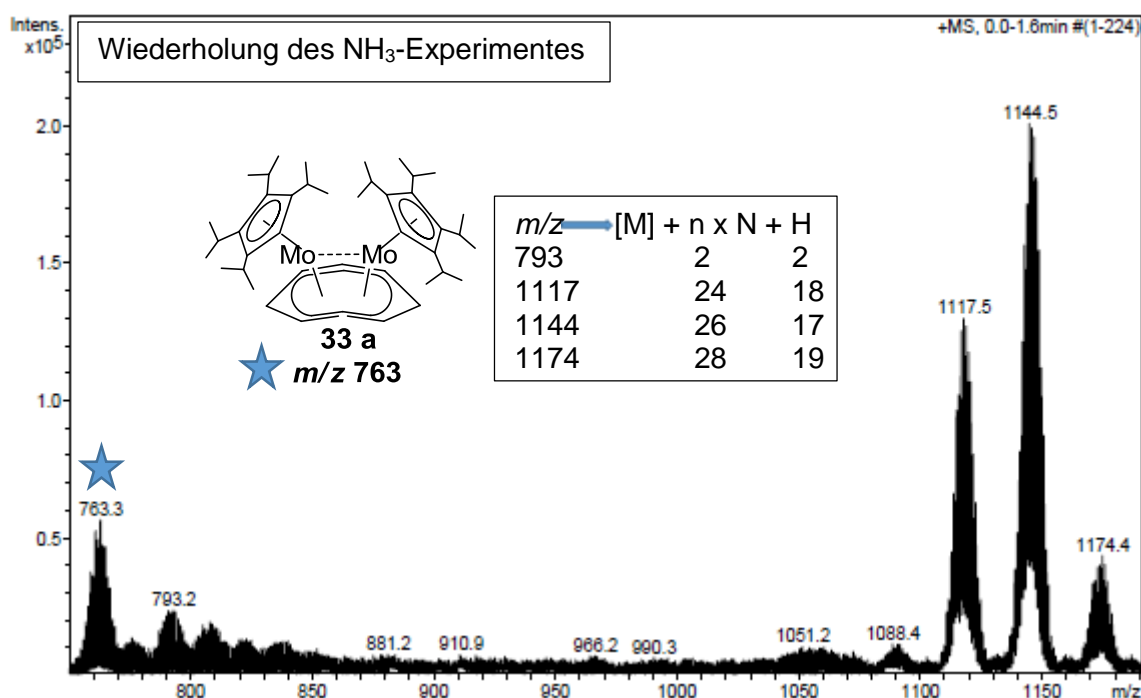


Abbildung 78: ESI-MS-Spektrum von 3.5.2.7 Wiederholung mit NH₃.

Tabelle 77: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen beim NH₃ Experiment.

m/z	763	793 - 763	1117 - 763	1144 - 763	1174 - 763
Δ	x	30	354	381	411
(14)n	[M] ⁺	[M+(14) ₂] ⁺ + 2	[M+(14) ₂₄] ⁺ + 18	[M+(14) ₂₆] ⁺ + 17	[M+(14) ₂₈] ⁺ + 19

Die Wiederholung des Ammoniak-Experiments liefert sehr selektive Signale im Bereich von 1090 m/z bis 1174 m/z , die sehr gut zur einer N_x(NH₂)₂-Zusammensetzung passen: ($\Delta m/z$ 30: N₂H₂, 354: N₂₅H₄, 381: N₂₇H₃ und 411: N₂₉H₅). Diese Signale sollen einzeln isoliert und mit theoretisch simulierten Isotopenmuster verglichen werden. Die Abbildung 79 zeigt isolierte und simulierte Isotopenmuster.

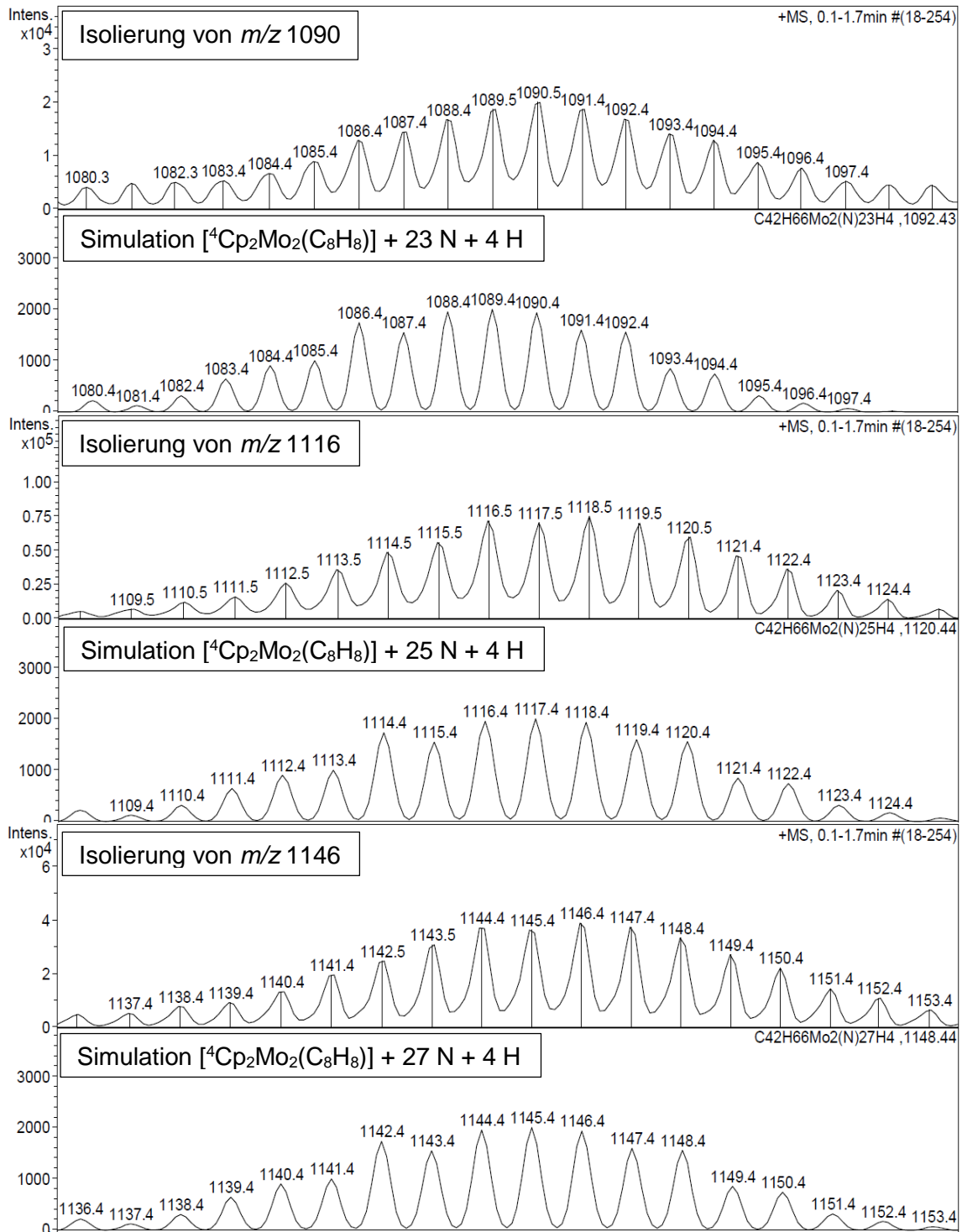


Abbildung 79: ESI-MS-Spektren von 3.5.2.7 Isolierung und Simulation von 1090 m/z , 1116 m/z und 1146 m/z .

Abschließend kann die vorgeschlagene Hypothese der Ammoniakzersetzung und des Einbaus von Stickstoffatomen in unbekannter Anordnung mit zusätzlichen NH_2 -Gruppen durch genauere Betrachtung detektierter und simulierter Signale belegt werden. Mit Sicherheit lässt sich feststellen, dass die Reaktion der Ausgangsverbindung mit Ammoniak anders als die Reaktion mit Stickstoff verläuft. Diese Feststellung kann nur durch die Variation bzw. Ersatz des Reaktionspartners erklärt werden, da die

Probenahme weiterhin unter Stickstoff als Schutzgas verläuft. Der Einsatz vom schweren Ammoniak kann die entstandene Hypothese, dass das Ammoniakmolekül zerlegt wird, durch die Beteiligung von doppelt so schweren Deuteriumatomen möglicherweise stützen. Dazu wurde eine kleine Menge der Ausgangsverbindung $[{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **33** in THF unter ND_3 fünf Tage kräftig gerührt.

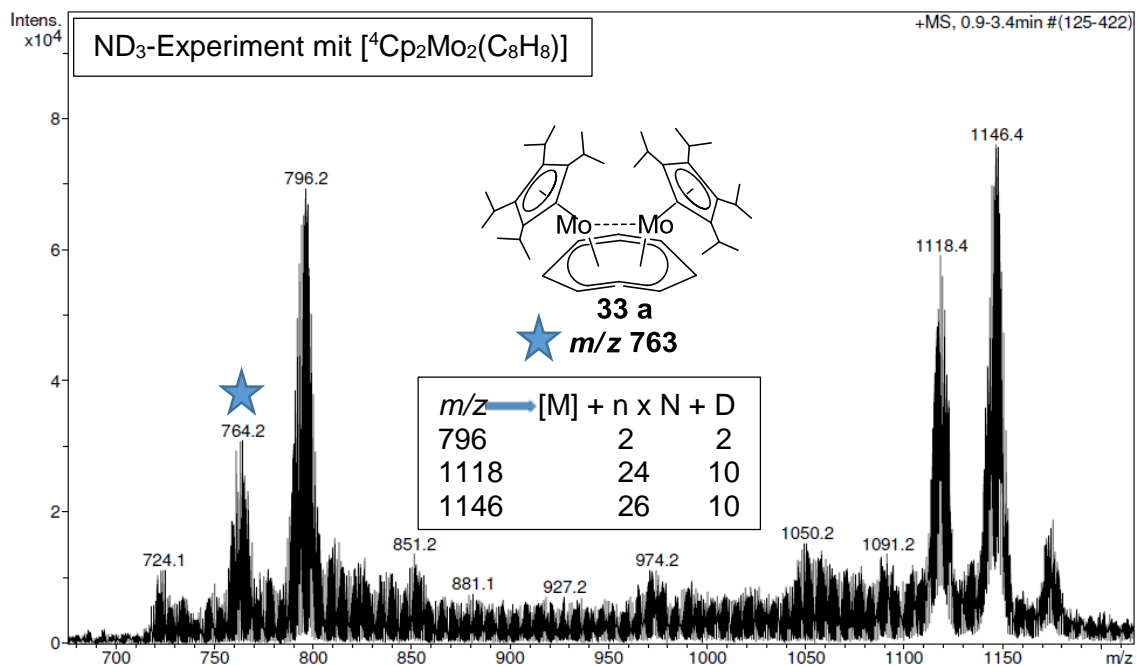


Abbildung 80: ESI-MS-Spektrum von **3.5.2.7:** $[{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ nach 5 Tagen in THF mit ND_3 .

Die Auswertung des Experimentes mit dem deuteriertem Ammoniak liefert einerseits einen deutlichen Massenzuwachs bei dem Signal mit der Massenzahl von 791 m/z , andererseits zwei identische Signale 1118 m/z und 1146 m/z ohne Massenzuwachs, die bei dem normalen Ammoniakexperiment bereits detektiert wurden. Im Massenspektrum ist auch das Signal der Mutterspezies **33** vorhanden. Das um eine Masseneinheit verschobene Signal mit $m/z\ 764$ könnte auf einen Austausch eines H-Atoms im Komplex gegen Deuterium hindeuten. Deutliche Massenunterschiede im Vergleich zum Ammoniak-Experiment können nur durch die Beteiligung des Deuteriums, das durch die Zersetzung des ND_3 -Moleküls entsteht, interpretiert werden. Bei dem Signal mit der Massenzahl von 796 m/z ist folgende Zusammensetzung denkbar: $[{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{N-ND}_2)]$. Wobei mit zusätzlichem Austausch eines H-Atoms im Komplex gegen Deuterium, das von dem ND_3 abgespalten wurde, die perfekte Massendifferenz erreicht wird. Um dies zu verdeutlichen, wurde das Ion mit $m/z\ 796$ isoliert (Abbildung **81** Mitte) und mit zwei Stickstoffatomen (Abbildung **81** unten) bzw. mit drei zusätzlichen Deuteriumatomen simuliert (Abbildung **81** oben).

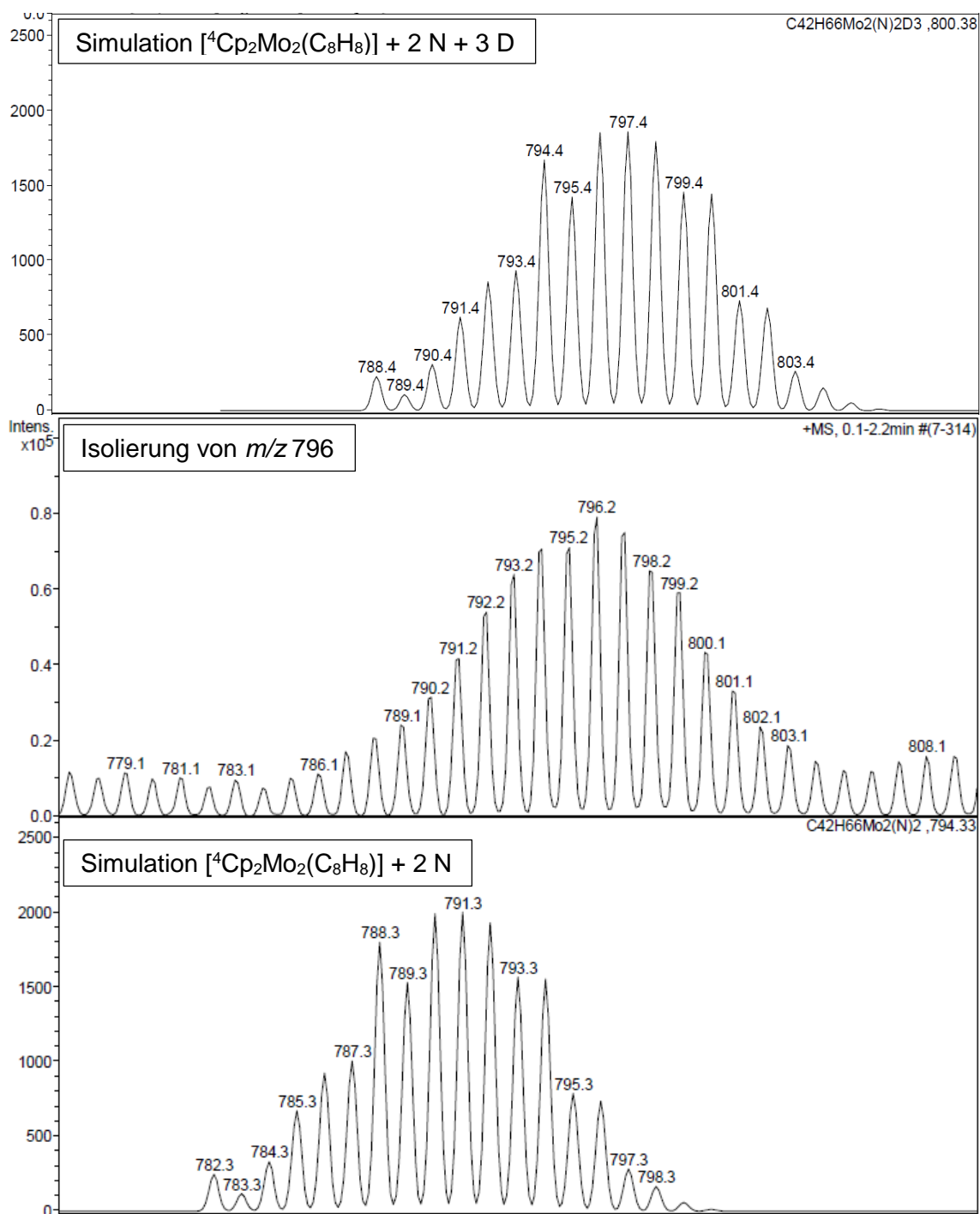


Abbildung 81: ESI-MS-Spektren von 3.5.2.7 Isolierung und zwei Simulationen von 796 m/z .

Das Experiment zeigt, dass das deuterierte Ammoniak an der Reaktion beteiligt war und zum Einbau von Deuterium geführt haben muss.

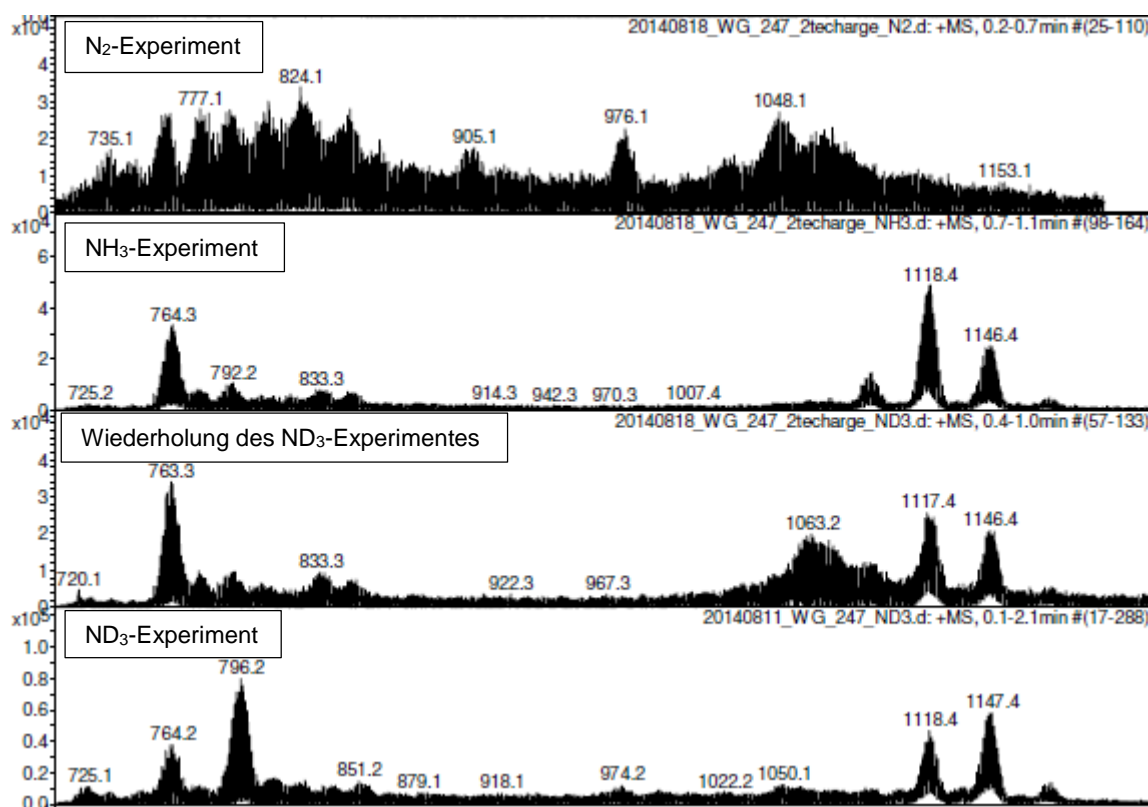
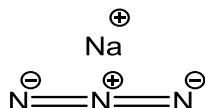


Abbildung 82: ESI-MS-Spektren. Reaktionen von **33** mit N₂, NH₃ und ND₃ (v.o.n.u.).

Die Reaktion von **33** mit Ammoniak oder deuteriertem Ammoniak verlaufen selektiver als Experimente mit Stickstoff. Im Bereich der großen Molmassen werden völlig neue Signale detektiert. Diese Signale können rechnerisch nur durch den Einbau von Stickstoff mit zusätzlichen Wasserstoff- oder Deuteriumatomen erklärt werden. Ungeklärt bleibt an dieser Stelle das Auftreten zweier identischer Signale 1118 m/z und 1146 m/z bei den Reaktionen mit NH₃ und mit ND₃. Das Experiment mit deuteriertem Ammoniak wurde zweimal durchgeführt. In einem Massenspektrum taucht eine sehr breite Massenverteilung bei 1063 m/z auf, diese Masse kann nur bei diesem Experiment detektiert werden. Die Zusammensetzung der Masse kann rechnerisch durch die Beteiligung von zwanzig 14er Einheiten mit zehn Deuterium Atomen (oder $14 \times 21 + 3 D$) entstehen. Im Massenspektrum mit dem Stickstoff als Reaktionspartner beobachtet man eine ähnliche Massenverteilung bei 1048 m/z , die allerdings um 15 Masseneinheiten leichter ist.

3.5.2.8 Experiment von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] mit Natriumazid

Weil die bislang aufgenommenen ESI-Massenspektren Belege für die Reaktion der Ausgangsverbindung **33** mit Distickstoff, aber auch mit Chlorid erbrachten, bot sich eine Umsetzung mit Natriumazid an, das mit beiden Spezies verwandt ist.



Das Azid-Ion ist linear gebaut, einzelne Stickstoffatome besitzen gleiche Abstände. Das Azid-Ion N_3^- besitzt ähnliche Eigenschaften, wie das Chlorid-Ion, deswegen zählt es zu den Pseudohalogeniden. Bei der Reaktion muss beachtet werden, dass Azide explosiv sein können.^[71]

Bei dem Natriumazid-Experiment wurde eine kleine Menge der Ausgangsverbindung **33** in THF unter Argon als Schutzgas gelöst und mit einer Spatelspitze NaN_3 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Tage in einem Druckschlenkrohr kräftig gerührt. Erst bei der Probenahme für die ESI-MS Untersuchung kam die Probe mit Stickstoffgas in Berührung.

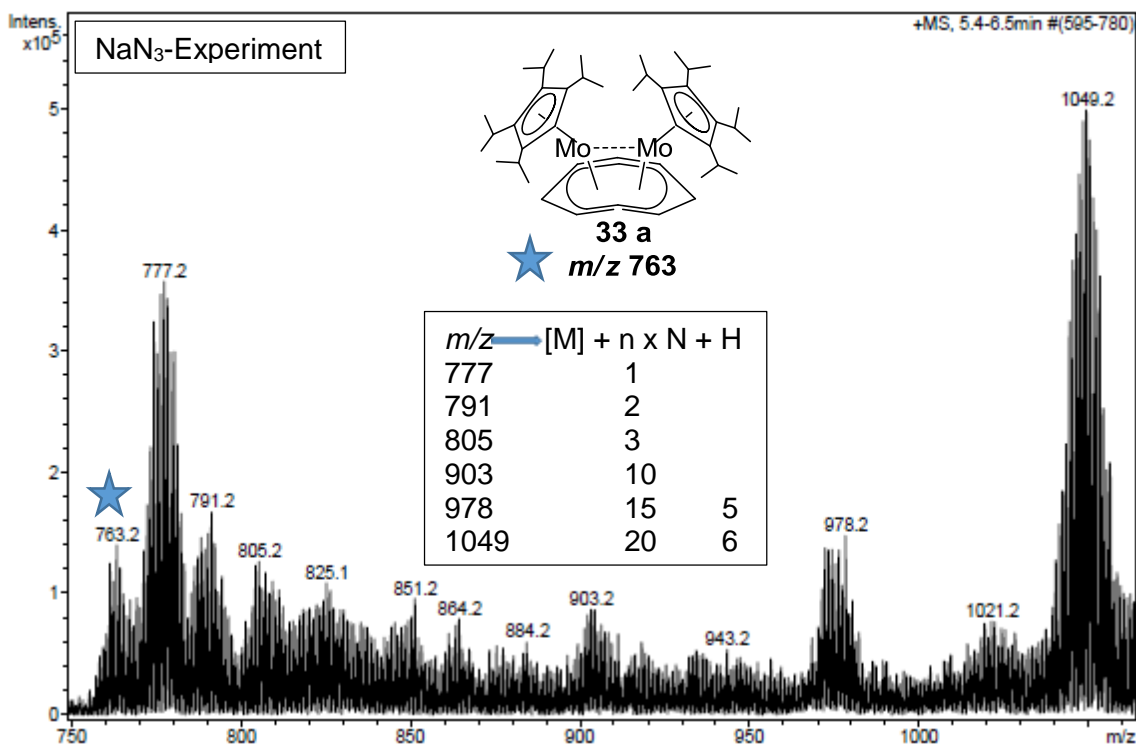


Abbildung 83: ESI-MS-Spektrum von **3.5.2.8:** [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] mit NaN_3 nach 5 Tagen in THF.

Die bei dieser Messung erhaltenen Signale sind den Signalen der ESI-MS-Untersuchung vom Stickstoffexperiment nach fünftägigem Rühren der Probe unter Stickstoff sehr ähnlich, obwohl der gasförmige Stickstoff beim Natriumazid-Experiment nur kurze Zeit bei der Probenahme als Schutzgas zur Verfügung stand. Die Vermutung, dass aus dem

Azid Stickstoff aufgenommen wurde, wird durch den Vergleich der Massenspektren am Anfang mit denen am Ende der Messung, gestützt: Alle Signale zeigen über die gesamte Messdauer konstante Intensität. Dies wäre anders, wenn ein kurzer Kontakt mit Distickstoff die Ursache für die Stickstoffaufnahme gewesen wäre.

Die bereits erwähnte Ähnlichkeit lässt sich anhand zweier Tabellen (Tabelle 67 aus dem Stickstoffexperiment und Tabelle 78 aus dem NaN₃-Experiment) zeigen.

Tabelle 78: Massendifferenzen zum Molekülpeak (NaN₃-Experiment).

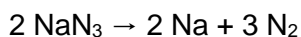
<i>m/z</i>	763	777 - 763	791 - 763	805 - 763	825 - 763
Δ	x	14	28	42	62
(14) <i>n</i>	[M] ⁺	[M+(14) ₁] ⁺	[M+(14) ₂] ⁺	[M+(14) ₃] ⁺	[M+(14) ₄] ⁺ + 6
<i>m/z</i>	851 - 763	903 - 763	978 - 763	1021 - 763	1049 - 763
Δ	88	140	215	258	286
(14) <i>n</i>	[M+(14) ₆] ⁺ + 4	[M+(14) ₁₀] ⁺	[M+(14) ₁₅] ⁺ + 5	[M+(14) ₁₈] ⁺ + 6	[M+(14) ₂₀] ⁺ + 6

Die Tabelle 67 Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen (N₂-Experiment) wurde für die bessere Übersicht erneut an dieser Stelle abgebildet.

<i>m/z</i>	761	777 - 763	791 - 763	807 - 763	824 - 763
Δ	x	14	28	44	61
$\Delta = (14)n$	x	(14) ₁	(14) ₂	(14) ₃ + 2	(14) ₄ + 5
<i>m/z</i>	847 - 763	903 - 763	976 - 763	1048 - 763	1073 - 763
Δ	84	140	213	285	310
$\Delta = (14)n$	(14) ₆	(14) ₁₀	(14) ₁₅ + 3	(14) ₂₀ + 5	(14) ₂₂ + 2

Das Signal der Ausgangsverbindung **33** ist in ESI-MS-Spektrum mit einer geringen Intensität detektierbar. Einzelne Spezies wurden in der Ionenfalle isoliert und anschließend fragmentiert. Bei der Fragmentierung wurden schon sehr oft detektierte Fragmente mit *m/z* von 763, 729, 496 und 431 beobachtet, sodass ein direkter Zusammenhang mit dem Stickstoffexperiment sehr wahrscheinlich ist.

Ungeklärt ist der Verbleib des Natriumkations sowie die Elektronen der Azidanionen. Als zwei alternative Reaktionsverläufe werden durch den Dimolybdänkomplex katalysierte Zersetzung des Natriumazids in Natrium und Stickstoff sowie Entstehung des Natriumnitrids neben Stickstoff vorgeschlagen. Es ist bekannt, dass Natriumnitrid sich bei 87 °C zersetzt. Denkbar ist eine Zersetzung bei niedrigen Temperaturen, die z. B. durch den Komplex katalysiert werden könnte. Beide Varianten liefern Distickstoff für die Aufnahme durch den Zweikernkomplex.



3.5.2.9 Experiment von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] mit Kohlenstoffmonoxid

Wegen seiner Verwandtschaft mit Stickstoff wurde das Kohlenstoffmonoxid als Reaktand ausgewählt und fünf Tage mit einer THF-Lösung des Zweikernkomplexes **33** gerührt. Bei der Auswertung der ESI-MS Untersuchung wurden neue Signale detektiert, die zwar in den Bereichen der früheren Signale auftauchen, jedoch andere Massenzahlen aufweisen. Rechnerisch können neu entstandene Signale nur durch den Zerfall des CO-Moleküls interpretiert werden. In der Tabelle **79** werden mögliche Zusammensetzungen für diese Massen dargestellt.

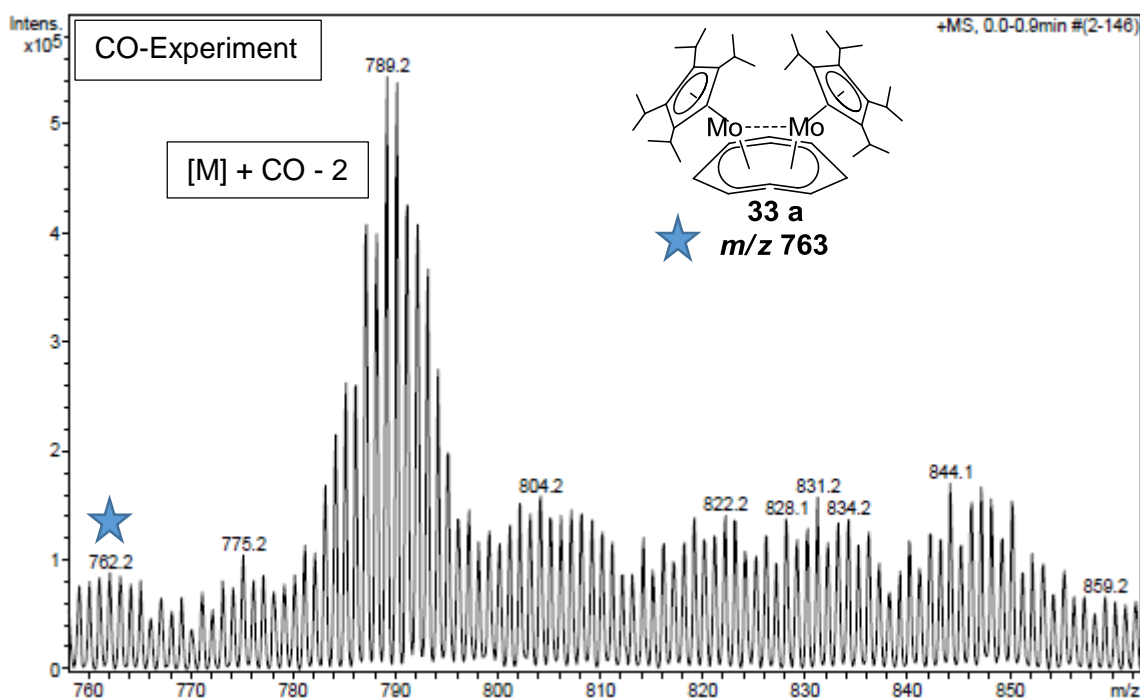


Abbildung 84: ESI-MS-Spektrum aus Versuch **3.5.2.9** nach fünftägigem Rühren einer THF-Lösung des Zweikernkomplexes **33** unter einer Kohlenmonoxidatmosphäre.

Tabelle 79: Interpretation der Signale aus dem in **Abbildung 84** gezeigten ESI-MS.

m/z	775 - 763	789 - 763	804 - 763	831 - 763	844 - 763
Δ	12	26	41	68	81
$[\text{M}]^+ + \text{X}$	$[\text{M}]^+ + \text{C}$	$[\text{M}]^+ + \text{CO} - 2$	$[\text{M}]^+ + \text{C} + \text{CO} + 1$	$[\text{M}]^+ + (\text{CO})_2 + \text{C}$	$[\text{M}]^+ + (\text{CO})_2 + (\text{C})_2 + 1$

Die Interpretation der Massenspektren ist durch den geringen Massenunterschied zwischen Stickstoff und Kohlenstoff erschwert. Außerdem hat das CO-Molekül die

gleiche Masse wie N_2 . Mit Sicherheit lassen sich jedoch bei diesem Experiment Signale mit abweichenden Massen gegenüber dem Stickstoffexperiment feststellen.

3.5.2.10 Experiment von [$^4Cp_2Mo_2(C_8H_8)$] mit Sauerstoff und Wasser

Als hypothetische Möglichkeit für den Verbleib des Sauerstoffs beim vermuteten Einbau von Kohlenstoff aus Kohlenmonoxid (Tabelle 79) kann die Entstehung eines Molybdänoxo-Clusters mit einem Teil der Ausgangsverbindung **33** vorgeschlagen werden. Molybdänoxo-Cluster könnten wegen der hohen Molmasse der Detektion im ESI-Massenspektrum entgehen. Später wird so ein Molybdänoxo-Cluster, der durch die RSA-Analyse eindeutig charakterisiert wurde, ausführlicher beschrieben (siehe Abbildung 144). Der Vollständigkeit halber wurde die Ausgangsverbindung **33** unter gleichen Reaktionsbedingungen mit Sauerstoff umgesetzt.

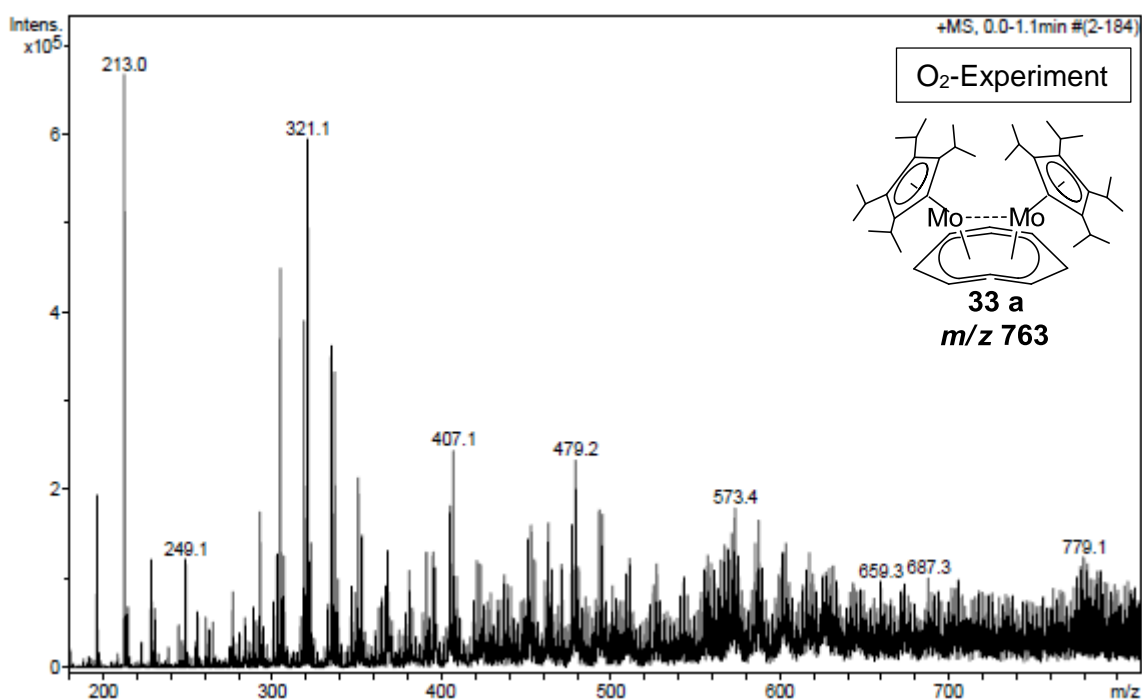


Abbildung 85: ESI-MS-Spektrum aus Versuch **3.5.2.10** nach fünftägigem Rühren einer THF-Lösung des Zweikernkomplexes **33** unter einer Sauerstoffatmosphäre (Signale zwischen m/z 197 und 305 zeigen kein Molybdän-Isotopenmuster).

Von diesem Experiment wurde von Anfang an keine große Erkenntnis bzw. Aufklärung erwartet. Das Massenspektrum unterstützt die Erwartungen, da das Spektrum eine vollständige Zersetzung der Ausgangsverbindung **33** zeigt. Im ESI-MS werden Signale von 197 m/z mit achtunddreißig 16er Schritten bis zu 779 m/z detektiert.

3.5.2.11 Experiment von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] mit Acetylen

Das Acetylenmolekül ist linear gebaut und besitzt eine Dreifachbindung, die jedoch wesentlich reaktiver ist als die $\text{N}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung.

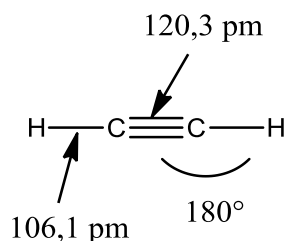


Abbildung 86: Struktur von Acetylen.^[72]

Acetylen wurde aus einer Stahlflasche in eine Kühlfalle kondensiert und bei tiefen Temperaturen aus der Kühlfalle in das Reaktionsgefäß umkondensiert, um eine Kontamination des Ansatzes mit Acetondämpfen zu vermeiden. Eine THF-Lösung des Zweikernkomplexes **33** wurde fünf Tage in einem Druckschlenkrohr in einer Acetylenatmosphäre gerührt. Dabei nahm die Braunfärbung der Reaktionslösung ab und ein schwarzer Niederschlag bildete sich. Zuerst wurde die Reaktionslösung mit ESI-MS untersucht. Eine ESI-MS-Untersuchung lieferte ein ähnliches Bild, wie es auch bei den Umsetzungen mit Stickstoff beobachtet wurde. Es wurden zwei sehr starke Signale bei m/z von 778 und 807 detektiert. Diese Signale entsprechen einer Zusammensetzung, wenn zu der Mutterspezies mit 763 m/z zusätzliche 14er Masseneinheiten dazugerechnet werden. Rechnerisch können solche Massenzuwächse durch die Beteiligung von Stickstoff bzw. durch die Beteiligung von CH_2 -Einheiten erklärt werden. Da die Beteiligung von CH_2 -Einheiten durch THF als Lösungsmittel durch frühere Untersuchungen ausgeschlossen wurde, bleiben noch zwei denkbare Möglichkeiten. Dabei sollte die C-C-Bindung beim Acetylen-Molekül gespalten werden und durch ein zusätzliches Wasserstoffatom vom Lösungsmittel auf die 14er Masseneinheit kommen. Außerdem wäre denkbar, dass mit Acetylen unter anderem ein Hydrid entsteht, welches beim Kontakt mit Stickstoff einen NH-Komplex ergibt und so die Masse 778 erreicht werden kann. Das Signal mit einer Massenzahl von 807 m/z könnte sich aus der Ausgangsverbindung mit zwei 15er und einem 14er Fragment ($\text{N}-(\text{NH})_2$) zusammensetzen.

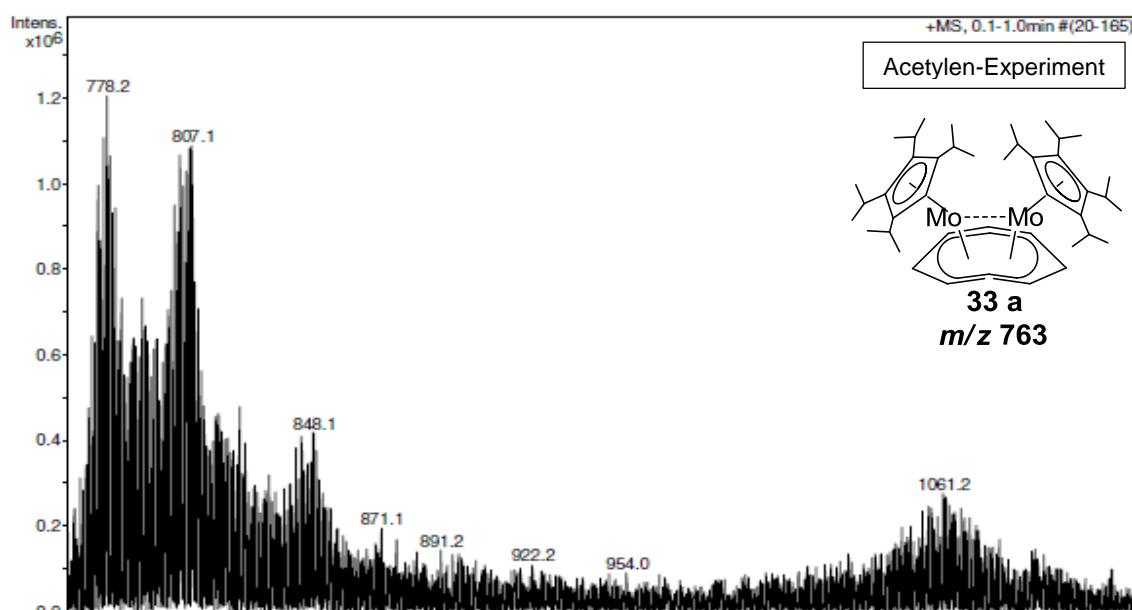


Abbildung 87: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.2.11 nach fünftägigem Rühren einer THF-Lösung des Zweikernkomplexes **33** mit Acetylen.

Im Massenspektrum sind drei Ausschläge mit einer sehr hohen Intensität im Bereich von 778 *m/z* bis 807 *m/z* vorhanden, die eine, zwei bzw. drei 14er Masseneinheiten plus Mutterspezies enthalten. Da die Auswertung der Reaktion mit Acetylen nicht eindeutig war, und außer der ESI-MS als Untersuchungsmethode keine weitere Untersuchungen aufgrund von einem sehr kleinem Ansatz mehr durchgeführt werden konnten, wurde ein größerer Ansatz gestartet. Dabei wurden gleiche Beobachtungen bezüglich der Farbänderung und Entstehung des dunklen Niederschlages festgestellt. Nach fünf Tagen Reaktionszeit mit Acetylen wurde die Probe ebenso zuerst mittels ESI-MS untersucht. Beide Massenspektren erwiesen sich als beinahe identisch. Nach der ESI-MS Untersuchung wurde die Probe in der Glovebox in zwei Bestandteile getrennt. Der schwarze Niederschlag wurde isoliert, gewaschen und getrocknet, die THF-Lösung wurde bis zu Trockene eingengt und von beiden wurde eine CHN-Analyse angefertigt.

Tabelle 80: CHN-Analyse des löslichen Materials nach Entfernen des Lösungsmittels.

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet für [⁴ Cp ₂ Mo ₂ (C ₈ H ₈)]	66,12 + X	8,72 + X	-
gefunden	64,83	7,96	0,5

Tabelle 81: CHN-Analyse des braunen Niederschlages.

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet für $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$	66,12 + X	8,72 + X	-
gefunden	24,34	2,72	1,8

Bevor die Probe für die Elementaranalyse abgefüllt wurde, wurde eine kleine Menge der Substanz im Mörser vorsichtig verrieben. Da diese nicht explosiv war, konnten Zinnkapseln mit je ca. 1 mg Substanz befüllt werden.

Die CHN-Analyse lieferte erstaunliche Resultate. Die Elementaranalyse des Feststoffs aus der Lösung weicht nur geringfügig von der Elementaranalyse der Ausgangsverbindung ab. Dadurch wird die Beteiligung des Acetylen bei der in THF löslichen Komponente ausgeschlossen, da der C-Wert sonst höher sein müsste (Acetylen hat 92,26 % C und nur 7,74 % H). Die sehr niedrigen C- und H-Werte bei dem Niederschlag können zum Beispiel durch Verlust des Cp-Liganden und Bildung schwerlöslicher Metallacetylide erklärt werden. Dabei könnten die aziden H-Atome des Acetylen eine Rolle spielen (pK_a von Acetylen 25, pK_a von Wasser 15,7).^[72] Dabei bleibt eine berechtigte Frage im Raum stehen: Was passiert mit dem Ligand, der in der Lösung verbleiben sollte?

Da keine der beiden Fraktionen Acetylen aufgenommen hat und sogar nach der Acetylenzugabe beide Bestandteile weniger Kohlenstoff enthalten als vor dem Experiment, müsste Acetylen gasförmig geblieben oder in eine leichtflüchtige Flüssigkeit umgewandelt worden sein (es könnte sich dabei z. B. um Benzol handeln).

Diese Vermutungen müssen noch aufgeklärt werden. Von großem Interesse wären Reaktionspartner wie Phenylacetylen und Diphenylacetylen, hier konnte lediglich ein Experiment mit 2-Butin durchgeführt werden.

3.5.2.12 Experiment von $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit 2-Butin

Zu einer THF-Lösung der Ausgangsverbindung **33** wurde 2-Butin im Überschuss zugegeben und die Mischung für fünf Tage gerührt. Die ESI-Massenspektren zeigen ein neues Bild. Die Reaktion scheint selektiv abzulaufen, außer ein paar intensitätsschwachen Signalen wird ein intensives Signal bei 808 m/z detektiert.

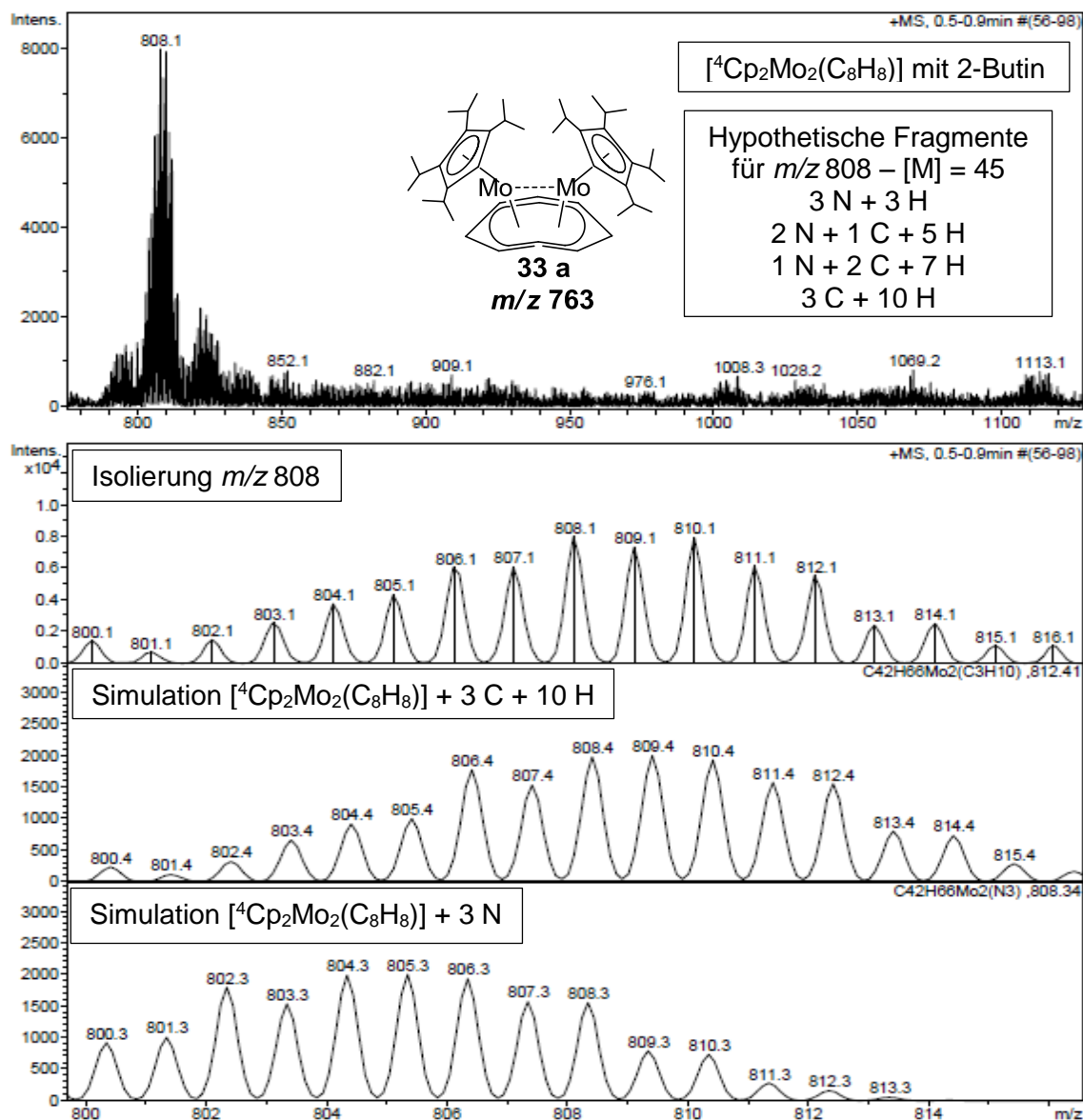


Abbildung 88: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.2.11 nach fünftägigem Rühren einer THF-Lösung des Zweikernkomplexes **33** mit 2-Butin.

Die Interpretation des Massenunterschieds von 45 Masseneinheiten zu Ausgangsverbindung **33** fällt schwer, denn die Masse einer 2-Butin-Einheit liegt bei 54. Bei den Reaktionen mit Stickstoff wurde oft ein Signal bei m/z 805 detektiert, welches der Ausgangsverbindung **33** mit drei Stickstoffatomen entspricht. Bei Experimenten mit Stickstoff sah das gesamte Massenspektrum grundverschieden aus. Gegen eine

Stickstoffbeteiligung in diesem Experiment spricht auch die Simulation der Ausgangsverbindung mit drei Stickstoffatomen, die deutlich zu leichteren Massen verschoben ist. Deswegen wurde an die Möglichkeit der Zersetzung des 2-Butinmoleküls gedacht. Weil drei Kohlenstoffatome selbst in Form von drei Methylgruppen keine zehn Wasserstoffatome binden können, müsste der Komplex außer einem Kohlenwasserstoffrest noch anderweitig H-Atome aufnehmen. Die Aufklärung dieser Reaktion setzt weitere Experimente voraus.

3.5.2.13 Experiment von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_3\text{H}_8)$] mit P_4

Das Massenspektrum der Reaktion der Ausgangsverbindung **33** mit dem weißen Phosphor zeigt einen Wald von Signalen. Zudem kommen intensive Signale in dem Bereich des Massenspektrums vor, wo auch normalerweise Signale der Mutterspezies mit Stickstoffbeteiligung bereits detektiert wurden. Der Vollständigkeit halber werden die gemessenen Massen des P_4 -Versuchs in Abbildung **89** dargestellt.

Die durchgeführten Reaktionen sollten einerseits die Reaktivität von **33** erkunden. Andererseits ging es darum, eine selektive Reaktion zu finden, welche die Isolierung der Reaktionsprodukte gestattet. Die Umsetzung mit dem weißen Phosphor erfüllt diese Kriterien nur bedingt. Zwei Signale bei 794 m/z und 825 m/z im ESI-MS-Massenspektrum können dabei der Phosphorbeteiligung zugeschrieben werden. Das Signal bei 825 m/z konnte einigermaßen gut isoliert und mit dem simuliertem Signal mit der Beteiligung von zwei Phosphoratomen verglichen werden. Die Simulation liefert eine relativ gute Übereinstimmung, die Ausläufe rechts und links vom detektierten Signal sind durch die Überlagerung teilweise in der Intensität verschoben.

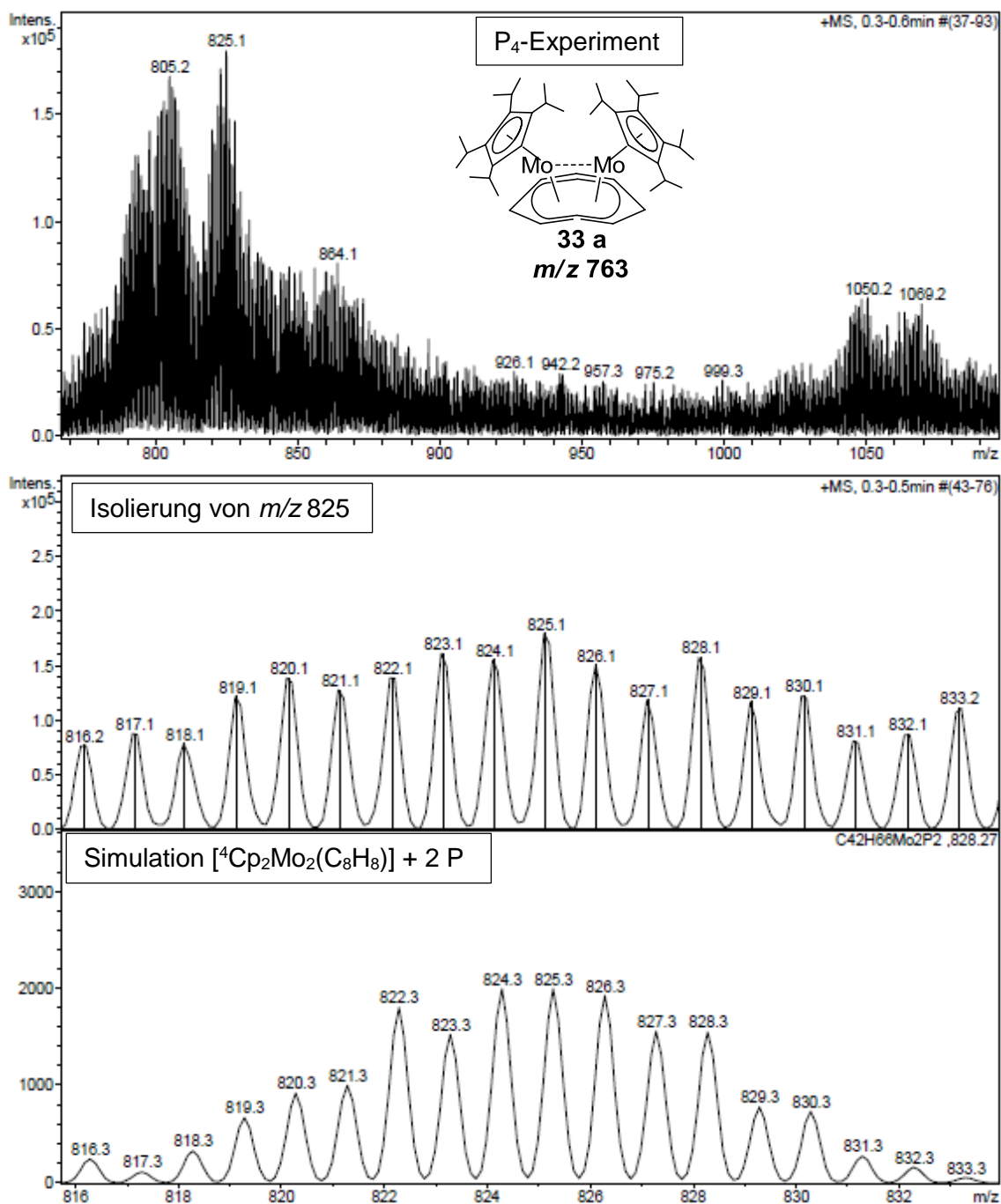
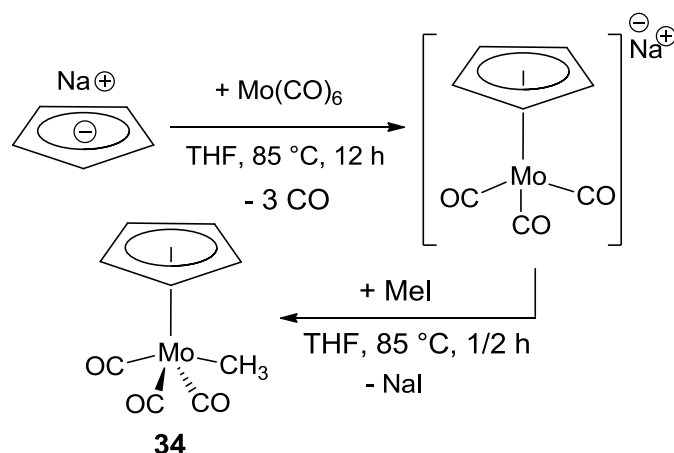


Abbildung 89: ESI-MS-Spektrum, Isolierung und Simulation von *m/z* 825 (v.o.n.u.).
Verbindung **33** nach 5 Tagen Verweilzeit in THF mit P₄.

Abschließend kann von den mit der Verbindung **33** angestellten Testreaktionen gesagt werden, dass alle zu neuen und unbekanntem Produkten geführt haben. Die Forschung steht noch am Anfang, hier wurde lediglich die Spitze des Eisbergs ein wenig angekratzt. Die orientierenden Befunde sollen mit den Dimolybdänkomplexen, die unterschiedlich substituierte Cp-Liganden tragen, untersucht werden. Es sollen Einflüsse auf die Reaktivität, bedingt durch den Mo-Mo-Abstand im Zweikernkomplex, in Abhängigkeit der Raumbeanspruchung von Cp-Liganden getestet werden.

3.5.3 Tricarbonylmethyl(cyclopentadienyl)molybdän



Schema 44: Synthese von Tricarbonylmethyl(cyclopentadienyl)molybdän **34**.

Tricarbonylmethyl(cyclopentadienyl)molybdän^{[73][74]} **34** wurde nach Literaturvorschrift erhalten und mit spektroskopischen und analytischen Methoden charakterisiert. Die Daten der erneuten Charakterisierung wurden für die geplante Verwendung als Vergleichsmaterial für die sterischen und elektronischen Effekte unterschiedlicher Cyclopentadienyl-Liganden der beigelegten CD zugefügt.

Beim Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung konnten gelbe plättchenförmige Kristalle erhalten werden. Obwohl diese Verbindung schon seit den 50-er Jahren bekannt ist, wurde die RSA-Analyse erst 2010 publiziert.^[75]

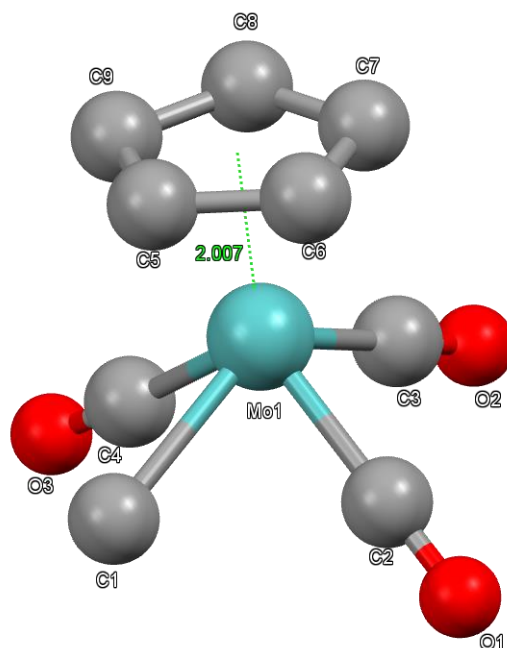
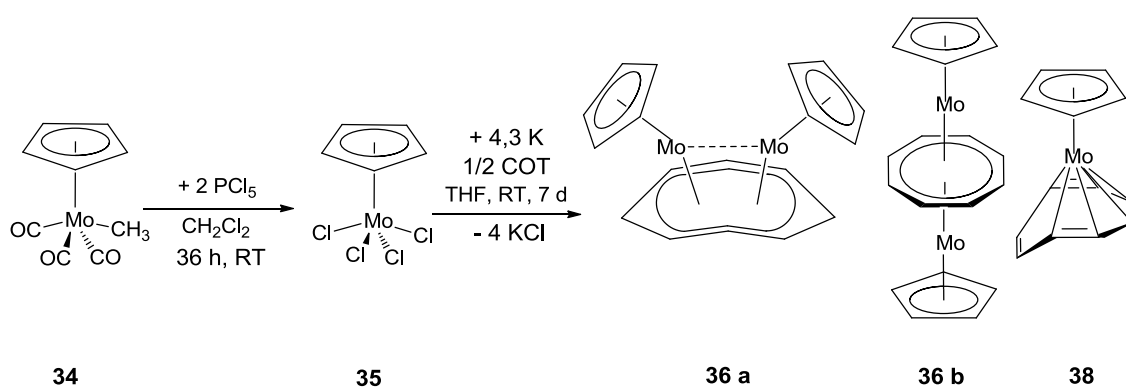


Abbildung 90: Kristallstruktur von $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **34**.^[75]

Die Abstände werden in der Literatur für $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Mo}$ -Abstand mit 2,007 Å, für Mo-(C1)-Abstand mit 2,326 Å und für Mo-(C2, C3, C4)-Abstand mit 1,984 bis 1,997 Å angegeben.

3.5.4 Bis(cyclopentadienylmolybdän)cyclooctatetraen



Schema 45: Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **36**.

Analog zur Reduktion von Tetrachloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän **32** verlief die Reduktion von Tetrachloro(cyclopentadienyl)molybdän **35**. Dabei wurde die weinrote Ausgangsverbindung **35** zunächst bei der Umsetzung von Tricarbonylmethyl-(cyclopentadienyl)molybdän mit PCl_5 in Dichlormethan als Zwischenprodukt erhalten

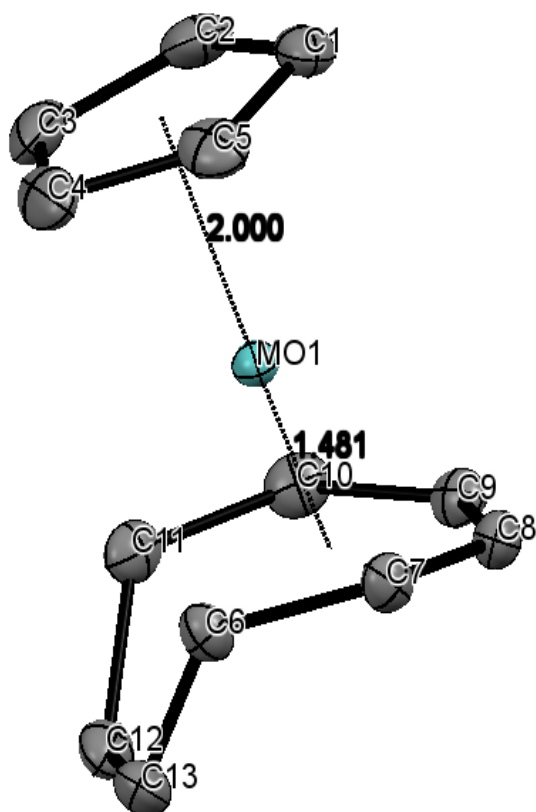
und teilweise charakterisiert. Dabei wurden IR-Spektroskopie und die Elementaranalyse als geeignete Charakterisierungsmethoden für diese Umsetzung bevorzugt. Die Elementaranalyse zeigt, dass die Chlorierung nicht vollständig verlief. In der Tabelle **82** wird eine alternative Variante mit dem Methylkomplex mitberücksichtigt.

Tabelle 82: Elementaranalyse von $[\text{CpMoCl}_4]$ **35**, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_4\text{Mo}$, $M=302,87$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	19,83	1,66
gefunden	21,03	1,80
berechnet mit 0,3 mol $[\text{CpMoCl}_3\text{CH}_3]$	21,07	1,92

Nachdem die Untersuchung der Zwischenstufe mit der IR-Spektroskopie die Banden der CO-Schwingungen nicht zeigte, wurde ein Äquivalent von einem weinroten $[\text{CpMoCl}_4]$ Halbsandwich-Komplex **35** mit einem halben Äquivalent COT und 4,3 Äquivalenten Kalium im THF in einem Druckschlenkrohr zusammengefügt. Zum Reaktionsgemisch wurden zusätzlich Glassplitter zugefügt, um Kaliumstücke zu zerkleinern. Nach wenigen Stunden Reaktionszeit färbte sich die Suspension braun. Die Farbe blieb während der gesamten Reaktionszeit von sieben Tagen und auch bei der Extraktion mit Dichlormethan unverändert.

Von Anfang an stellt sich die Frage nach dem strukturellen Aufbau des Komplexes. Liegt die Verbindung als ein Tripeldecker-Komplex mit 30 VE vor, sollte sie stabil sein. Oder wird bei der erhaltenen Verbindung durch die *syn*-Anordnung zweier Metalle oberhalb des gekrümmten COT-Moleküls und einer fehlenden sterischen Hinderung eine Molybdän-Molybdän-Bindung ermöglicht? Eine Kristallstrukturanalyse würde diese Fragen sicher aufklären. Bei einer Temperatur von 3 °C konnten braune, plättchenförmige Kristalle gewonnen werden. Die dabei erhaltene Struktur zeigt einen Einkernkomplex, bei dem nur eine Cp-Mo-Einheit an sechs Kohlenstoffatomen des COT-Moleküls koordiniert ist. Diese Verbindung **38** entsteht bei der Reaktion durch einen kleinen Überschuss an COT als Nebenprodukt. Leider kristallisiert dieses Nebenprodukt als einzige Komponente dieser Umsetzung aus. Es wurden mehrere Versuche zur Kristallisation angesetzt, dabei wurden nur bei der Kristallisation in der Kälte zunächst ölige Kristallkeime erhalten. Während der Kristallisationsansatz im Warmen mit der Lupe begutachtet wurde, konnten durch die Aufwärmung mit der Handfläche aufsteigenden Pentandämpfe die ölige Umgebung runterwaschen. Dabei erschienen die Kristalle als braune Plättchen mit sauberen Kanten.



Der Abstand zwischen dem Centroid des Cyclopentadienids und dem Molybdän beträgt 2,000 Å und somit um 0,519 Å länger als der Abstand zwischen Molybdän und COT_{Cent} (Centroid über 6 C-Atome C_6 bis C_{11}). Die Kohlenstoff-Molybdän-Abstände liegen zwischen 2,186 Å und 3,127 Å (MoC_1 2,340(14) Å, MoC_2 2,356(14) Å, MoC_3 2,344(15) Å, MoC_4 2,321(15) Å, MoC_5 2,312(13) Å, MoC_6 2,215(13) Å, MoC_7 2,186(13) Å, MoC_8 2,241(13) Å, MoC_9 2,247(13) Å, MoC_{10} 2,197(14) Å, MoC_{11} 2,234(13) Å, MoC_{12} 3,127 Å und MoC_{13} 3,120 Å). Die zwei Ringebenen sind nicht parallel. Zu der offenen Kante des COT-Fragments ist der Abstand

der beiden Ringebenen deutlich kürzer, dies verdeutlichen auch zwei Winkel (C_1MoC_8 112° und C_4MoC_6 93°).

Abbildung 91: Kristallstruktur von $[\text{CpMo}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **38**.

Bei der Auswertung der Elementaranalyse wird die Entstehung des Nebenproduktes **38** wiedergespiegelt, wobei auch der gewünschte Reaktionsverlauf durch die CH-Analyse eindeutig unterstützt wird. Sonst müssten die Kohlenstoffwerte um ca. 5 % steigen, wobei die Wasserstoffwerte im Bereich von ungefähr 5 % unverändert bleiben. Die genauere vollständige Zusammensetzung des Produktes wird später mit ESI-MS beschrieben.

Tabelle 83: Elementaranalyse von $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **36**, $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Mo}_2$, $M=426,26\text{g/mol}$.

	C [%]	H [%]
berechnet 36	50,72	4,26
berechnet 38	58,88	4,94
gefunden	54,57	5,13
umgerechnet mit 1,8 38	55,03	4,62

Es handelt sich um ein einfaches Molekül mit einem unsubstituiertem Cp-Ring und einer η -6 koordinierten COT-Einheit, das einer Literaturrecherche zufolge bislang nicht bekannt ist. Nach den bisherigen Erfahrungen sollte sich der Einkernkomplex **38** als Ausgangsverbindung für die Herstellung von Dimolybdänkomplexen mit unterschiedlich

substituierten Cyclopentadienyl-Liganden am zweiten Molybdänatom anbieten. Da **38** hier als unerwünschtes Nebenprodukt auf sich aufmerksam machte, sollte die gezielte Synthese mit entsprechend angepasster Stöchiometrie der Ausgangsverbindungen zu höheren Ausbeuten führen. Danach würden sich auch Reaktionen mit den Cyclopentadienyl-halogeno-Komplexen anderer Metalle zur Herstellung verschiedener Hetero-Zweikernkomplexe des Typs $[\text{CpMo}(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)\text{MCp}^{\text{R}}]$ anbieten. Ein hypothetisches Beispiel wird in Abbildung **92** dargestellt. Mit einer *syn*-Position der beiden Metalle, das Molybdänatom η^6 - und das Eisenatom η^4 -koordiniert, könnte durch eine Mo-Fe-Einfachbindung für beide Metalle eine 18 VE-Konfiguration erreicht werden, falls dies aus sterischen Gründen möglich ist. Für die *anti*-Position würde das Molybdän eine η^7 - und das Eisen eine η^5 -Koordinations anstreben. In diesem hypothetischen Fall kämen sich die Metallatome aber vermutlich für den entsprechenden nicht bindenden Abstand zu nahe.

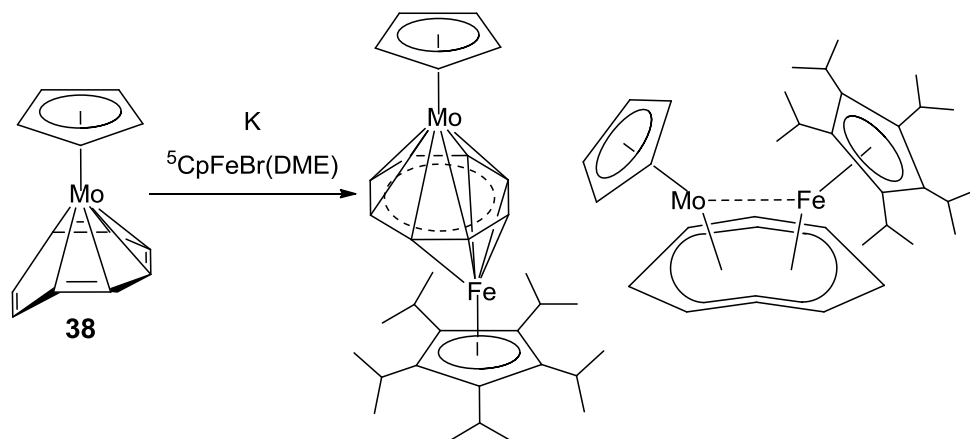


Abbildung 92: Möglicher Verlauf der Reaktion von $[\text{CpMo}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ Komplex **38**.

Für die ESI-Massenspektrometrie wurde eine sehr kleine Menge von der zu untersuchenden Substanz, die laut Elementaranalyse aus mindestens zwei Produkten besteht, in THF unter Argon als Schutzgas gelöst. Bei der ESI-MS-Messung wurde die Probe unter Stickstoff als Schutzgas entnommen und untersucht. Das Massenspektrum liefert Signale zweier Komponenten, wobei der geplante Komplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **36** mit hoher Intensität detektiert wurde. Ein sehr schwaches Signal mit der Massenzahl von 266 m/z stimmt mit der Molekülmasse der Verbindung **38** überein.

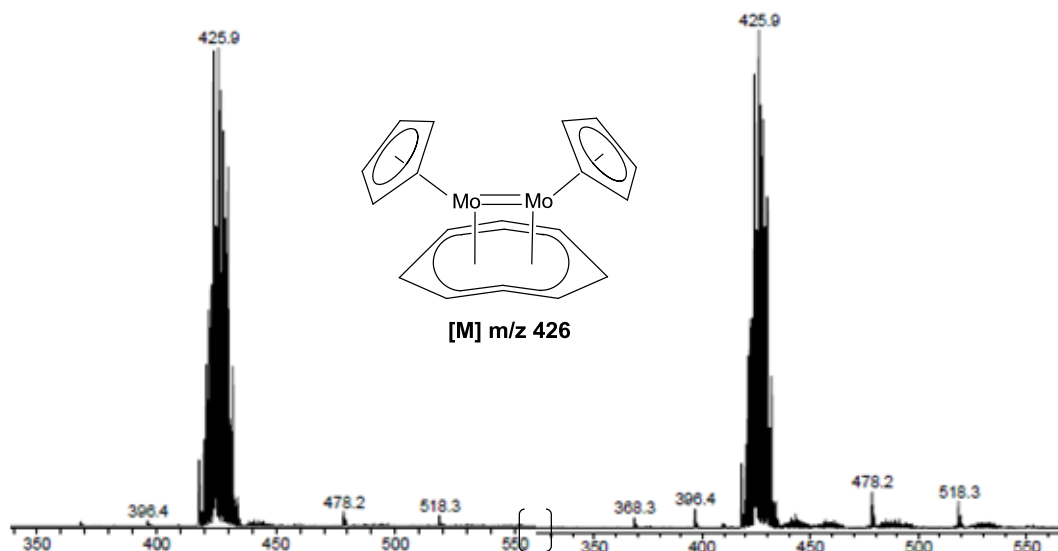


Abbildung 93: ESI-MS-Spektrum von Versuch **3.5.4** direkt nach Injektion der Probe (Abbildung links) und nach 4 Minuten (Abbildung rechts).

Tabelle 84: Zuordnung von Signalen.

Signale im Massenspektrum m/z	Zuordnung
425,9	$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]^+$
266,9	$[\text{CpMo}(\text{C}_8\text{H}_8)]^+$

Es werden Massenspektren in zwei verschiedenen Zeitintervallen aufgenommen. Bei den ESI-MS-Untersuchungen des Zweikernkomplexes **33** wurde immer die Beteiligung von Stickstoff beobachtet. Bei der ESI-MS-Untersuchung von **36** zeigt sich ein anderes Bild: Die im Verlauf von vier Minuten aufgenommenen Massenspektren sind beinahe identisch. Die Beteiligung des Stickstoffes wurde bei der Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **36** mit dem unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden nicht festgestellt, zumindest nicht annähernd in dem bekannten Ausmaß (siehe $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ Zweikernkomplex **33** mit N_2). Der Grundkörper C_5H_5 hindert die beiden Mo-Atome vermutlich nicht, eine stabile Mo-Mo-Bindung auszubilden.

Die Elementaranalyse und die massenspektrometrischen Befunde passen zusammen. So können die Verhältnisse zweier Produkte im Gemisch zugeordnet werden. Der Hauptanteil der Zusammensetzung besteht demnach aus dem Dimolybdänkomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **36**.

Die Zuordnung der Signale soll natürlich durch einen Vergleich der experimentell ermittelten Isotopenmuster mit theoretisch simulierten Massenspektren bestätigt werden. Dazu werden zwei Isotopenmuster für die bessere Übersicht übereinander gelegt. Es wurde eine perfekte Übereinstimmung beider Muster festgestellt.

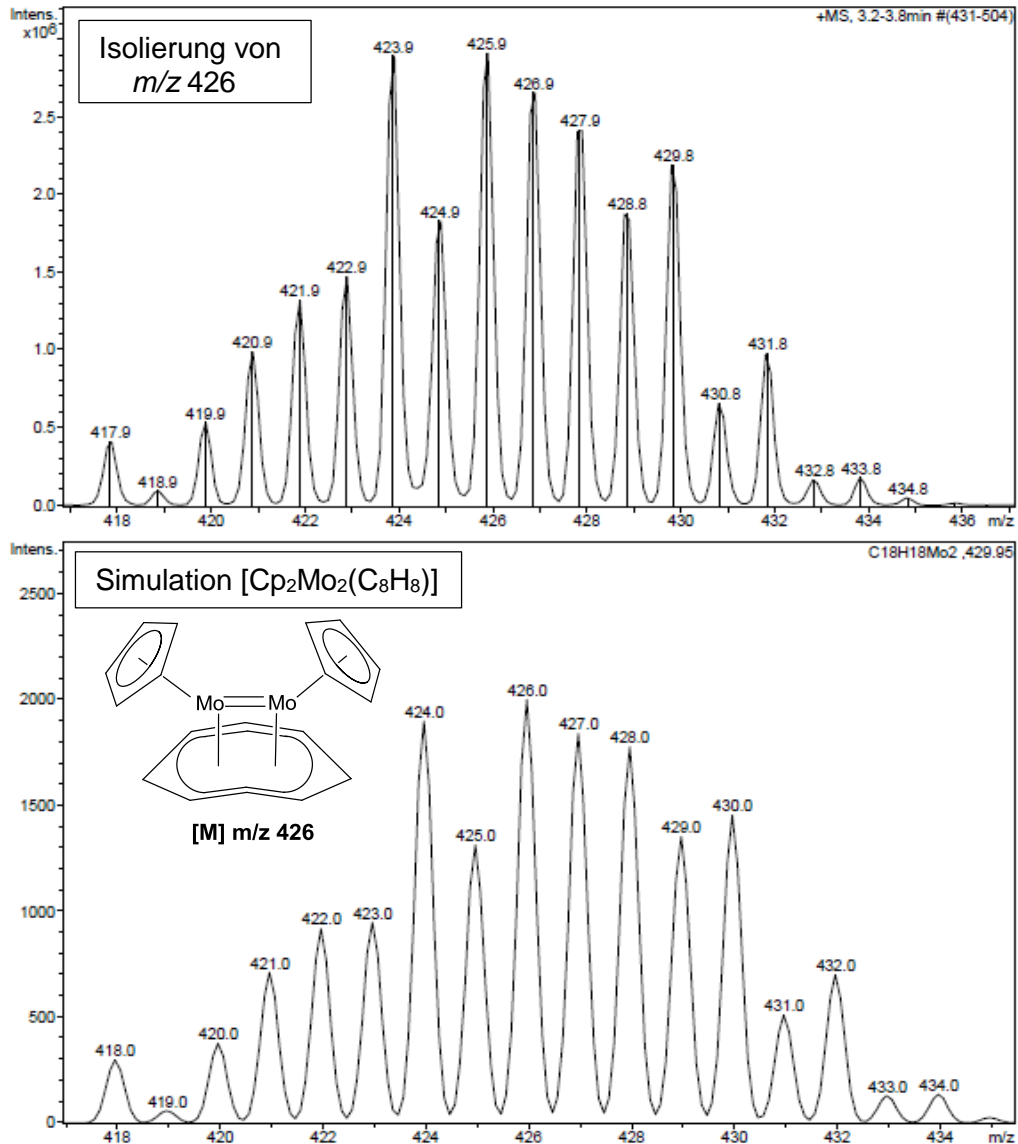


Abbildung 94: Isolierung und Simulation von Signal mit m/z von 426.

Um das Gesamtbild dieser Umsetzung zu vervollständigen, sollte auch die Masse der Verbindung **38**, die durch die RSA-Analyse ausreichend charakterisiert wurde, mit dem simulierten Verlauf verglichen werden. Da dieser Teil des Produktgemisches nur ein Cp-Molybdän-Fragment enthält, sollte auch ein Isotopenmuster ein entsprechendes Bild ergeben. Auch hier wurde die gleiche Messmethode mit dem positiven Modus verwendet. Beide Spektren wurden für die bessere Übersicht übereinander gelegt. Auch dieses deutlich leichtere Fragment zeigt eine perfekte Übereinstimmung mit dem theoretisch simulierten Verlauf des Isotopenmusters.

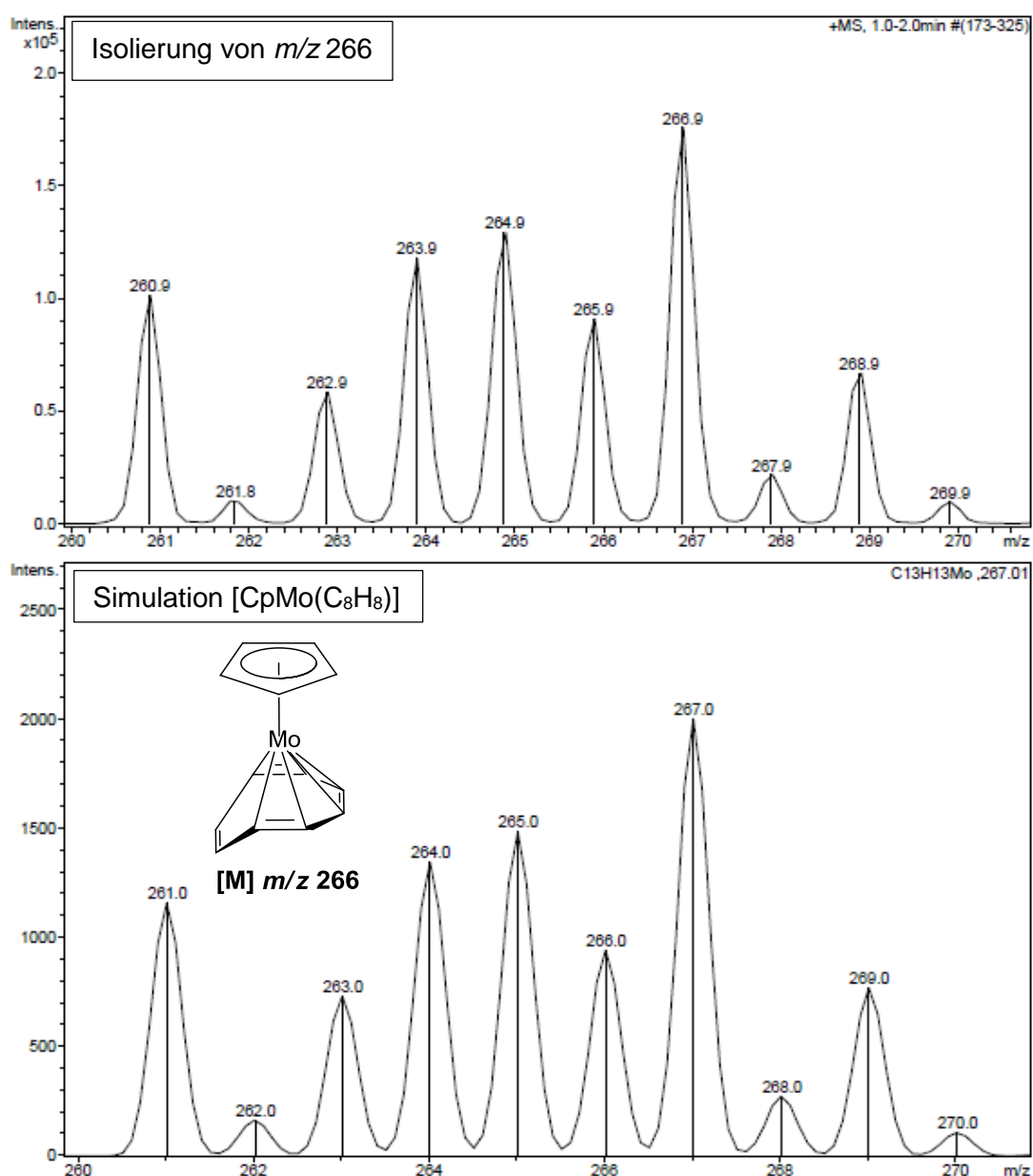
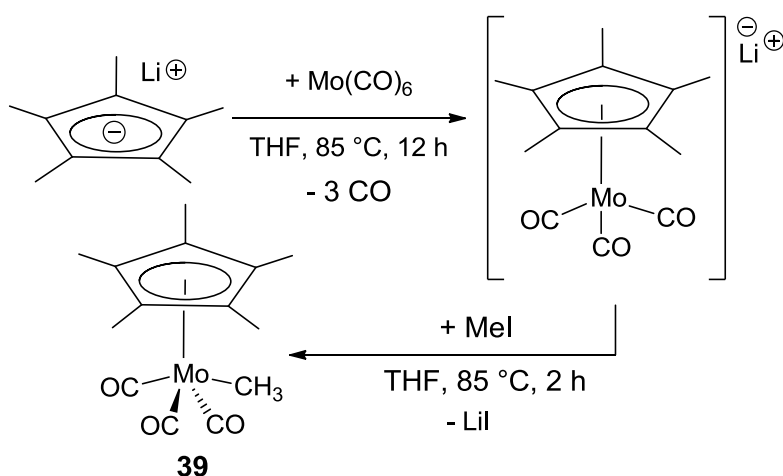


Abbildung 95: Isolierung und Simulation von Signal mit m/z von 266.

Beide Signale wurden zusätzlich nach der Isolierung fragmentiert. Die Fragmentierung kann bei manchen Reaktionen auch wichtige Hinweise durch die abgespaltenen Fragmente liefern. Bei dieser Umsetzung ist die Abspaltung des Cyclopentadienyl- bzw. eines COT-Fragments denkbar. Leider konnten bei dieser Fragmentierung keine eindeutigen, oder zumindest leicht interpretierbaren Fragmente beobachtet werden. Es wurden Fragmente mit einer Massenzahl von 6 und 29 m/z abgespalten.

3.5.5 Tricarbonylmethyl(pentamethylcyclopentadienyl)molybdän



Schema 46: Synthese von Tricarbonylmethyl(pentamethylcyclopentadienyl)molybdän **39**.

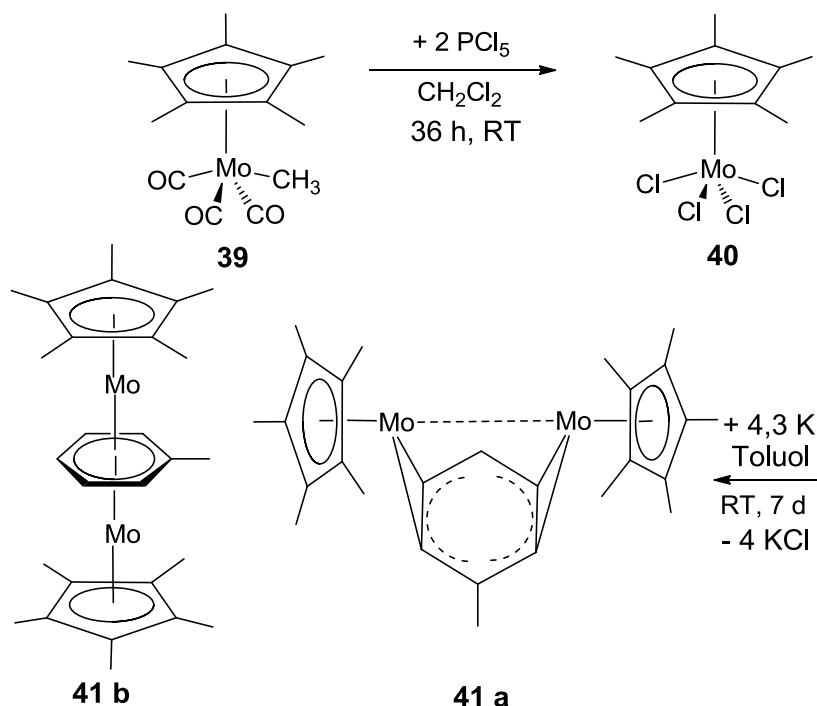
Tricarbonylmethyl(pentamethylcyclopentadienyl)molybdän^[76] **39** wurde nach Literaturvorschrift erhalten und mit spektroskopischen und analytischen Methoden charakterisiert. Die Daten der erneuten Charakterisierung wurden für die geplante Verwendung als Vergleichsmaterial für die sterischen und elektronischen Effekte unterschiedlicher Cyclopentadienyl-Liganden der beigelegten CD zugefügt.

Da die Literatursuche nach der Kristallstruktur erfolglos war, obwohl diese Substanz bereits 1966 beschrieben wurde, wurden durch langsames Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung gelbe Plättchen erhalten. Beim Abkühlen auf dem Diffraktometer platzte der Kristall. Bei Raumtemperatur wurde jedoch nur ein schlechter Datensatz erhalten, der leider keine Verfeinerung der Struktur zuließ. In der Tabelle **85** werden IR-Daten angegeben.

Tabelle 85: IR-Daten von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **39**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Beschreibung	Zuordnung
2969	w	v (CH)
2004	s	v (CO)
1913	vs	v (CO)

3.5.6 Bis(pentamethylcyclopentadienylmolybdän)toluol



Schema 47: Synthese von [$\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$] **41**.

Die Chlorierung von Tricarbonylmethyl-(pentamethylcyclopentadienyl)molybdän wurde analog zur Chlorierung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ mit PCl_5 in Dichlormethan durchgeführt. Dabei wurde der intensiv rote Chlorokomplex **40** als Zwischenprodukt erhalten und teilweise charakterisiert. Elementaranalyse und IR-Spektroskopie bestätigen den Austausch der Carbonyl- und Methylgruppen am Metall durch vier Chloro-Liganden.

Tabelle 86: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_4]$ **40**, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{Mo}$, $M=373,00$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	32,20	4,05
gefunden	32,05	3,84

Ein Äquivalent des intensiv roten Komplexes $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_4]$ **40** wurde mit 4,3 Äquivalenten Kalium im Toluol in einem Druckschlenkrohr vereinigt. Zum Reaktionsgemisch wurden zusätzlich Glassplitter zugegeben, um Kaliumstücke zu zerkleinern und mehr Kontaktfläche anzubieten. Nach wenigen Stunden Reaktionszeit der Suspension wurde ein Farbumschlag nach braun beobachtet. Bei der Aufarbeitung wurde die Lösung von unlöslichen Bestandteilen abzentrifugiert, anschließend im Vakuum eingeeengt und getrocknet. Die C- und H-Werte sind jedoch nicht so hoch wie erwartet. Da bei dieser Reaktion Stickstoff als Schutzgas eingesetzt wurde und bei früheren Reaktionen immer eine rege Stickstoffbeteiligung festgestellt werden konnte, wurde bei dem Korrekturfaktor

für die Elementaranalyse Stickstoff mitberechnet. Mit dieser Annahme ergab sich eine bessere Übereinstimmung.

Tabelle 87: Elementaranalyse von [⁺Cp₂Mo₂(C₆H₅CH₃)] **41**, C₂₇H₃₈Mo₂, M=554,51 g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet für 41	58,48	6,91
berechnet für [⁺ Cp ₂ Mo ₂]	51,95	6,54
gefunden	55,64	6,21
umgerechnet mit 1,1 mol N ₂	55,41	6,54

Hier muss an die Beteiligung von Toluol und Stickstoff gedacht werden. Eine ESI-MS-Untersuchung sollte Klarheit schaffen. Die Existenz der Mutterspezies **41** bei *m/z* 555 konnte bei genauerer Betrachtung der Massenspektren nicht festgestellt werden, dafür drei sehr intensive Signale mit sehr leichten Massen von 396, 424 und 452 *m/z* und drei weniger intensive Massen mit *m/z* von 781, 793 und 848. Zunächst sollen die drei schwereren Massen genauer berechnet werden.

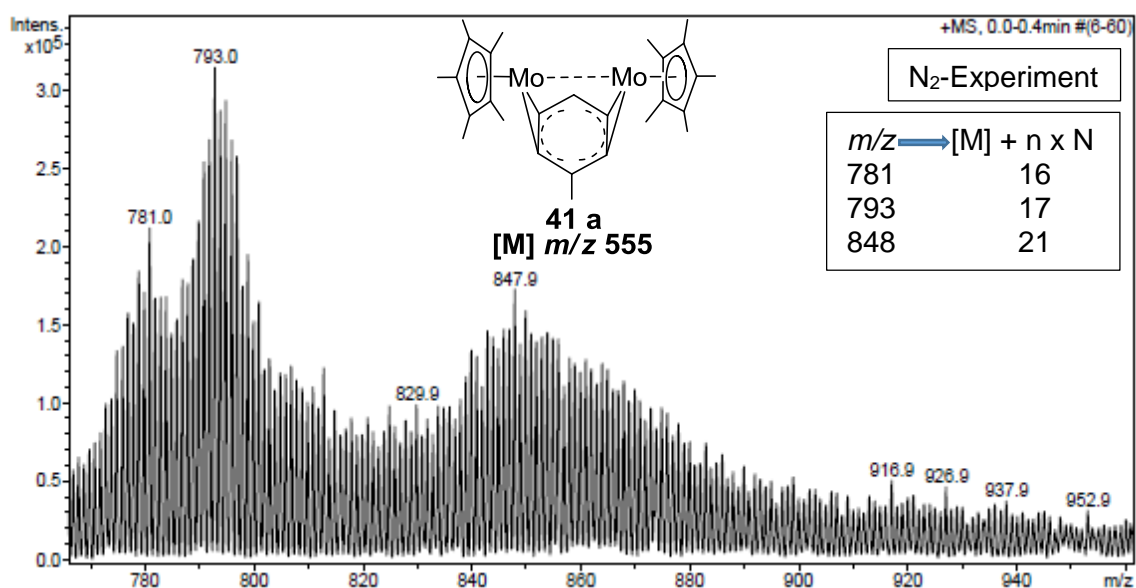


Abbildung 96 zeigt ein ESI-Massenspektrum aus Versuch **3.5.6**: Verbindung **41** nach 5 Tagen Verweilzeit der THF-Lösung unter Stickstoffatmosphäre.

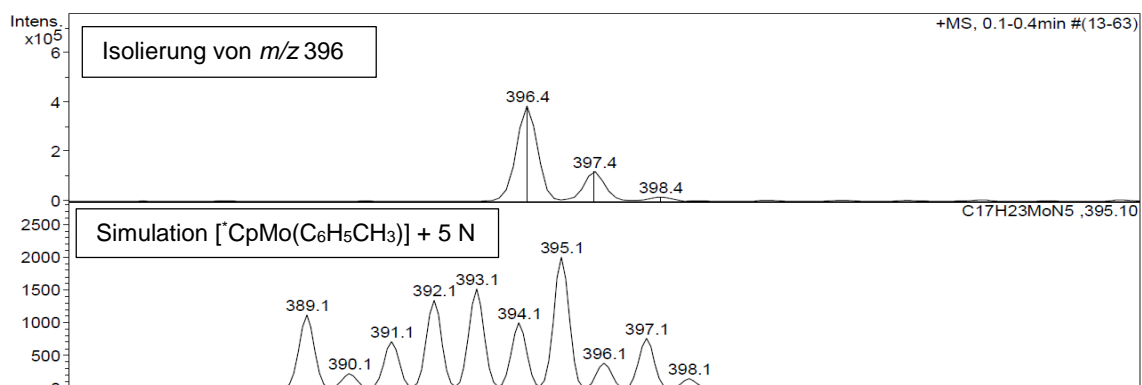
Tabelle 88: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	555	781 - 555	793 - 555	848 - 555
Δ	x	226	238	293
$\Delta = (14)n$	$[M]^+$	$[M+(14)_{16}]^+ + 2$	$[M+(14)_{17}]^+$	$[M+(14)_{21}]^+ - 1$

Ein breites Isotopenmuster deutet auf ein Zweikernkomplex mit zwei Mo^*Cp -Einheiten hin. Die Massendifferenzen können durch eine Stickstoffbeteiligung erklärt werden. Rechnerisch erreicht man eine gute Übereinstimmung, wenn eine Addition von 16, 17 und 21 Stickstoffatomen angenommen wird. Eine Gegenüberstellung der simulierten und isolierten Signale könnte diese Rechnungen plausibler machen. Aufgrund von Signalüberlagerungen können nur die im Zentrum liegenden Ausschläge mit den simulierten Massenspektren verglichen werden. Obwohl beide Muster nicht deckungsgleich sind, konnte die Übereinstimmung mehrerer Ausschläge im Zentrum des Isotopenmusters gezeigt werden.

Abbildung 98 zeigt die übereinstimmenden Verläufe im Zentrum des Isotopenmusters über acht Ausschläge mit den Massenzahlen von 791 bis 798 m/z . Die Ausläufer des gemessenen Massenspektrums sind durch Überlagerungen beeinflusst.

Es wurden drei intensive Signale mit den Massenzahlen von 396, 424 und 452 m/z bereits erwähnt. Diesen Signalen fehlt das für Molybdän typische Isotopenmuster. Es muss sich daher um metallfreie Produkte handeln (Abbildung 97).

**Abbildung 97:** Isolierung/Simulation von Signal mit m/z von 396.

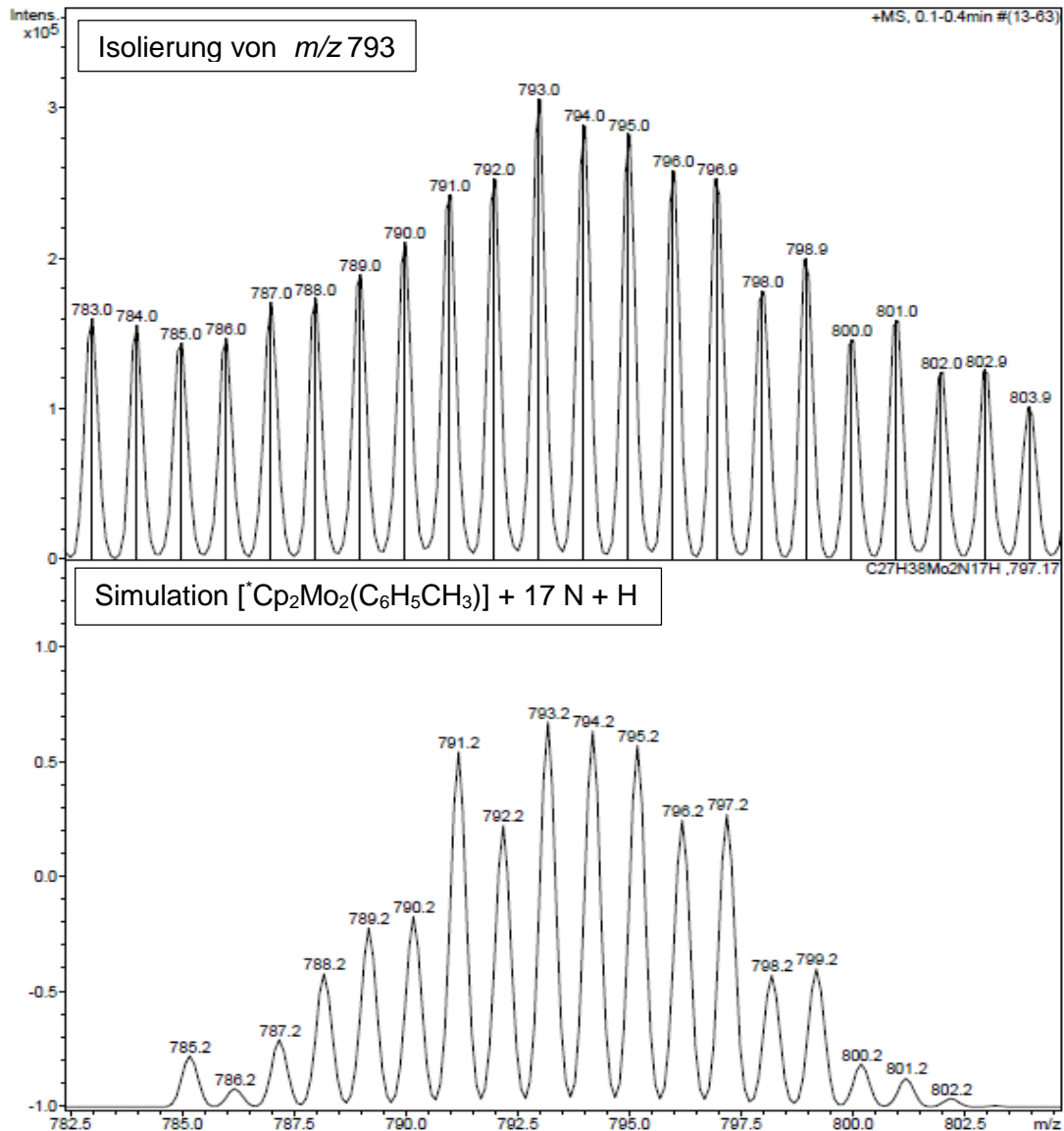


Abbildung 98: Isolierung und Simulation von Signal mit m/z von 793.

Abschließend zu dieser Umsetzung lässt sich sagen, dass bei der Auswertung der Massenspektren, ein völlig anderer Verlauf festgestellt wird. Das Signal von der Mutterspezies mit der Massenzahl von 555 m/z konnte nicht beobachtet werden und die intensiven Signale bei leichteren Massen sind neu. Eine genauere Zuordnung der intensiven Signale mit Massenzahlen von 781, 793 und 848 m/z ist wegen Überlagerungen der Isotopenmuster erschwert, kann jedoch rechnerisch mit $41 + N_x$ mit nur kleinen Abweichungen interpretiert werden. Eine erneute Reduktion sowie anschließende massenspektrometrische Untersuchung sollen den Reaktionsverlauf aufklären.

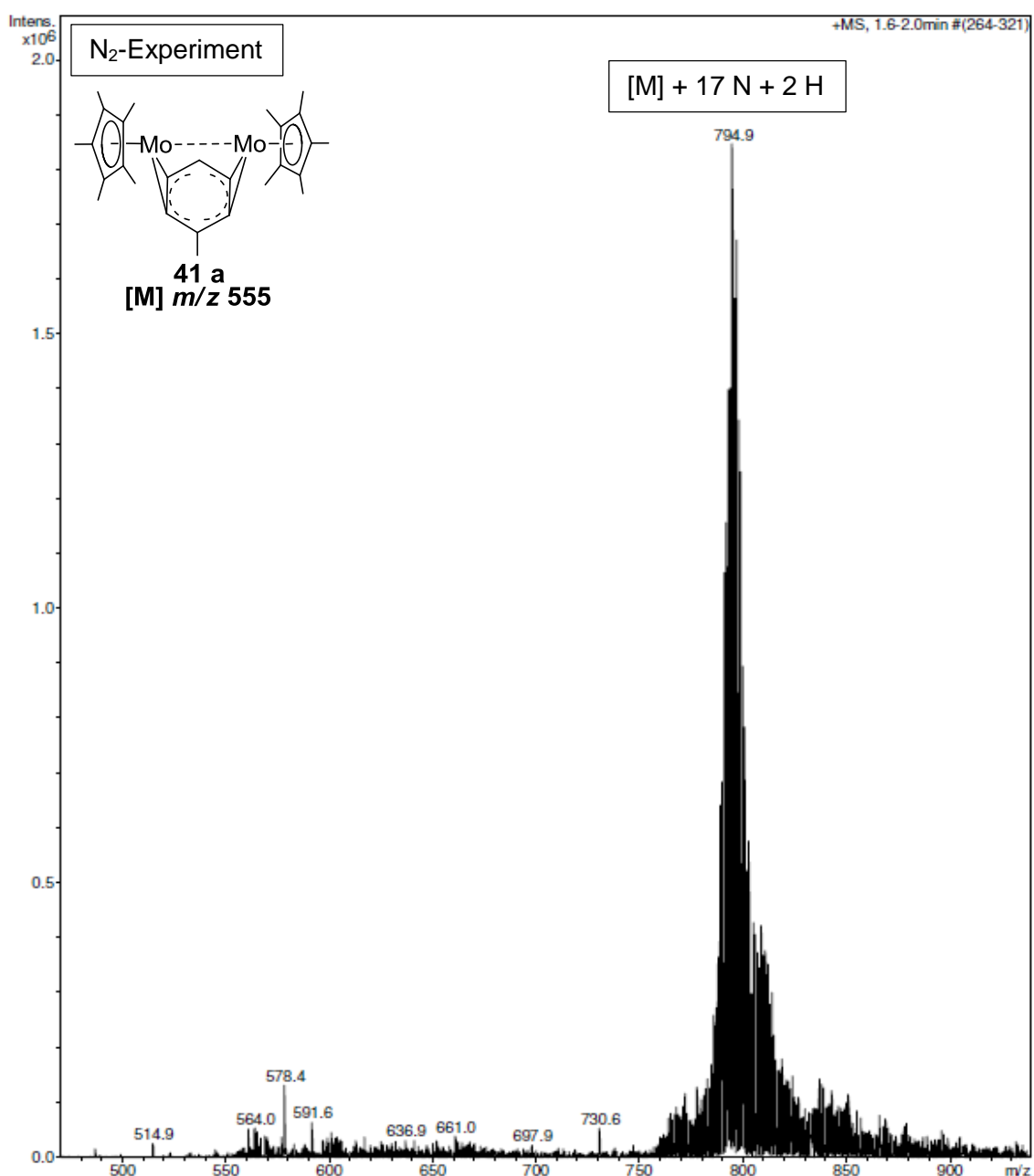
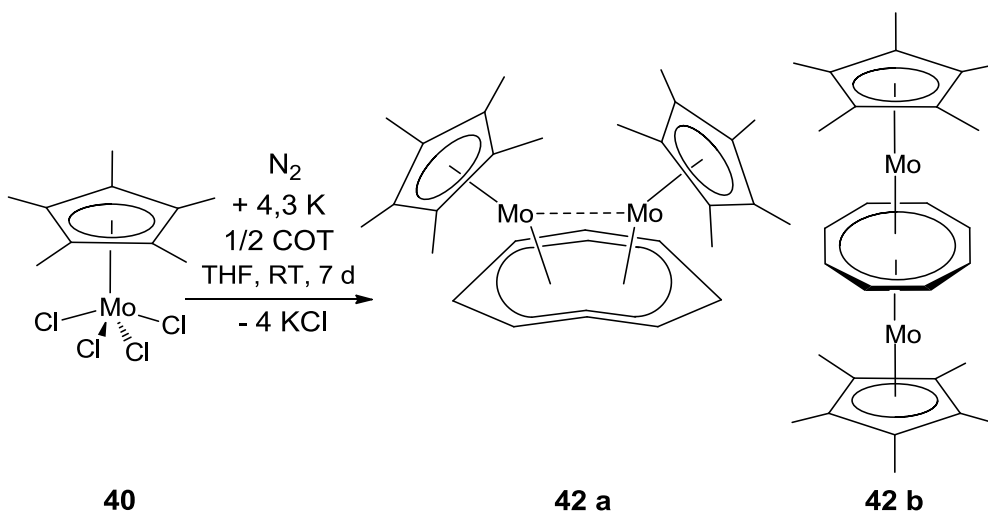


Abbildung 99: ESI-MS-Spektrum Wiederholung von Versuch **3.5.6** Verbindung **41** nach 5 Tagen Verweilzeit in THF unter Stickstoffatmosphäre.

Die ESI-MS- Massenspektrometrie liefert sehr definierte Massenspektren mit einem sehr intensiven Signal bei $794 m/z$. Dieses Isotopenmuster kann einem Zweikernkomplex mit zwei Cp^*Mo -Einheiten, einer Toluol-Einheit und zusätzlich 17 Stickstoffatomen zugeordnet werden. Diese Masse wurde bereits bei der ersten Umsetzung detektiert. Die selektive Produktbildung und das vollständige Fehlen der Ausgangsverbindung machen diese Reaktion sehr interessant. Aufgrund der beobachteten Reaktivität wird für die Verbindung **41** die in **Abbildung 99** skizzierte Struktur mit zwei *syn*-ständigen Cp^*Mo -Fragmenten auf einem Toluol-Liganden vorgeschlagen. Die Zeichnung orientiert sich an der Kristallstruktur des Cp^{***} -Derivats (siehe Seite 212).

3.5.7 Bis(pentamethylcyclopentadienylmolybdän)cyclooctatetraen



Schema 48: Synthese von [$\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **42**.

Zur Herstellung eines zweikernigen C_8H_8 -Komplexes wurde ein Äquivalent des intensiv roten Tetrachlorids **40** in THF mit 4,3 Äquivalenten Kalium in Gegenwart von einem halben Äquivalent COT unter Stickstoff als Schutzgas vermischt. Bereits nach wenigen Stunden Reaktionszeit wurde ein Farbumschlag nach braun beobachtet. Der isolierte Feststoff behielt nach der Trennung von dem ungelösten Rest und anschließenden Pentan-Extraktion die braune Farbe.

Die Elementaranalyse passt für den erwarteten Zweikernkomplex mit dem COT-Fragment, wenn Stickstoff mit berücksichtigt wird.

Tabelle 89: Elementaranalyse von [$\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **42**, $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Mo}_2$, $M=566,52$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	59,36	6,76
gefunden	57,98	6,49
umgerechnet mit 0,5 mol N_2	57,93	6,6

Für die ESI-MS-Untersuchung wurde eine kleine Menge der Substanz in THF gelöst, so dass die Konzentration der Lösung im Bereich von 10^{-4} mol/L liegt. Die Entnahme der ESI-MS-Probe wurde unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Bei der analogen Umsetzung mit dem $^4\text{CpMo}$ -Fragment konnte das gewünschte Produkt im Massenspektrum detektiert werden. Die Zielverbindung **42** mit dem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden am Metallzentrum und dem COT-Fragment als

Brückenligand konnte im Massenspektrum nicht beobachtet werden. Diese Verbindung scheint gegenüber Stickstoff reaktiv und selektiv zugleich zu sein. Sobald Stickstoff als Schutzgas angeboten wird, wird es von der Verbindung als Reaktionspartner genutzt und es werden neun Stickstoffatome eingebaut. Das ESI-Massenspektrum zeigt ein dominierendes Signal mit einer Massenzahl von 693 m/z , daneben kleinere Signale mit den Massenzahlen 709, 829 und 847 m/z .

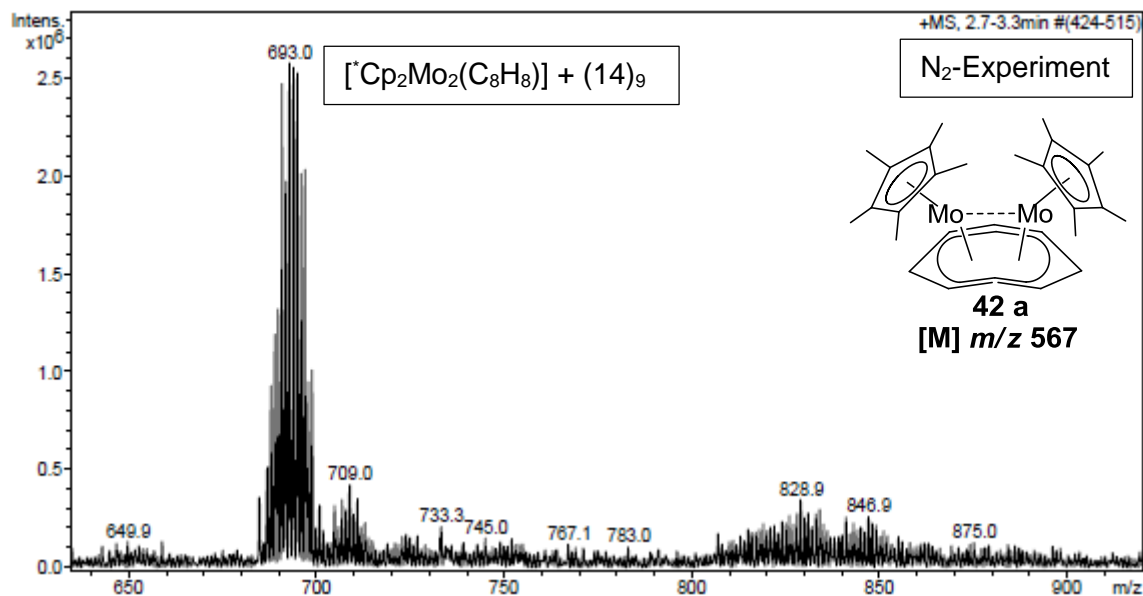


Abbildung 100: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.7. Verbindung **42** nach 5 Tagen in THF unter Stickstoffatmosphäre.

Das experimentelle Signal bei m/z 693 stimmt perfekt mit dem berechneten Isotopenmuster für ein Ion der Zusammensetzung $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{N}_9\text{H}]^+$ überein.

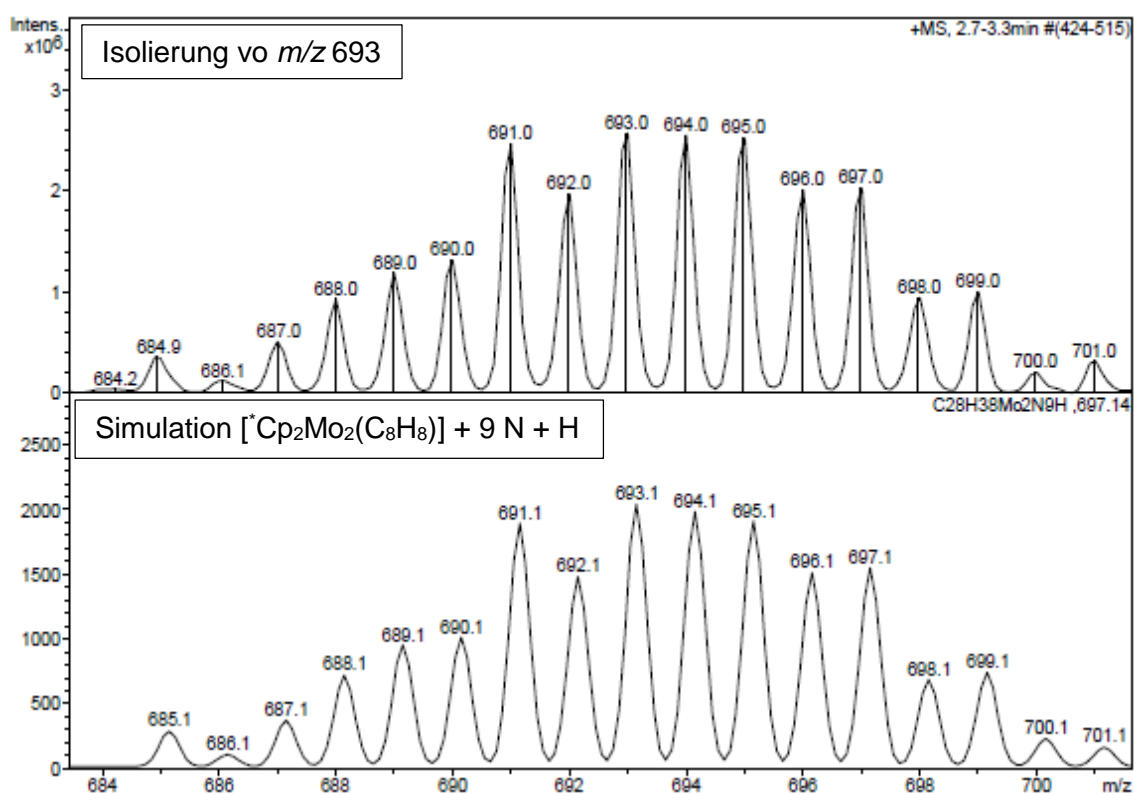
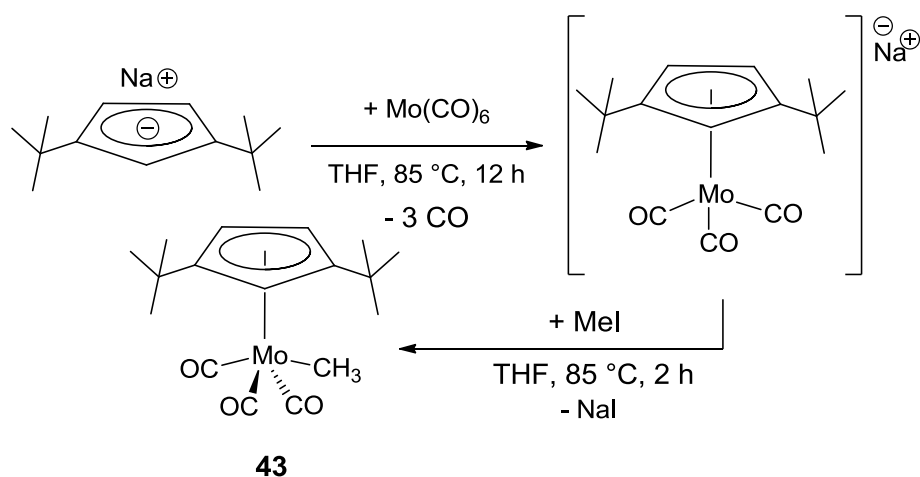


Abbildung 101: ESI-MS-Spektren, Isolierung/Simulation von Signal mit m/z von 693.

3.5.8 Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän



Schema 49: Synthese von Tricarbonylmethyl-(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän **43**.

Zur Synthese von Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän wurde NaCp^{''} mit einem Äquivalent Molybdänhexacarbonyl in siedendem THF umgesetzt (Schema 49). Nach der Zugabe von Iodmethan und anschließendem Refluxieren

entsteht die Zielverbindung **43**. Es handelt sich um einen teerigen braunen Feststoff, welcher im Verlauf von zwei Tagen komplett kristallisiert.

Zwei Signale für die Ringprotonen wurden bei einer Verschiebung von 4,78 und 4,51 ppm im Verhältnis 2:1 detektiert. Drei Protonen der Methylgruppe am Molybdän können einer Verschiebung von 0,59 ppm zugeordnet werden und sind somit etwas tieffeldverschoben gegenüber dem $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ -Komplex. Charakteristisch für analoge Tricarbonylmethylmolybdän-Komplexe sind tieffeldverschobene Signale der Carbonyle, die beim $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ -Komplex bei einer Verschiebung von 229,23 und 243,02 ppm im Verhältnis von 2:1 im ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert werden. Das Signal für das Kohlenstoffatom der Methylgruppe am Molybdän im $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **43** wird bei -19,09 ppm detektiert.

Tabelle 90: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **43**, (400 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
4,78	(s)	1	1 H, Cp
4,51	(s)	2	2 H, Cp
0,99	(s)	18	18 H, $\text{C}(\text{Me})_3$
0,59	(s)	3	3 H, Mo- CH_3

Tabelle 91: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **43**.

Verschiebung δ (ppm)		Zuordnung	
243,02	1 C, CO	87,29	1 C, Ring-CH
229,23	2 C, CO	32,73	6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
127,57	2 C, Ring-C(<i>t</i> -Bu)	32,47	2 C, CMe_3
91,63	2 C, Ring-CH	-19,09	1 C, Mo CH_3

Die NMR-Spektren zeigen keine Verunreinigungen an, dies wird auch durch die Elementaranalyse bestätigt.

Tabelle 92: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **43**, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{MoO}_3$, $M=372,33$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	54,84	6,50
gefunden	54,63	6,37

Ergebnisse der Elementaranalyse weisen nur sehr kleine Abweichungen auf. Tabelle **93** listet IR-Daten auf.

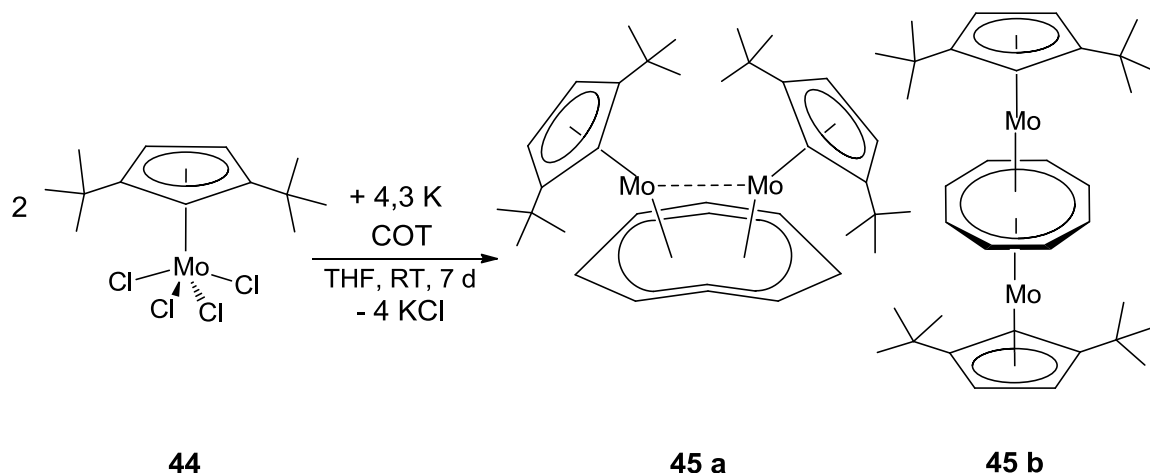
Tabelle 93: IR-Daten von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **43**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Beschreibung	Zuordnung
2964	vs	v (CH)
2009	s	v (CO)
1915	vs	v (CO)

Im nächsten Schritt wird das Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)-molybdän mit zwei Äquivalenten PCl_5 in Dichlormethan zum Tetrachloro-Halbsandwichkomplex umgesetzt und mit Hilfe der IR-Spektroskopie und Elementaranalyse als Zwischenprodukt teilweise charakterisiert. Die IR-Spektren beinhalten keine CO-Banden mehr und die CH-Analyse liefert zu hohe Kohlenstoffwerte. Diese Abweichung könnte auf die Aufnahme von Lösungsmitteldämpfen aus der Glove-Box Atmosphäre erklärt werden. Danach folgte die Reduktion mit Kalium.

Tabelle 94: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_4]$ **44**, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Cl}_4\text{Mo}$, $M=415,08$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	37,62	5,10
gefunden	39,65	5,28
umgerechnet mit 0,25 mol C_5H_{12}	39,52	5,59

3.5.9 Bis(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienylmolybdän)cyclooctatetraen

Schema 50: Synthese von $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **45**.

Die Reduktion wurde unter den gleichen Bedingungen wie zuvor durchgeführt. Die Variation der Alkylcyclopentadienyl-Liganden beeinflusst offensichtlich Reaktivität und Selektivität, möglicherweise auch die Kristallinität der Reaktionsprodukte. Aus diesen Gründen wurde ein Äquivalent weinrot gefärbten Tetrachloro(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdäns in THF mit 4,3 Äquivalenten Kalium in Gegenwart von einem halben Äquivalent COT unter Argon vereinigt. Bereits nach wenigen Stunden Reaktionszeit wurde die Braunfärbung des Reaktionsgemisches beobachtet. Der isolierte, braune $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **45** Komplex ist teilweise in Pentan und gut in Dichlormethan löslich. Die Elementaranalyse des Materials aus dem Dichlormethan-Extrakt zeigt einen sehr niedrigen C-Wert. Vermutlich koordinieren diese Zweikernkomplexe aufgrund ihrer hohen Reaktivität auch leicht Kaliumchlorid oder Dichlormethan.

Tabelle 95: Elementaranalyse von $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **45**, $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Mo}_2$, $M=650,68$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	62,76	7,75
gefunden	57,91	7,31
umgerechnet mit 0,85 CH_2Cl_2	57,91	7,21
umgerechnet mit 0,75 KCl	57,8	7,13
umgerechnet mit 1,9 N_2	58,02	7,16

Für die Aufnahme von ESI-Massenspektren wurde unter Argon eine etwa 10^{-4} molare Lösung der Substanz **45** aus dem Dichlormethan-Extrakt in THF angefertigt. Bei der Probenahme und während der Messung kam die Lösung mit Stickstoff in Kontakt.

Die ESI-Massenspektren zeigen bei 650 m/z ein dominierendes Signal, das der gewünschten Verbindung $[\text{Cp}^{\prime\prime}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **45** entspricht (Tabelle **96**, Abbildung **102**). Das Massenspektrum zeigt außer dem intensiven Signal für die Mutterspezies $[\text{Cp}^{\prime\prime}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]^+$ wenige kleine Signale im Bereich von 600 bis 800 Massenzahlen und noch deutlich kleinere Signale im Bereich von 900 m/z bis 1100 m/z , die etwa 1 % der Intensität des Molpeaks erreichen. Tabelle **96** nennt die Massendifferenzen zwischen den Signalen bei höheren Massen und dem Molpeak.

Tabelle 96: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	650	665 - 650	679 - 650	706 - 650	720 - 650
Δ	x	15	29	56	70
(14)n	$[\text{M}]^+$	$[\text{M}+(\text{N})_1]^+ +1$	$[\text{M}+(\text{N})_2]^+ +1$	$[\text{M}+(\text{N})_4]^+$	$[\text{M}+(\text{N})_5]^+$
m/z	941 - 650	959 - 650	1008 - 650	1072 - 650	1100 - 650
Δ	291	309	358	422	450
(14)n	$[\text{M}+(\text{N})_{21}]^+ -3$	$[\text{M}+(\text{N})_{22}]^+ +1$	$[\text{M}+(\text{N})_{25}]^+ +8$ $[\text{M}+(\text{N})_{23}]^+ +\text{Cl}+1$	$[\text{M}+(\text{N})_{30}]^+ +2$	$[\text{M}+(\text{N})_{32}]^+ +2$

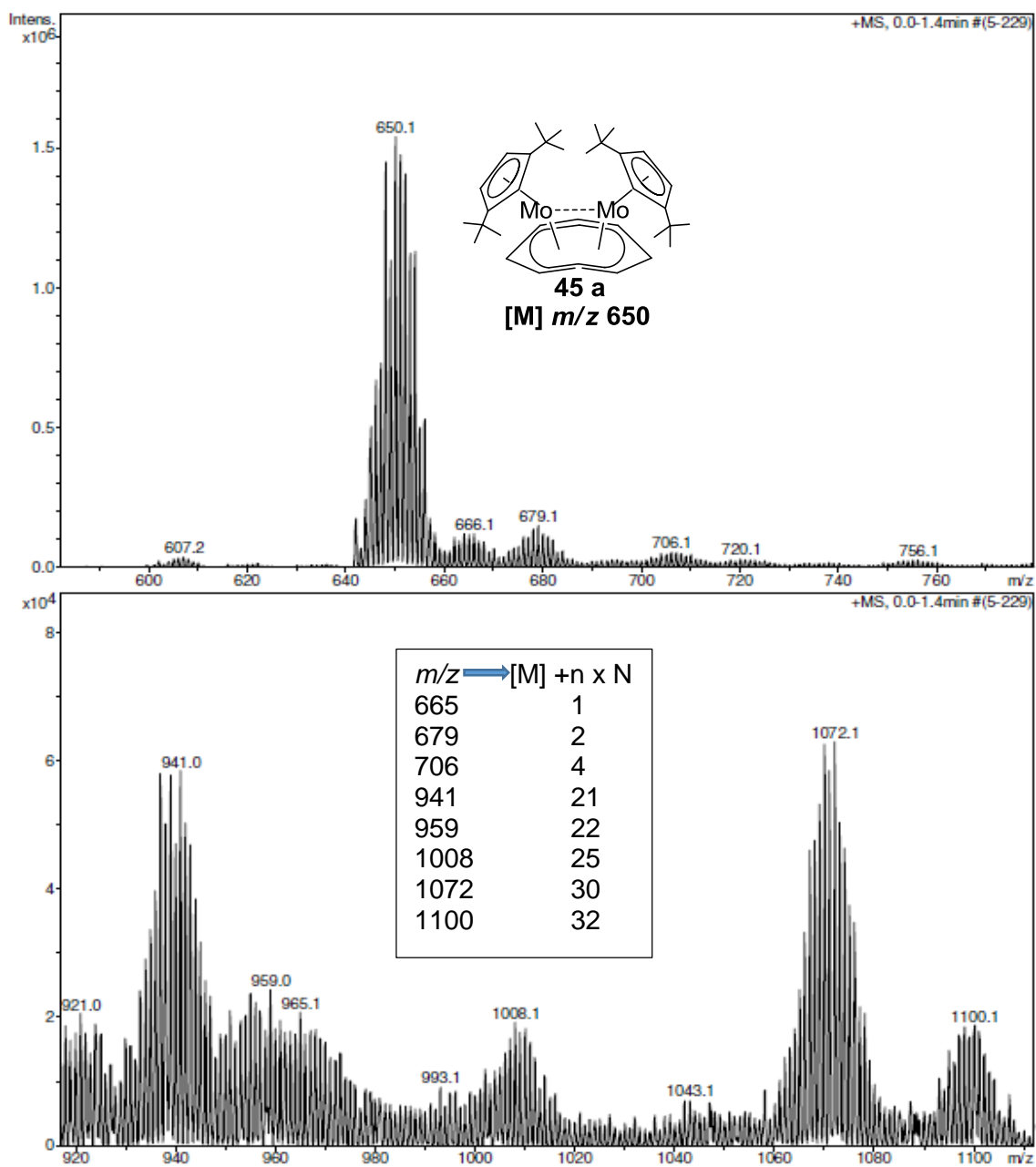


Abbildung 102: ESI-MS-Spektrum aus Versuch **3.5.9** (Pentan-Extrakt). Verbindung **45** nach 5 Tagen in THF unter Argonatmosphäre (oben Bereich 580-780 m/z max. Intensität $2 \cdot 10^6$, unten Bereich 900-1120 m/z max. Intensität $8 \cdot 10^4$).

Das Massenspektrum des in einer Ionenfalle isolierten Molekülions stimmt mit dem theoretisch berechneten Isotopenmuster überein.

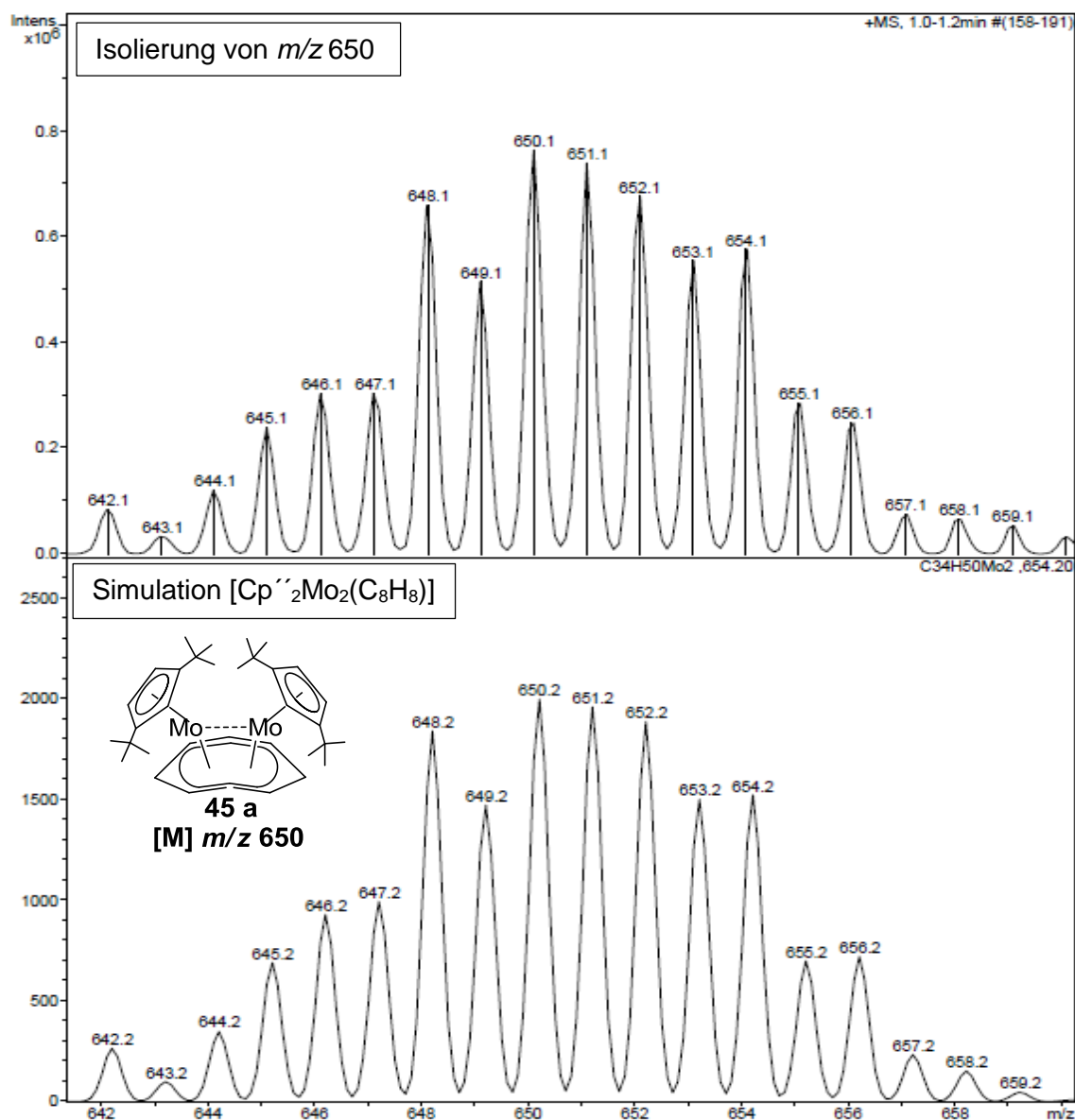


Abbildung 103: Isolierung/Simulation von Signal mit m/z von 650.

Weitere Signale, die bereits in der Tabelle **96** diskutiert wurden, werden mit dem simulierten Isotopenmuster verglichen. Es wurden zwei Signale, die der Aktivierung mit einem bzw. zwei Stickstoffatomen entsprechen, isoliert und verglichen. Beide Spezies konnten gut isoliert werden, da keine Signalüberlagerungen vorliegen.

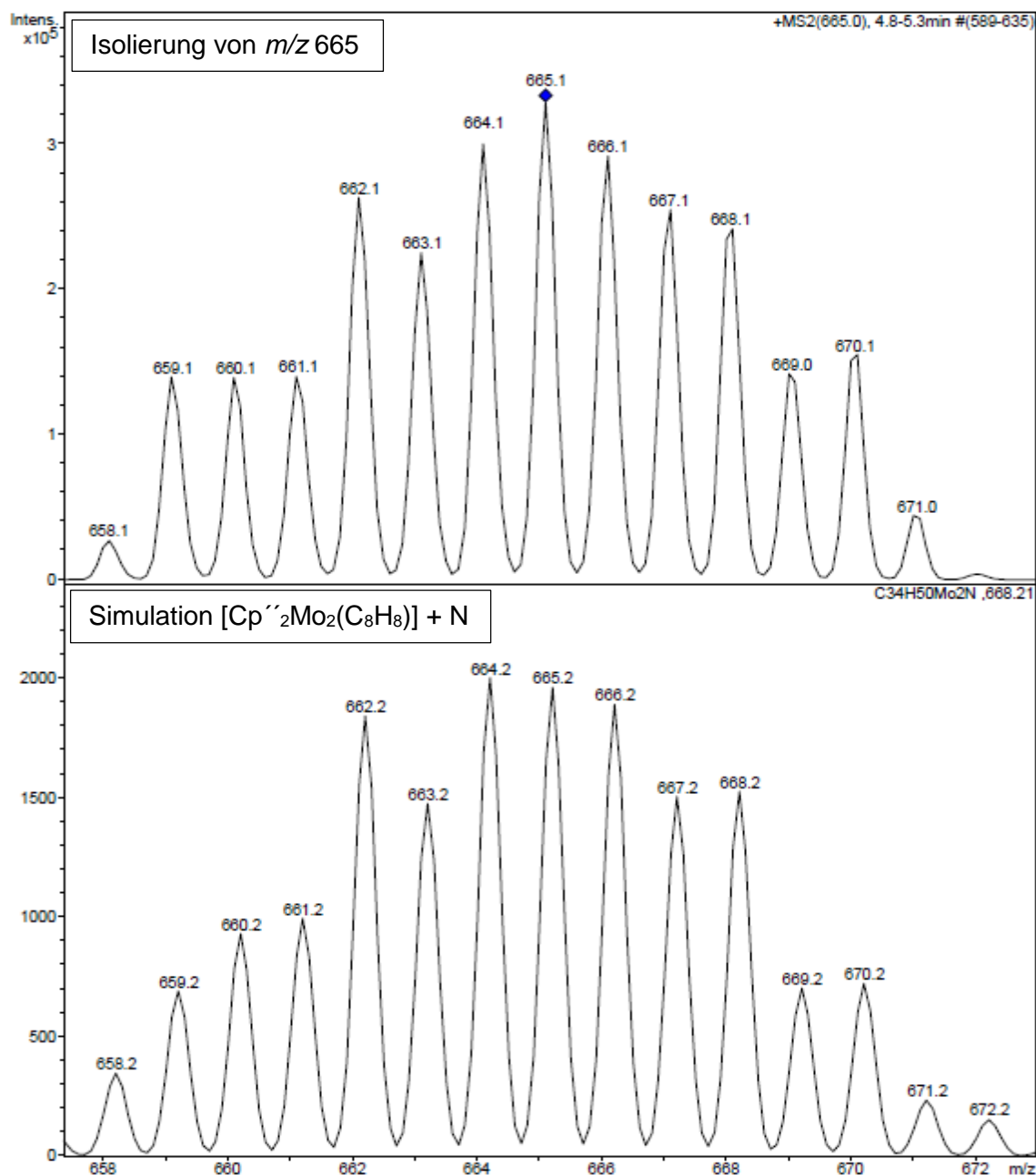


Abbildung 104: Isolierung/Simulation von Signal mit m/z von 665.

Bei der genaueren Betrachtung des Isotopenmusters mit der Massenzahl von 665 m/z konnten nur unbedeutende Abweichungen in der Intensität der einzelnen Ausschläge zum Beispiel bei m/z von 659 und 665 beobachtet werden. Solche Abweichungen können bei der Isolierung eines Signals auftreten, da die Isolierung durch Massenselektion erfolgt und kleine Veränderungen der relativen Intensitäten bewirken kann. Außerdem werden diese Massenspektren mit nur wenigen Scans aufgenommen und nicht über längere Zeit aufsummiert.

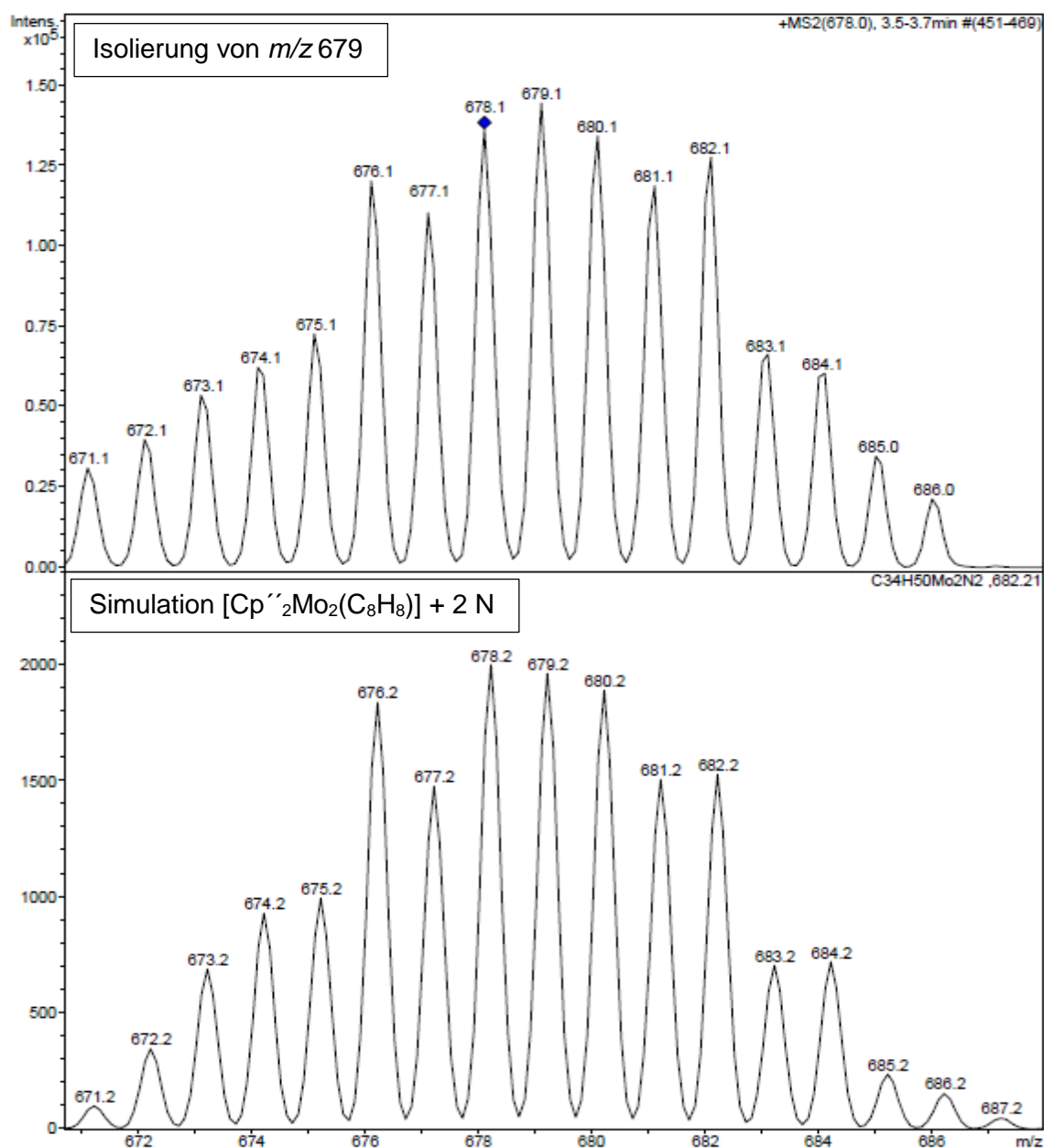


Abbildung 105: Isolierung/Simulation von Signal mit m/z von 679.

Beide Signale passen aufgrund des Isotopenmusters zur vorgeschlagenen Aufnahme von einem bzw. zwei Stickstoffatomen durch Komplex **45**.

Bei der Fragmentierung der isolierten Ionen konnten Fragmente beobachtet werden, die durch Abspaltung der 14er Masseneinheit wieder den Molpeak der Mutterspezies ergeben.

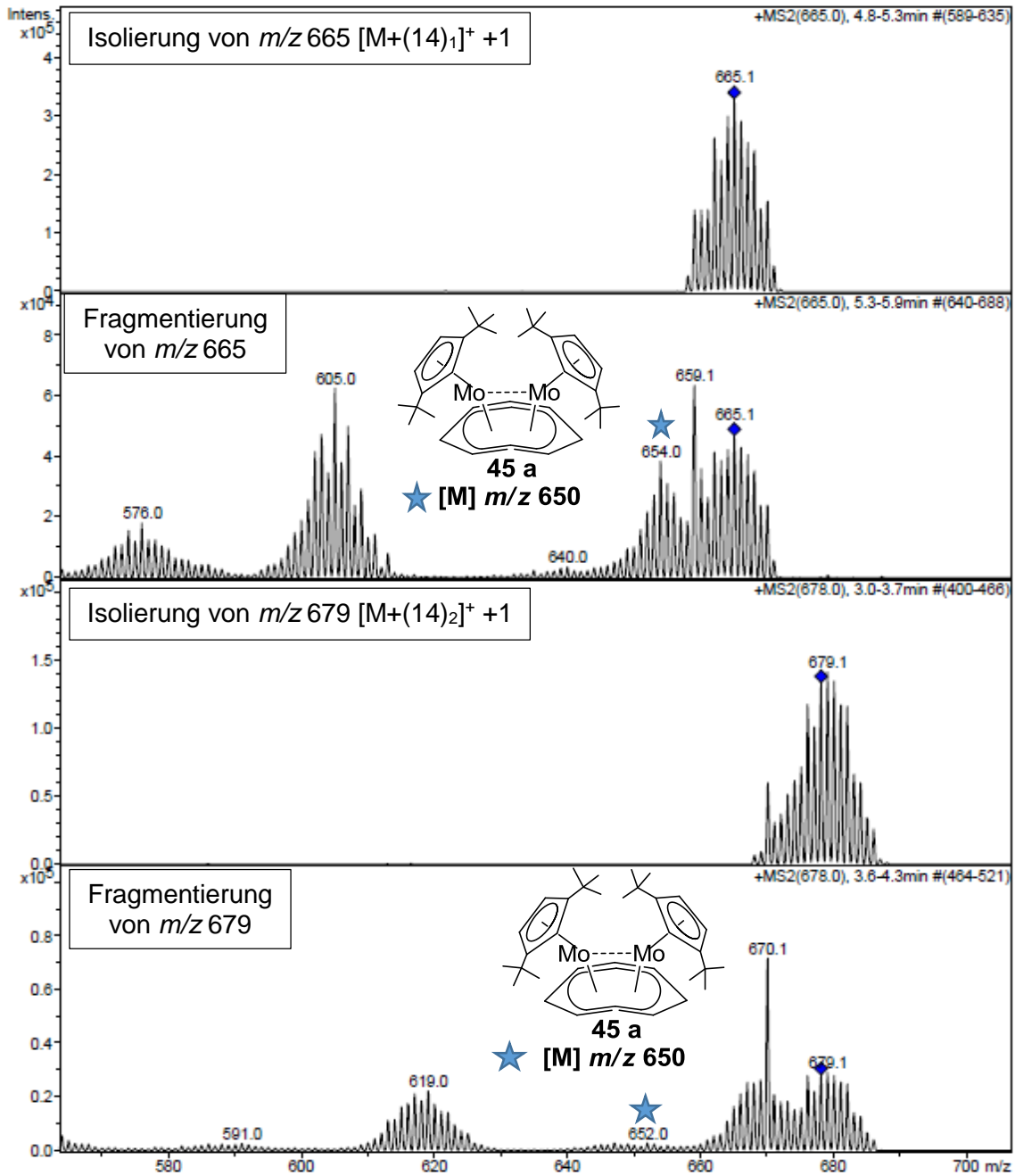


Abbildung 106: ESI-MS-Spektren von Versuch 3.5.9 Pentan-Extrakt. Fragmentierung von Signalen mit m/z von 665 und 679.

Die abweichende Elementaranalyse führte bereits zur Hypothese über eine Art durch Dichlormethan bzw. Kaliumchlorid voraktivierte Zwischenstufe. Diese Beobachtung wurde bereits bei den ersten Reaktionen festgestellt. Die Substanzen, die größere CH-Differenzen bei den Elementaranalysen zeigten, waren noch reaktiver gegenüber

Stickstoff. Um das zu belegen, wurde die Substanz aus dem Dichlormethan-Extrakt auf die gleiche Weise untersucht.

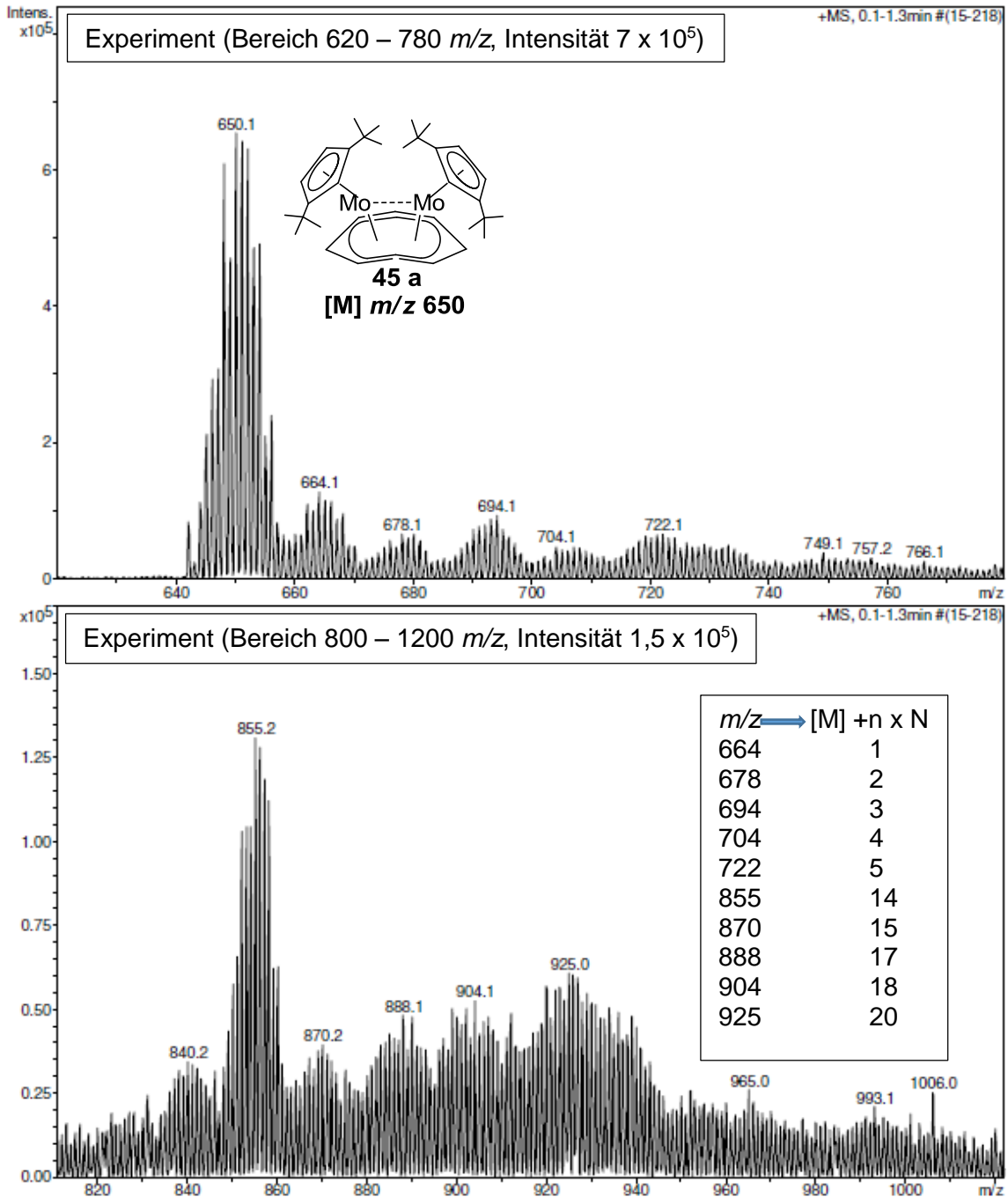


Abbildung 107: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.9 (CH_2Cl_2 -Extrakt).

(oben Bereich 620-780 m/z , unten Bereich 810-1120 m/z).

Der intensive Molpeak bei m/z 650 belegt, dass auch der Dichlormethanextrakt den Komplex **45** enthält. Die Massenspektren der Probe aus dem Dichlormethan-Extrakt zeigen Signale im Bereich von 660 bis 780 m/z mit höherer Intensität als beim Pentanextrakt. Bei gleicher Behandlung der Proben aus dem Pentan- und dem

Dichlormethan-Extrakt zeigen letztere im Bereich von 800 bis 1100 m/z Signale mit einer um den Faktor 10 höheren Intensität als die Probe aus dem Pentan-Extrakt. Die Zuordnung der Signale wird in Tabelle 97 dargestellt.

Tabelle 97: Massendifferenz zwischen dem Molekülpeak und den Signalen bei höheren Massen.

m/z	650	664 - 650	678 - 650	704 - 650	722 - 650	749 - 650
Δ	x	14	28	54	72	99
$[M+(14)n]^+$	x	$(14)_1$	$(14)_2$	$(14)_4 - 2$	$(14)_5 + 2$	$(14)_7 + 1$
m/z	840 - 650	855 - 650	870 - 650	888 - 650	904 - 650	925 - 650
Δ	190	205	220	238	254	275
$[M+(14)n]^+$	$(14)_{13} + 8$	$(14)_{14} + 9$	$(14)_{15} + 10$	$(14)_{17}$	$(14)_{18} + 2$	$(14)_{20} - 5$

Die Isolierung und Fragmentierung des Signals mit einer Massenzahl von 665 m/z ergab keine eindeutigen Hinweise, da die Fragmentmassen nicht leicht interpretierbar waren. Bei der Isolierung und Fragmentierung der Spezies mit 855 m/z , die einem Molpeak mit vierzehn Stickstoffatomen mit einer Abweichung von acht Masseneinheiten zugeordnet wurde, taucht der Molpeak mit einer um eine Masseneinheit abweichenden Massenzahl von 649 m/z wieder auf. Drei Zwischenstufen mit m/z von 825, 796 und 675 können Stickstoffverbindungen zugeordnet werden.

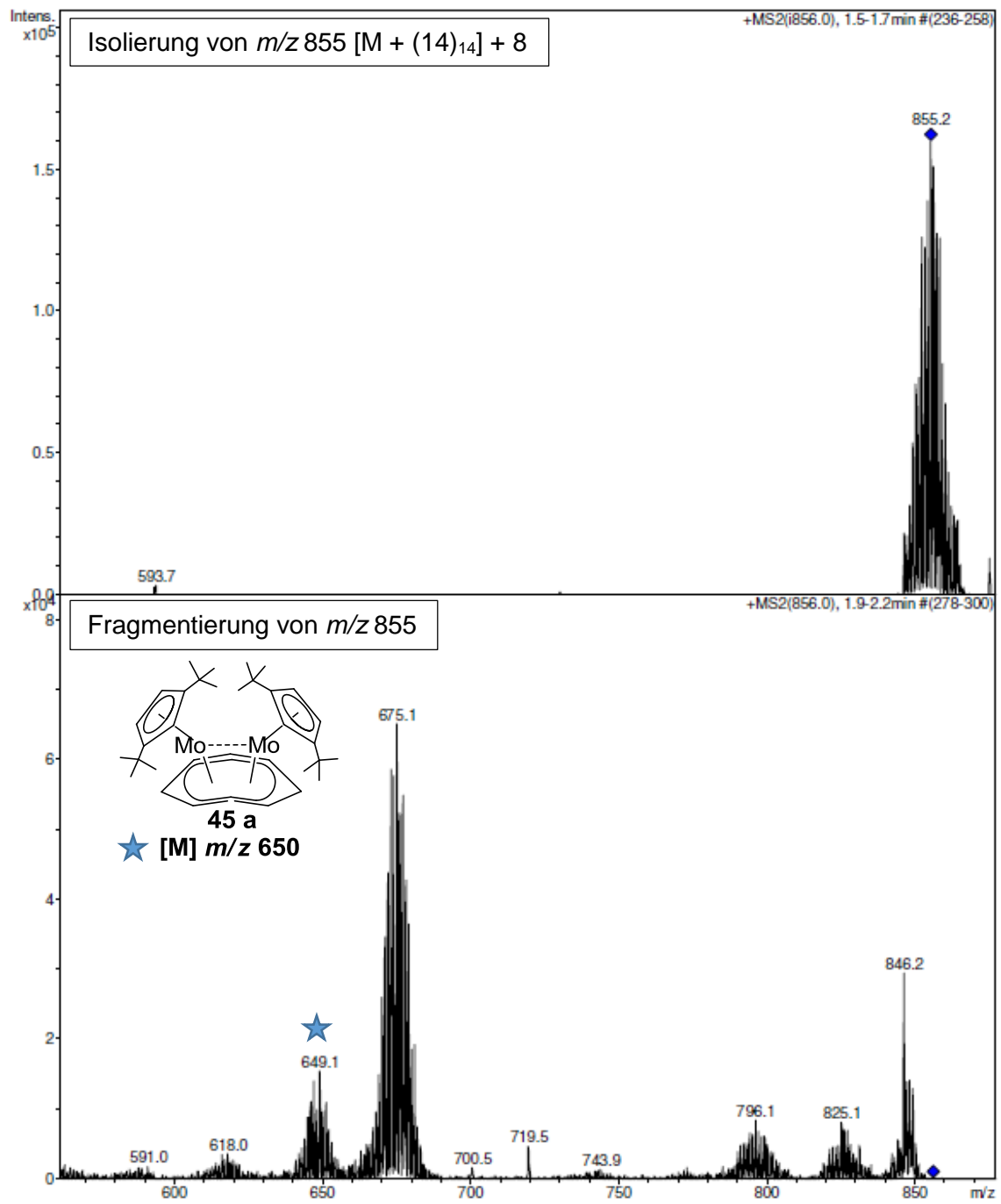


Abbildung 108: ESI-MS-Spektren, Isolierung/Fragmentierung von Signal mit m/z von 855.

3.5.9.1 Experiment $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit Stickstoff

Eine THF-Lösung der Ausgangsverbindung **45** zeigt nach fünf Tagen Rühren unter Stickstoff einen Wald von Signalen, wobei die Mutterspezies nicht vollständig durch die Reaktion mit Stickstoff verbraucht wurde.

Tabelle 98: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	651	665 - 650	679 - 650	696 - 650	766 - 650
Δ	x	15	29	46	116
$[\text{M}+(14)n]^+$	+ 1	$(14)_1 + 1$	$(14)_2 + 1$	$(14)_3 + 4$	$(14)_8 + 4$
m/z	793 - 650	807 - 650	823 - 650	840 - 650	856 - 650
Δ	143	157	173	190	206
$[\text{M}+(14)n]^+$	$(14)_{10} + 3$	$(14)_{11} + 3$	$(14)_{14} + 5$	$(14)_{14} - 6$	$(14)_{15} - 4$
m/z	903 - 650	917 - 650	937 - 650	979 - 650	1041 - 650
Δ	253	267	287	329	391
$[\text{M}+(14)n]^+$	$(14)_{18} + 1$	$(14)_{19} + 1$	$(14)_{20} + 7$	$(14)_{23} + 7$	$(14)_{28} - 1$

Viele gleiche Signale wurden bereits bei der Probe detektiert, die nur kurz mit Stickstoff Kontakt hatte. Bei der Behandlung der Probe mit Stickstoff kamen neue Spezies dazu. Die Signalintensitäten der Folgeprodukte sind vergleichbar mit der Signalintensität der Mutterspezies. Diese Ergebnisse erwecken den Eindruck, dass die Ausgangsverbindung **45** eher zögerlich mit Stickstoff reagiert. Hat eine erste Reaktion stattgefunden, baut sich eine Vielzahl von Folgeprodukten auf. Bei der Reaktivität zeigt sich eine Parallele zwischen dem mutmaßlichen Kaliumchlorid- oder Methylenchlorid-Addukt von **45** und den Stickstoff-Additionsprodukten, die reaktiver zu sein scheinen als die Ausgangsverbindung **45**, die offenbar durch Aufnahme von Stickstoff aktiviert wird. Abbildung 109 erweckt den Eindruck, dass die Anlagerung von Stickstoff einem Optimum bei m/z 937 zustrebt und hauptsächlich deswegen nicht selektiv ist, weil **45** nur langsam reagiert und somit auch alle Zwischenstufen bis $[\text{45}(\text{N})_{20}]$ (m/z 937) sowie **45** selbst im Gemisch vorhanden sind. Auch scheinen die Fünferschritte $[\text{45}(\text{N})_5]$, $[\text{45}(\text{N})_{10}]$, $[\text{45}(\text{N})_{15}]$ und $[\text{45}(\text{N})_{20}]$ besonders günstigen Geometrien zu entsprechen, bei denen sich mehr Material ansammelt und langsamer weiterreagiert. Unter den Zwischenschritten sind diejenigen mit drei und acht N-Atomen nochmals prominent. Die Suche nach einer selektiven Reaktion mit Stickstoff könnte sich daher auf die Suche nach einer besonders reaktiven Ausgangsverbindung fokussieren, die schnell abreagiert. Dieser Vorstellung kam bislang das Cp^* -Derivat am nächsten.

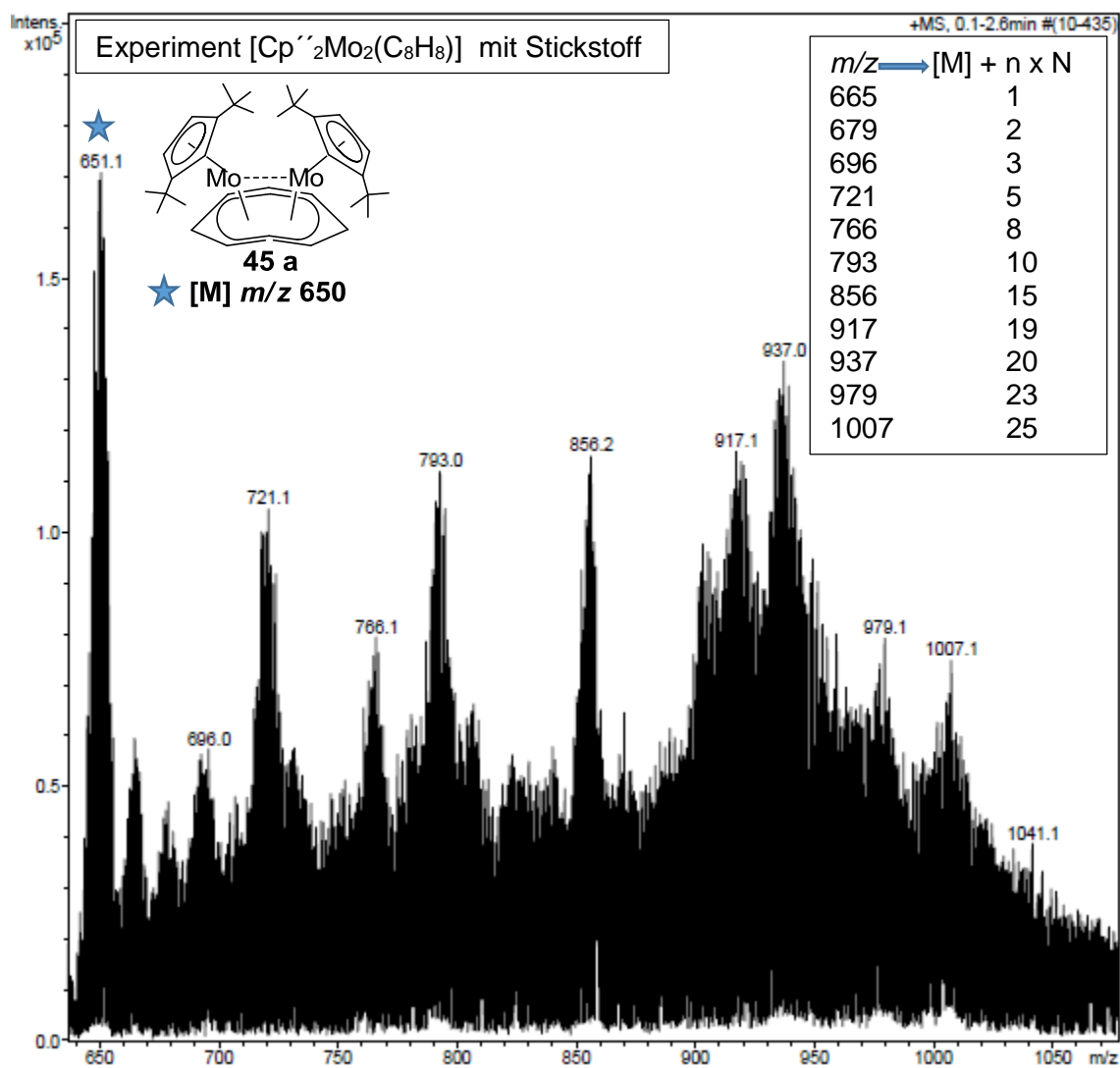


Abbildung 109: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.9.1 nach 5 Tagen in THF unter N_2 .

3.5.9.2 Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit Stickstoff und Wasserstoff unter Druck

Bei den Reaktionen mit Stickstoff wurden im Massenspektrum immer Signale bei Massen oberhalb der Molmasse des Startmaterials festgestellt, dabei handelte es sich bei den leichteren Signalen mit wenigen Stickstoffatomen um 14er Sprünge. Bei höheren Massen wurden 14er Sprünge mit Abweichungen beobachtet, die durch die zusätzliche Beteiligung von Wasserstoffatomen erklärt wurden. Aus diesem Grund wurde in einem Autoklaven eine Testreaktion mit einem Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff unter Druck durchgeführt. Dazu wurde eine THF-Lösung von $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ in der Teflonhülse eines Edelstahlautoklaven mit einem Wasserstoff/Stickstoff-Gasgemisch im Verhältnis 3:1 geflutet (10 bar). Nach fünf Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde der Überdruck abgelassen und ein angefeuchtetes Indikatorpapier in die Gasströmung gehalten. Es konnte keine Farbänderung am Indikatorstreifen festgestellt werden. Auch nach dem Rühren der Substanz im Wasserstoff/Stickstoff-Gasgemisch bei 40 °C (2 bar) konnte keine Ammoniakfreisetzung festgestellt werden.

ESI-Massenspektren einer Probe der Reaktionslösung liefern eine Fülle von Signalen. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass das Signal der Ausgangsverbindung bei 650 m/z unter Druck vollständig umgesetzt wurde. Fast alle Signale müssen ab dem ersten Stickstoffatom zusätzlich durch Wasserstoffatome aufgestockt werden, damit eine rechnerische Übereinstimmung vorliegen kann. Auffällig ist das neue, sehr intensive Signal mit einer Massenzahl von 973 m/z , die der Addition von 23 N-Atomen und einem H-Atom entspricht.

Tabelle 99: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	666 - 650	681 - 650	693 - 650	718 - 650	737 - 650
Δ	16	31	43	68	87
$[\text{M}+(14)n]^+$	$(14)_1 + 2 \text{ H}$	$(14)_2 + 3 \text{ H}$	$(14)_3 + 1 \text{ H}$	$(14)_4 + 12 \text{ H}$	$(14)_6 + 3 \text{ H}$
m/z	765 - 650	780 - 650	793 - 650	811 - 650	865 - 650
Δ	115	130	145	161	215
$[\text{M}+(14)n]^+$	$(14)_8 + 3 \text{ H}$	$(14)_9 + 4 \text{ H}$	$(14)_{10} + 3 \text{ H}$	$(14)_{11} + 6 \text{ H}$	$(14)_{15} + 5 \text{ H}$
m/z	906 - 650	921 - 650	936 - 650	973 - 650	1008 - 650
Δ	256	271	286	323	358
$[\text{M}+(14)n]^+$	$(14)_{18} + 4 \text{ H}$	$(14)_{19} + 5 \text{ H}$	$(14)_{20} + 6 \text{ H}$	$(14)_{23} + 1 \text{ H}$	$(14)_{25} + 8 \text{ H}$

Ein Vergleich der Massenspektren für die Signale bei 793 m/z und 973 m/z mit dem theoretisch berechneten Isotopenmuster zeigt gute Übereinstimmung, wenn einmal fünf und einmal ein H-Atom in die Rechnung einbezogen werden.

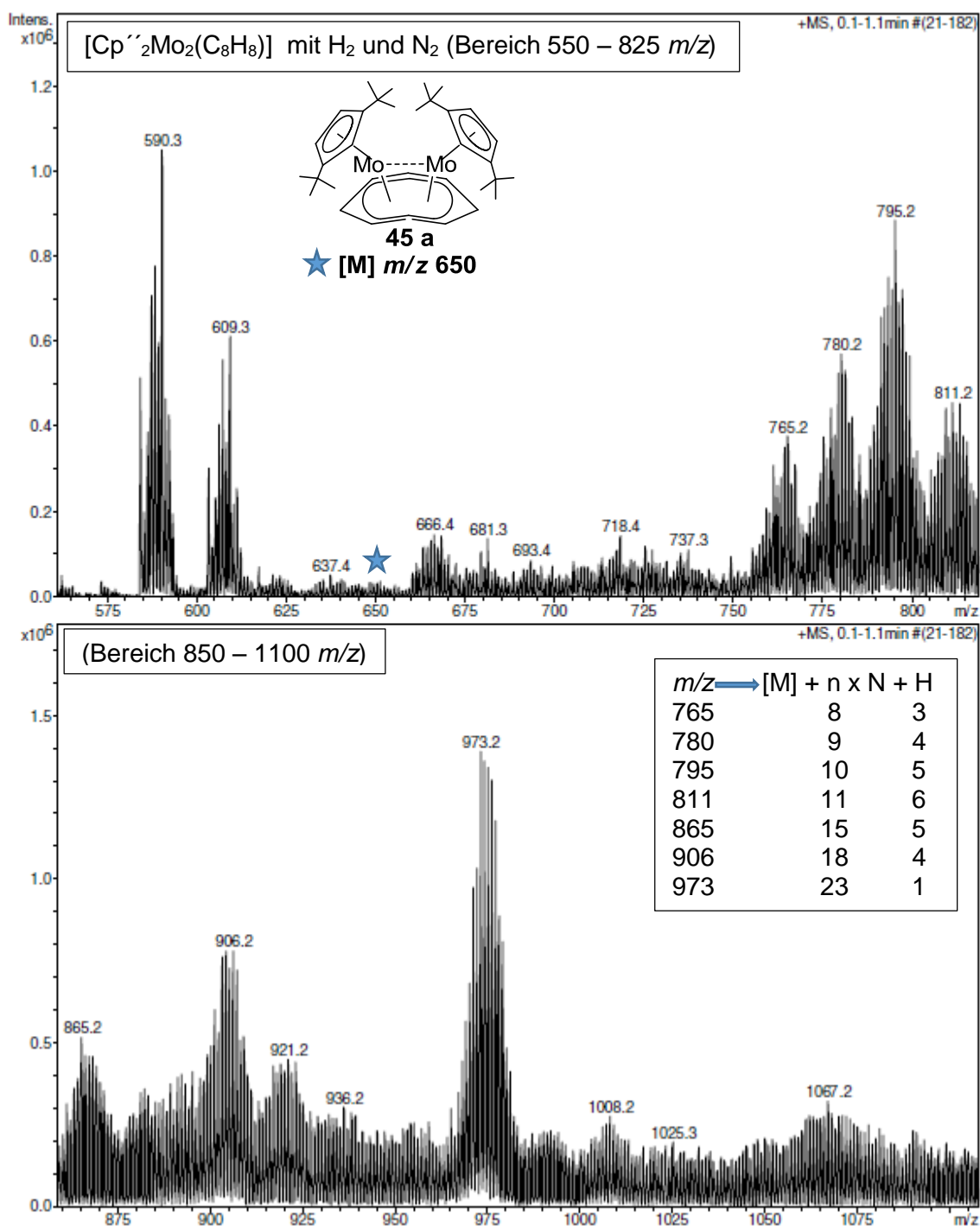


Abbildung 110: ESI-MS-Spektrum aus Versuch **3.5.9.2** (Autoklav, 10 bar).
 $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ unter Wasserstoff/Stickstoff Gasmisch (3:1).

Bei dem Experiment mit einem Wasserstoff/Stickstoff-Gasmisch können die meisten Signale nur durch die Annahme erklärt werden, dass außer Stickstoffatomen auch mehrere Wasserstoffatome aufgenommen wurden (Abbildung 110, Tabelle 99).

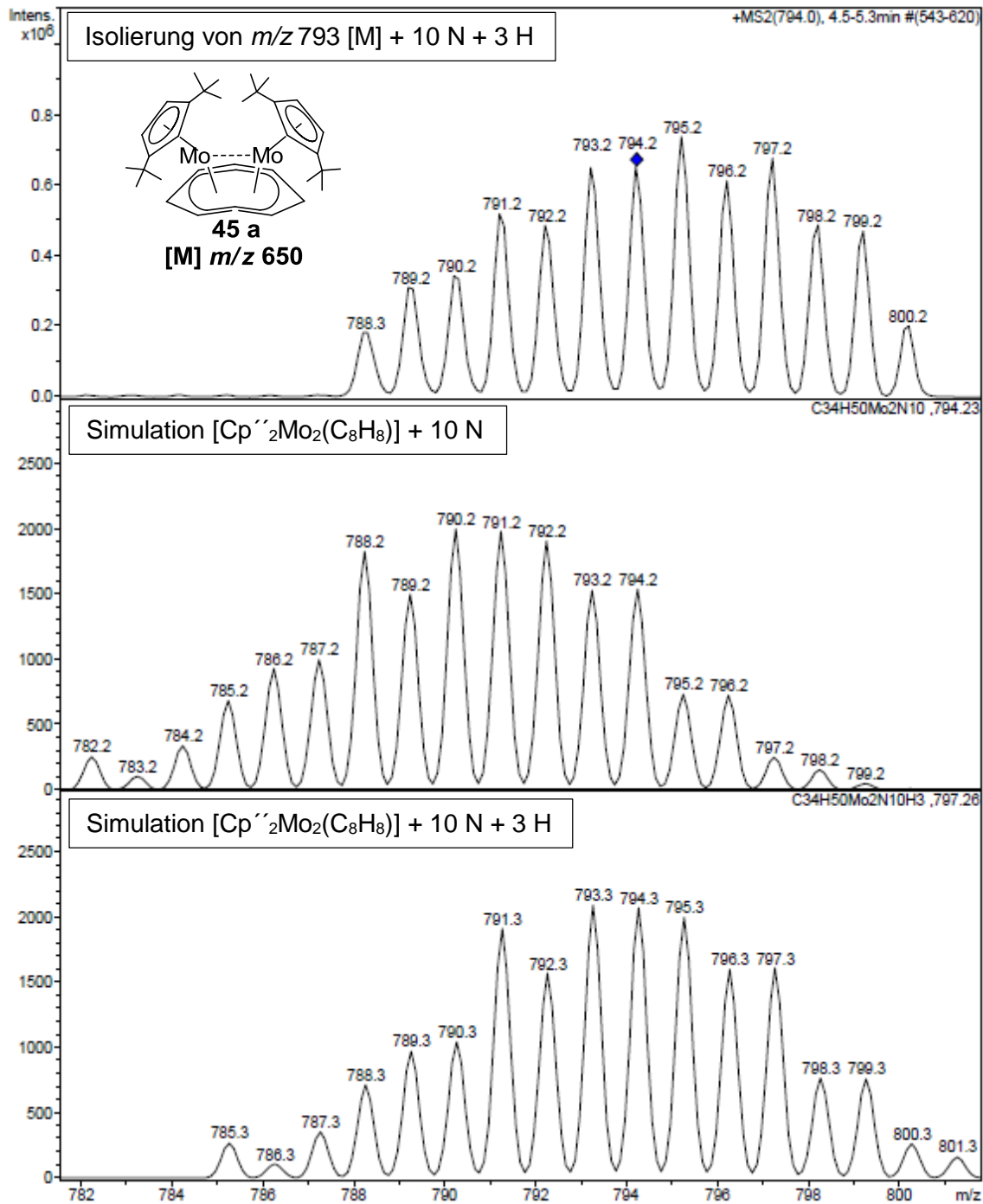


Abbildung 111: ESI-MS-Spektren Isolierung von 793 m/z (Bild oben), Simulation $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)] + 10 \text{ N}$ (Bild Mitte) und Simulation $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)] + 10 \text{ N} + 3 \text{ H}$ (Bild unten).

Abbildung 111 zeigt, dass die gute Übereinstimmung der simulierten und detektierten Isotopenmuster mit zehn Stickstoffatomen und zusätzlichen drei Wasserstoffatomen erreicht werden kann. Bei der Isolierung dieser Spezies in der Ionenfalle wurden die Isotopomeren mit Massen in den beiden Randbereichen der Massenverteilung wegen der Überschneidung mit Nachbarsignalen abgeschnitten.

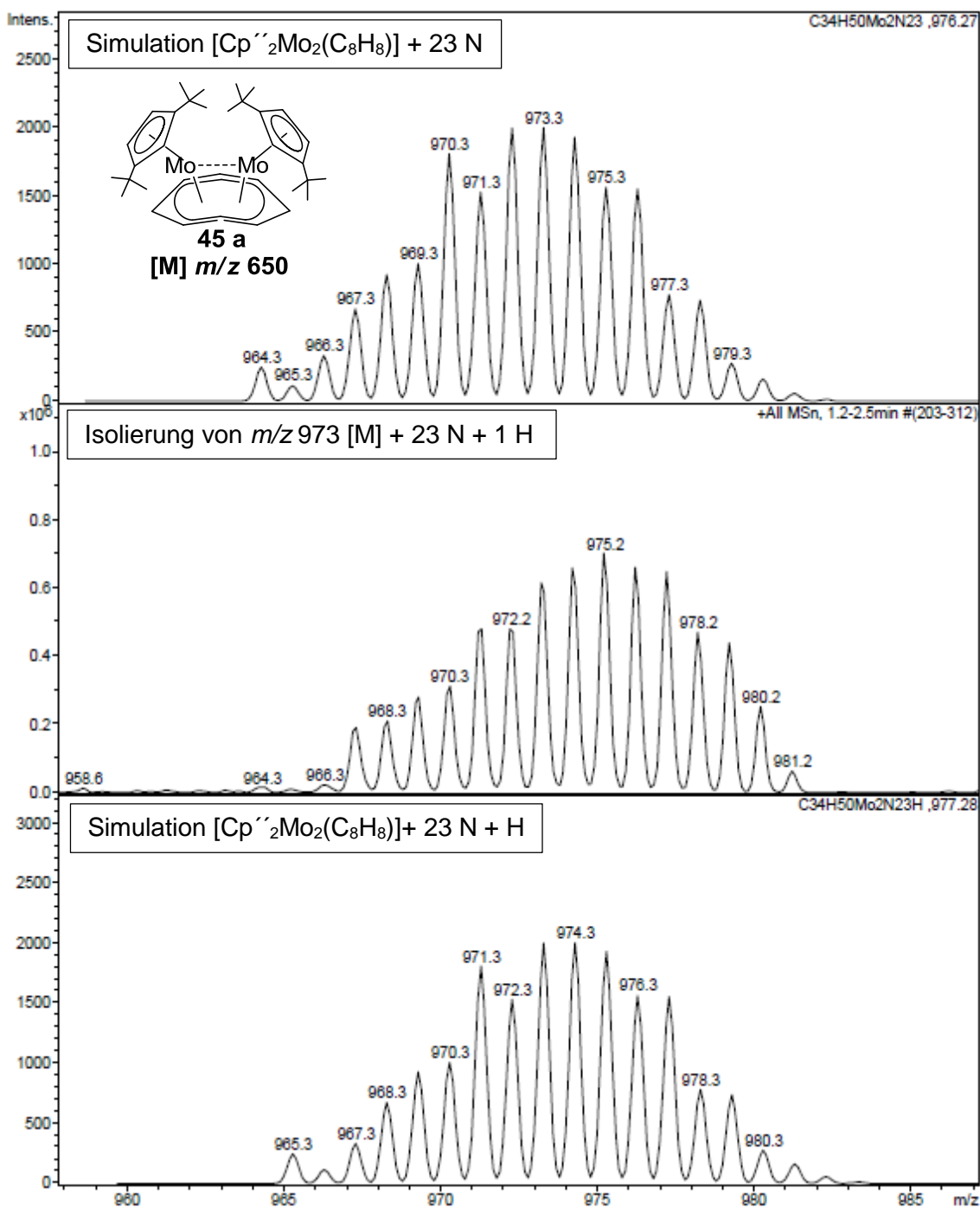
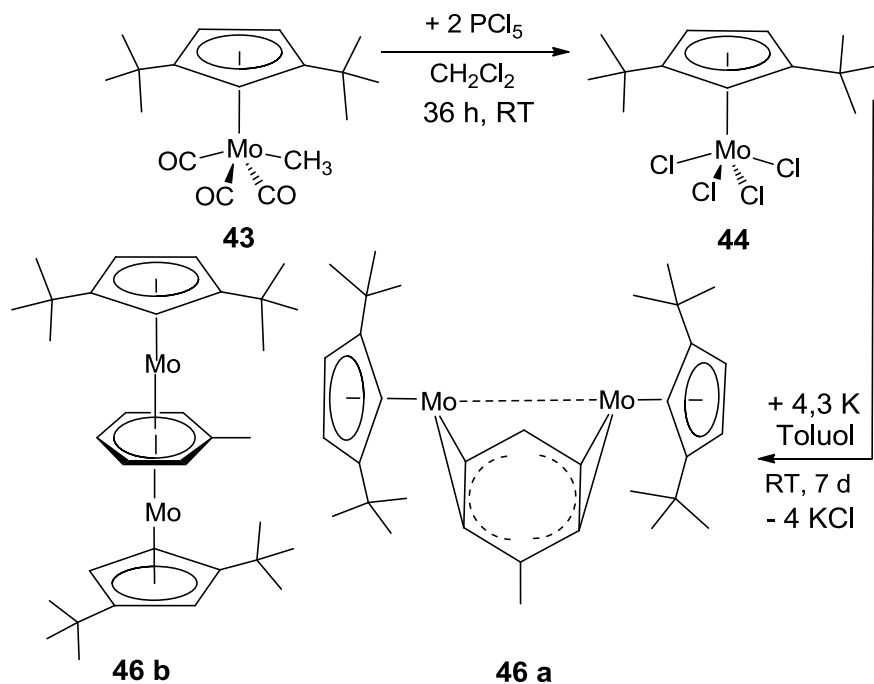


Abbildung 112: ESI-MS-Spektren Isolierung von 973 *m/z* (Bild Mitte), Simulation [Cp''₂Mo₂(C₈H₈)] + 23 N (Bild oben) und Simulation [Cp''₂Mo₂(C₈H₈)] + 23 N + 1 H (Bild unten).

3.5.10 Bis(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienylmolybdän)toluol

Schema 51: Synthese von $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **46**.

Die Reduktion von $[\text{Cp}''\text{MoCl}_4]$ **44** mit 4,3 Äquivalenten Kalium in Toluol bei Raumtemperatur unter Argon führte bereits nach wenigen Stunden zu einem Farbumschlag von weinrot nach dunkelbraun. Der dunkelbraune Zweikernkomplex $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **46** wurde nach einer Woche durch Filtration der Lösung und Einengen zur Trockne isoliert.

Die Elementaranalyse liefert keine eindeutigen Informationen (Tabelle **100**). Es wird erneut von einer Beteiligung von Kaliumchlorid ausgegangen.

Tabelle 100: Elementaranalyse von $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **46**, $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{Mo}_2$, $M=638,67$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	62,06	7,89
gefunden	59,14	6,87
berechnet für 46 · 0,59 KCl	58,64	7,46

Die Auswertung der ESI-MS-Untersuchung zeigt ein dominierendes Signal bei m/z 640 mit dem Isotopenmuster eines Zweikernkomplexes und belegt damit die Bildung eines Bis{di(*tert*-butyl)cyclopentadienyl}molybdän}toluolkomplexes, wobei die Simulation des beobachteten Signals für gute Übereinstimmung die Annahme zweier zusätzlich aufgenommener Wasserstoffatome erfordert.

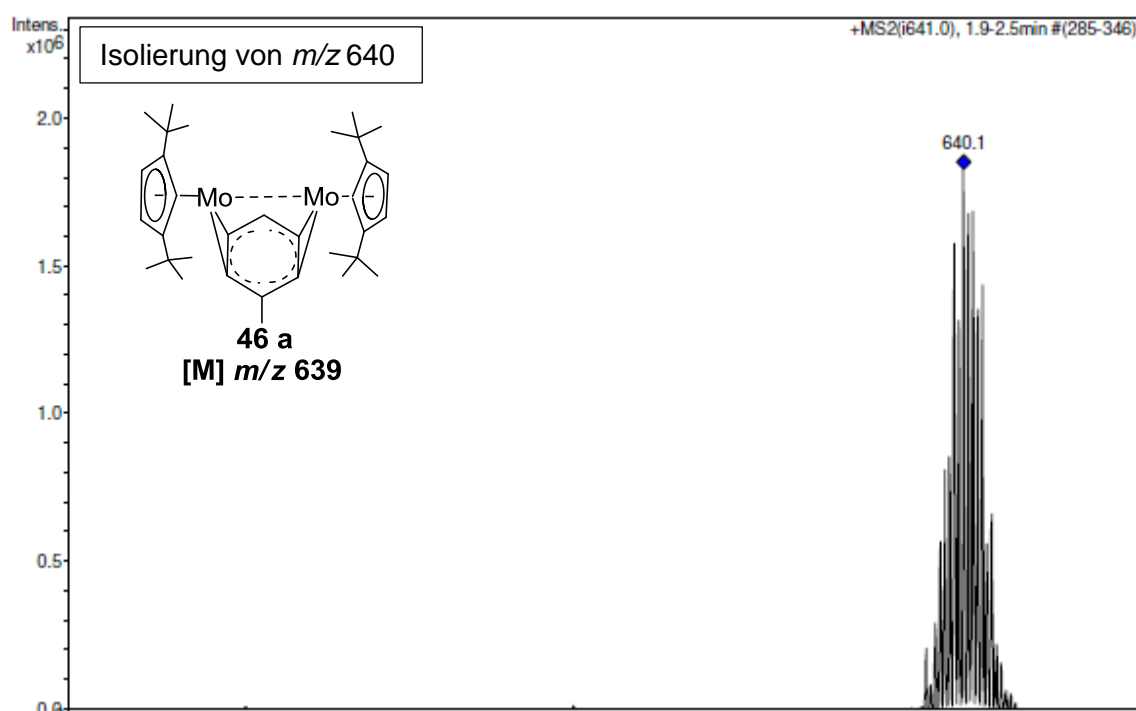


Abbildung 113: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.10 Isolierung 640 m/z .

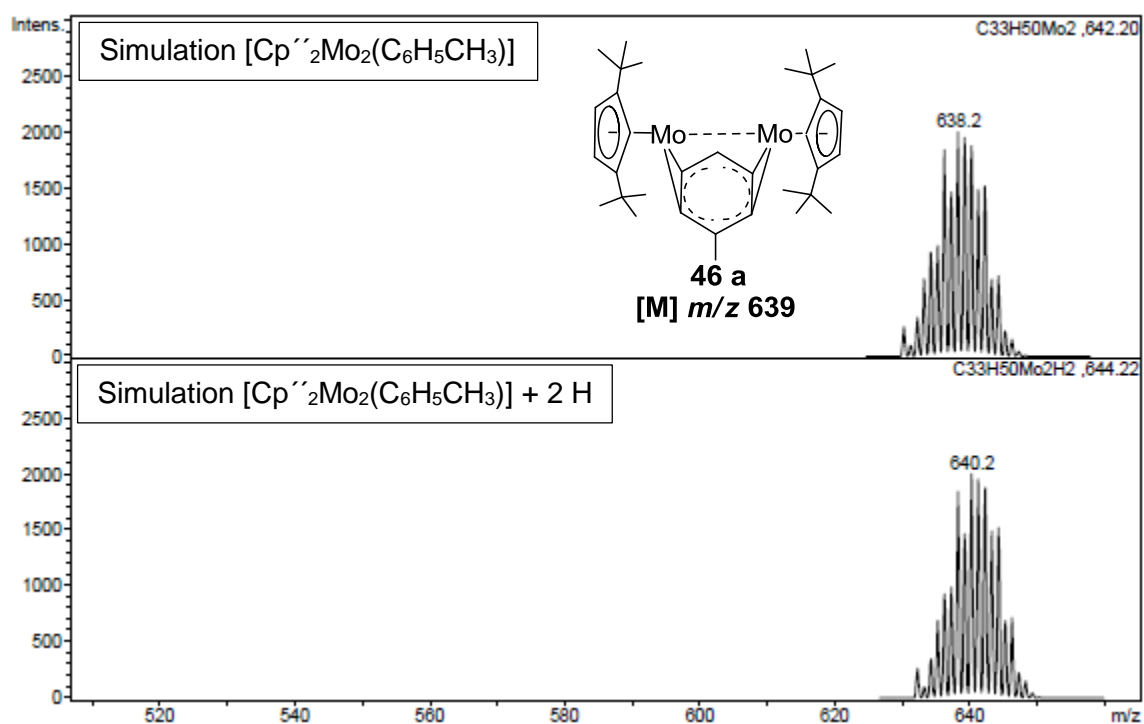


Abbildung 114: ESI-MS-Spektrum (Bild oben), Simulation $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ (Bild unten).

Zwei weitere Signale der Massenzahlen 654 und 668 m/z sind um den Faktor 17 bzw. 34 schwächer. Da diese zu den Zweikernkomplex $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ mit einem oder zwei zusätzlichen Stickstoffatomen passen, sollte auch hier die *syn*-Anordnung der Metallfragmente wie in Abbildung 115 vorliegen. Diese beiden schwachen Signale

deuten auf die Reaktivität mit Stickstoff hin, der nur kurz bei der Probenahme und während der Messung mit der Lösung in Berührung kam.

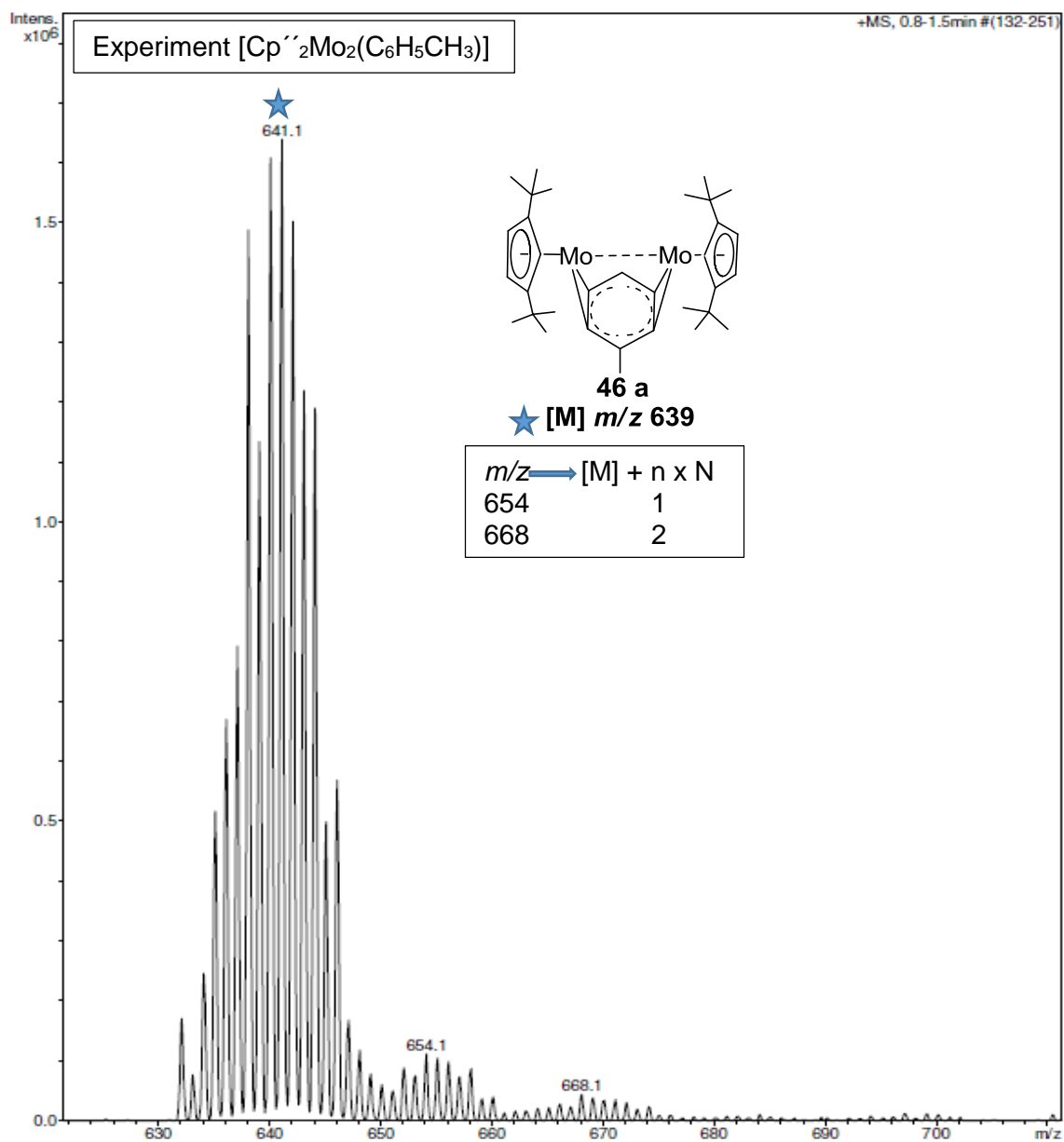
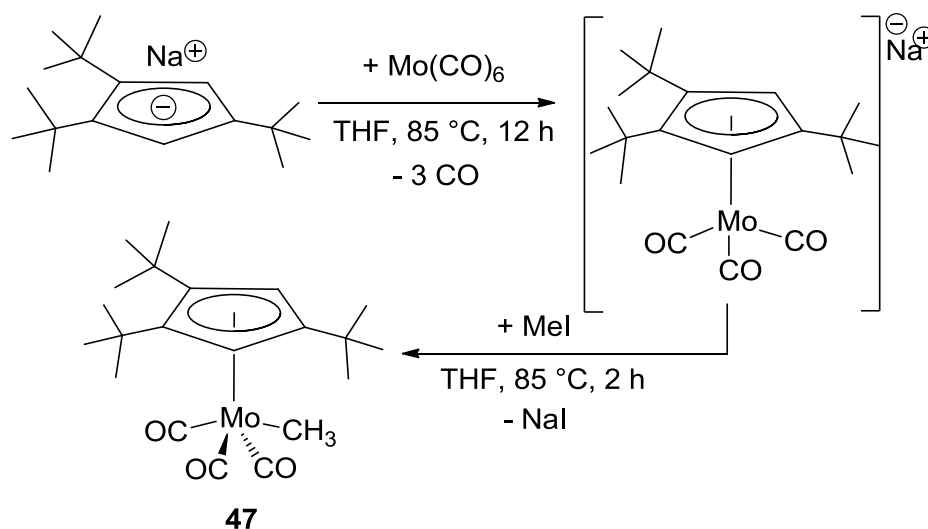


Abbildung 115: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.10 nach 5 Tagen in THF.

Abbildung 115 zeigt einen glatten Verlauf der Synthese des Zweikernkomplexes mit einem Toluol-Fragment als Brückenligand zwischen zwei Metallzentren. Das Signal der Zielverbindung bedarf einer kleinen Korrektur um zwei Masseneinheiten. Die zwei schwach intensiven Signale deuten auf zwei Stickstoffkomplexe hin, die sich von der Ausgangsverbindung **46** ableiten.

3.5.11 Tricarbonylmethyl (1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän

Schema 52: Synthese von $[\text{Cp}^{\text{t}}\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **47**.

Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän **47** wurde nach Literaturvorschrift^[77] erhalten und mit spektroskopischen und analytischen Methoden charakterisiert. Die Daten der erneuten Charakterisierung wurden für die geplante Verwendung als Vergleichsmaterial für die sterischen und elektronischen Effekte unterschiedlicher Cyclopentadienyl-Liganden der beigelegten CD zugefügt.

Obwohl diese Verbindung bereits 1990 von *Sitzmann*^[77] beschrieben wurde, konnte diese Substanz nicht kristallographisch untersucht werden. Die Sublimation bei 60 °C ergab gelbe plättchenförmige Kristalle.

Die Kristallstruktur von $[\text{Cp}^{\text{t}}\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **47** zeigt eine große Ähnlichkeit mit der Kristallstruktur von dem analogen Tricarbonylmethylmolybdän-Komplex mit ⁴Cp-Ligand am Metallzentrum.

Der Abstand zwischen dem Centroid des Tritertbutylcyclopentadienids und dem Molybdän beträgt 2,014 Å und somit nur um 0,004 Å länger als im Komplex mit vier Isopropylgruppen am Cp-Ring **31**. Das Kohlenstoffatom der Methyl-Gruppe ist 2,327 Å von Metallzentrum entfernt. Zwei benachbarte CO-Gruppen, die gegenüber von zwei *tert*-Butylgruppen liegen, besitzen kleinere Abstände von 1,972 und 1,975 Å. Die dritte CO-Gruppe ist mit 1,984 Å etwas weiter vom Metallzentrum entfernt.

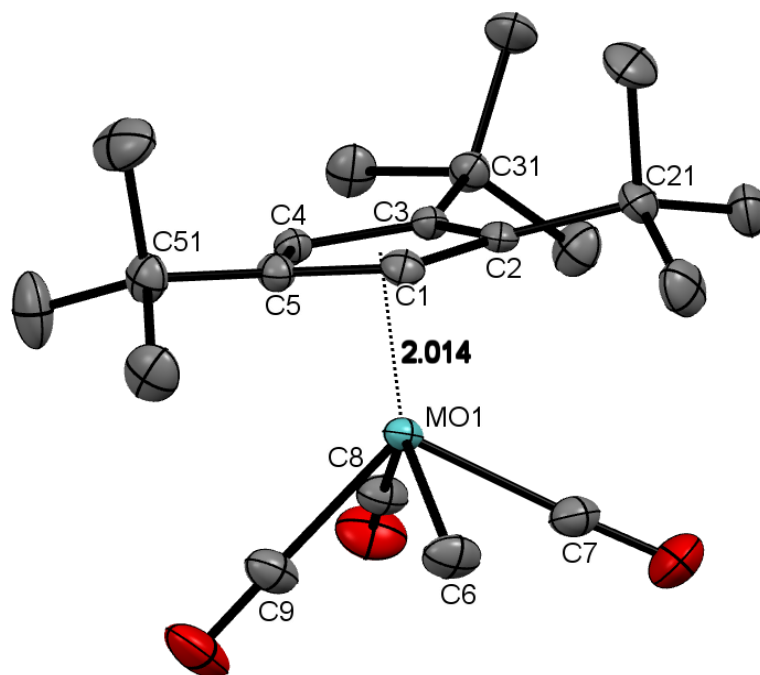


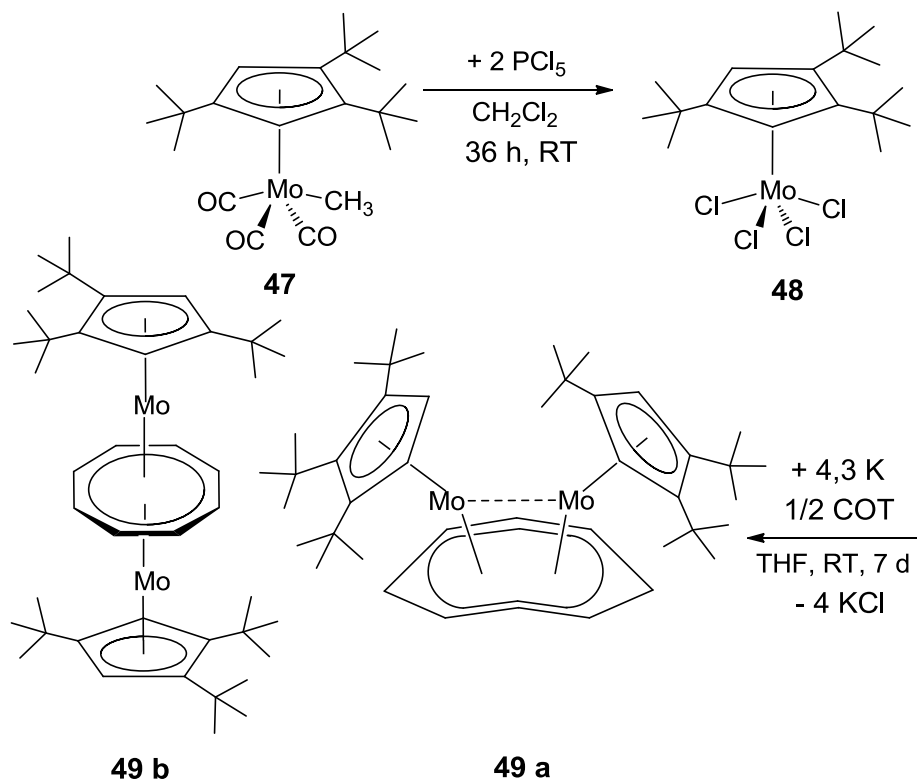
Abbildung 116: Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **47**.

Tabelle 101: Bindungsabstände von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **47**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Mo-C1	2,359(14)	Mo-C6(17)	2,327
Mo-C2	2,377(14)	Mo-C7(18)	1,975
Mo-C3	2,347(14)	Mo-C8(17)	1,972
Mo-C4	2,312(14)	Mo-C9(17)	1,984
Mo-C5	2,370(15)	Mo-Cp _{cent}	2,014
C2-C21/C3-C31	1,546/1,541(2)	C5-C51(2)	1,517

Tabelle 102: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **47**.

Beteiligte Atome zum Centroid	Winkel
Cp _{cent} -Mo-C6	113,31°
Cp _{cent} -Mo-C7	124,35°
Cp _{cent} -Mo-C8	120,02°
Cp _{cent} -Mo-C9	127,38°

3.5.12 Bis(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän)cyclooctatetraen

Schema 53: Synthese von $[\text{Cp}''\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **49**.

Die Reduktion von Tetrachloro(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän **48** wurde nach Schema **53** durchgeführt. Wie bei allen Tetrachlorocyclopentadienylmolybdän-komplexen wurde auch ein $[\text{Cp}''\text{MoCl}_4]$ Komplex nur als Zwischenstufe isoliert, mit IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht und direkt mit Kalium reduziert. Für die Chlorierung wurde Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)-molybdän mit PCl_5 in Dichlormethan unter heftiger Gasentwicklung wie zuvor chloriert. Der dunkelviolette Rückstand wurde IR-spektroskopisch und analytisch auf vollständige Umsetzung untersucht, was bestätigt werden konnte.

Tabelle 103: Elementaranalyse von $[\text{Cp}''\text{MoCl}_4]$ **48**, $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{Mo}$, $M=471,18 \text{ g/mol}$, Ausbeute: 80 %.

	C [%]	H [%]
berechnet	43,33	6,20
gefunden	43,23	6,09

Einige Tetrachlorometall-Komplexe wurden gemeinsam mit der Arbeitsgruppe von Prof. R. Poli publiziert,^[78] einige davon liegen als unveröffentlichte Ergebnisse vor. Dazu zählt der $[\text{Cp}''\text{WCl}_4]$ Komplex, der von M. Bastian hergestellt und bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ aus

Dichlormethan kristallisiert wurde. Für den Molybdänkomplex wird eine sehr ähnliche Struktur erwartet, da sich Molybdän und Wolfram in der Größe nur geringfügig unterscheiden. Dies kann z. B. anhand der in dieser Arbeit untersuchten Kristallstrukturen von Molybdän und Wolfram Komplexen der Zusammensetzung $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ bestätigt werden. Es wurden nur sehr kleine Abweichungen bei Winkeln und Abständen festgestellt. Da *M. Bastian* die Strukturdaten lediglich in einem internen Forschungsbericht dokumentiert hat, wurden diese hier übernommen.

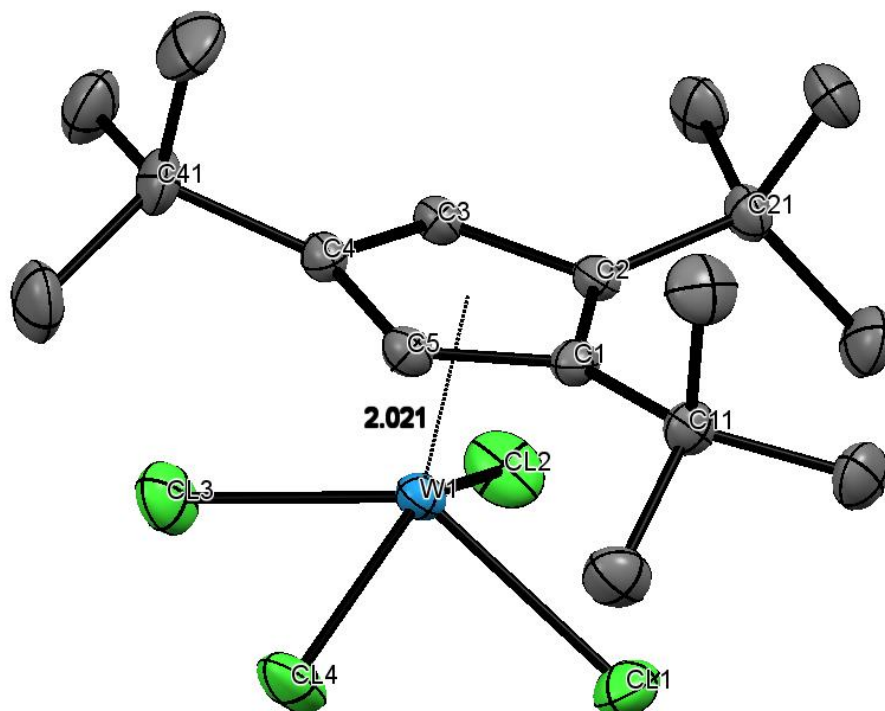


Abbildung 117: Kristallstruktur von $[\text{Cp}''\text{WCl}_4]$ **51** von *M. Bastian, H. Sitzmann G. Wolmershäuser*.

Tabelle 104: Bindungsabstände von $[\text{Cp}''\text{WCl}_4]$ **51**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
C1-C11	1,547	W-Cl1	2,326
C2-C21	1,543	W-Cl2	2,365
C4-C41	1,519	W-Cl3	2,334
W-Cp _{cent}	2,021	W-Cl4	2,350

Tabelle 105: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Cp}^{\text{cent}}\text{WCl}_4]$ **51**.

Beteiligte Atome zum Centroid	Winkel
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W-Cl1}$	114,44°
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W-Cl2}$	111,38°
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W-Cl3}$	114,11°
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W-Cl4}$	108,29°

Der Abstand zwischen dem Ringzentrum und dem Metallzentrum beträgt 2,021 Å. Der kürzeste Abstand zwischen Wolfram und Chlorid ist 2,326 Å und befindet sich zwischen zwei benachbarten *tert*-Butylgruppen. Die zwei längsten Abstände zwischen dem Metallzentrum und den Chlorid-Liganden befinden sich in den beiden Lücken zwischen den drei *tert*-Butylgruppen.

Nach der Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{cent}}\text{MoCl}_4]$ **48** mit 4,3 Äquivalenten Kalium und einen halben Äquivalent COT in THF unter Argon wurde ein dunkelbraunes Rohprodukt zunächst mit Pentan und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Beide Extrakte wurden zur Trockne eingeeengt und untersucht.

Tabelle 106: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{cent}}\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **49**, $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{Mo}_2$, $M=762,89$ g/mol, Pentan-Extrakt (Ausbeute 58 %).

	C [%]	H [%]
berechnet	66,12	8,72
gefunden	67,46	8,90
umgerechnet mit 0,7 C_5H_{12}	67,19	9,22
umgerechnet mit 0,35 C_8H_8	67,32	8,68

Tabelle 107: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{cent}}\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **49**, $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{Mo}_2$, $M=762,89$ g/mol, Dichlormethan-Extrakt (Ausbeute 27 %).

	C [%]	H [%]
berechnet	66,12	8,72
gefunden	61,16	8,05
umgerechnet mit 0,95 CH_2Cl_2	61,15	8,11
umgerechnet mit 0,85 KCl	61,06	8,05

Die Auswertung der Elementaranalyse liefert leicht erhöhte Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte beim Pentan-Extrakt. Diese Abweichungen konnten bei der

Vorbereitung der Probe für die CH-Analyse entstehen, da die Zinnkapseln in der Glove-Box abgefüllt wurden. Dadurch ist die Beteiligung der Lösungsmitteldämpfe in der Glove-Box Atmosphäre nicht auszuschließen. Außerdem können solche Abweichungen durch nicht vollständig umgesetztes COT entstehen. Dies wurde in der Tabelle **106** diskutiert.

Eine deutlich größere Abweichung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalte liefert die Elementaranalyse des Materials aus dem Dichlormethan-Extrakt. Solche Beobachtungen wurden bei bereits beschriebenen Reduktionen diskutiert und werden in der Tabelle **107** berücksichtigt. Es wird vermutet, dass diese Zweikernkomplexe aufgrund ihrer hohen Reaktivität leicht Kaliumchlorid oder Dichlormethan mehr oder weniger locker koordinieren. Auf diese Weise konnte auch erklärt werden, warum im Falle des Komplexes $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **33** die Substanz mit den schlechteren CH-Werten deutlich reaktiver war. Die ESI-MS-Untersuchungen sollten Hinweise auf eine gelungene Synthese des Komplexes **49** mit der Zusammensetzung $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ liefern. Dazu wurde eine kleine Substanzmenge in THF unter Argon gelöst und mittels ESI-MS untersucht. Der Kontakt der zu untersuchenden Substanz mit Stickstoff war während der Probenahme und während der ESI-Messung nur sehr kurzfristig.

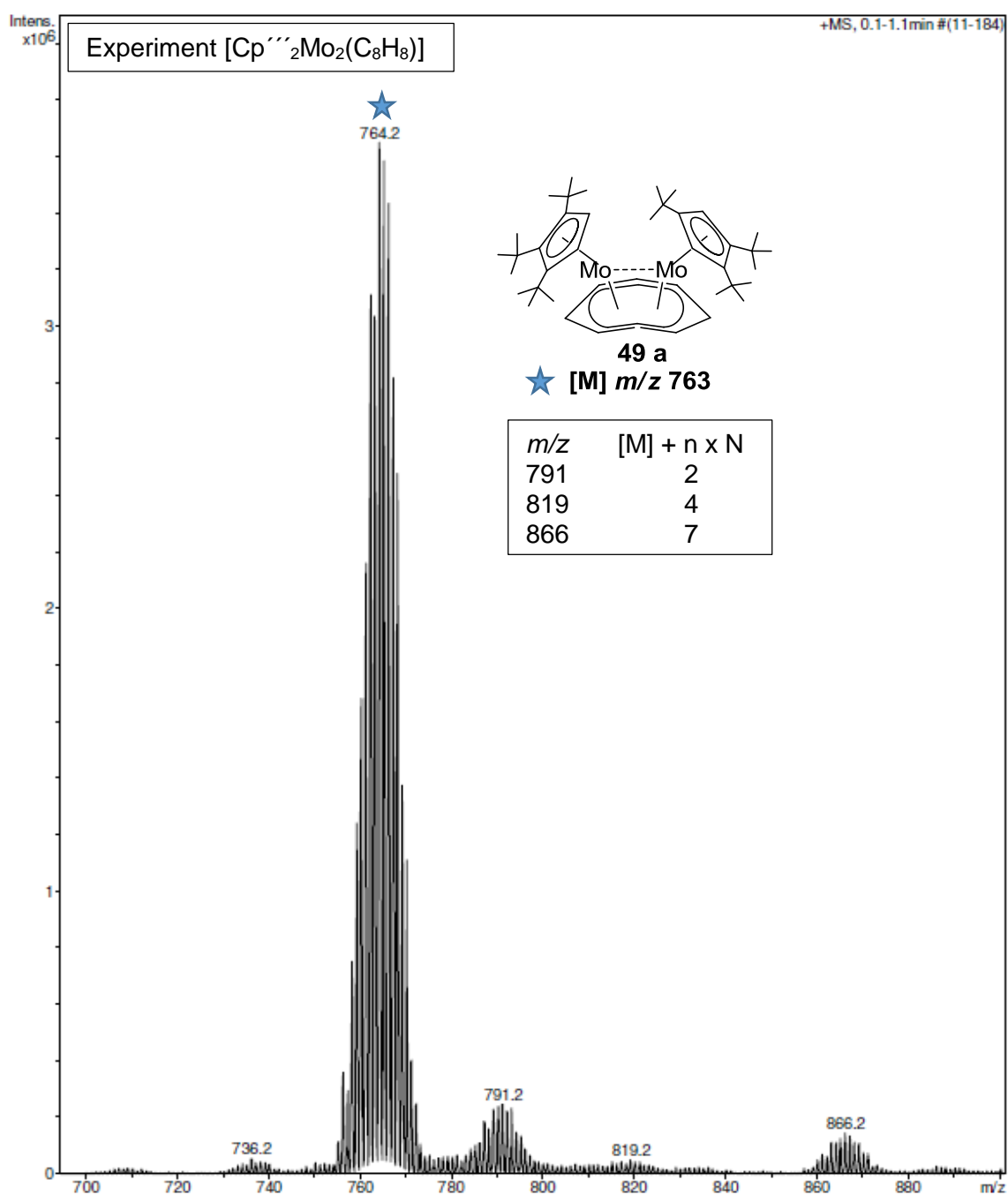


Abbildung 118: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.12 Verbindung 49 nach 7 Tagen in THF unter Argon.

Das ESI-MS-Spektrum beinhaltet ein sehr intensives Signal mit m/z von 764. Diese Masse kann rechnerisch der chemischen Zusammensetzung aus zwei Tri(*tert*-butyl)cyclopentadienylmolybdän-Einheiten, einer Cyclooctatetraen-Einheit und einem zusätzlichen H-Atom zugeordnet werden.

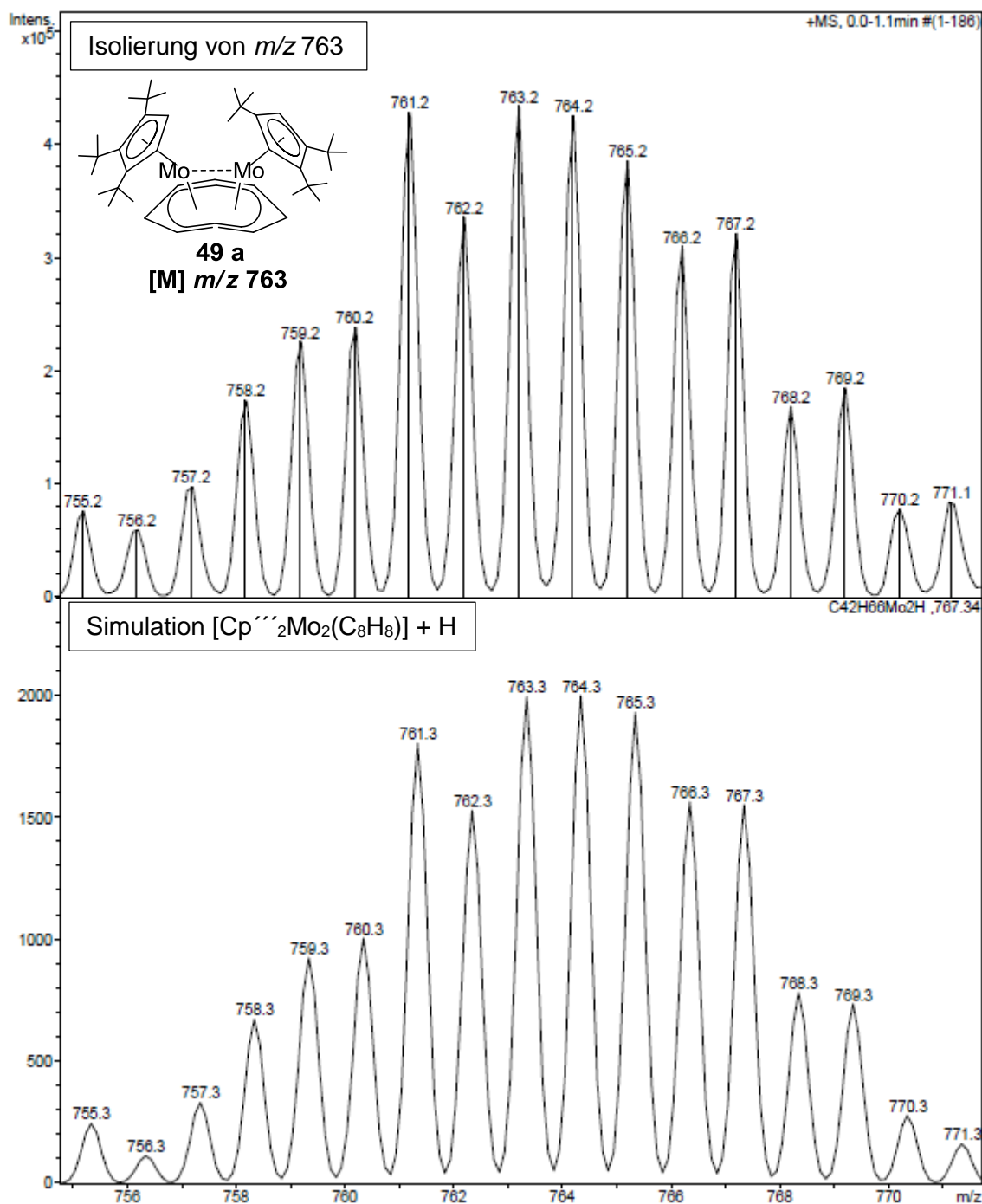


Abbildung 119: ESI-MS-Spektren Isolierung/Simulation von 763 m/z .

Der Vergleich des theoretischen Isotopenmusters mit dem detektierten Muster zeigt eine perfekte Übereinstimmung, wenn zu der theoretischen Masse eine Masseneinheit addiert wird. Da ein H-Atom bei der Ionisierung der Probe übertragen werden kann, belegen die Massenspektren das Vorliegen der gewünschten Verbindung **49**. Die Fragmentierung des in einer Ionenfalle isolierten Moleküliions mit $m/z 763$ ergab eine unspezifische Abspaltung von 6 Masseneinheiten und danach einen Massenverlust von 58 m/z . Dieses Fragment kann durch den Verlust einer *tert*-Butylgruppe entstehen. Neben dem Signal für das Moleküliion wurde ein deutlich schwächeres Signal mit einer

Massenzahl von 791 m/z detektiert, das rechnerisch der Addition von zwei Stickstoffatomen zugeordnet werden kann. Aufgrund der geringen Signalintensität war die Isolierung und genauere Zuordnung nicht einfach, da die Beeinflussung durch die Überlagerungen mit Nachbarsignalen vorliegt. Die theoretische Masse wurde um eine Masseneinheit reduziert, damit beide Spektren mit höchsten Ausschlägen relativ gute Übereinstimmung finden.

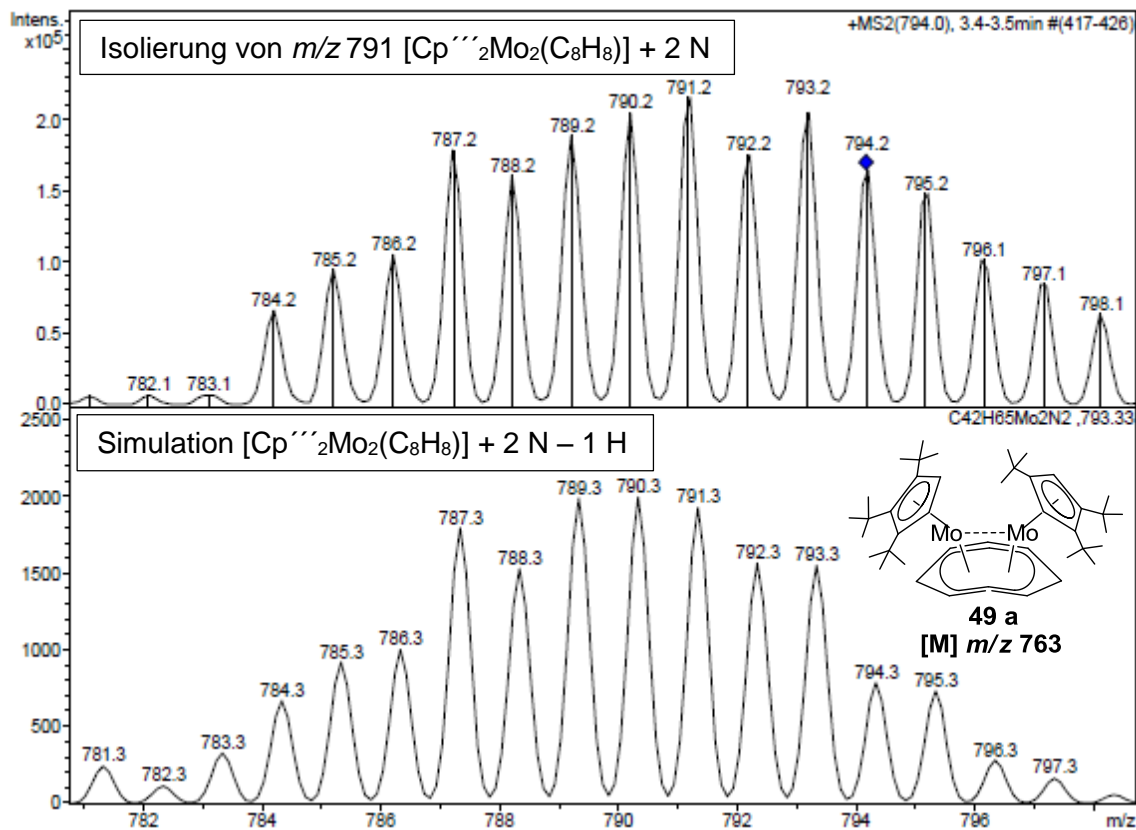


Abbildung 120: ESI-MS-Spektren Isolierung/Simulation von 791 m/z .

Das theoretische Isotopenmuster besitzt im Verlauf abweichende Ausschläge, wird jedoch trotzdem mit hoher Wahrscheinlichkeit einer Spezies aus zwei Cp^{***} Molybdän-Einheiten, einer COT-Einheit und zwei Stickstoffatomen zugeordnet. Der Massenverlust von 28 Masseneinheiten bei der Fragmentierung stützt diese Interpretation.

3.5.12.1 Experiment [$Cp^*Mo_2(C_8H_8)$] mit Stickstoff

Die Beteiligung von Stickstoff wurde bereits im vorherigen Experiment festgestellt, obwohl diese Probe nur für einen kurzen Augenblick mit dem Stickstoff in Berührung kam. Eine Lösung der Substanz in THF wurde unter Stickstoff fünf Tage gerührt.

Im ESI-MS-Spektrum wurden sieben intensitätsstarke Signale beobachtet. Das Signal bei 763 m/z entspricht der Ausgangsverbindung und zählt zu den drei intensivsten Signalen. Die Ausgangsverbindung hat also nicht vollständig abgereagert. Die Zuordnung der übrigen Signale wird in der Tabelle **108** gezeigt.

Tabelle 108: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	763	777 - 763	797 - 763	833 - 763
Δ	x	14	34	70
$\Delta = (14)n$	$[M]^+$	$[M+(14)]^+$	$[M+(14)_2]^+ + 6$	$[M+(14)_5]^+$
m/z	849 - 763	905 - 763	975 - 763	1020 - 763
Δ	86	142	212	257
$\Delta = (14)n$	$[M+(14)_6]^+ + 2$	$[M+(14)_{10}]^+ + 2$	$[M+(14)_{15}]^+ + 2$	$[M+(14)_{18}]^+ + 5$

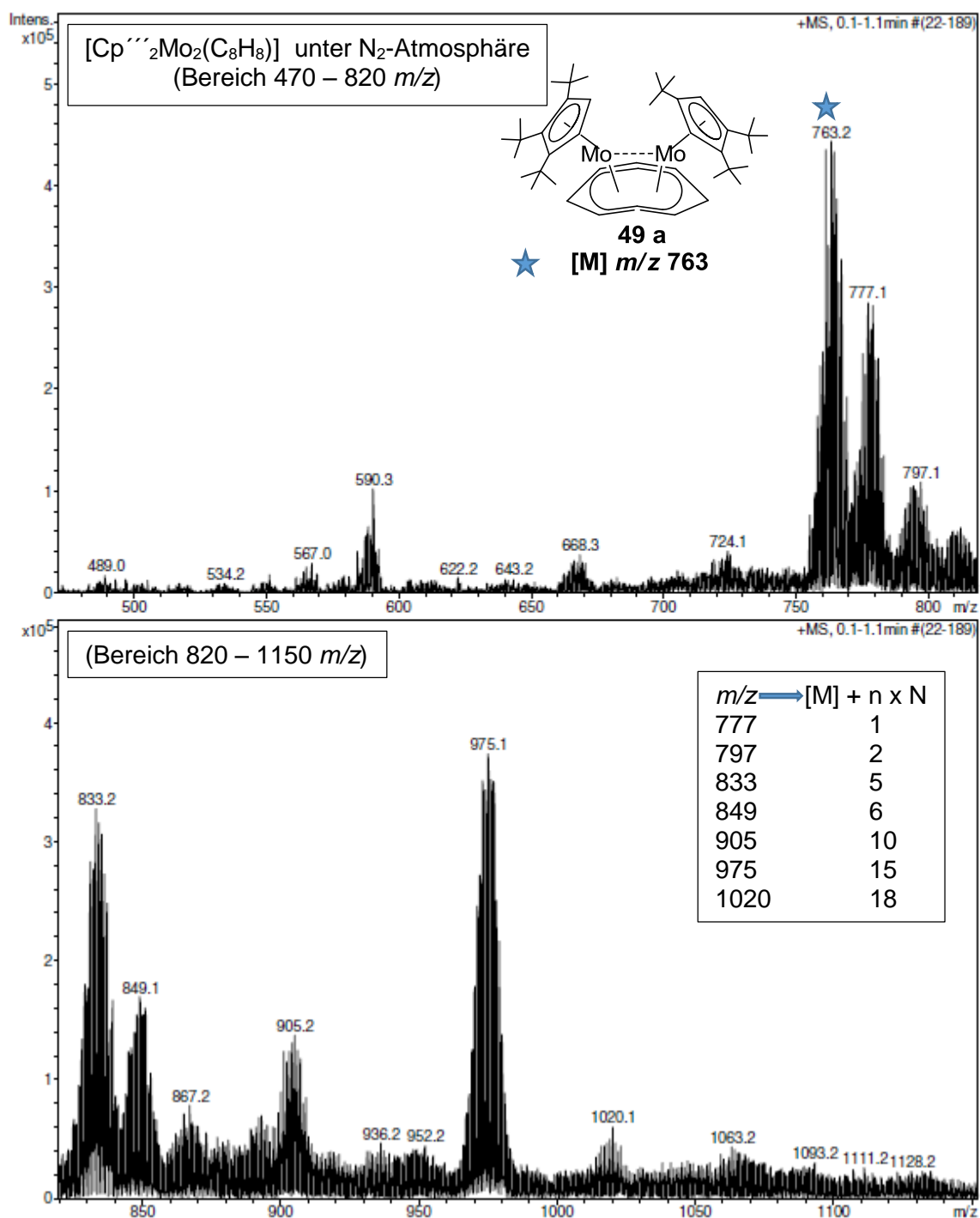


Abbildung 121: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.12.1. Verbindung **49** nach 5 Tagen unter Stickstoffatmosphäre (Bereich 470 – 820 m/z Abbildung oben, Bereich 820 – 1150 m/z Abbildung unten).

Die Ionen von vier ausgewählten Spezies wurden isoliert und deren Massenspektren mit simulierten Isotopenmustern verglichen. Die Ergebnisse wurden in der folgenden Abbildung übereinander dargestellt.

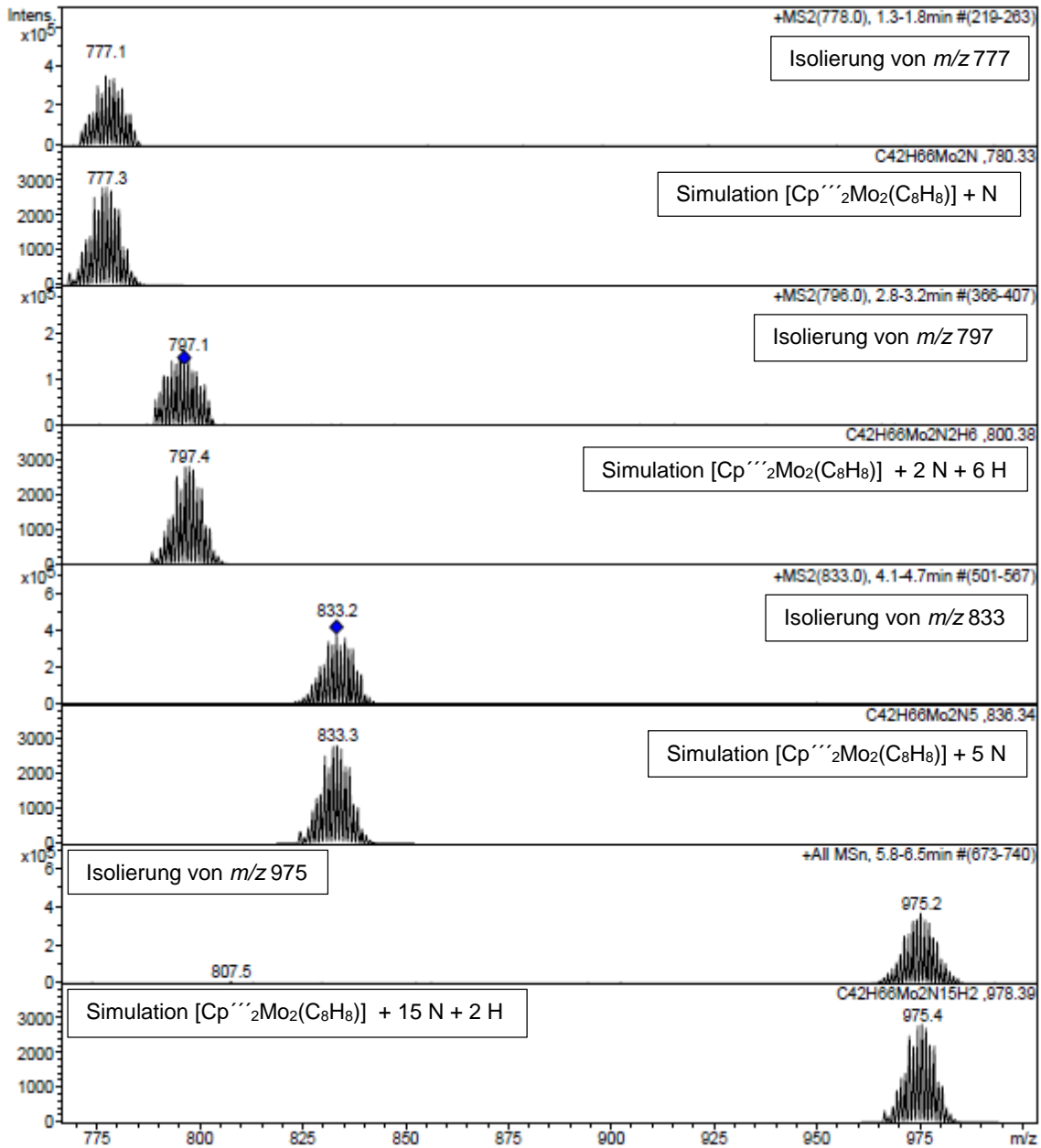


Abbildung 122: Isolierung/Simulation von 777, 797, 833 und 975 m/z (v.o.n.u.).

Die Fragmentierung dreier Signale mit m/z von 905, 833 und 797 verdeutlicht die Reversion der Stickstoffanlagerung durch die Rückkehr zum 791er Signal. Die Fragmentierung der Spezies mit m/z 791 führt unter anderem zum 763er Signal, das der Ausgangsverbindung **49** zugeordnet wurde.

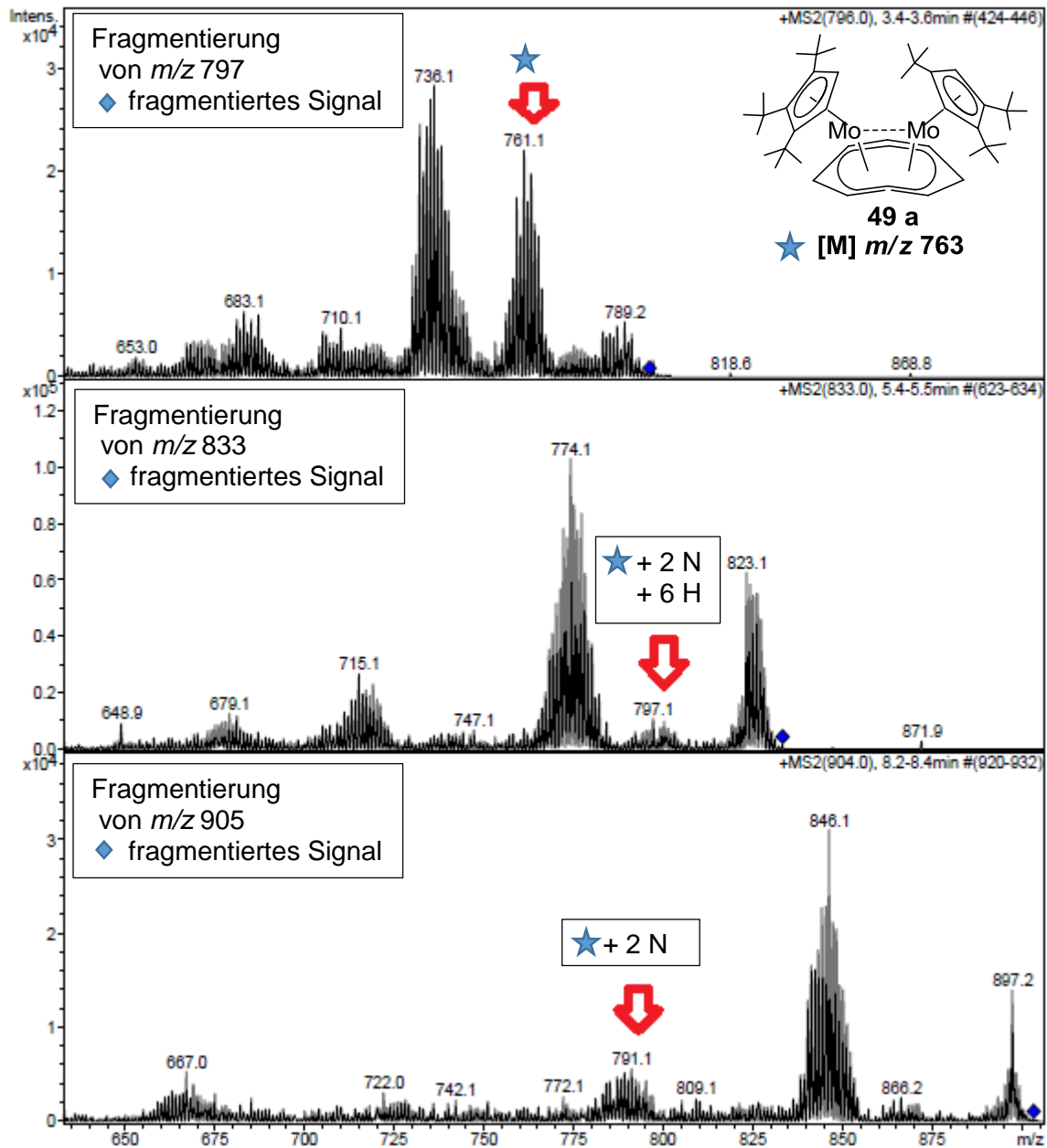


Abbildung 123: Fragmentierungen von $[M] + 2 N + 6 H$ mit m/z 797 (Bild oben), $[M] + 5 N$ mit m/z 833 (Bild Mitte) und $[M] + 10 N$ mit m/z 905 (Bild unten). Pfeile zeigen Fragmente, die eine Ausgangsverbindung $[Cp''_2Mo_2(C_8H_8)]$ darstellen bzw. die Fragmente, die selbst zur Mutterspezies fragmentieren.

Bei der Fragmentierung werden oft sehr komplexe Fragmente detektiert, die sich nicht leicht zuordnen lassen. Fragmente, die einen Kreislauf zwischen der Ausgangsverbindung und dem Massenzuwachs durch mehrere Stickstoffatome darstellen, sind durch rote Pfeile markiert.

Die Variation der Alkylcyclopentadienyl-Derivate verfolgt das Ziel, einen isolierbaren und vollständig charakterisierbaren Stickstoffkomplex zu finden. Diese Chance ist dort größer, wo eine Spezies mit möglichst hoher Selektivität gebildet wird. Eine hohe

Reaktivität der Ausgangsverbindung ist wünschenswert, da sonst viel Edukt übrig bleibt. Ein weiterer Grund, ist die Suche nach einer gut kristallisierenden Ausgangsverbindung. Kristallisationsansätze bei dieser Substanzklasse waren bislang nicht ergiebig. Bei der Verbindung $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **49** wurden durch Kristallisation im Gefrierschrank diffraktometertaugliche Kristalle erhalten. Es handelte sich um ein bereits literaturbekanntes Nebenprodukt $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{MoO}_2]_2$ **53**, das durch Oxidation entstanden sein muss. Dioxodi- μ -oxobis(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)-dimolybdän(V) $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{MoO}_2]_2$ konnte infolge einer Undichtigkeit aus $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **49** entstehen und besitzt hervorragende Kristallisationseigenschaften.

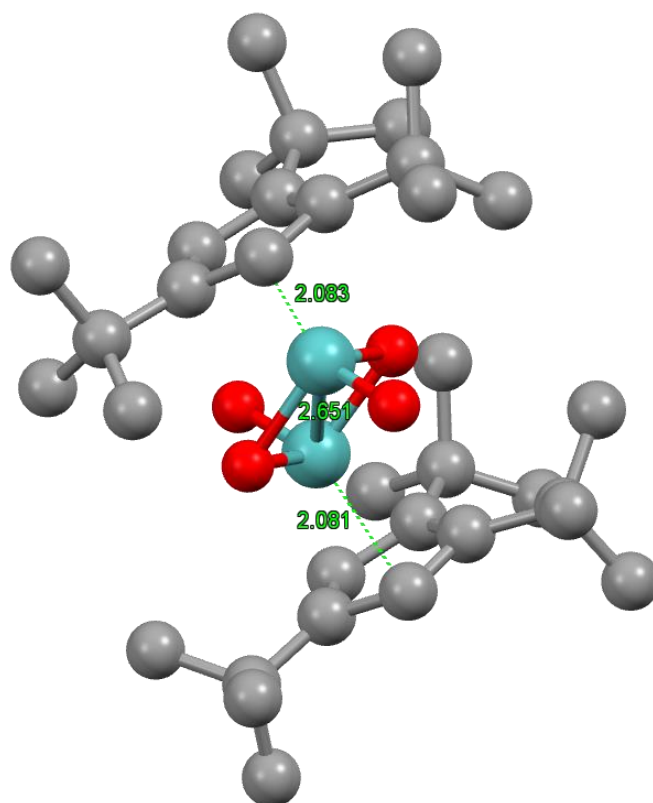


Abbildung 124: Kristallstruktur von $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{MoO}_2]_2$ **53**, von *D. Saurenz, R. Poli* und *H. Sitzmann*.

In der Literatur^[79] wird der beschriebene $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{MoO}_2]_2$ Komplex **53** gezielt bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{MoCl}_4]$ **48** mit NaOH und Wasser isoliert.

3.5.12.2 Umsetzung von $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ mit Lithiumbromid

Der Einbau von Stickstoff wurde bereits im vorherigen Experiment ausführlich diskutiert. Ein wenig Skepsis taucht bei dem Signal mit dem 70er Sprung auf, da diese Masse entweder fünf Stickstoffatomen oder zwei Chloratomen rechnerisch zugeordnet werden kann. Die Beteiligung von Chlor kann durch mitgeschlepptes Kaliumchlorid verursacht werden. Wie das Massenspektrum aussieht, wenn die Probe für längere Zeit mit Lithiumbromid behandelt wird, wurde in einer THF-Lösung durch fünftägiges Rühren von **49** mit Lithiumbromid unter Argon experimentell überprüft.

Im ESI-Massenspektrum wurden im Bereich zwischen 750 m/z und 1125 m/z vier intensive Signale detektiert. Das Signal der Ausgangsverbindung bei 763 m/z fehlt, was auf eine vollständige Umsetzung hindeutet. Die mögliche Signalzuordnung wird in Tabelle **109** gezeigt.

Tabelle 109: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	843 - 763	993 - 763	1065 - 763
Δ	80	230	302
Zuordnung	$[\text{M}]^+ + \text{Br}$	$[\text{M}]^+ + (\text{Br})_2 + (\text{Cl})_2$ Bzw. $[\text{M}]^+ + (\text{Br})_2 + (\text{N})_5$	$[\text{M}]^+ + (\text{Br})_3 + (\text{Cl})_1 + (\text{N})_2$ Bzw. $[\text{M}]^+ + (\text{Br})_3 + (\text{Cl})_1 + (\text{Li})_4$

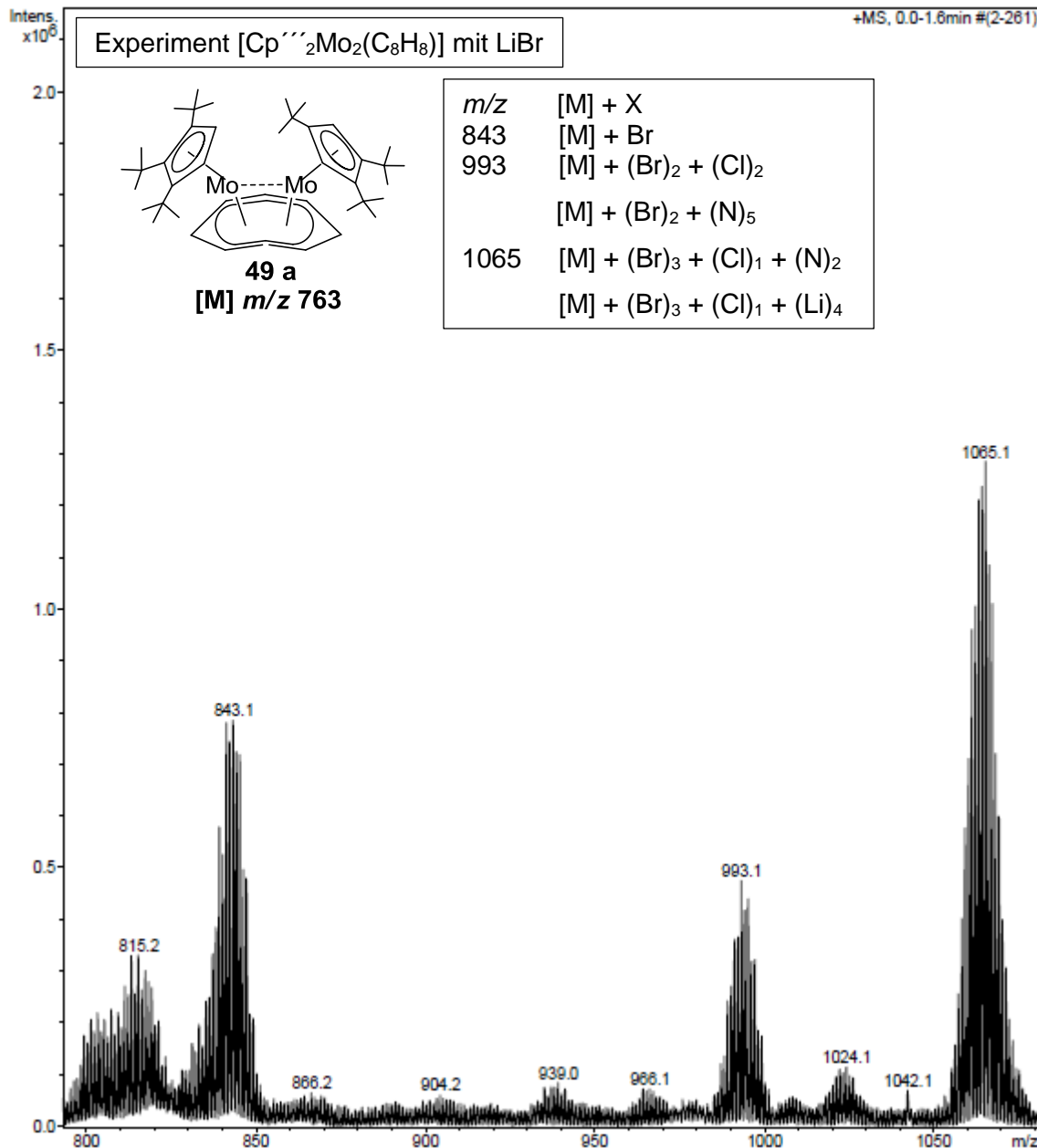


Abbildung 125: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.12.2 Verbindung 49 mit LiBr.

Die Auswertung der ESI-MS-Untersuchungen zeigt eindeutig, dass die Mutterspezies mit einer Massenzahl von 763 m/z vollständig umgewandelt wurde, dabei wurde in der Tabelle 109 eine mögliche chemische Zusammensetzungen der neu detektierten Signale diskutiert. Die rechnerischen Überlegungen sollen mit Hilfe von Simulationen und Fragmentierungsexperimenten unterstützt werden. Bei dem zweitintensivsten Signal mit einer Massenzahl von 843 m/z handelt es sich um einen 80er Sprung. Diese Masse kann nur einem Bromid entsprechen. Um diese Behauptung zu verdeutlichen, wurde das Signal isoliert und mit dem theoretischen Isotopenmuster verglichen. An dieser Stelle konnte eine perfekte Übereinstimmung beider Muster festgestellt und somit das Experiment als gelungen betrachtet werden.

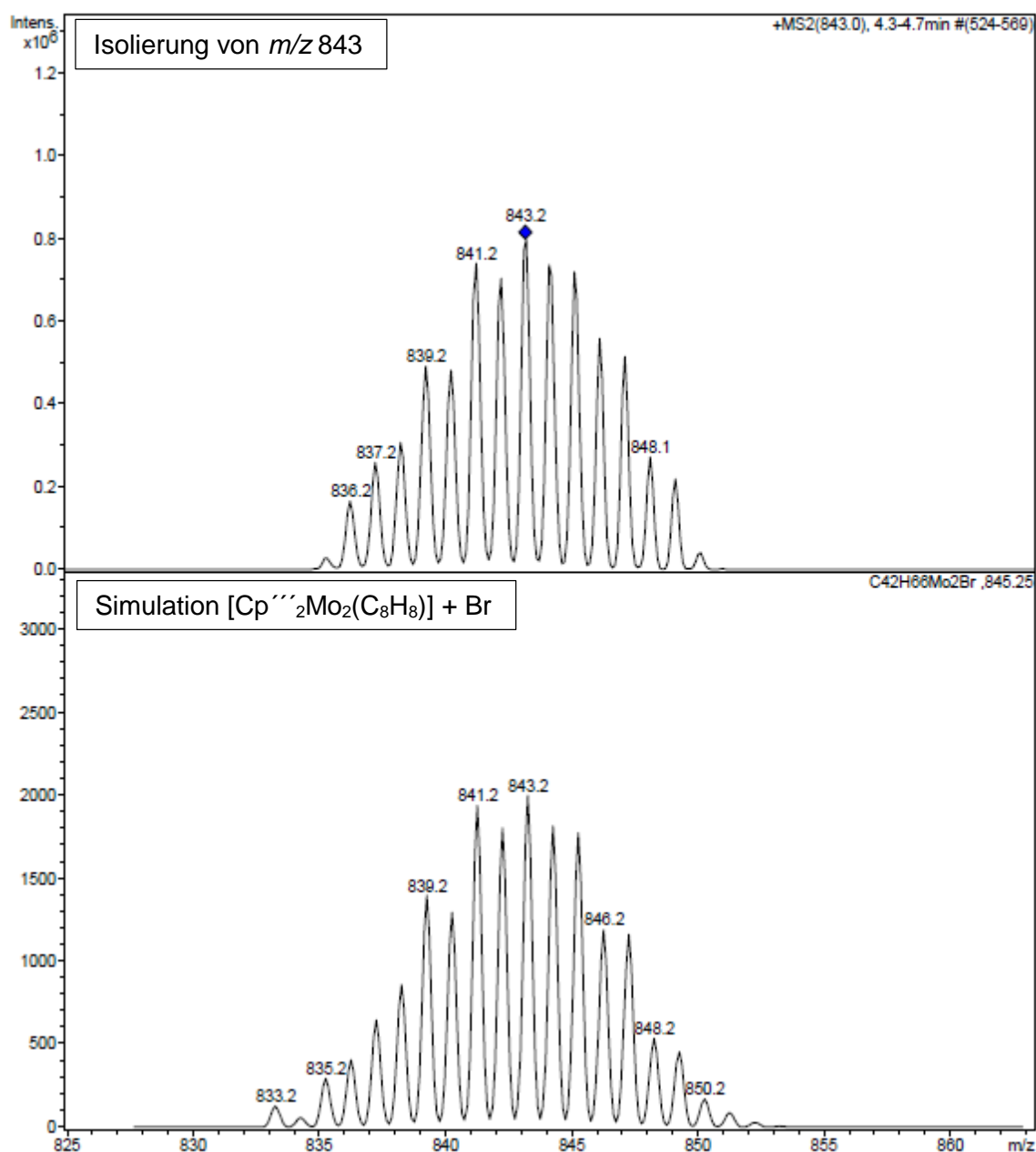


Abbildung 126: Isolierung/Simulation von 843 m/z .

Obwohl die Fragmentierung in den meisten Fällen undefinierbare Abspaltungsfragmente beinhaltet, ist es wichtig zu erkennen, ob neu detektierte Signale ursprünglich von der Mutterspezies stammen. So wurde auch das isolierte Signal mit der Massenzahl 843 m/z fragmentiert. Bei der Fragmentierung konnte eine eindeutige Abspaltung eines Fragments mit der Massenzahl von 80 m/z gezeigt werden. Das ist ein sehr starker Hinweis, dass die neue Verbindung durch Addition von Bromid aus der Ausgangsverbindung [Cp*₂Mo₂(C₈H₈)] **49** entstanden ist.

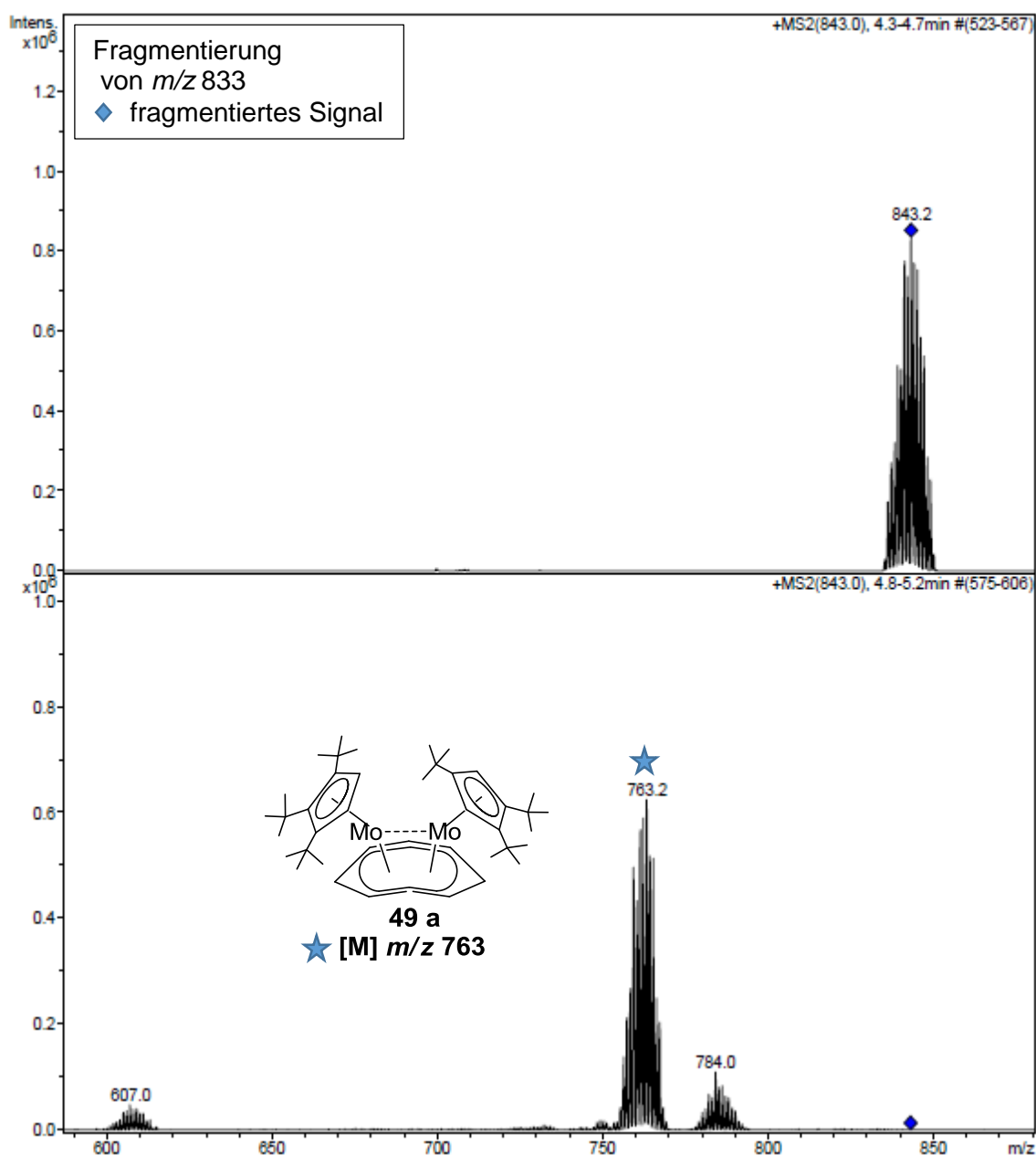


Abbildung 127: Isolierung $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)] + \text{Br}$ (oben im Bild) und Fragmentierung von 843 m/z mit dem Fragment der Ausgangsverbindung.

Die Beteiligung von Chlorid bzw. von Lithium ist zunächst undenkbar, da zumindest solche Signale bei früheren Experimenten mit Stickstoff nicht beobachtet wurden. Die 70er Sprünge bei den Stickstoff-Experimenten wurden immer kritisch betrachtet, da es rechnerisch zu zwei Chloratomen bzw. fünf Stickstoffatomen passen würde. Durch die Simulationen und Vergleich der Isotopenmuster und gezielte Stickstoffatmosphäre konnten diese Sprünge dem Stickstoff zugeordnet werden.

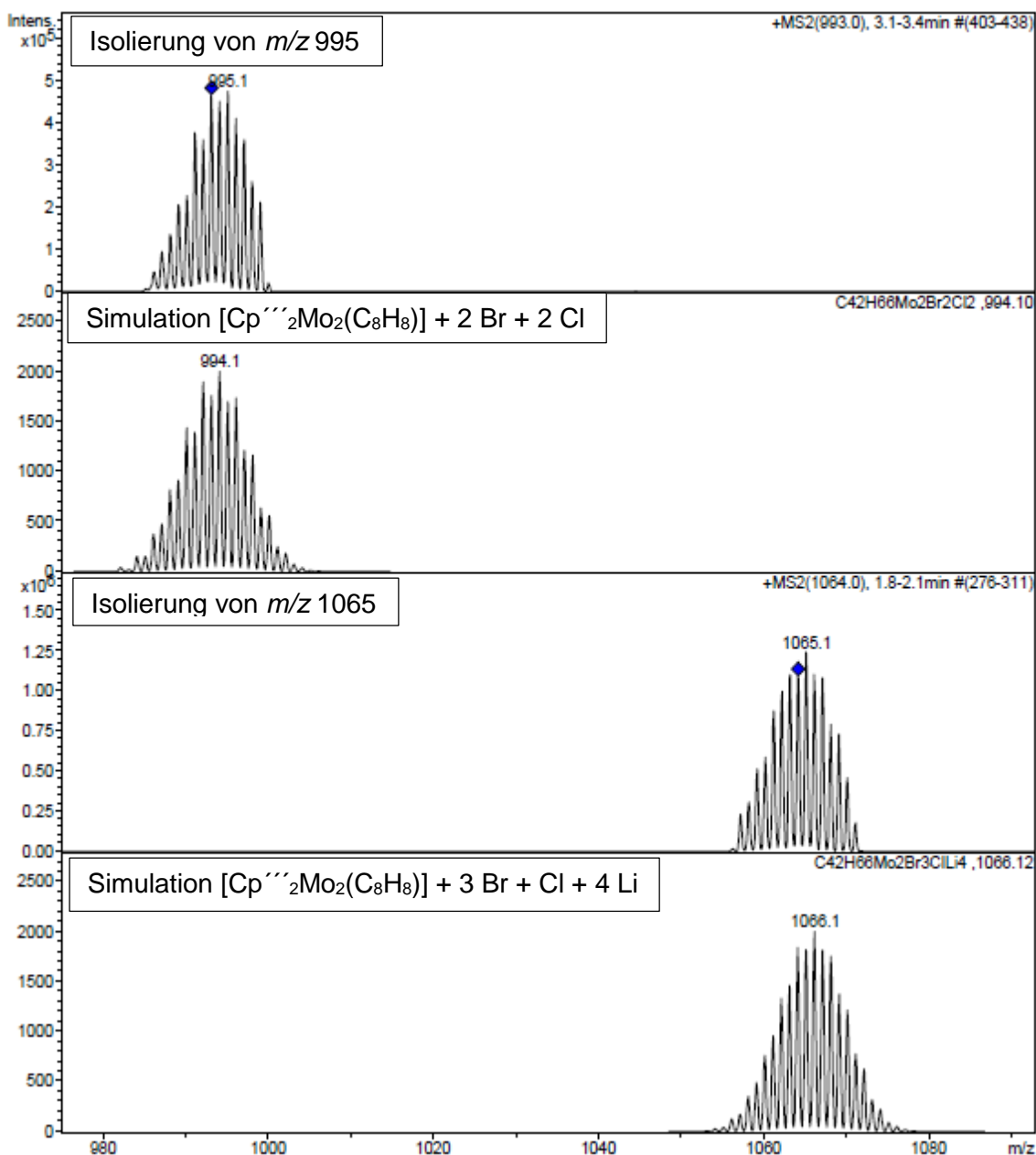


Abbildung 128: Isolierung und Simulation von [Cp*₂Mo₂(C₈H₈)(Br)₂Cl] mit m/z 995 und [Cp*₂Mo₂(C₈H₈)(Br)₃Cl] + 4 Li mit m/z 1065.

Im Experiment mit LiBr scheinen zuerst mathematische Zuordnungen mit der Beteiligung von Chlor-, Brom- und Lithium-Atomen sehr plausibel zu sein, da die Massendifferenzen dadurch gut erklärt werden konnten und aus chemischer Sicht die Beteiligung von vier Halogenid-Anionen mit vier Lithium-Kationen gut nachvollziehbar ist. Die rechnerische Zuordnung der neu detektierten Signale mit sehr untypischen Massendifferenzen gegenüber der Ausgangsverbindung können durch Vergleich des Isotopenmusters unterstützt werden. Dazu wurden zwei Signale mit einer Massenzahl von 995 bzw. das intensivste Signal mit 1065 m/z isoliert und mit der Theorie verglichen. Abbildung 128 zeigt gut übereinstimmende Isotopenmuster, die auf eine Beteiligung von Chlor-, Brom- und Lithium-Atomen hinweisen. Das Massenspektrum beinhaltet noch zwei starke

Signale mit 729 und 745 m/z , die leichter sind als die Mutterspezies und vor dem Experiment nicht beobachtet wurden.

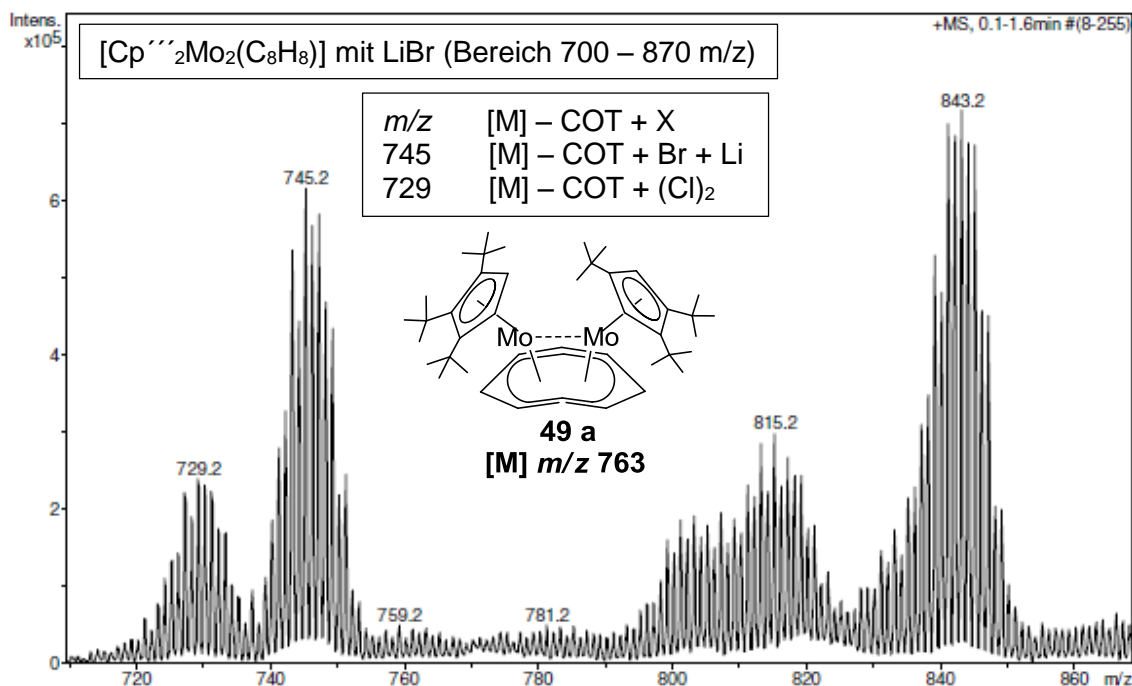
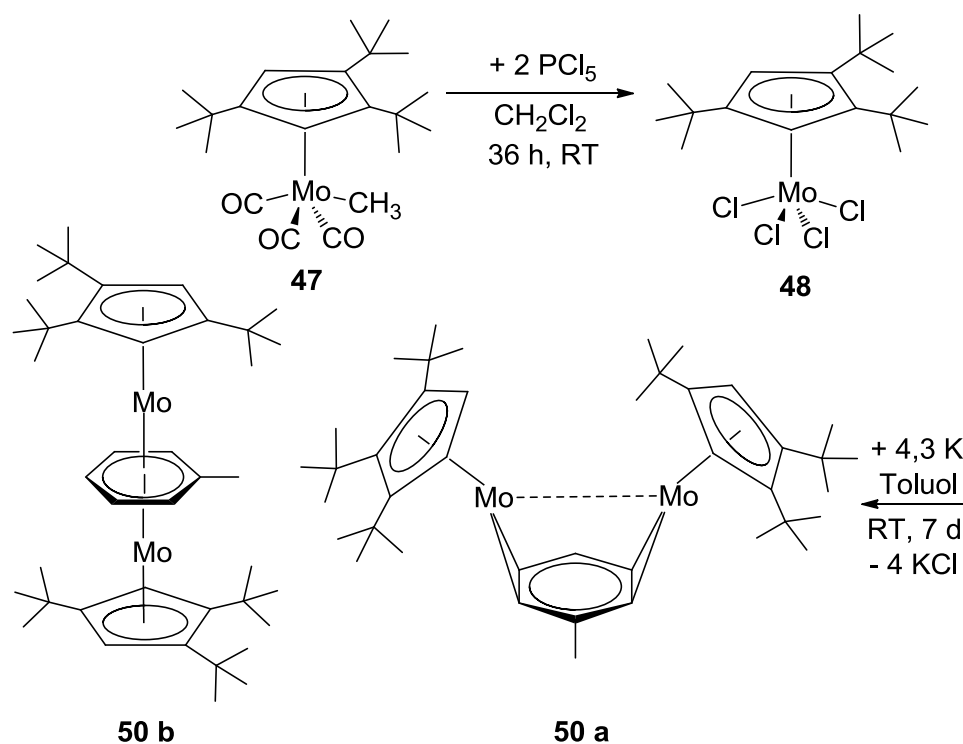


Abbildung 129: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.12.2 Verbindung **49** mit LiBr.

Die leichteren Molekülmassen können nur dadurch erklärt werden, dass bei dem Experiment mit LiBr ein schwach gebundenes Fragment abgespalten wird. Bei der vorhandenen Zusammensetzung wäre eine Abspaltung von einer COT-Einheit denkbar. Die Masse der COT-Einheit mit einer Massenzahl von 104 m/z kann aber die negativen Differenzen -18 bzw. -34 Masseneinheiten nicht erklären. Die Vermutung liegt nahe, dass bei der Zersetzung der Mutterspezies durch die Abspaltung von Cyclooctatetraen gleichzeitig eine Addition von weiteren Fragmenten stattfindet. Die mögliche Zusammensetzung von zwei neu beobachteten Signalen wird in Tabelle 110 gezeigt.

Tabelle 110: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	745 - 763	729 - 763
Δ	-18	-34
Zuordnung	[M] ⁺ - (COT) + (LiBr)	[M] ⁺ - (COT) + (Cl) ₂

3.5.13 Bis(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienylmolybdän)toluol

Schema 54: Synthese von $[\text{Cp}''\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **50**.

Die Reduktion des Tetrachlorids **48** in Toluol ergab einen dunkelbraunen Feststoff, bei dem es sich um $[\text{Cp}''\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **50** handeln sollte.

Tabelle 111: Elementaranalyse von $[\text{Cp}''\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **50**, $\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{Mo}_2$, $M=750,88$ g/mol, (Ausbeute: 54 %).

	C [%]	H [%]
berechnet	65,58	8,86
gefunden	63,45	9,51
umgerechnet mit 2,35 C_5H_{12} und 1,05 KCl	63,44	9,51

Die Elementaranalyse ist nicht eindeutig.

ESI-Massenspektren passen zur Bildung des gewünschten Zweikernkomplexes. Die Differenz um eine Masseneinheit wurde bereits bei der Umsetzung von Cp'' -Derivat beobachtet und diskutiert.

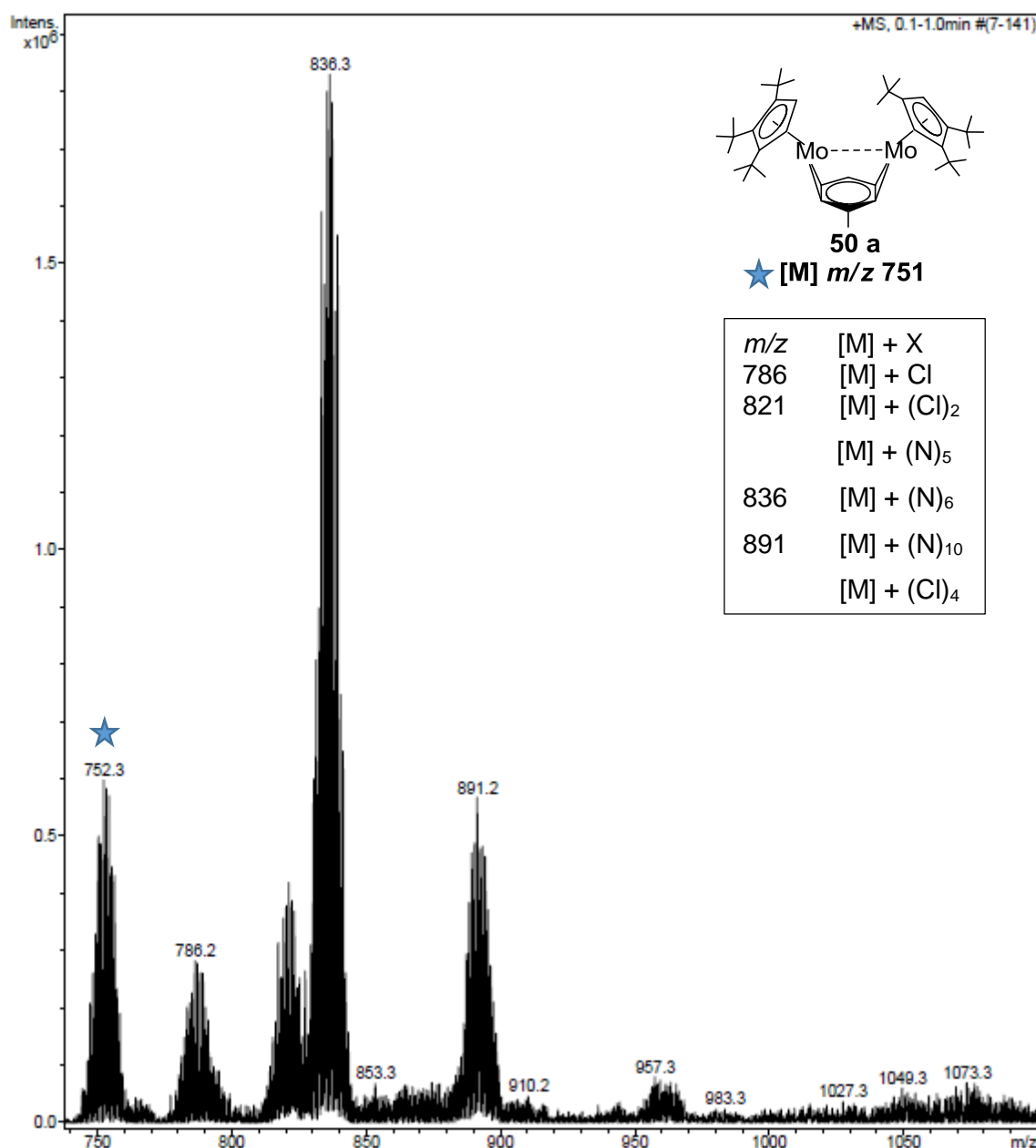


Abbildung 130: ESI-MS-Spektrum aus Versuch **3.5.13** nach kurzer Verweilzeit der THF-Lösung unter Stickstoffatmosphäre und 1 Minute Messzeit.

Die Auswertung der ESI-MS-Untersuchungen liefert ein überschaubares Massenspektrum mit vier kleinen Signalen und einem intensiven Signal bei einer Massenzahl von 836 m/z . Das Isotopenmuster der Signale passt für Zweikernkomplexe mit zwei MoCp^{''}-Einheiten. So kann das Signal bei 752 m/z der erwarteten Verbindung [Cp^{''}₂Mo₂(C₆H₅CH₃)] **50** zugeordnet werden. Die Massendifferenzen zu den vier Signalen bei höheren m/z -Werten lassen sich durch eine Stickstoffbeteiligung erklären.

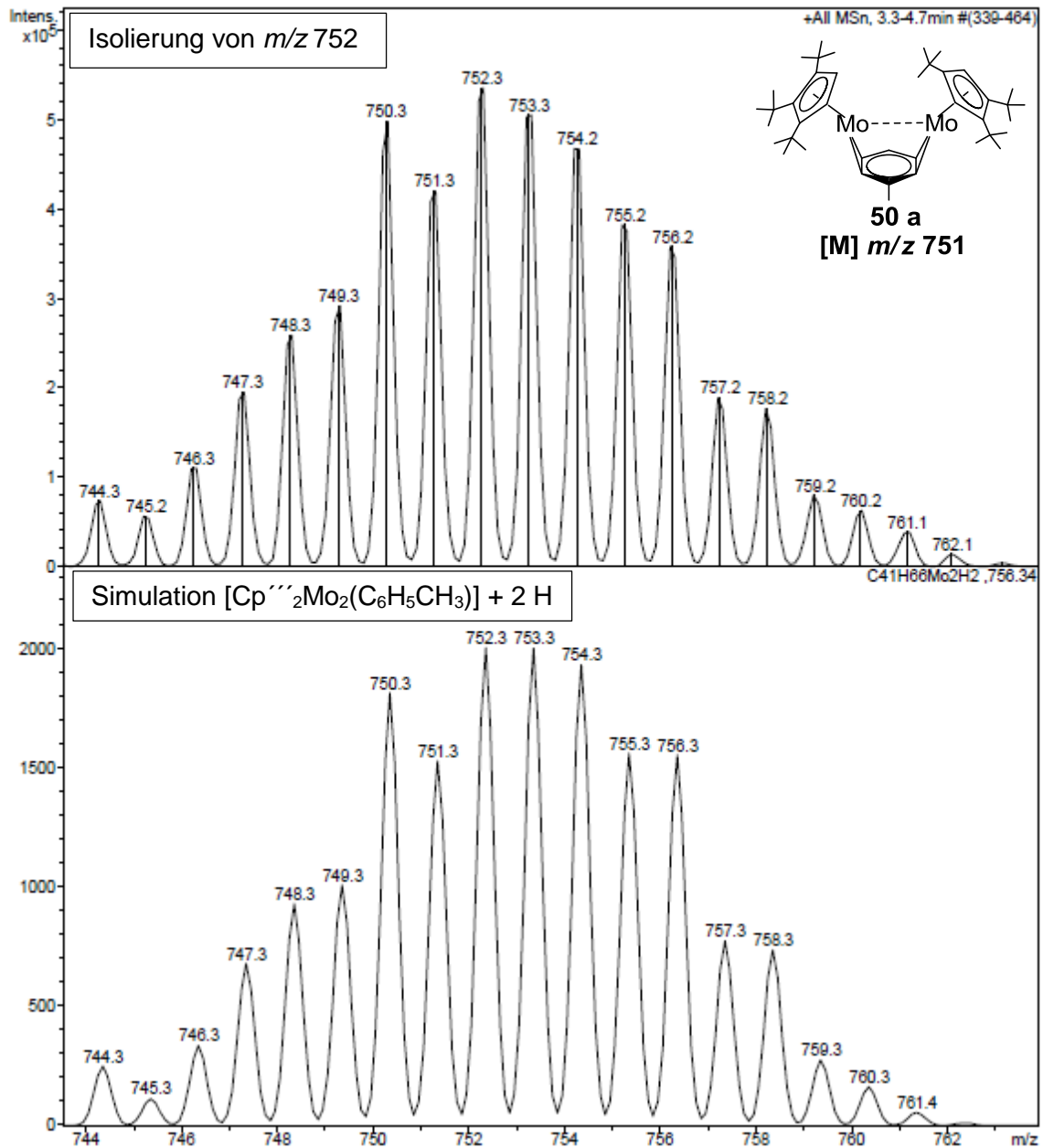


Abbildung 131: Isolierung/Simulation von 752 m/z (Verbindung **50**).

Als erstes soll das Signal bei 752 m/z genauer untersucht werden, da die Ergebnisse der Elementaranalyse nicht aussagekräftig waren. Ein Vergleich des theoretischen mit dem detektierten Isotopenmuster zeigt eine perfekte Übereinstimmung, wenn zu der theoretischen Masse zwei Masseneinheiten addiert werden. Abweichungen dieser Größenordnung können meistens durch die verwendete Messmethode erklärt werden. Da bei dem aufsummierten Massenspektrum das Signal für die gewünschte Verbindung um zwei Masseneinheiten abweicht, wurde die Spezies mit der Massenzahl 750 m/z in der Ionenfalle isoliert und deren Massenspektrum mit dem theoretischen Isotopenmuster verglichen. Es werden beide Abbildungen gezeigt, da die Abbildung **131** eine sehr gute Übereinstimmung des Isotopenmusters aufweist, die andere Abbildung **132** dagegen ohne die Annahme zusätzlicher H-Atome die richtige Masse ergibt.

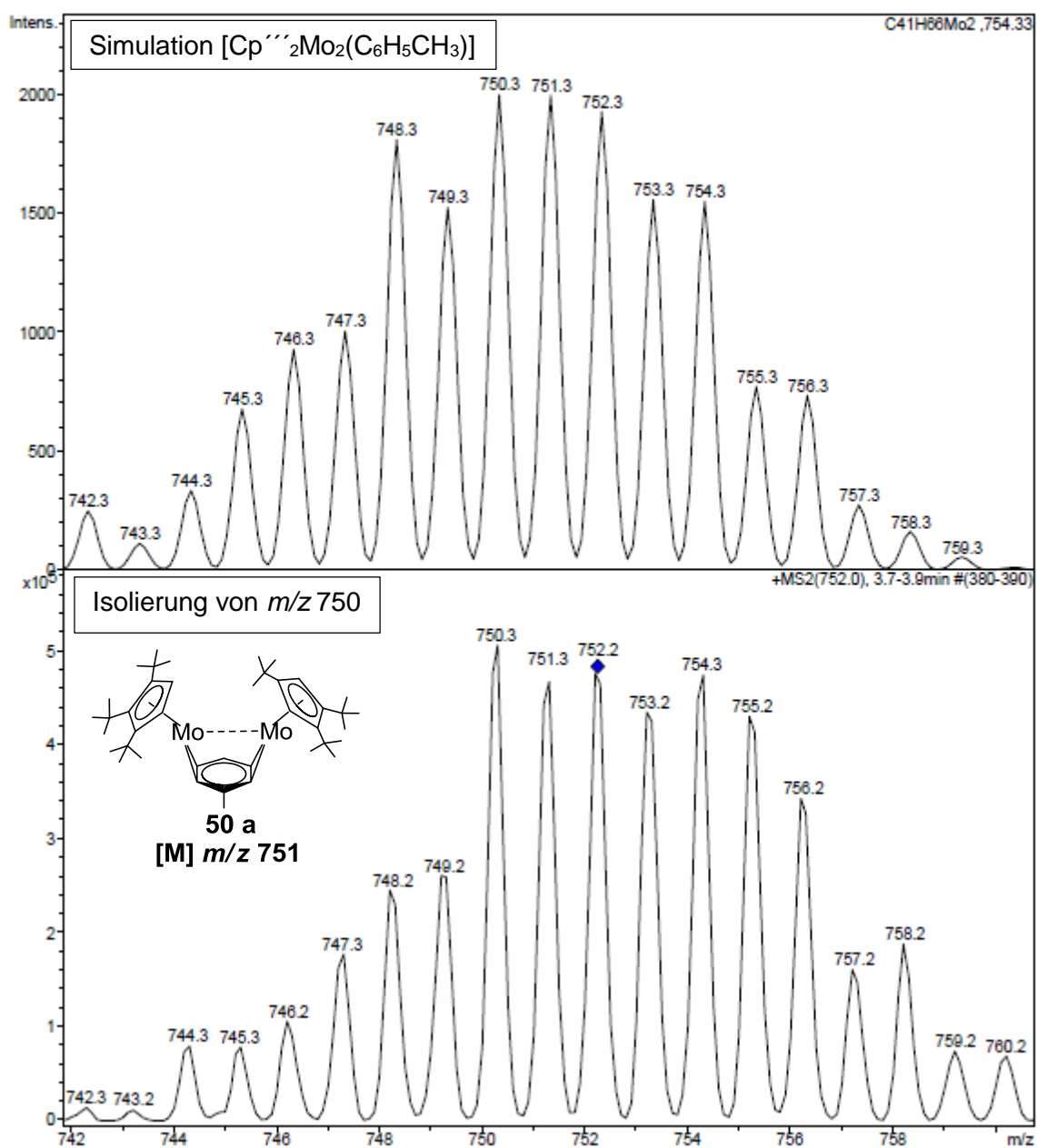


Abbildung 132: Simulation und Isolierung von [Cp''₂Mo₂(C₆H₅CH₃)] mit 752 *m/z* (*m/z* 750 ergibt ohne Korrektur die richtige Masse).

Tabelle 112: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

<i>m/z</i>	752	821 - 751	836 - 751	891 - 751
Δ	x	70	85	140
Zuordnung	[M] ⁺	[M] ⁺ + (Cl) ₂ Bzw. [M] ⁺ + (N) ₅	[M] ⁺ + (N) ₆	[M] ⁺ + (N) ₁₀

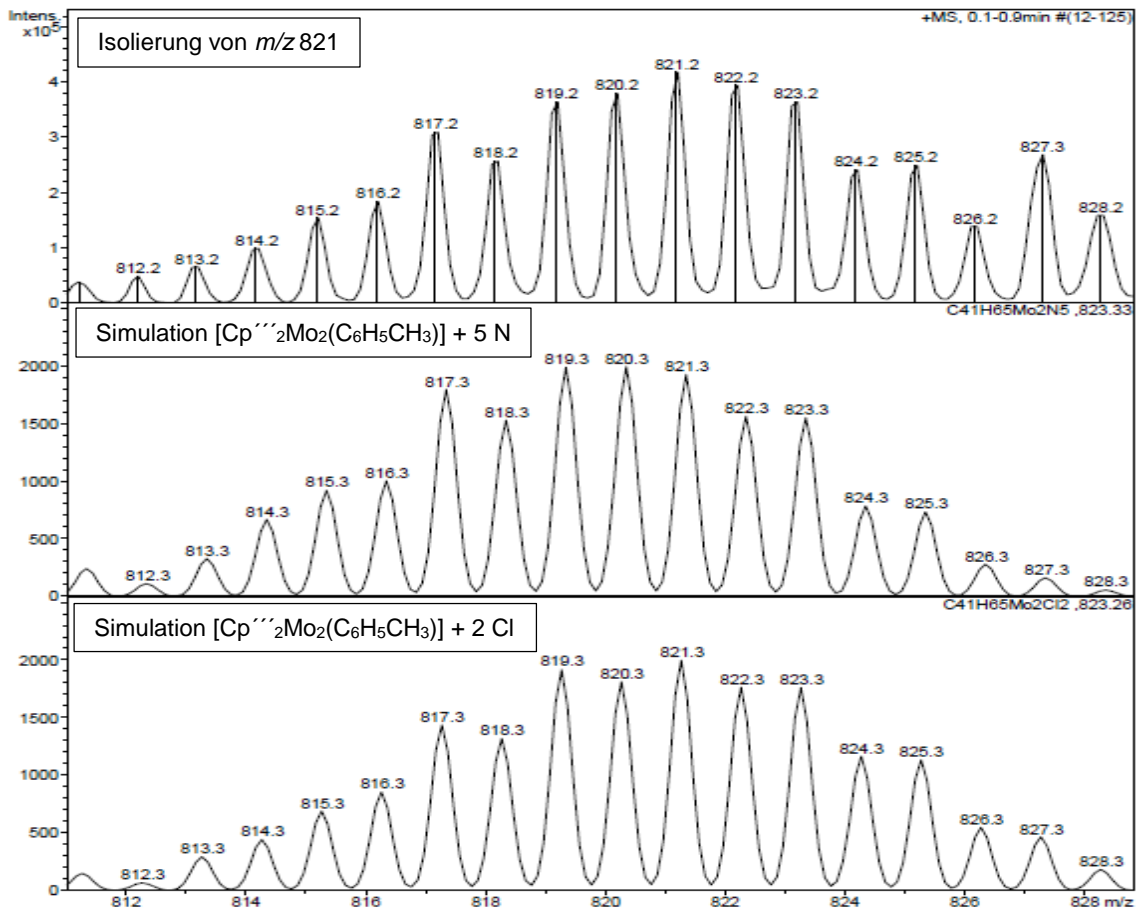


Abbildung 133: Isolierung von m/z 821 (Bild oben), Simulation $[\text{Cp}''''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)] + 5 \text{ N}$ (Bild Mitte) und Simulation $[\text{Cp}''''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)] + 2 \text{ Cl}$ (Bild unten).

Die zwei in der Tabelle **112** diskutierten Möglichkeiten mit Stickstoff- bzw. Chlorid-Beteiligung wurden auch in der Abbildung **133** zum Vergleich der Isotopenmuster dargestellt. Beide simulierten Isotopenmuster zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf trotz der Berücksichtigung des Chlorisotops (3:1 $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$). Durch Vergleiche der Isotopenmuster untereinander könnte die Beteiligung von Chlorid favorisiert werden, da einzelne Ausschläge mit m/z von 822 bis 825 tendenziell besser übereinstimmen. Es ist wichtig die 35er bzw. die 70er Massendifferenzen kritisch zu betrachten, da eine Beteiligung von Chlorid und Stickstoff rechnerisch folgende Zuordnungen zulässt: ($5 \cdot \text{N}$ und $2 \cdot \text{Cl}$, $6 \cdot \text{N}$ und $\text{N} + 2 \cdot \text{Cl}$, $10 \cdot \text{N}$ und $4 \cdot \text{Cl}$ usw.). Für die Stickstoff- und gegen die Chlorid-Beteiligung sprechen jedoch mehreren Befunde, die bereits diskutiert wurden:

- Direkt am Anfang der Messung zeigen die Massenspektren oft sehr selektiv das Signal der Mutterspezies, obwohl die THF-Lösung der Substanz mit KCl-Spuren eine längere Standzeit überdauert.
- Nach einem kurzen Kontakt mit dem Stickstoff werden während der ESI-MS-Untersuchung außer der Mutterspezies neue Signale beobachtet (unter anderem $[\text{M}]^+ + 70 \text{ m/z}$).

- Bei einem $^{15}\text{N}_2$ -Experiment konnte eine Spezies mit der Massendifferenz von genau 75 m/z detektiert werden ($5 \cdot ^{15}\text{N}$).

Werden zum Signal mit m/z von 752 zusätzliche Stickstoffatome berücksichtigt, so wird rechnerisch perfekte Übereinstimmung erreicht, wobei eine Aktivierung von 6 und 10 Stickstoffatomen bei Signalen mit m/z von 836 und 891 detektiert wird. Eine Gegenüberstellung der simulierten und isolierten Signale könnten diese Rechnungen plausibler machen. Dazu wurde das intensivste Signal mit einer Massenzahl von 836 isoliert und mit dem theoretischen Isotopenmuster verglichen. Durch kleine Anpassung kann eine perfekte Übereinstimmung beider Muster erreicht werden, so dass an dieser Stelle mit hoher Sicherheit ein Einbau von sechs Stickstoffatomen gezeigt werden konnte.

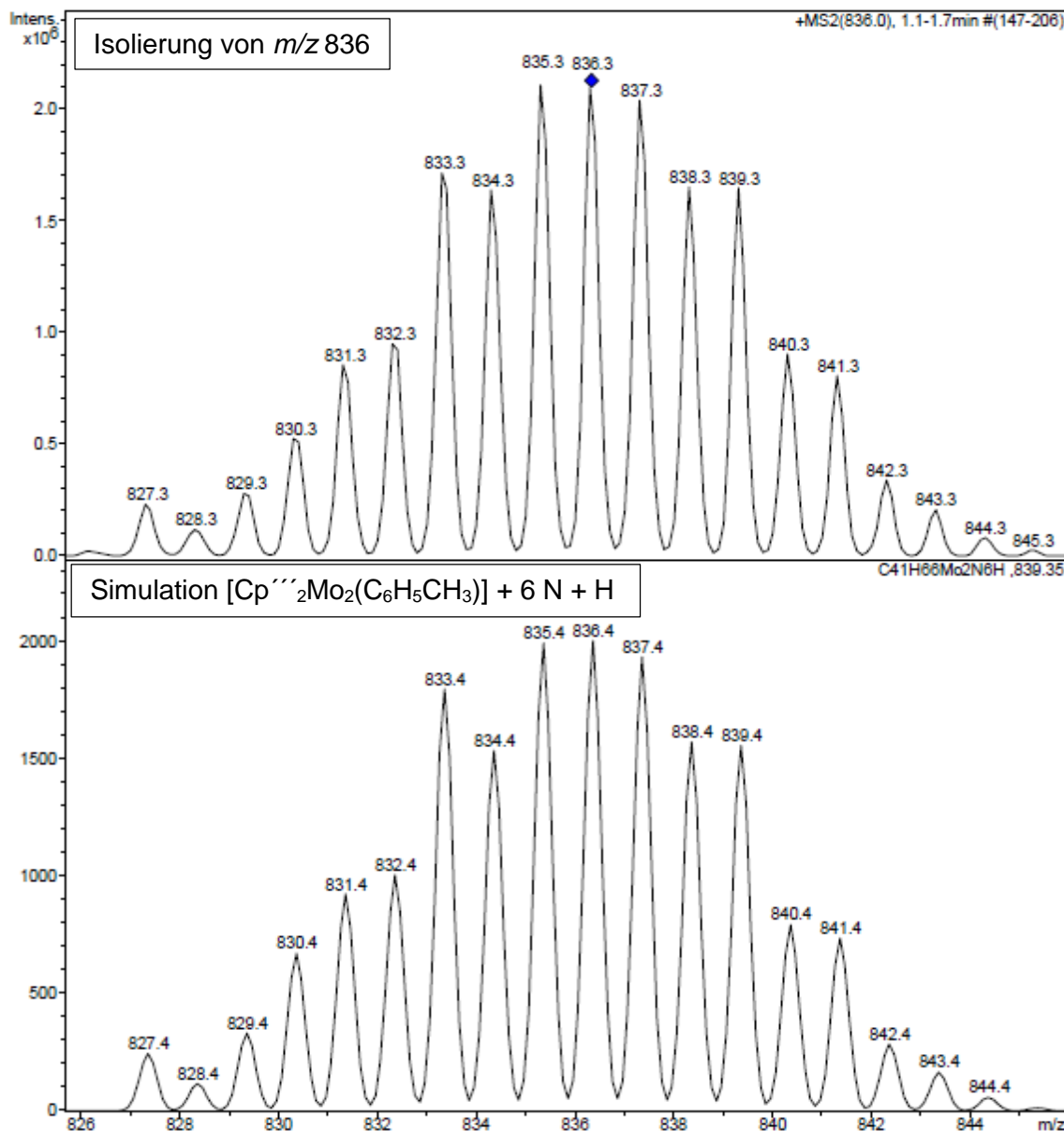


Abbildung 134: Isolierung/Simulation von $[\text{Cp}''\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)] + 6 \text{ N}$ mit m/z 836.

Die Darstellung des Isotopenmusters um die Massenzahl 891 m/z ist durch Überlagerungen von beiden Seiten beeinflusst, so dass das Muster sich an den Rändern von der Theorie unterscheidet.

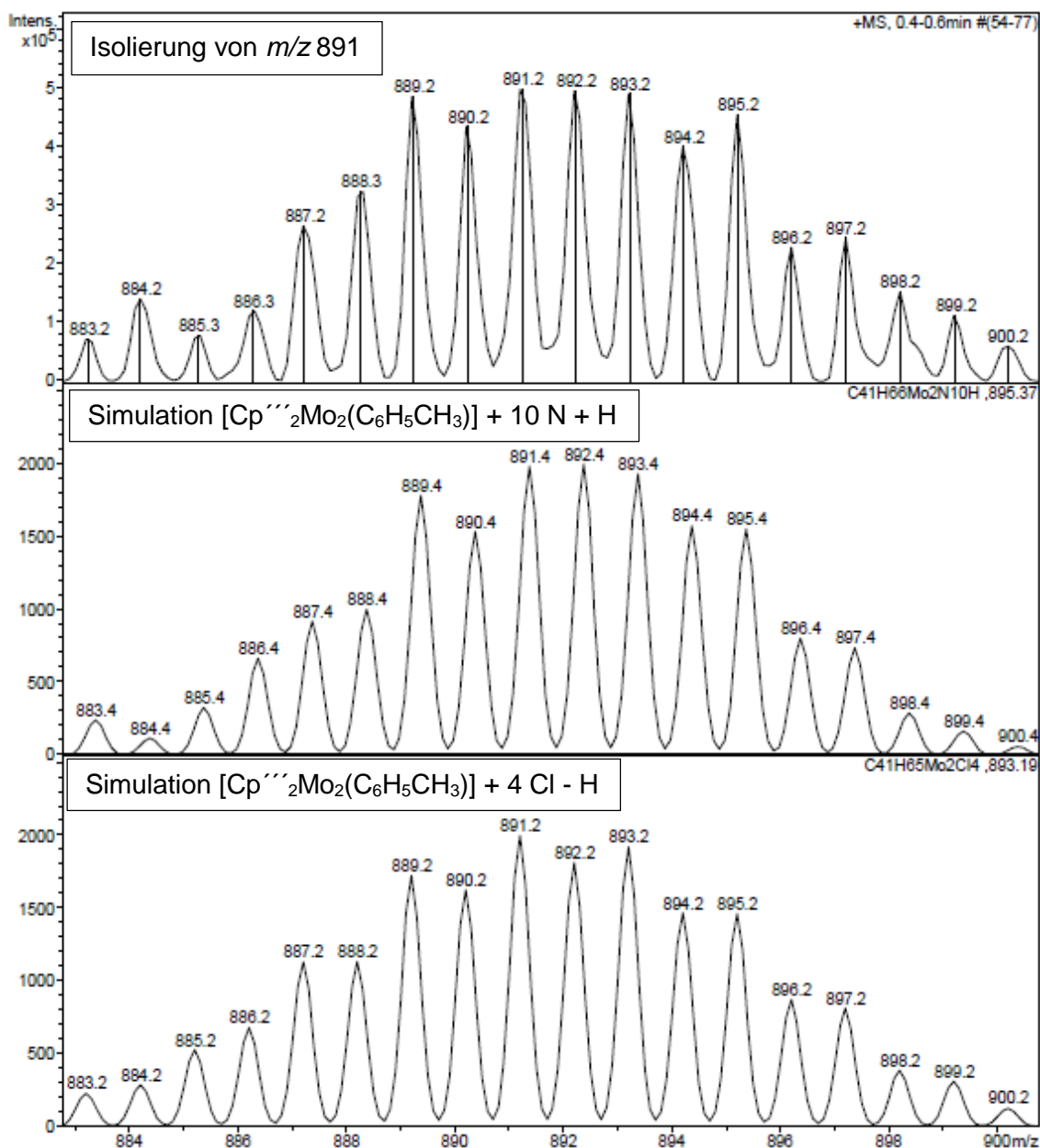


Abbildung 135: Isolierung/Simulation von $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)] + 10 \text{ N} + \text{H}$ bzw. $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)] + 4 \text{ Cl} - \text{H}$ mit m/z 891. Ein Vergleich der Isotopenmuster liefert keine eindeutigen Hinweise.

3.5.13.1 Experiment mit Stickstoff

Die Synthese von der Verbindung **50** und das Stickstoff-Experiment wurden wiederholt, da der Zweikernkomplex $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **50** mit der Toluol-Einheit als Brückenligand zwischen zwei Metallzentren sehr saubere, strukturierte ESI-MS-Spektren mit sehr selektiven Signalen, die einer definierten Anzahl von Stickstoffatomen zugeordnet werden können, lieferte. Dabei beachtete man, dass die Substanz nicht bei der Synthese und nicht während der Aufarbeitung mit Stickstoff als Schutzgas in Berührung kam. Direkt nach der Synthese wurde eine ESI-MS-Probe des Zweikernkomplexes unter Argon in THF vorbereitet und anschließend auf zwei kleine Druckschlenkrohre verteilt. Ein Druckschlenkrohr wurde unter Argon fünf Tage stehen gelassen, wobei im zweiten Druckschlenkrohr die Argonatmosphäre gegen Stickstoff ausgetauscht wurde. Innerhalb von fünf Tagen zeigte sich wie bei den anderen Stickstoff-Experimenten bei gleicher Konzentration des Dimolybdänkomplexes in THF eine deutliche Aufhellung des Stickstoff-Ansatzes, während der Argon-Ansatz die anfängliche Braunfärbung beibehielt (Abbildung 136).

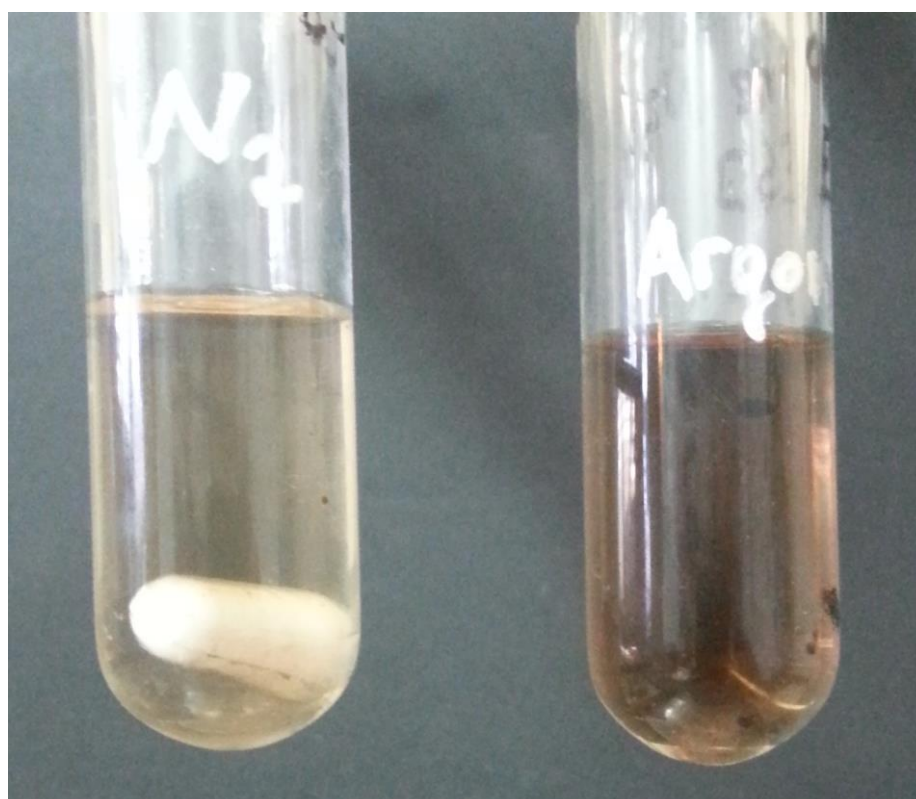


Abbildung 136: ESI-MS-Proben von Versuch 3.5.13.1 (links unter N_2 , rechts unter Argon).

Im ESI-MS zeigte die Argon-Probe sehr selektiv das Signal der Ausgangsverbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ bei einer Massenzahl von $752\ m/z$. Im Massenspektrum sind noch drei sehr schwache Signale mit Massenzahlen von 786 , 822 und $836\ m/z$ vorhanden. Beim Signal mit der Massenzahl von $786\ m/z$ könnte es sich dabei um ein Chlorid-Addukt der Mutterspezies handeln, da eine Massendifferenz von 35 Masseneinheiten vorliegt, wenn m/z als Molekülion mit einem zusätzlichen H-Atom verstanden wird. Zudem bleibt die Intensität dieses Signals während der gesamten Messung beinahe unverändert (Intensität des 786er Signals rechts $0,4 \cdot 10^7$, links $0,3 \cdot 10^7$). Zwei weitere Signale, die der Ausgangsverbindung **50** mit 5 bzw. 6 eingebauten Stickstoffatomen zugeordnet werden können, wachsen während der Messung auf ein Mehrfaches der Anfangsintensität an und weisen dadurch auf eine Stickstoffaktivierung hin.

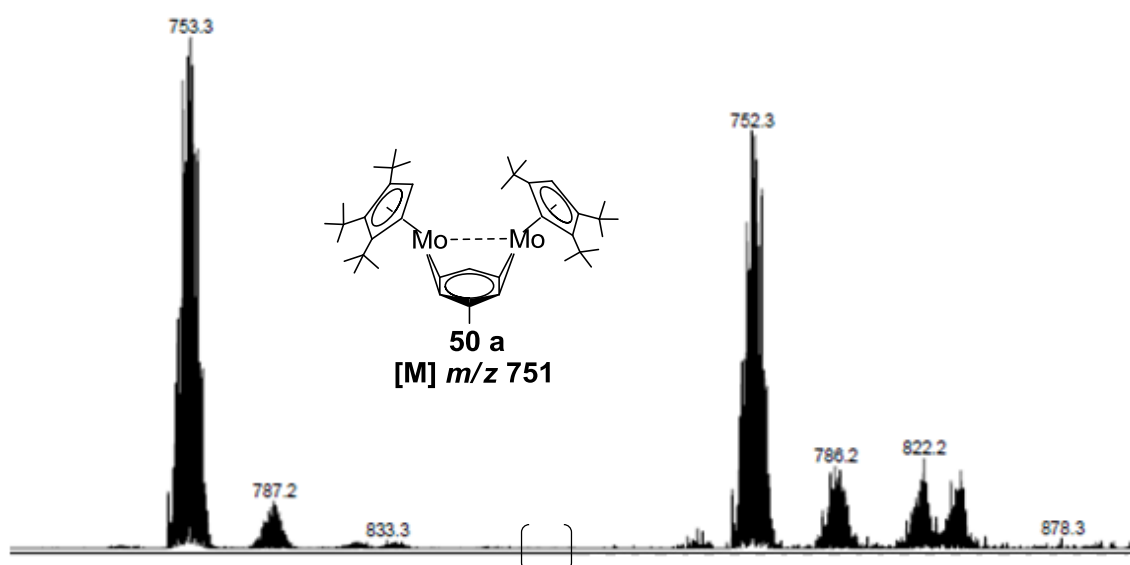


Abbildung 137: ESI-MS-Spektren von Versuch **3.5.13.1** Dichlormethanextrakt bei 0 min. Verweilzeit (links) und nach 3 min. Verweilzeit (rechts). Die Intensität des Signals der Ausgangsverbindung **50** nimmt nach 3 min. Verweilzeit deutlich ab, wobei drei Signale eine Intensitätserhöhung erfahren.

Die Isolierung der Spezies $752\ m/z$ und Vergleich des Massenspektrums mit der Theorie ergab gute Übereinstimmung (Abbildung **131**).

Fragmentierung ergab drei Signale mit unbedeutenden Fragmenten der Massen 742 , 690 und $634\ m/z$.

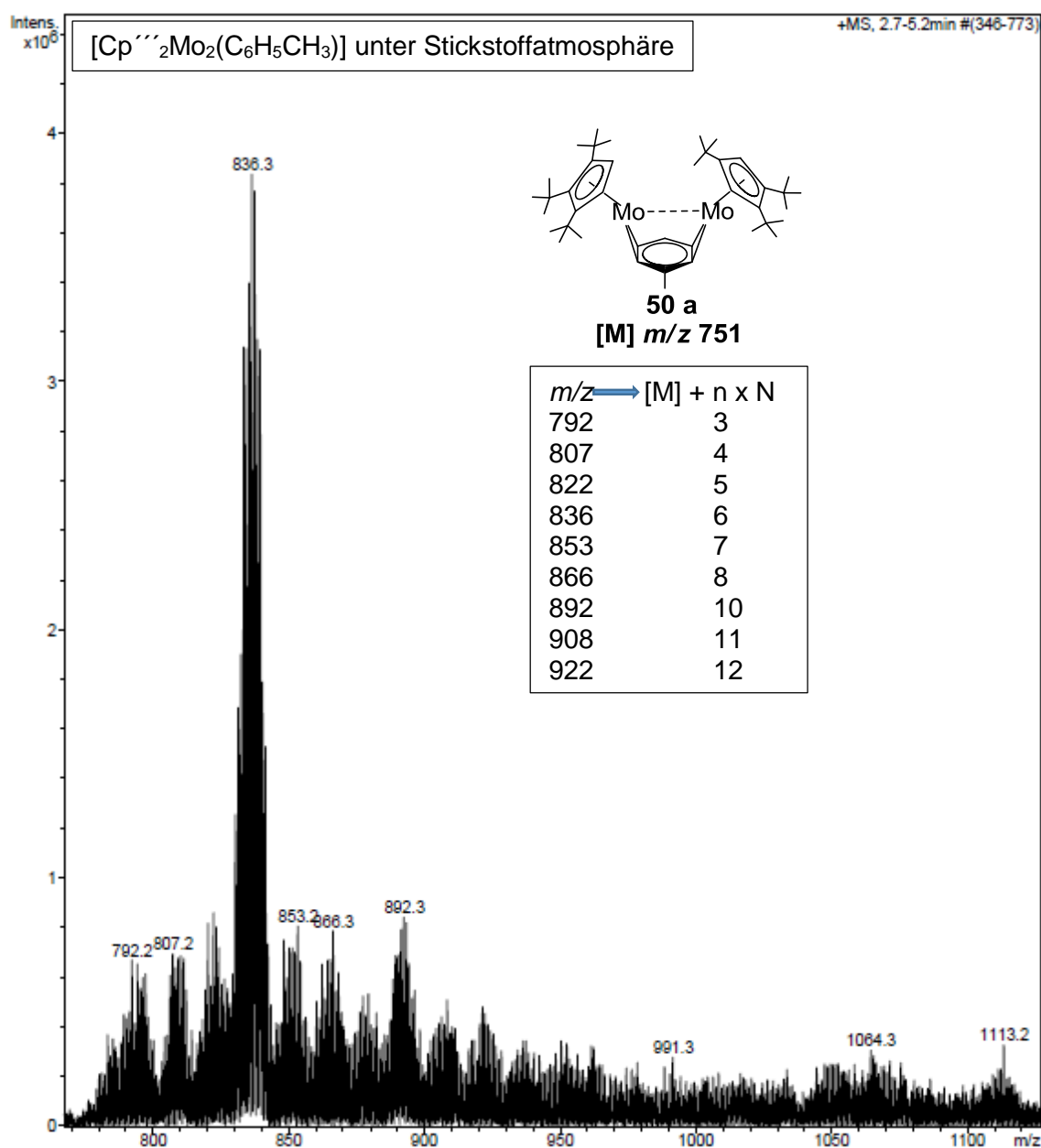


Abbildung 138: ESI-MS-Spektren aus Versuch 3.5.13.1. Verbindung **50** nach 5 Tagen unter N₂.

Das Massenspektrum der Ausgangsverbindung **50** nach der Behandlung mit Stickstoff zeigt völlig neue Signale, die geordnete 14er Massensprünge beinhalten. Das Signal der Ausgangsverbindung mit m/z von 751 ist im Massenspektrum nicht detektierbar und dient als Hinweis auf eine vollständige Überführung zum stickstoffaktivierten Zweikernkomplex. Die Aktivierung von Stickstoff lässt sich an diesem Beispiel durch Vergleich der ESI-Massenspektren der „Argon-Probe“ und der „Stickstoff-Probe“ besonders gut belegen. Erfreulich ist die sehr selektive Stickstoffaddition, die außer mehreren schwachen Signalen mit 14er Massensprüngen ein sehr intensives Signal mit der Massenzahl von 836 m/z ergibt.

Tabelle 113: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

<i>m/z</i>	792 - 751	807 - 751	822 - 751	836 - 751	853 - 751
Δ	41	56	71	85	102
Zuordnung	$[M+(N)_3]^+ - 1$	$[M+(N)_4]^+$	$[M+(N)_5]^+ + 1$	$[M+(N)_6]^+ + 1$	$[M+(N)_7]^+ + 4$
<i>m/z</i>	866 - 751	877 - 751	892 - 751	908 - 751	922 - 751
Δ	115	126	141	157	171
Zuordnung	$[M+(N)_8]^+ + 3$	$[M+(N)_9]^+$	$[M+(N)_{10}]^+ + 1$	$[M+(N)_{11}]^+ + 3$	$[M+(N)_{12}]^+ + 3$

Tabelle 113 ordnet den ESI-Signalen des Stickstoff-Experiments eine mögliche Zusammensetzung zu. Dabei handelt es sich um neun schwache, stark überlagerte Signale und ein sehr intensives Signal mit der Massenzahl 836 *m/z*. Die Zuordnung in der Tabelle 113 für das intensivste Signal wurde durch eine grau-Schattierung hervorgehoben. Der selektive Verlauf dieses Experiments könnte bei entsprechender Ansatzgröße die Isolierung dieses Produkts ermöglichen. Das 836er Signal wurde isoliert und fragmentiert, wobei eine unspezifische Zersetzung beobachtet wurde. Eine Simulation des 836er Signals ergab eine perfekte Übereinstimmung mit dem Experiment, sobald außer den sechs Stickstoffatomen noch ein H-Atom mit eingerechnet wurde.

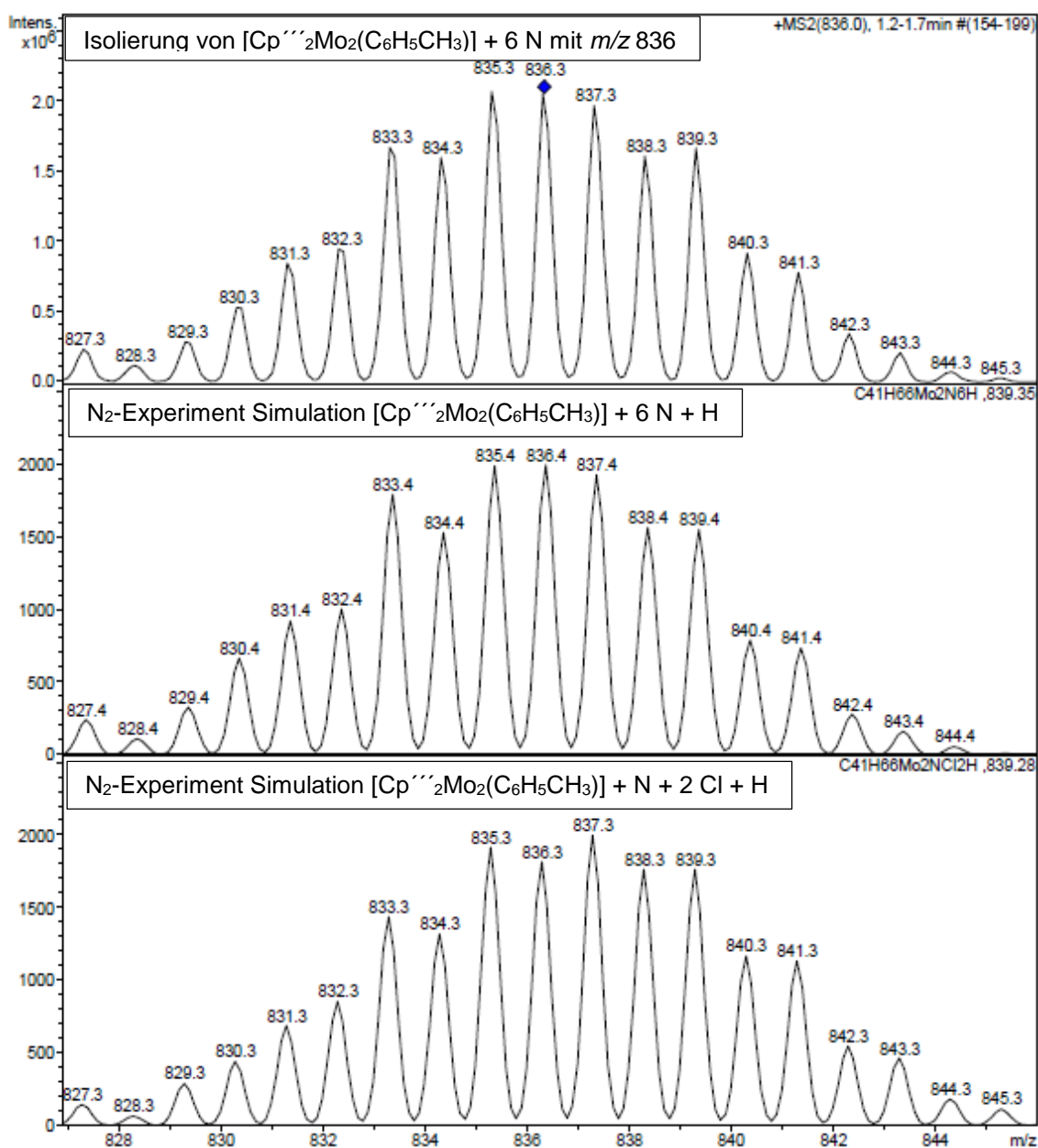


Abbildung 139: Isolierung/Simulation von [Cp*₂Mo₂(C₆H₅CH₃)] + 6 N + H bzw. [Cp*₂Mo₂(C₆H₅CH₃)] + N + 2 Cl + H mit m/z 891. Der Vergleich zweier simulierter Isotopenmuster führt zu der Annahme, dass die Stickstoffbeteiligung wahrscheinlicher ist.

Während der Abfassung der Dissertation wurden diffraktometertaugliche Kristalle der Ausgangsverbindung **50** erhalten und gemessen. Die Kristallstruktur bestätigt, dass die Toluol-Einheit nicht als Mitteldeck zwischen zwei Metallzentren vorliegt, sondern diese vielmehr eine *syn*-Anordnung auf der gleichen Seite des aromatischen Rings einnehmen (Typ 2) und dort jeweils zwei Kohlenstoffatome koordinieren.

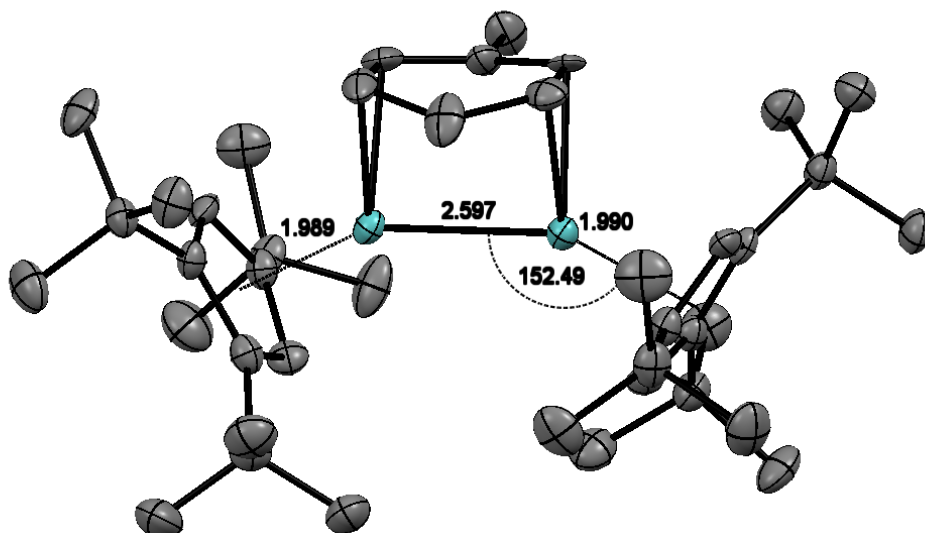


Abbildung 140: Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*]_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$ **50**.

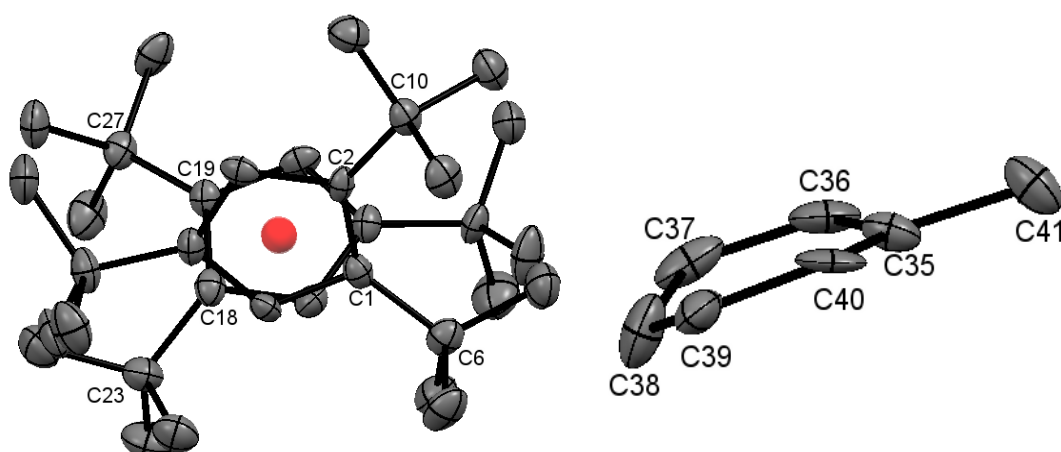


Abbildung 141: Ausschnitte aus **Abbildung 140**.

Der Toluol-Ligand ist nicht planar. Die Krümmung des Toluol-Fragmentes ist vermutlich dadurch bedingt, dass die vier beteiligten Kohlenstoffatome ihre senkrecht zur Molekülebene orientierten *p*-Atomorbitale auf das jeweilige Molybdänatom ausrichten. Diese Kippbewegung nimmt die beiden nicht an der Koordination beteiligten Ringatome mit, wodurch sich der Ring wie ein Hüllblatt um die Mo-Mo-Achse wickelt. Cp-Ringe nehmen eine gestaffelte Anordnung ein.

Tabelle 114: Bindungsabstände von $[\text{Cp}''''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **50**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
C1-C6	1,537(12)	C36-C37	1,459(2)
C2-C10	1,552(12)	C39-C38	1,421(18)
C4-C14	1,521(11)	C37-C38	1,436(18)
C18-C23	1,556(12)	C39-C40	1,445(15)
C19-C27	1,547(11)	Mo1-C39	2,209(10)
C21-C31	1,526(12)	Mo1-C40	2,245(9)
C35-C40	1,409(15)	Mo2-C36	2,234(11)
C35-C41	1,526(18)	Mo2-C37	2,203(11)
C36-C35	1,396(17)	Mo1-Cp _{cent} /Mo2-Cp _{cent}	1,990/1,989

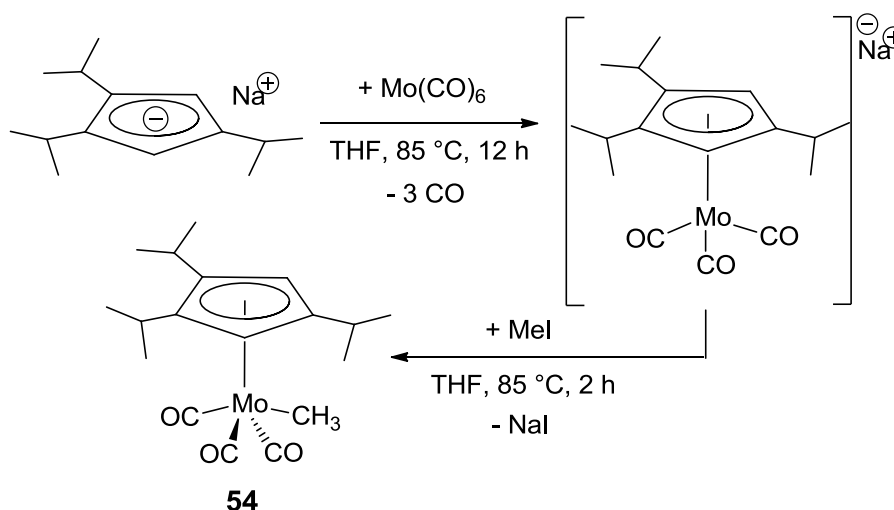
Tabelle 115: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Cp}''''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **50**.

Beteiligte Atome zum Centroid	Winkel
Cp _{cent} -Mo1-Mo2	152,49°
C36-C35-C40	124,57°
C37-C38-C39	123,10°

Nach der geglückten Strukturanalyse und den übrigen Befunden nimmt die Zielverbindung $[\text{Cp}''''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **50** eine zentrale Stellung in dieser Arbeit ein. Der selektive Einbau von sechs Stickstoffatomen weckt Hoffnung auf die Isolierung und Charakterisierung dieses Folgeprodukts.

Arene stellen eine wichtige Klasse der π -Liganden dar und können Metallzentren mit bis zu 6 Elektronen koordinieren (η^1 - η^6). Aren-Einkernkomplexe wurden oft beschrieben, wobei Aren-Zweikernkomplexe selten sind und deren Eigenschaften kaum erforscht wurden. In der Literatur wird ein Dimolybdänkomplex des Typs $[\text{Mo}_2(\text{Pr}^i\text{L})_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ ($\text{L} = \{\text{HC}(\text{N}-2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2$) als eine neuartige Verbindung beschrieben, die laut der Strukturanalyse in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen eine Mo-Mo-Fünffachbindung besitzt.^[80] *Steiman* und *Uyeda* beschreiben einen Zweikernkomplex, in dem eine Ni-Ni-Bindung durch einen NDI-Ligand (NDI = Naphthyridindiimin) stabilisiert wird. Diese interessante Verbindung ist in der Lage, Silane unter Abspaltung des μ, η^2 -koordinierten Benzol-Liganden zu aktivieren.^[81]

3.5.14 Tricarbonylmethyl(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)-molybdän



Schema 55: Synthese von $[\text{}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **54**.

Tricarbonylmethyl(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)molybdän **54** wurde nach Literaturvorschrift^[64] erhalten und mit spektroskopischen und analytischen Methoden charakterisiert. Die erneute Charakterisierung stimmte mit den Literaturdaten überein. Die Daten der erneuten Charakterisierung wurden für die geplante Verwendung als Vergleichsmaterial für die sterischen und elektronischen Effekte unterschiedlicher Cyclopentadienyl-Liganden der beigelegten CD zugefügt.

Da damals keine Kristallstrukturanalyse angefertigt wurde, sollte dies nachgeholt werden. Die Verbindung **54** zeigt gute Kristallisationseigenschaften. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden gelbe Kristalle erhalten.

Die Kristallstruktur von $[\text{}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **54** zeigt große Ähnlichkeit mit der des analogen $[\text{Cp}'''\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **47** Halbsandwichkomplexes.

Der Abstand zwischen dem Ring und dem Metallzentrum beträgt 2,013 Å und ist somit nur um 0,001 Å kürzer als im Komplex mit drei *tert*-Butylgruppen am Cp-Ring **47**, wobei das Kohlenstoffatom der Methylgruppe mit 2,319 Å näher an das Metallatom heranrückt. Zwei CO-Gruppen, die zwischen substituierten Kohlenstoffatomen des Cp-Rings in zwei Lücken liegen, besitzen unerwartet die zwei größten $\text{Cp}_{\text{Cent}}\text{-Mo-CO}$ Winkel.

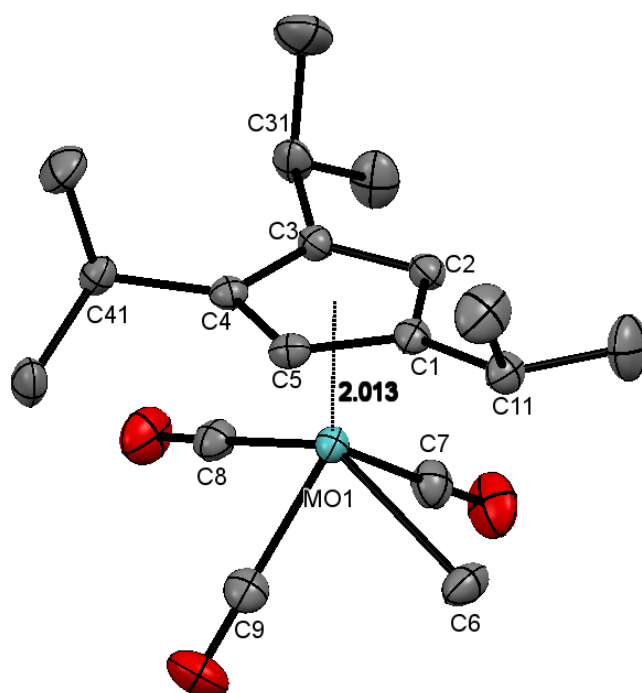


Abbildung 142: Kristallstruktur von $[\text{}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **54**.

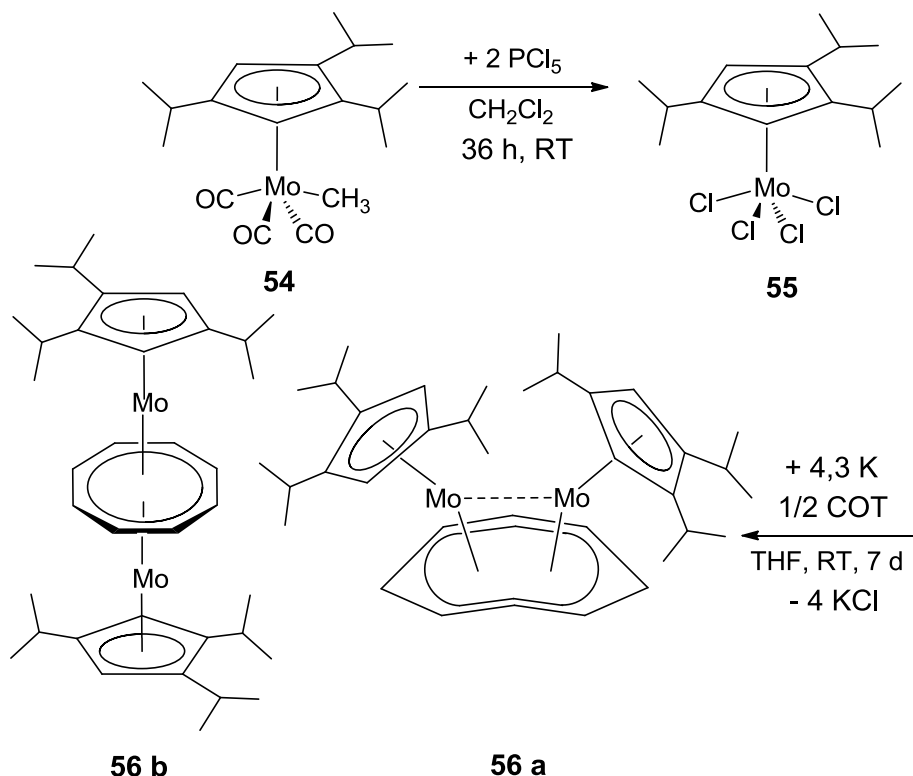
Tabelle 116: Bindungsabstände von $[\text{}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **54**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Mo-C1	2,411(2)	Mo-C6	2,319(2)
Mo-C2	2,353(2)	Mo-C7	1,983(3)
Mo-C3	2,319(2)	Mo-C8	1,976(3)
Mo-C4	2,319(2)	Mo-C9	1,977(3)
Mo-C5	2,348(2)	Mo-Cp _{cent}	2,013
C1-C11/C3-C31	1,505/1,502(3)	C4-C41	1,513(3)

Tabelle 117: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **54**.

Beteiligte Atome zum Centroid	Winkel
Cp _{cent} -Mo-C6	113,10°
Cp _{cent} -Mo-C7	128,18°
Cp _{cent} -Mo-C8	113,50°
Cp _{cent} -Mo-C9	126,44°

3.5.15 Bis(1,2,4-triisopropylcyclopentadienylmolybdän)cyclooctatetraen



Schema 56: Synthese von $[\text{}^3\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **56**.

$[\text{}^3\text{CpMoCl}_4]$ wurde durch Chlorierung von Tricarbonylmethyl(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)molybdän **54** mit PCl_5 in Dichlormethan erhalten.

Tabelle 118: Elementaranalyse von $[\text{}^3\text{CpMoCl}_4]$ **55**, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Cl}_4\text{Mo}$, $M=429,10 \text{ g/mol}$, Ausbeute 75 %.

	C [%]	H [%]
berechnet	39,19	5,40
gefunden	39,97	5,37

Die theoretisch berechneten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte in der Elementaranalyse stimmen gut mit den gefundenen C- und H-Werten überein. Nachdem im IR-Spektrum keine CO-Banden detektiert wurden, wurde diese Verbindung **55** als Edukt für die Reduktion eingesetzt.

Bei der Reduktion von **55** in einer THF-Lösung mit elementarem Kalium unter Argon in Gegenwart von einem halben Äquivalent COT wurde innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag von lilaviolett nach dunkelbraun beobachtet.

Nach einer Reaktionszeit von 7 d wurde durch die Aufarbeitung nach der Standardmethode ein dunkelbrauner Feststoff in guter Ausbeute erhalten. Dieser ist

teilweise in Pentan und gut in Dichlormethan löslich. Beide Extrakte wurden zur Trockne eingeeengt:

Tabelle 119: Elementaranalyse von [$^3\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **56**, $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Mo}_2$, $M=678,73$ g/mol, Pentan-Extrakt (Ausbeute: 49 %).

	C [%]	H [%]
berechnet	63,70	8,02
gefunden	64,42	7,67

Tabelle 120: Elementaranalyse von [$^3\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **56**, $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Mo}_2$, $M=678,73$ g/mol, Dichlormethan-Extrakt (Ausbeute: 38 %).

	C [%]	H [%]
berechnet	63,70	8,02
gefunden	54,65	6,74
umgerechnet mit 1,8 CH_2Cl_2	54,6	6,98
umgerechnet mit 1,5 KCl	54,7	6,89

Die Auswertung der Elementaranalyse liefert leicht erhöhte Kohlenstoff- und etwas niedrige Wasserstoff-Werte beim Pentan-Extrakt. Eine deutlich größere Abweichung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalte liefert die Elementaranalyse des Materials aus dem Dichlormethan-Extrakt. Die C- und H-Werte sind deutlich niedriger als theoretisch berechnet, zeigen aber mit 8,1 ein Verhältnis (C:H) nahe dem Theoriewert 7,9. Diese Beobachtungen deuten auf das Mitschleppen von Salzen und werden in der Tabelle **120** berücksichtigt. Die Priorität lag nicht auf der weiteren Reinigung dieser Ausgangsmaterialien, sondern auf der Reaktion mit Stickstoff.

Versuche zur Kristallisation von **56** ergaben erst nach längerer Verweilzeit bei tiefer Temperatur Kristalle, die aus dem sauerstoffhaltigen Zersetzungsprodukt [$^3\text{Cp}_4\text{Mo}_5\text{O}_{10}$] bestanden und auf das Eindringen von Luft oder Feuchtigkeit zurückzuführen sind. Fünf Molybdän- und zehn Sauerstoffatome bilden einen unsymmetrischen Komplex. Drei Metallatome bilden ein Dreieck, dessen Kanten von je zwei Sauerstoffatomen überbrückt werden. Außerdem trägt jedes dieser Mo-Atome einen ^3Cp -Liganden und kommt so auf die Oxidationsstufe +V. Die drei O-Brücken auf einer Seite des Dreiecks koordinieren als Neutralliganden das einzige Mo-Atom ohne Cp-Ligand, den diese drei Zweielektronen-Donoratome in einer Dreiecksanordnung gewissermaßen ersetzen. Mit einem terminal gebundenen O-Atom und zwei weiteren Oxo-Brücken zum fünften und letzten Mo-Atom des Clusters kommt das zentrale Mo-Atom auf die Oxidationsstufe +IV. Das fünfte Mo-Atom ist außer an die beiden O-Brücken noch an einen terminalen Oxo-Liganden und einen ^3Cp -Liganden gebunden, wodurch sich die Oxidationsstufe +V ergibt. Insgesamt stehen 24 negativen Ladungen von acht Oxo-Brücken und zwei

terminalen O-Atomen sowie von vier ^3Cp -Liganden 24 positive Ladungen von vier Mo-Atomen in der Oxidationsstufe +V und einem der Oxidationsstufe +IV gegenüber. Die Art der Mo-Mo-Wechselwirkung lässt sich ohne nähere Untersuchung und theoretische Berechnung nicht beschreiben.

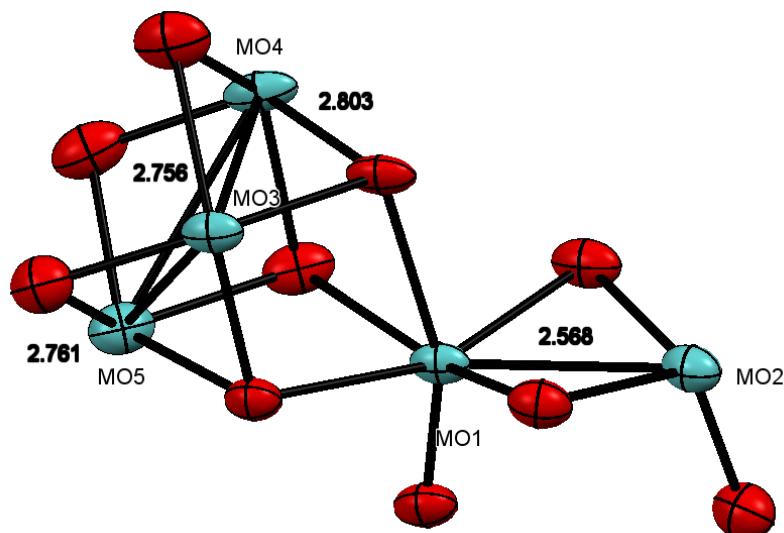


Abbildung 143: Kristallstruktur von Verbindung **58** ohne vier ^3Cp -Liganden.

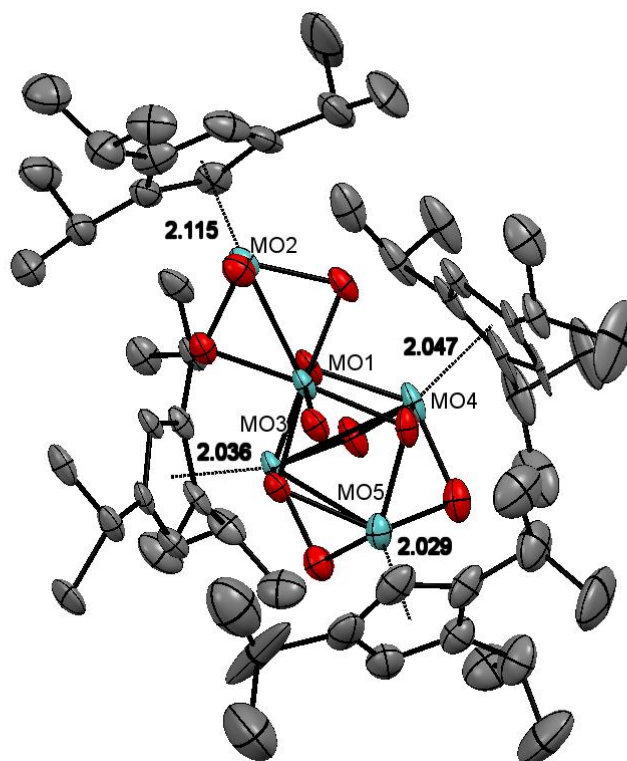


Abbildung 144: Kristallstruktur von Verbindung **58**.

Tabelle 121: Bindungsabstände von Verbindung **58**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Mo2-Cp _{cent}	2,115	Mo1-Mo2	2,568(9)
Mo3-Cp _{cent}	2,036	Mo3-Mo4	2,803(8)
Mo4-Cp _{cent}	2,047	Mo3-Mo5	2,756(8)
Mo5-Cp _{cent}	2,029	Mo4-Mo5	2,761(9)

ESI-Massenspektren wurden wie zuvor mit möglichst kurzem Stickstoffkontakt und zum Vergleich nach fünf Tagen unter Stickstoffatmosphäre aufgenommen.

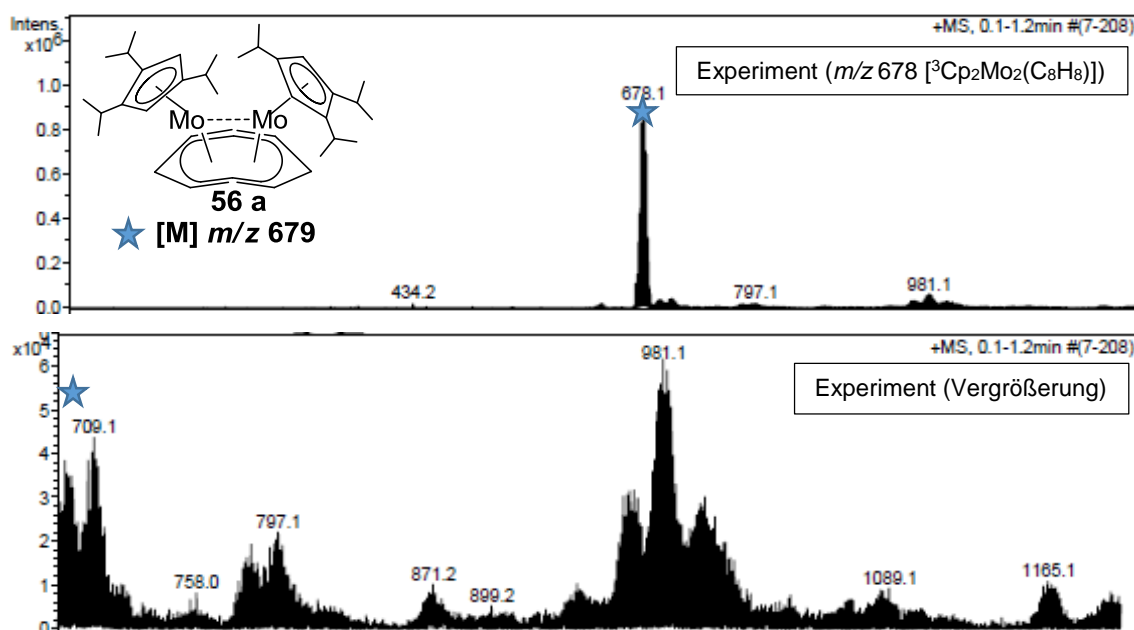


Abbildung 145: ESI-MS-Spektrum aus Versuch **3.5.15** Verbindung **56** (Pentan-Extrakt). Oben im Bild Intensität 10^6 , unten im Bild starke Vergrößerung (Intensität 10^4) ohne die Mutterspezies mit m/z 678.

Die Auswertung der ESI-MS Untersuchung liefert ein dominierendes Signal bei 678 m/z , was die gelungene Umsetzung bestätigt. In der Abbildung **145** werden Massenspektren zunächst von dem Pentan-Extrakt dargestellt. Das obere Fenster zeigt die hohe Selektivität der Reduktion. Im unteren Fenster zeigt eine ca. 17-fache Vergrößerung die Beteiligung von Stickstoff während der Probenahme. Die ESI-MS-Untersuchung einer THF-Lösung des Produktes aus dem Dichlormethan-Extrakt zeigt ebenfalls selektiv den Molpeak bei m/z 678. Die Vergrößerung liefert gleiche Signale für eine Beteiligung von Stickstoff, wobei die entstandenen Signale um den Faktor 1,7 intensiver als im Pentan-Extrakt sind. Diese Beobachtung tritt wiederholt auf und bekräftigt die aufgestellte Hypothese, dass offenbar KCl-Addukte reaktionsfreudiger sind.

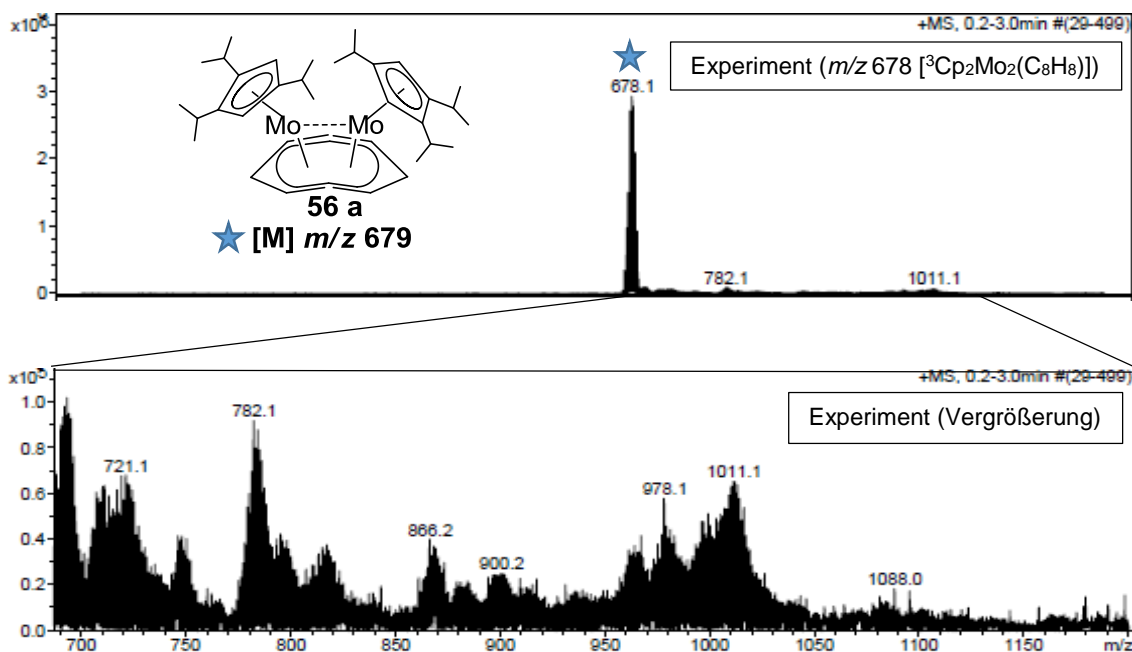


Abbildung 146: ESI-MS-Spektrum aus Versuch **3.5.15** Verbindung **56** (CH_2Cl_2 -Extrakt). Oben im Bild Intensität 10^6 , unten im Bild starke Vergrößerung (Intensität 10^5) ohne die Mutterspezies mit m/z 678.

Ein Vergleich der Isotopenmuster im Massenspektrum der in einer Ionenfalle isolierten Molekülionen von **56** mit dem berechneten Isotopenmuster zeigt sehr gute Übereinstimmung und belegt die Identität der gewünschten Substanz [$^3Cp_2Mo_2(C_8H_8)$]
56.

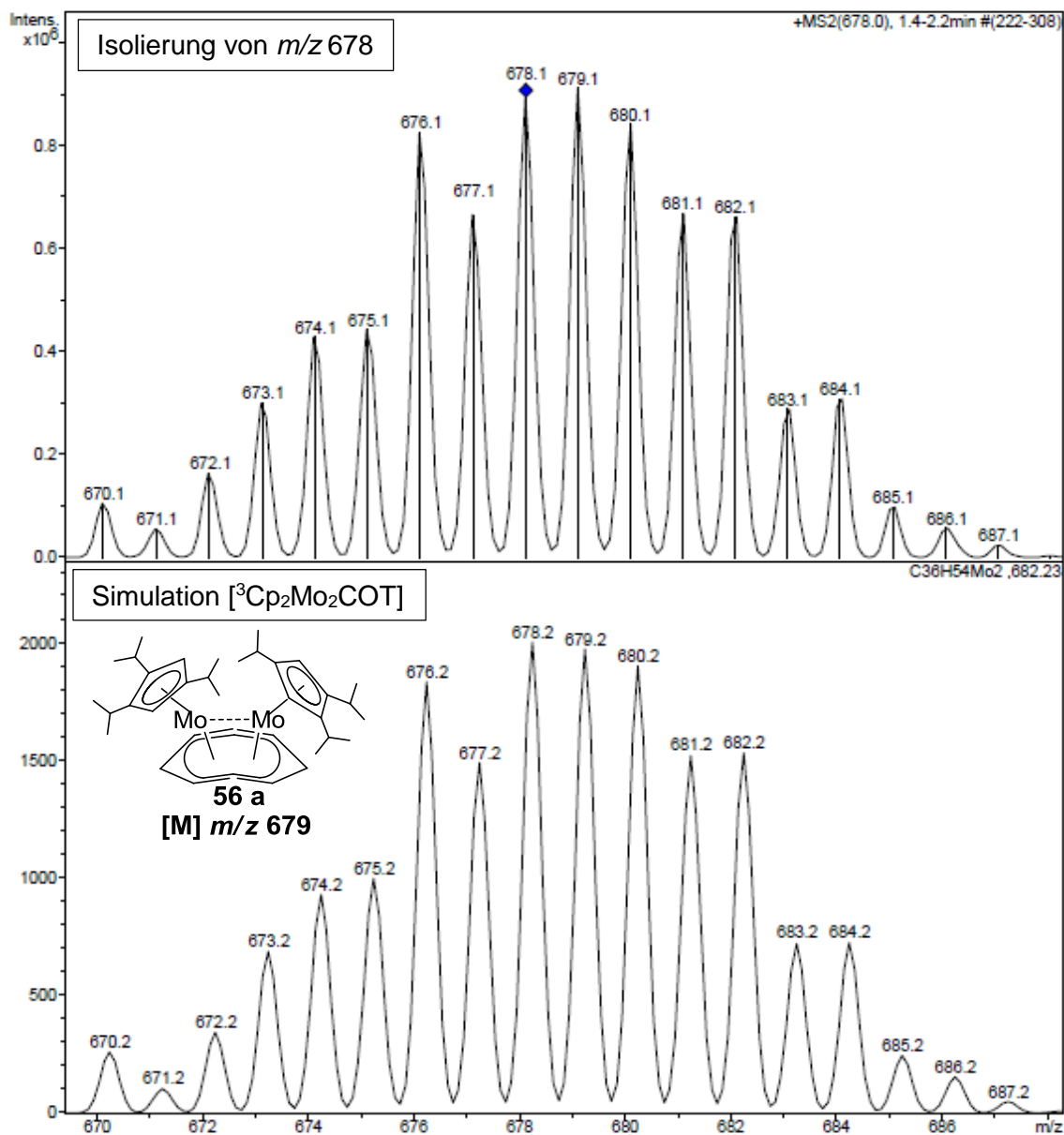


Abbildung 147: ESI-MS-Spektrum Isolierung/Simulation von 678 m/z .

3.5.15.1 [$^3\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] Experiment mit Stickstoff

Für die Reaktion mit Stickstoff wurde eine kleine Menge der Substanz **56** aus dem Methylenchlorid-Extrakt in THF gelöst, fünf Tage in einem Druckschlenkrohr unter Stickstoff kräftig gerührt und anschließend mit ESI-MS untersucht.

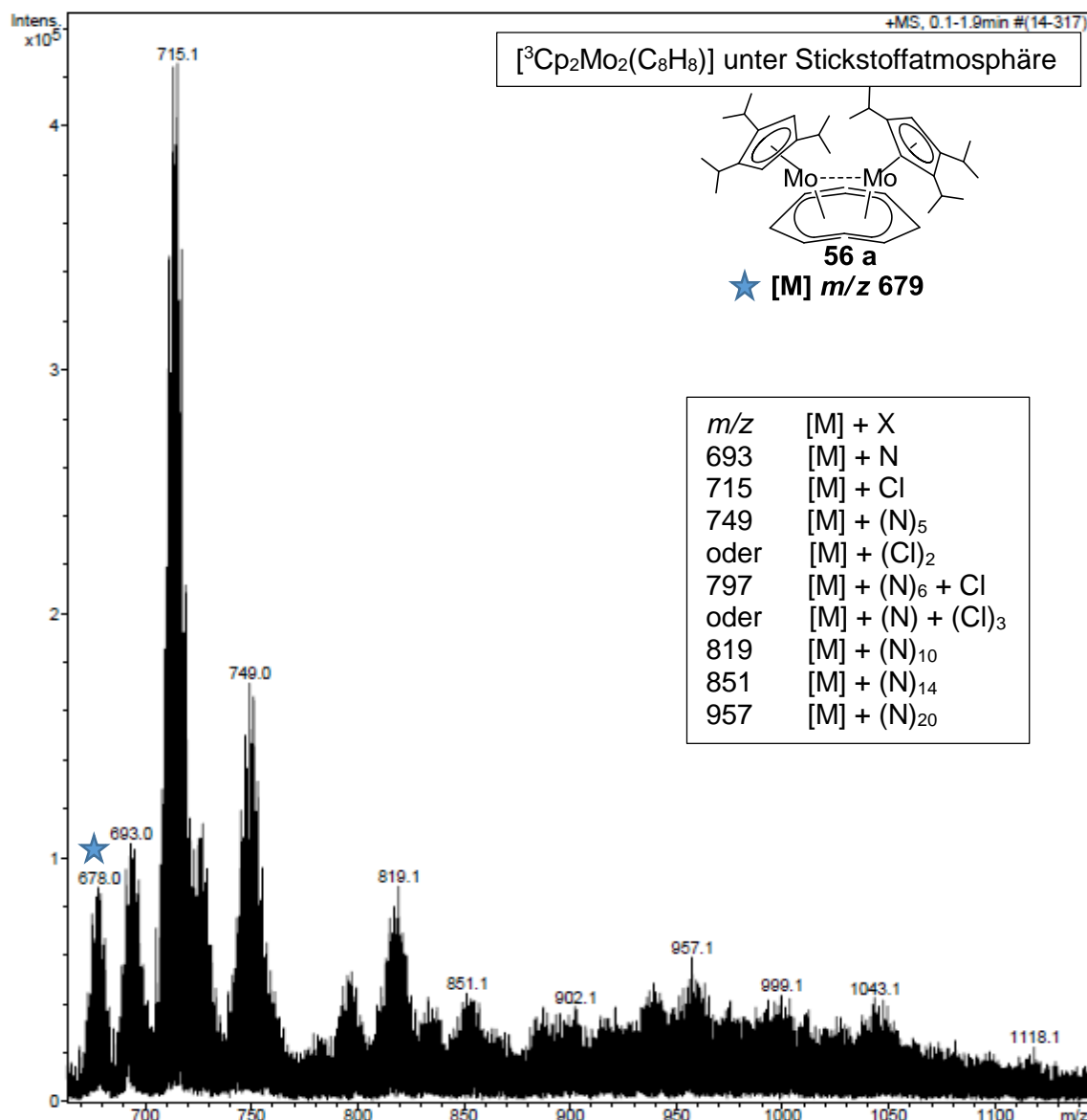


Abbildung 148: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.15.1 Verbindung **56** 5 Tage unter Stickstoffatmosphäre.

Das ESI-MS-Spektrum zeigt einen völlig anderen Verlauf als vor dem Experiment mit Stickstoff. Bei diesem Experiment werden umgekehrte Intensitäten beobachtet, das Signal mit m/z von 678 wurde während der Reaktion abgebaut und kann mit einem deutlichen Verlust an Intensität detektiert werden. Diese Beobachtung ist ein Hinweis auf eine verhaltene Reaktionsbereitschaft gegenüber Stickstoff. Genaue Überprüfung

einzelner Signale soll mögliche zusätzliche Einflüsse von Kaliumchlorid feststellen. Mögliche Signalzuordnungen werden in Tabelle 122 dargestellt.

Tabelle 122: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

<i>m/z</i>	679	693 - 679	715 - 679	749 - 679
Δ	x	14	36	70
Zuordnung	$[M]^+$	$[M]^+ + (N)_1$	$[M]^+ + (Cl)_1 + 1$ Bzw. $[M]^+ + (N)_2 + 8$	$[M]^+ + (Cl)_2$ Bzw. $[M]^+ + (N)_5$
<i>m/z</i>	797 - 679	819 - 679	851 - 679	887 - 679
Δ	118	140	172	208
Zuordnung	$[M]^+ + (Cl)_1 + (N)_6 - 1$ Bzw. $[M]^+ + (N)_8 + 6$	$[M]^+ + (N)_{10}$	$[M]^+ + (N)_{14} + 4$	$[M]^+ + (N)_{15} - 2$
<i>m/z</i>	939 - 679	957 - 679	999 - 679	1043 - 679
Δ	260	278	320	364
Zuordnung	$[M]^+ + (Cl)_1 + (N)_{16} + 1$ Bzw. $[M]^+ + (N)_{18} + 8$	$[M]^+ + (N)_{20} - 2$	$[M]^+ + (N)_{23} - 2$	$[M]^+ + (N)_{26}$

Die Auswertung der einzelnen Signale nach dem Rühren der Ausgangsverbindung [³Cp₂Mo₂(C₈H₈)] **56** unter Stickstoff liefert neue Erkenntnisse. Außer der Stickstoffbeteiligung werden Signale mit einer höheren Selektivität detektiert, die sehr eindeutige Massendifferenzen von 35 Masseneinheiten beinhalten. Diese Signale konnten bei dem ersten Versuch ohne Beteiligung von Stickstoff als Reaktionspartner nicht beobachtet werden. Zwischen der Aktivierung durch Stickstoff und dem Einbau von Chloratomen, die bei der Extraktion mit Dichlormethan mitgeschleppt werden, scheint ein Zusammenhang zu bestehen. Offenbar zeigen unterschiedliche Stickstoffkomplexe eine unterschiedlich stark ausgeprägte Affinität zum Chlorid. Zwei ausgewählte Signale wurden bei der ESI-MS-Untersuchung isoliert und mit dem simulierten Isotopenmuster verglichen. Für das Signal der isolierten Spezies mit einer Massenzahl von 693 *m/z* wurde mit einem von der Ausgangsverbindung **56** aufgenommenen Stickstoffatom ein theoretisches Isotopenmuster erstellt. Mit einer Masseneinheit Abweichung ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. So kann dieses Signal dem Stickstoffkomplex zugeordnet werden.

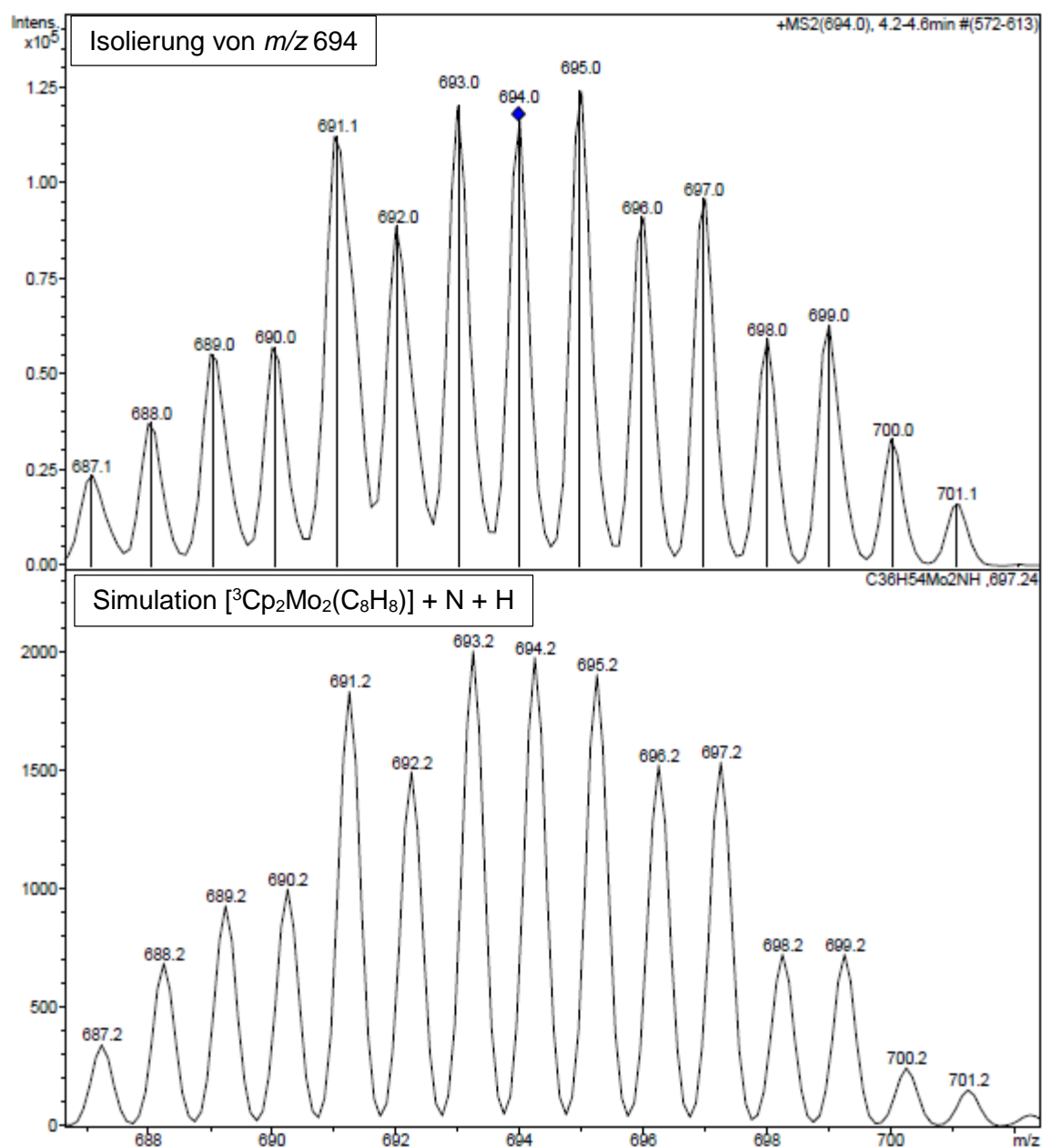


Abbildung 149: Isolierung/Simulation von [³Cp₂Mo₂(C₈H₈)] + N + H mit m/z 694.

Interessant ist das zum ersten Mal als intensivstes Signal beobachtete Chlorid-Addukt mit 715 m/z . Um diese Zuordnung zu überprüfen, wurden Ionen dieser Masse im Verlaufe der ESI-Messung isoliert und fragmentiert. In **Abbildung 151** werden drei ESI-MS-Charakterisierungsmethoden (Isolierung/Simulation/Fragmentierung) in einem Bild dargestellt. Die Übereinstimmung der Isotopenmuster ist perfekt, die Fragmentierung verläuft glatt und ergibt ausschließlich das Signal der Mutterspezies.

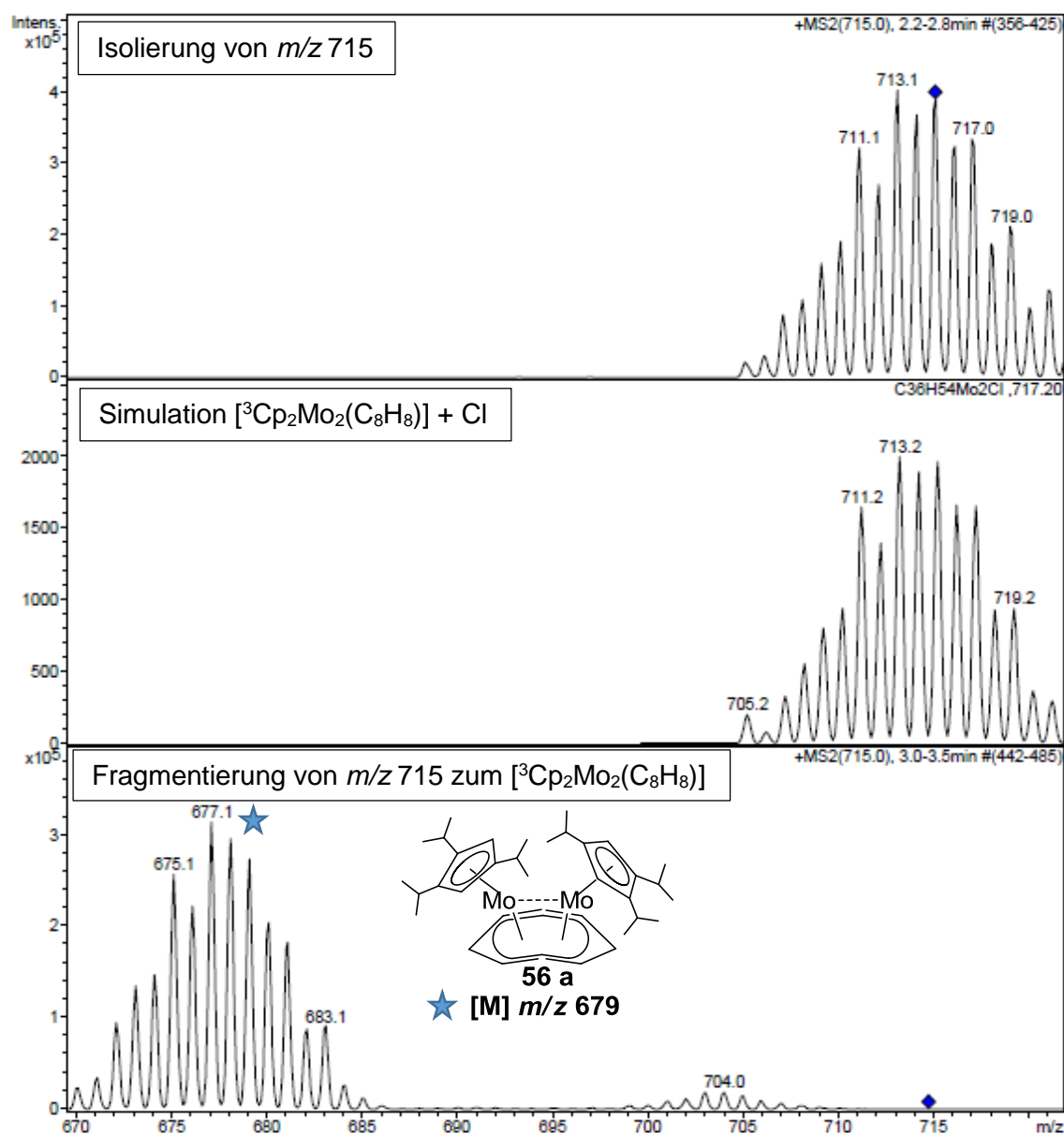


Abbildung 150: Isolierung des intensivsten Signals mit m/z von 715 (oben im Bild), Simulation [³Cp₂Mo₂(C₈H₈)] + Cl (Bild Mitte) und Fragmentierung von 715 m/z zum Molpeak [³Cp₂Mo₂(C₈H₈)] (unten im Bild).

Um die Beständigkeit der verschiedenen Spezies in der Lösung zu testen, wurde diese zur Trockne eingengt, der Rückstand zwei Stunden im Ölpumpenvakuum belassen, wieder in THF gelöst und massenspektrometrisch untersucht. Die erneute ESI-MS-Untersuchung lieferte ein sehr ähnliches Ergebnis. Das Signal mit m/z von 715 bleibt als intensivster Peak bei der Messung erhalten, wobei zwei Signale mit m/z von 727 und 819 eine Intensivierung erfahren.

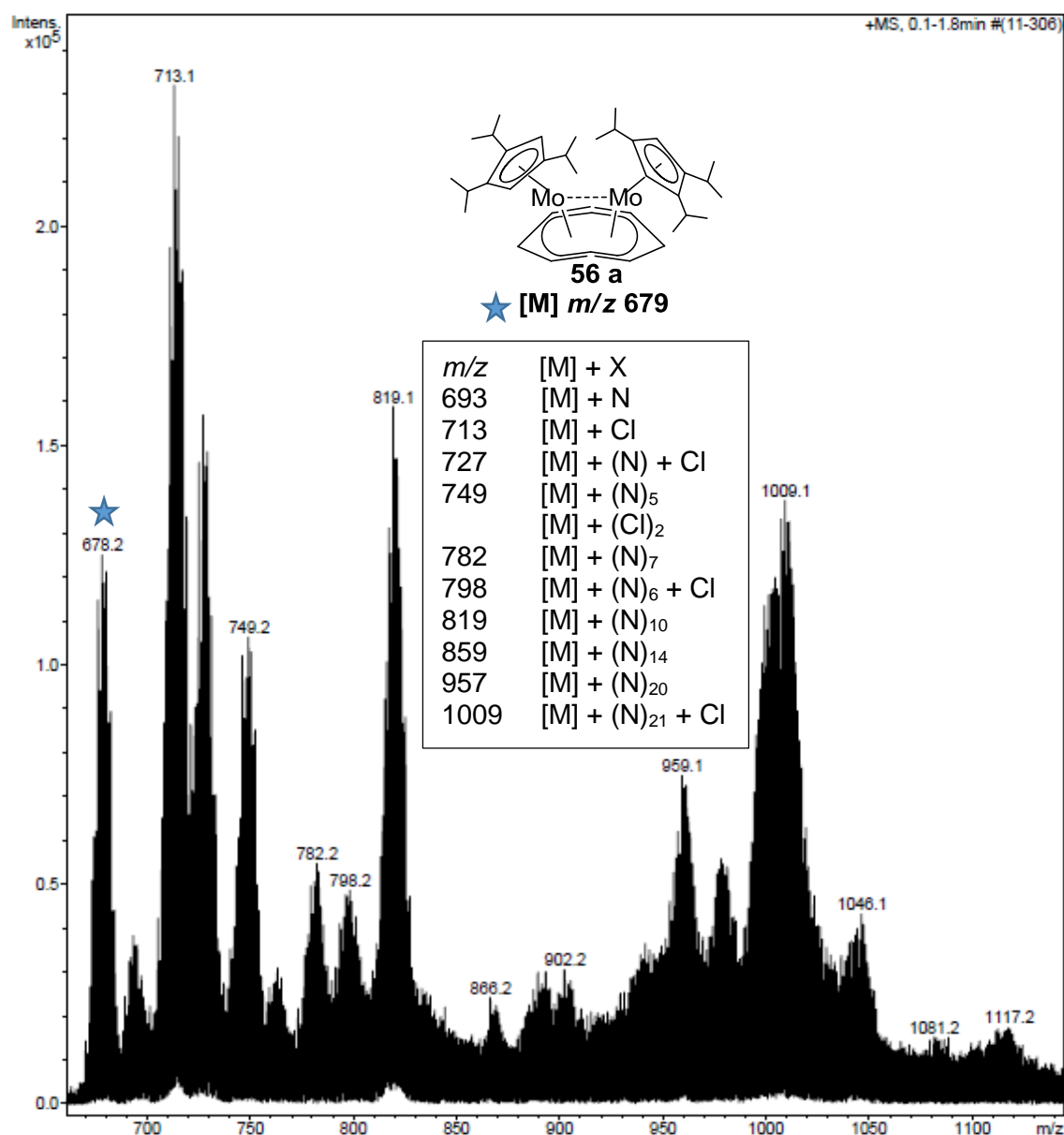


Abbildung 151: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.15.1 (N₂-Experiment 2. Messung). 1. Messung (Abbildung 148, THF-Lösung wurde vollständig eingengt und erneut unter Stickstoffatmosphäre in THF gelöst).

Beide Signale mit den Massenzahlen von 727 und 819 m/z wurden bei der ESI-MS-Messung isoliert und mit einem theoretisch berechneten Isotopenmuster verglichen. Der Massenzahl von 727 m/z konnte dabei eine Zusammensetzung zugeordnet werden, bei der die Ausgangsverbindung zusätzlich einen Chloro-Liganden und ein Stickstoffatom aufnimmt. Hierzu wird ein übereinstimmendes Isotopenmuster festgestellt. Bei dem Signal mit einer Massenzahl von 819 m/z wurde durch den Vergleich eine Beteiligung von zehn Stickstoffatomen festgestellt. Im theoretischen Isotopenmuster wurde eine minimale Verschiebung von einer Masseneinheit beobachtet.

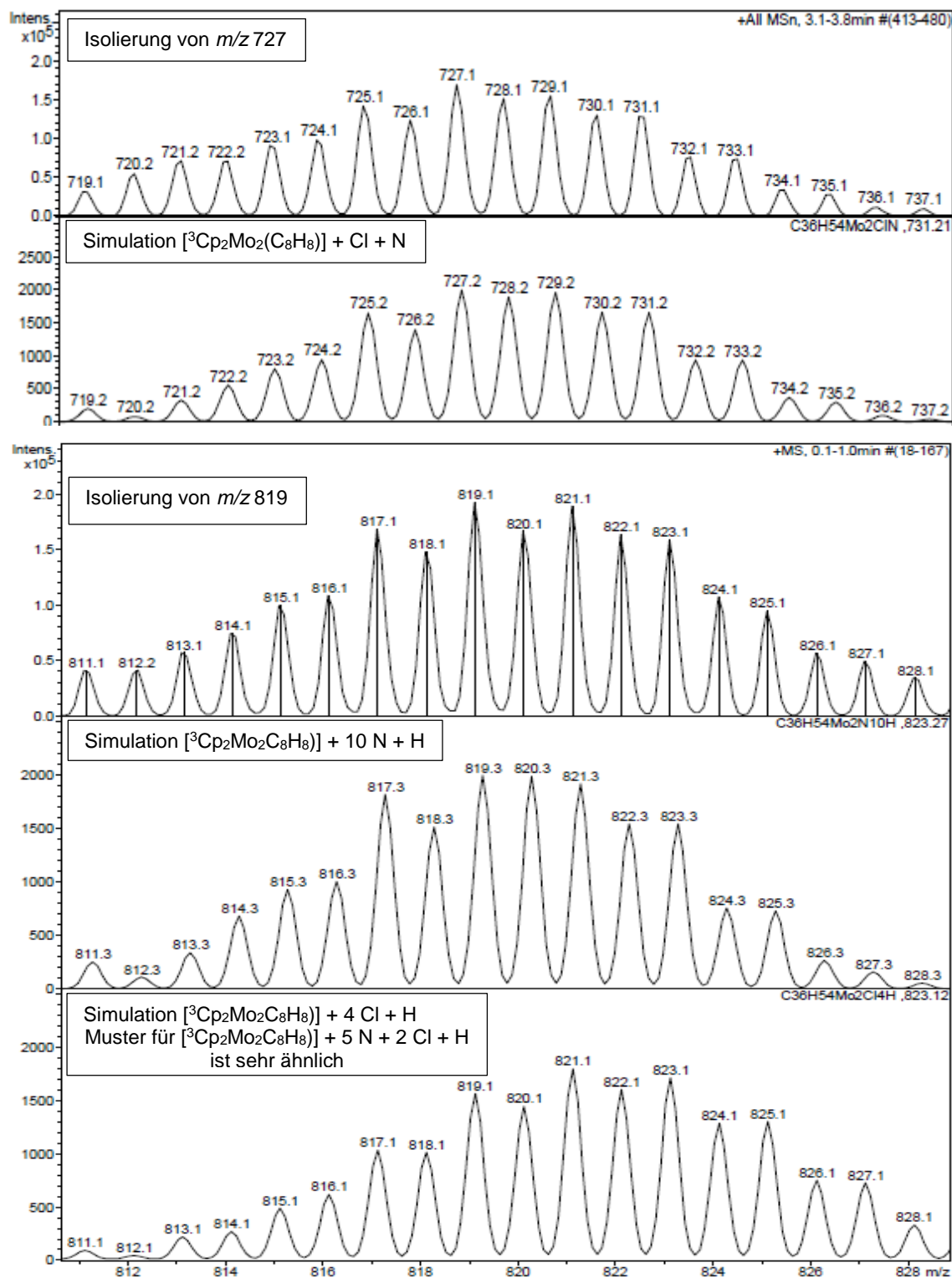
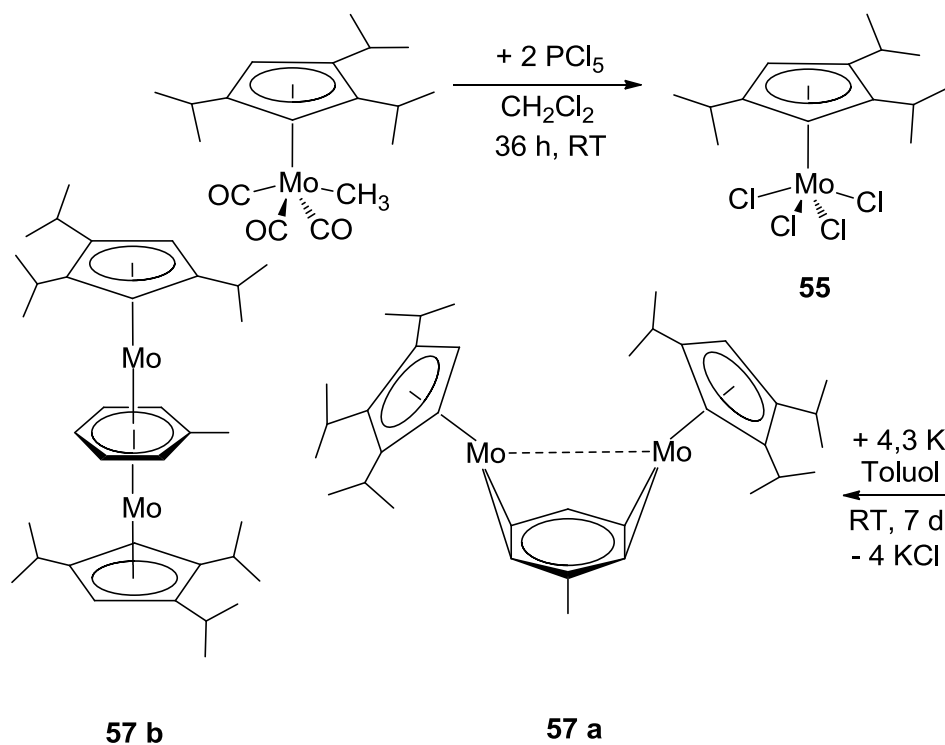


Abbildung 152: Isolierung/Simulation von zwei intensiven Signalen 727 und 819 m/z.

3.5.16 Bis(1,2,4-triisopropylcyclopentadienylmolybdän)toluol



Schema 57: Synthese von $[\text{}^3\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **57**.

Mit den mehrmals beschriebenen Methoden wurde aus $[\text{}^3\text{CpMoCl}_4]$, Kalium und Toluol ein dunkelbrauner Feststoff hergestellt, bei dem es sich um $[\text{}^3\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **57** handeln sollte.

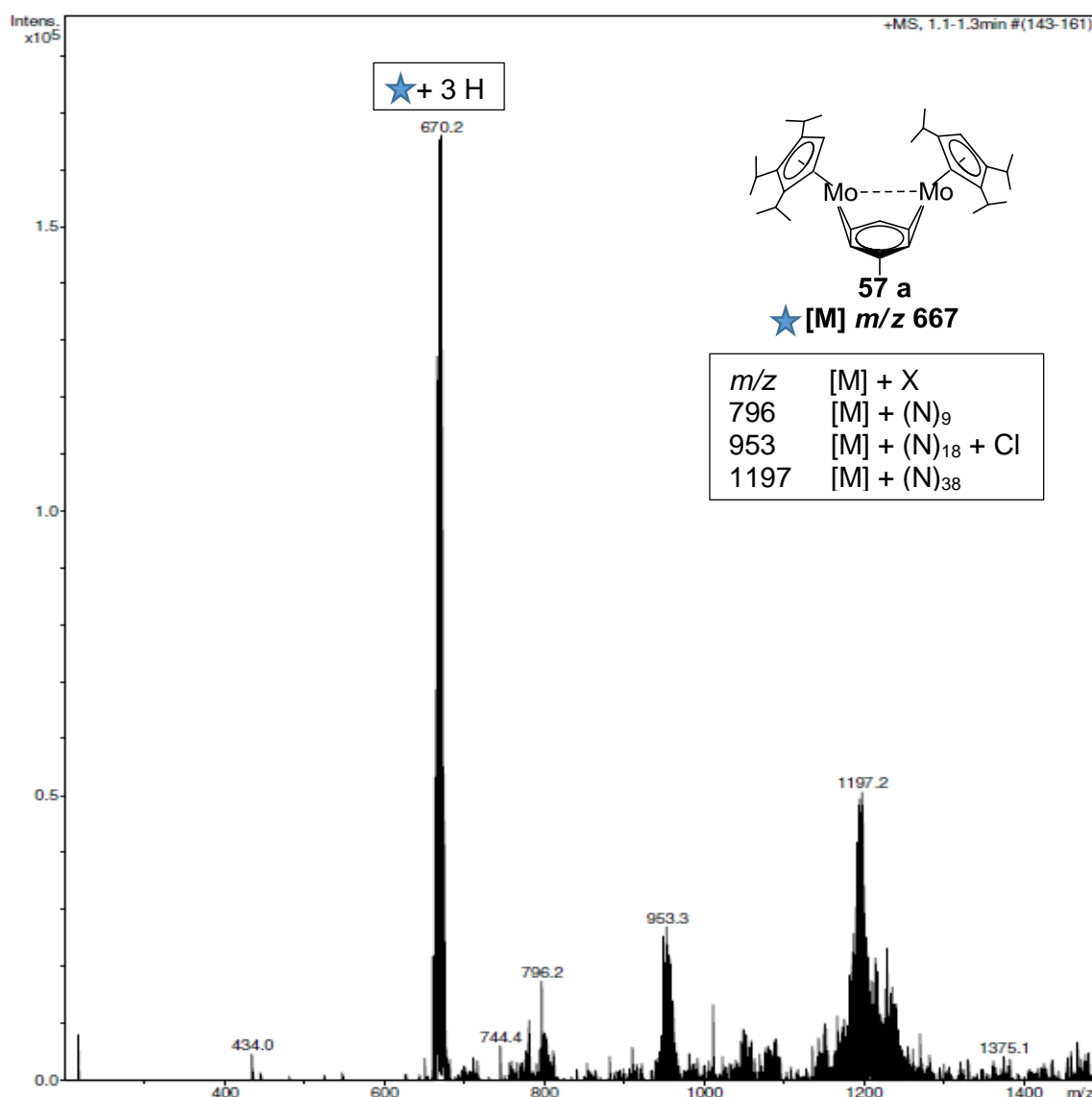
Tabelle 123: Elementaranalyse von $[\text{}^3\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **57** aus dem Dichlormethan-Extrakt, $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{Mo}_2$, $M=666,72$ g/mol, Ausbeute: 68 %.

	C [%]	H [%]
berechnet	63,05	8,16
berechnet ohne ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)	58,53	8,07
gefunden	60,91	7,96
umgerechnet mit 0,1 C_5H_{12} und 0,35 KCl	60,91	7,95

Im ESI-Massenspektrum erhebt sich ein dominierendes Signal bei 670 m/z , welches um drei Masseneinheiten höher liegt als der Molpeak der gewünschten Zielverbindung **57**.

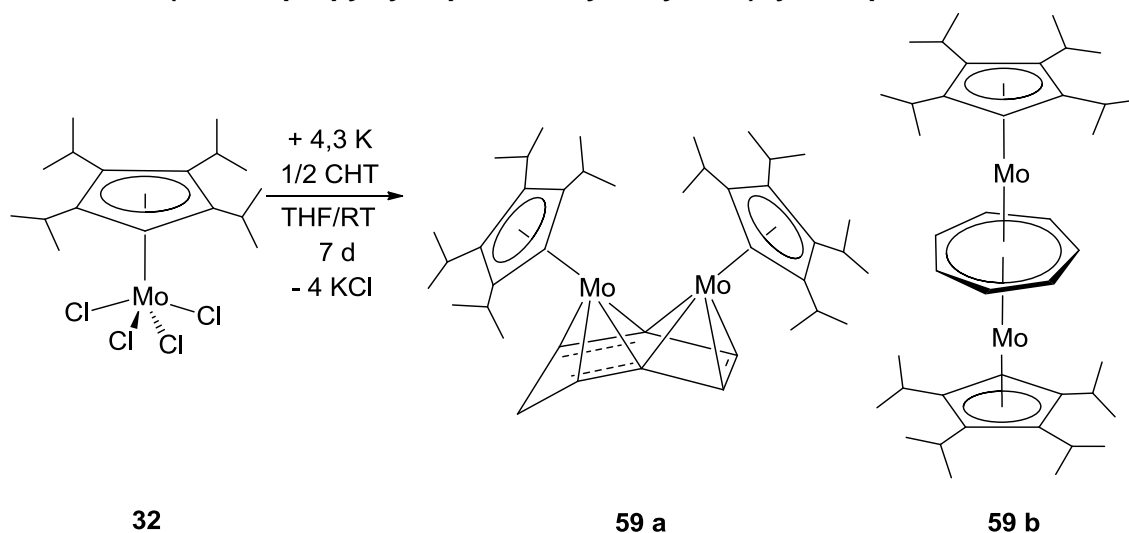
Tabelle 124: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	670	953 - 667	1197 - 667
Δ	x	286	530
Zuordnung	$[M]^+ + 3$	$[M]^+ + Cl + (N)_{18}$ Bzw. $[M]^+ + (N)_{20} + 6$	$[M]^+ + (N)_{38} - 2$ Bzw. $[M]^+ + (N)_{35} + K$

**Abbildung 153:** ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.16 nach 5 Tagen in THF unter Argonatmosphäre.

Im Massenspektrum wurde das Signal mit einer Massenzahl von 670 m/z mit einer sehr hohen Selektivität detektiert. Die möglichen Zuordnungen von zwei weiteren Signalen mit m/z von 953 und 1197 werden in der Tabelle 124 diskutiert. Die Signalbreite der 1197er Spezies ist auf die Überlagerungen mit Nachbarnsignalen zurückzuführen. Die durchgeführten Simulationen liefern keine Hinweise auf Chloridbeteiligung.

3.5.17 Bis(tetraisopropylcyclopentadienylmolybdän)cycloheptatrien



Schema 58: Synthese von $[{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)]$ **59**.

Bei Reduktionsreaktionen wurde Cyclooctatetraen bzw. ein Toluol-Fragment als Brückenligand zwischen zwei Metallzentren eingesetzt. Ergänzend sollte auch Cycloheptatrien nach dem gleichen Schema als Brückenligand eingebaut werden.

Der Versuch wurde mit Tetrachloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän **32** und einem halben Äquivalent CHT mit Kalium wie üblich durchgeführt. Die Farbe schlug rasch nach dunkelbraun um. Nach fünf Tagen wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt zuerst mit Pentan extrahiert. Der Rückstand nach der Pentanextraktion zeigte eine noch intensivere braune Farbe. Für die weitere Extraktion wurde Dichlormethan eingesetzt.

Die Elementaranalyse des Pentan-Extraktes (Tabelle **125**) zeigt eine Zusammensetzung der Form $[{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)]$.

Tabelle 125: Elementaranalyse von $[{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)]$ **59**, $\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{Mo}_2$, $M=750,88\text{g/mol}$, Pentan-Extrakt (Ausbeute: 24%).

	C [%]	H [%]
berechnet	65,58	8,86
gefunden	65,37	8,77

Die Elementaranalyse des Dichlormethan-Extraktes (Tabelle **126**) weist eine extrem hohe Abweichung gegenüber den theoretischen Werten auf, wobei das berechnete C/H-Verhältnis (7,4) mit dem gefundenen (7,2) beinahe identisch ist. Diese Beobachtung

wurde mehrmals bei Dichlormethan-Extrakten beobachtet und als Mitschleppen von Kaliumchlorid gedeutet.

Tabelle 126: Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)]$ **59**, $\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{Mo}_2$, $M=750,88$ g/mol, Dichlormethan-Extrakt (Ausbeute: 38 %).

	C [%]	H [%]
berechnet	65,58	8,86
gefunden	38,80	5,40
umgerechnet mit 6,9 mol KCl	38,92	5,26
umgerechnet mit 9,65 mol CH_2Cl_2	38,74	5,47

Der Komplex scheint große Mengen an Kaliumchlorid einzubauen. Diffraktometertaugliche Kristalle konnten trotz zahlreicher Versuche nicht gewonnen werden. Bei der ESI-Massenspektrometrie wurde neben dem Molekülpeak mit m/z 752 ein deutlich intensiveres Signal mit m/z von 785 beobachtet. Die Dominanz dieses Signals, das sich aus der Masse des Molekülpeaks $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)]^+$ mit einem Chlorid zusammensetzt, unterstreicht die auffallende Chlorid-Affinität dieses Komplexes. Die Zuordnung dreier weiterer Signale wird in Tabelle 127 diskutiert.

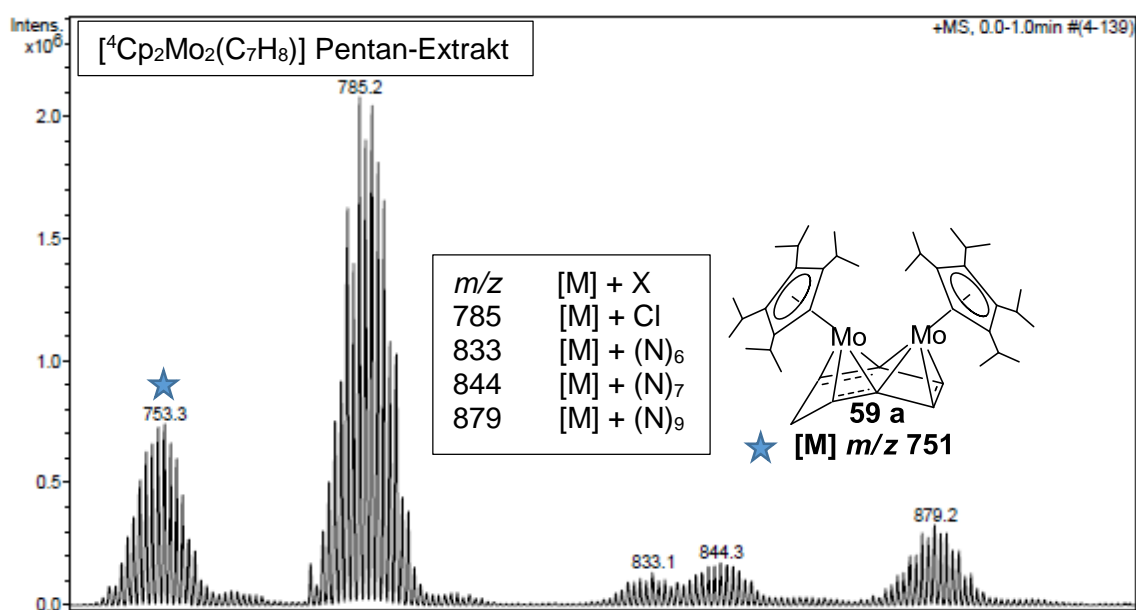
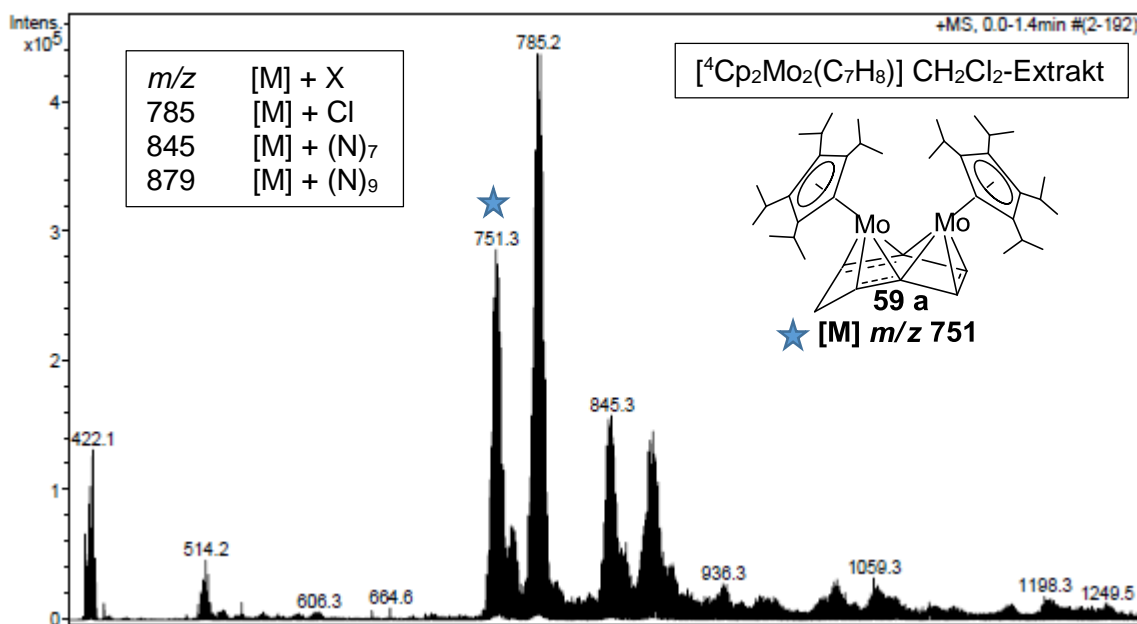


Abbildung 154: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.17 Verbindung **59** (Pentan-Extrakt) nach kurzer Verweilzeit der THF-Lösung unter N_2 .

Tabelle 127: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	752	785 - 750	833 - 750	844 - 750	879 - 750
Δ	x	35	83	94	129
Zuordnung	$[M]^+ + 2$	$[M]^+ + Cl$	$[M]^+ + (N)_6 - 1$	$[M]^+ + Cl + (N)_4 - 3$ Bzw. $[M]^+ + (N)_7 - 4$	$[M]^+ + (N)_9 + 3$

**Abbildung 155:** ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.17 Verbindung **59** (CH_2Cl_2 -Extrakt) nach kurzer Verweilzeit der THF-Lösung unter N_2 .

Die ESI-MS-Spektren von dem Dichlormethan-Extrakt beinhalten vier intensive Signale mit m/z von 751, 785, 845 und 879, die in dem Pentan-Extrakt detektiert und bereits diskutiert wurden. Das Signal mit einer Massenzahl von 422 m/z wurde in dem Pentan-Extrakt nicht beobachtet. Diese Masse kann rechnerisch dem Einkernkomplex mit der Zusammensetzung $[^4CpMo(C_7H_8)]$ (denkbar ist auch die Zusammensetzung $[^4CpMo(C_7H_7)]$) zugeordnet werden, die vermutlich bei der Reduktion durch einen kleinen Überschuss von CHT als Nebenprodukt entsteht. Dieses Nebenprodukt wurde in dem Pentan-Extrakt bei der ESI-MS-Untersuchung nicht detektiert.

Diese interessante Verbindung $[^4CpMo(C_7H_7)]$ ist in der Literatur nur mit dem unsubstituierten Cp-Ligand bekannt. Der Typ $[CpM(C_7H_7)]$ ($M = Zr, Nb, Cr$) und der Molybdänkomplex $[CpMo(C_7H_7)]$ wurden bereits 1974 beschrieben.^[82] Die Synthese ist recht umständlich und liefert die gewünschte Verbindung in nur 15 % Ausbeute. Dabei werden $MoCl_3 \cdot 3 THF$, Cycloheptatrien und Cyclopentadien in THF bei $-20^\circ C$ vorgelegt und langsam mit $i-C_3H_5MgBr$ versetzt. Die alternative Synthese wird in der Lit.^[83]

beschrieben, dabei wird die nach mehreren Stufen isolierte Verbindung $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{MeCN})\text{Cl}_2]$ mit NaCp umgesetzt.

Deutlich einfacher könnte die direkte Synthese durch die Reduktion des Tetrachlorids $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{MoCl}_4]$ mit Kalium in Gegenwart von Cycloheptatrien ($\text{R}^{\text{Cp}}\text{MoCl}_4$ und C_7H_8 1:1) verlaufen.

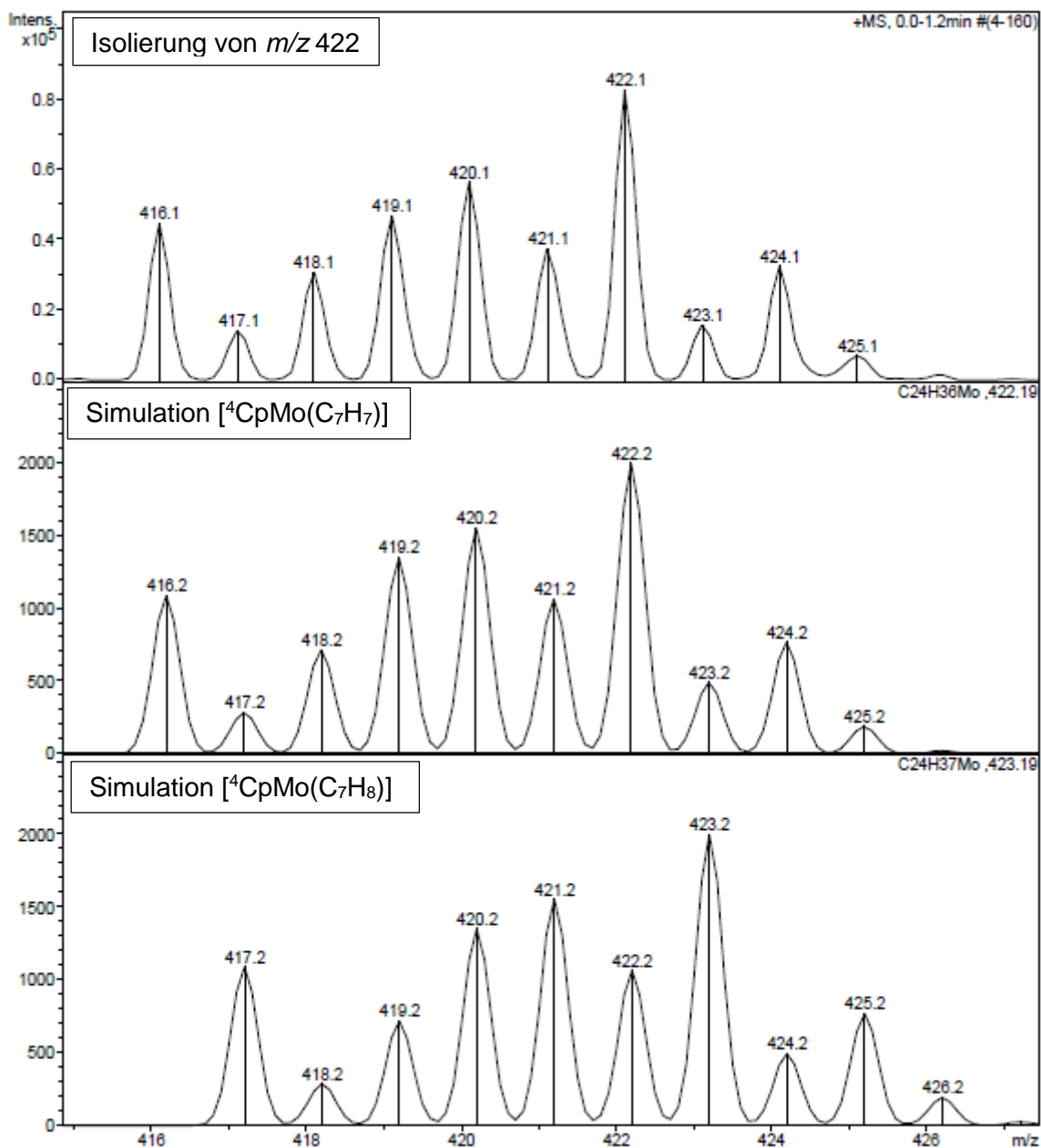


Abbildung 156: Isolierung und Simulation von Signal mit 422 m/z .

Aufgrund des Vergleichs (isoliertes Signal/Simulation Abbildung 156) und der Beschreibung des analogen Komplexes $[\text{CpM}(\text{C}_7\text{H}_7)]$ in der Literatur^{[82][83]} kann die Beteiligung von Cycloheptatrienyl auch auf Zweikernkomplexe übertragen werden. Dies sowie die gezielte Synthese von $[\text{CpMo}(\text{C}_7\text{H}_7)]$ soll in Folgearbeiten untersucht werden.

Wird Cycloheptatrienyl als Brückenligand betrachtet, so wird vermutlich ein C-Atom des Siebenrings an zwei Mo-Atome koordinieren, die restlichen sechs C-Atome werden so in zwei Dreiergruppen aufgeteilt, dass jedes Mo-Atom Kontakt mit vier benachbarten C-Atomen aufnehmen kann.

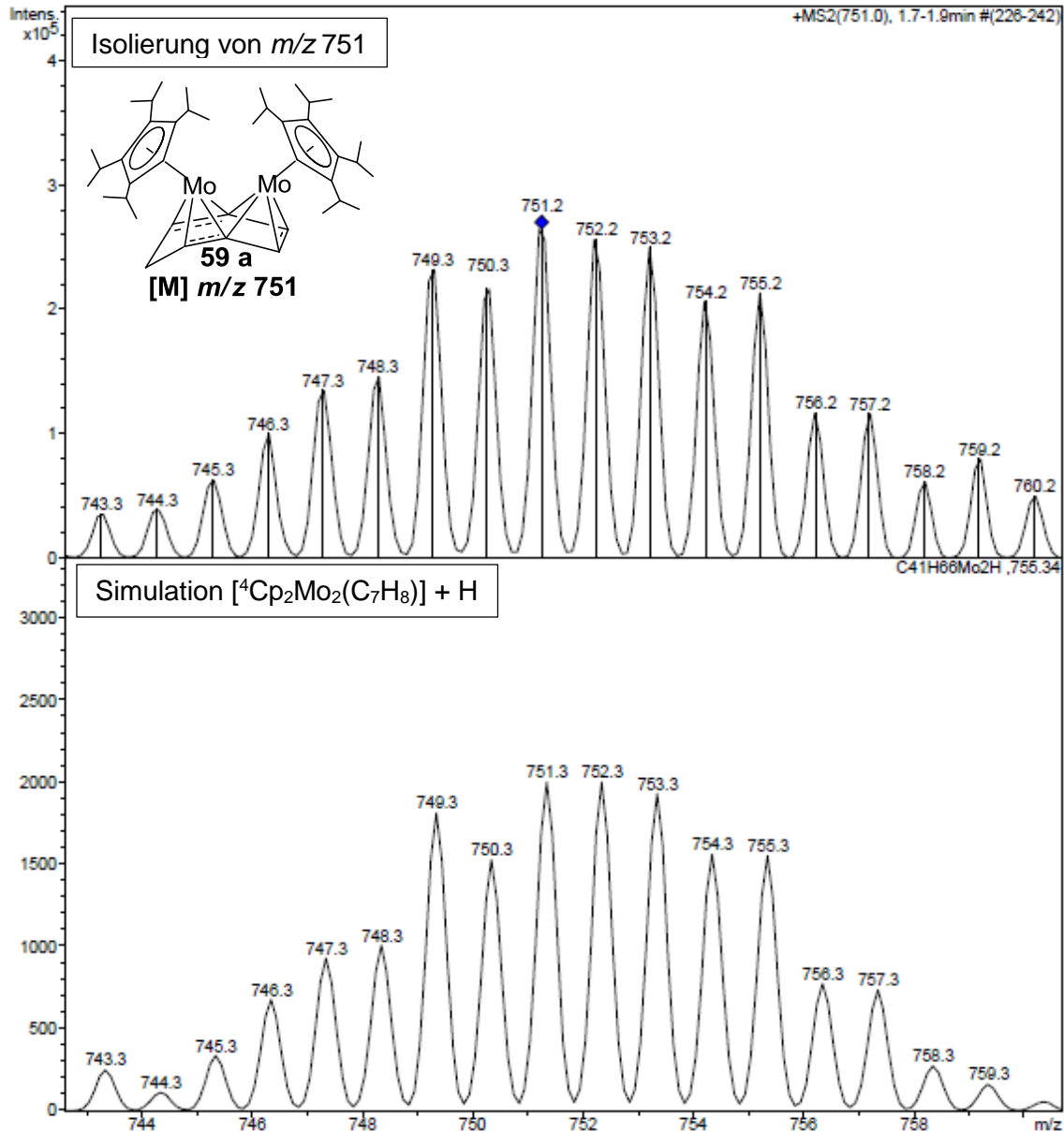


Abbildung 157: Isolierung und Simulation der Mutterspezies mit 751 m/z .

Wichtig ist unter anderem das Signal in direkter Nachbarschaft von dem Molekülpeak mit einer Massenzahl von 764 m/z . Dieses Signal konnte nicht isoliert werden, da er sich mit dem 751er Signal überlagert, konnte jedoch durch einen 14er Massezuwachs der Stickstoffbeteiligung zugeordnet werden. Der Dichlormethan-Extrakt wird als aktivere Komponente betrachtet.

Der Molekülpeak wurde bei der ESI-MS-Messung isoliert und mit dem Verlauf des theoretischen Isotopenmuster verglichen. Eine perfekte Übereinstimmung beider

Isotopenmuster kann durch Korrektur um nur eine Masseneinheit erzielt werden. Dadurch wird die gelungene Reduktion unter Beteiligung von CHT bestätigt, wobei die bereits erwähnte Beteiligung von Cycloheptatrienyl nicht ausgeschlossen werden kann. Zwei Isotopenmuster wurden in der Abbildung **157** dargestellt.

Eine mögliche Zuordnung von Signalen, die bei dem Pentan-Extrakt noch nicht diskutiert wurden, wird in Tabelle **128** vorgestellt.

Tabelle 128: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	422	764 - 750	857 - 750	936 - 750	1029 - 750
Δ	x	14	107	186	279
Zuordnung	$[\text{}^4\text{CpMo}(\text{C}_7\text{H}_7)]^+$	$[\text{M}(\text{N})_1]^+$	$[\text{MCl}(\text{N})_5]^+ + 2$	$[\text{M}(\text{N})_{14}]^+ + 4$	$[\text{M}(\text{N})_{20}]^+ - 3$

Dem intensivsten Signal mit einer Massenzahl von 785 m/z wurde eine mögliche Beteiligung von einem Chlorid zusätzlich zu der Molekülmasse zugeordnet. Theoretisch ist eine solche Zusammensetzung denkbar, da die Elementaranalyse Hinweise auf mitgeschlepptes Kaliumchlorid liefert. Diese Beteiligung wurde in früheren Experimenten mit der COT-Einheit als Brückenligand zwischen zwei Metallzentren anhand schwacher Signale bereits festgestellt. In diesem Fall besitzt das Signal die höchste Intensität. Dass es sich tatsächlich um eine Chlorid-Spezies handelt, kann durch Vergleiche der Isotopenmuster mit der Simulation belegt werden.

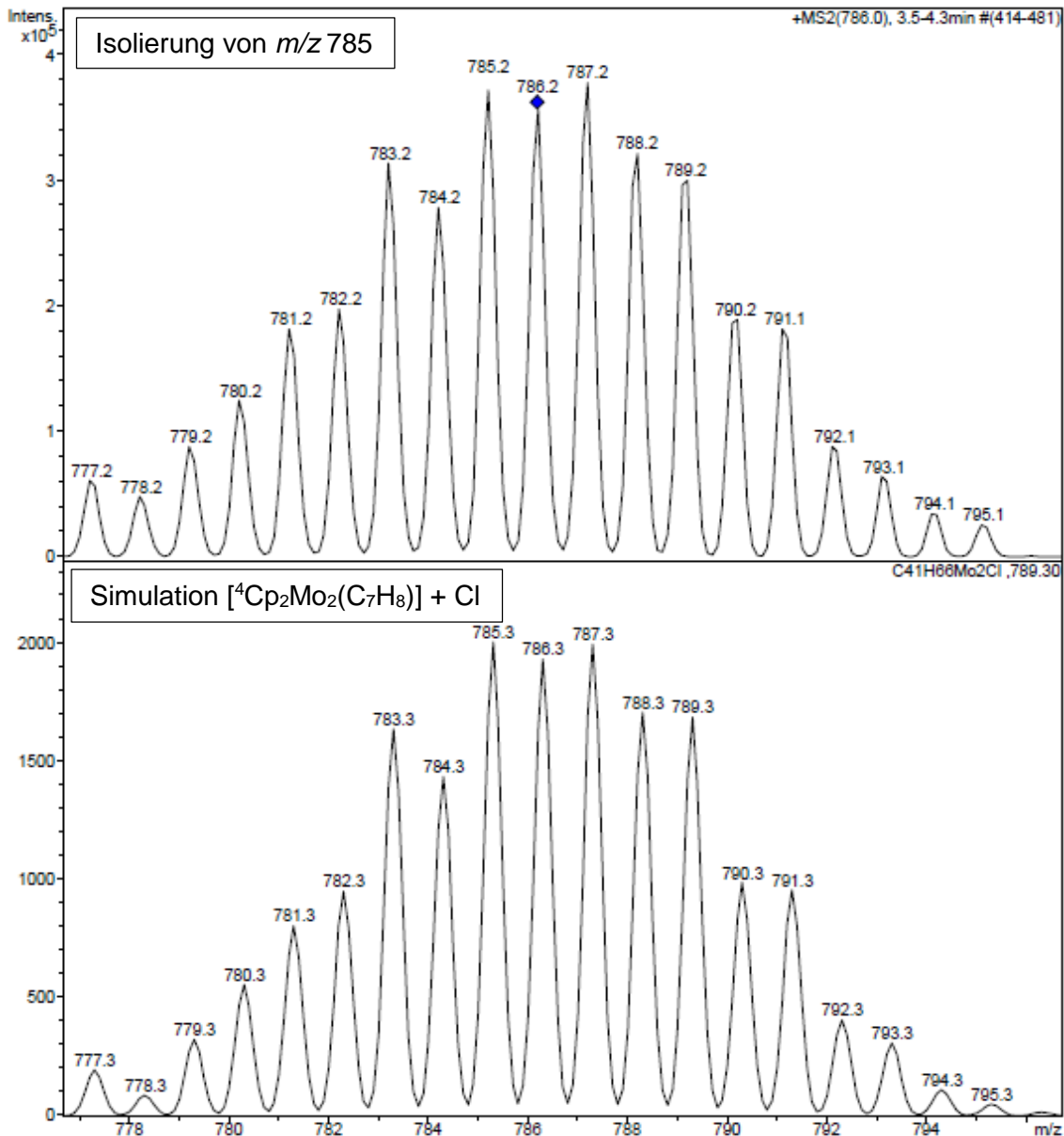


Abbildung 158: Isolierung und Simulation des intensivsten Signals mit m/z 785.

Bei der ESI-MS-Untersuchung wurden weitere Massenzuwächse beobachtet, die rechnerisch mit einem Chlorid und mehreren Stickstoffatomen bzw. nur durch Stickstoffatome erklärt werden konnten. Isolierung und anschließender Vergleich mit dem theoretischen Isotopenmuster unterstützen diese Vorschläge. Als Beispiel für eine gemischte Beteiligung von Chlorid und Stickstoff wurde das Signal mit einer Masse von 843 m/z isoliert und mit dem theoretischen Isotopenmuster verglichen. Eine sehr gute Übereinstimmung kann durch eine kleine Korrektur von zwei Masseneinheiten erreicht werden. Solche Massendifferenzen können durch Aufnahme von H-Atomen im Massenspektrum auftreten.

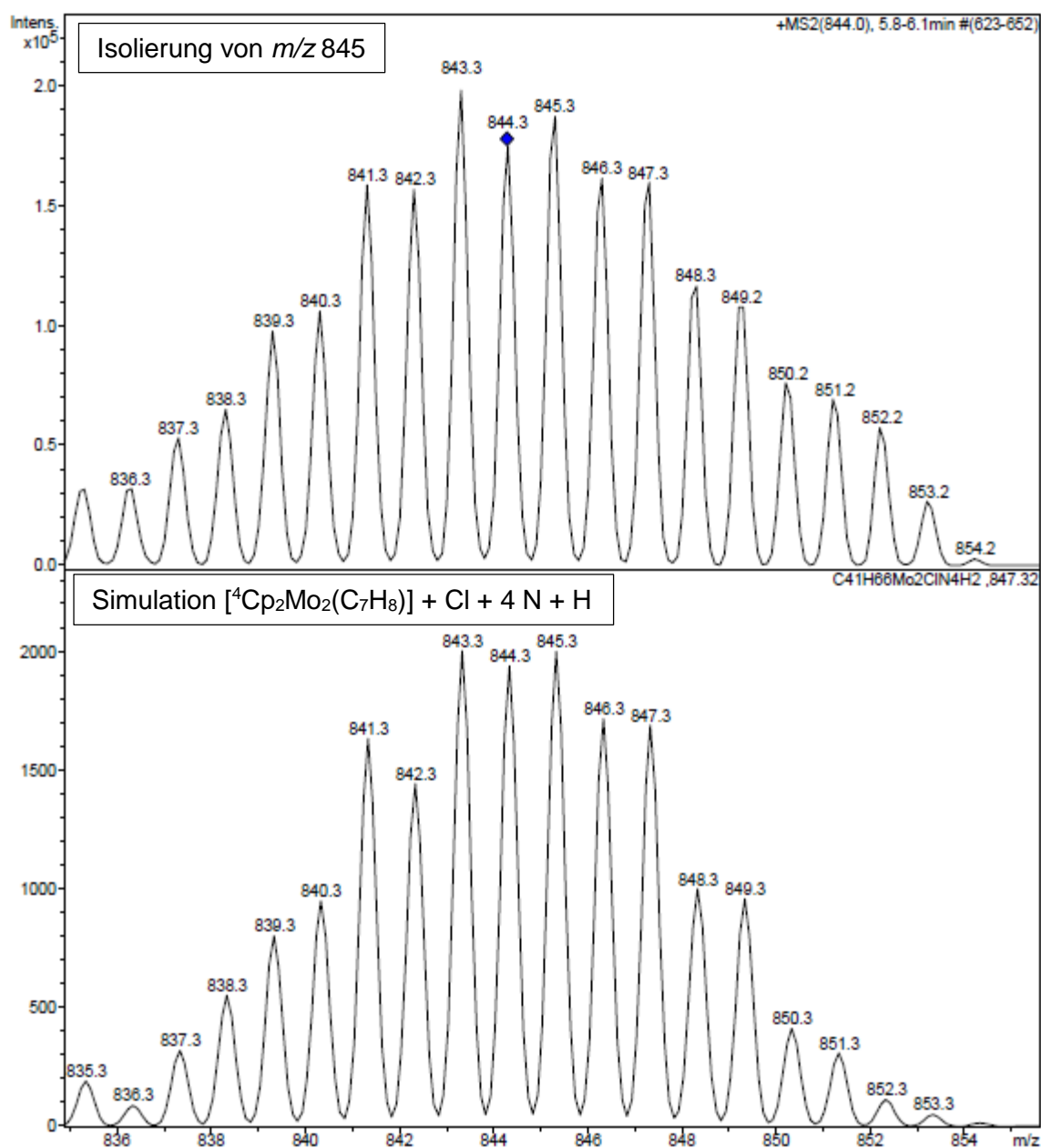


Abbildung 159: Isolierung von m/z 845, perfekte Übereinstimmung bei der Simulation wird durch kombinierte Beteiligung (4 N und Cl) erreicht.

Nachdem Chlorid und Stickstoff als Reaktionspartner des Zweikernkomplexes mit der CHT-Einheit durch Vergleich der Isotopenmuster identifiziert werden konnten, wurden Fragmentierungsexperimente durchgeführt. Das Signal der Ausgangsverbindung wurde bei der Abbildung **160** mit einem roten Pfeil markiert. Die Spektren zeigen, dass die beiden isolierten Spezies mit m/z 787 und 843 bei der Fragmentierung in die Mutterspezies mit m/z 751 übergehen. Bei dem 751er Signal kann es sich auch um folgende Zusammensetzung handeln: [⁴Cp₂Mo₂(C₇H₇)], da ein H-Atom leicht abzuspalten ist, wobei jedes Mo-Atom eine η^4 -Koordination an den Siebenring zeigen könnte.

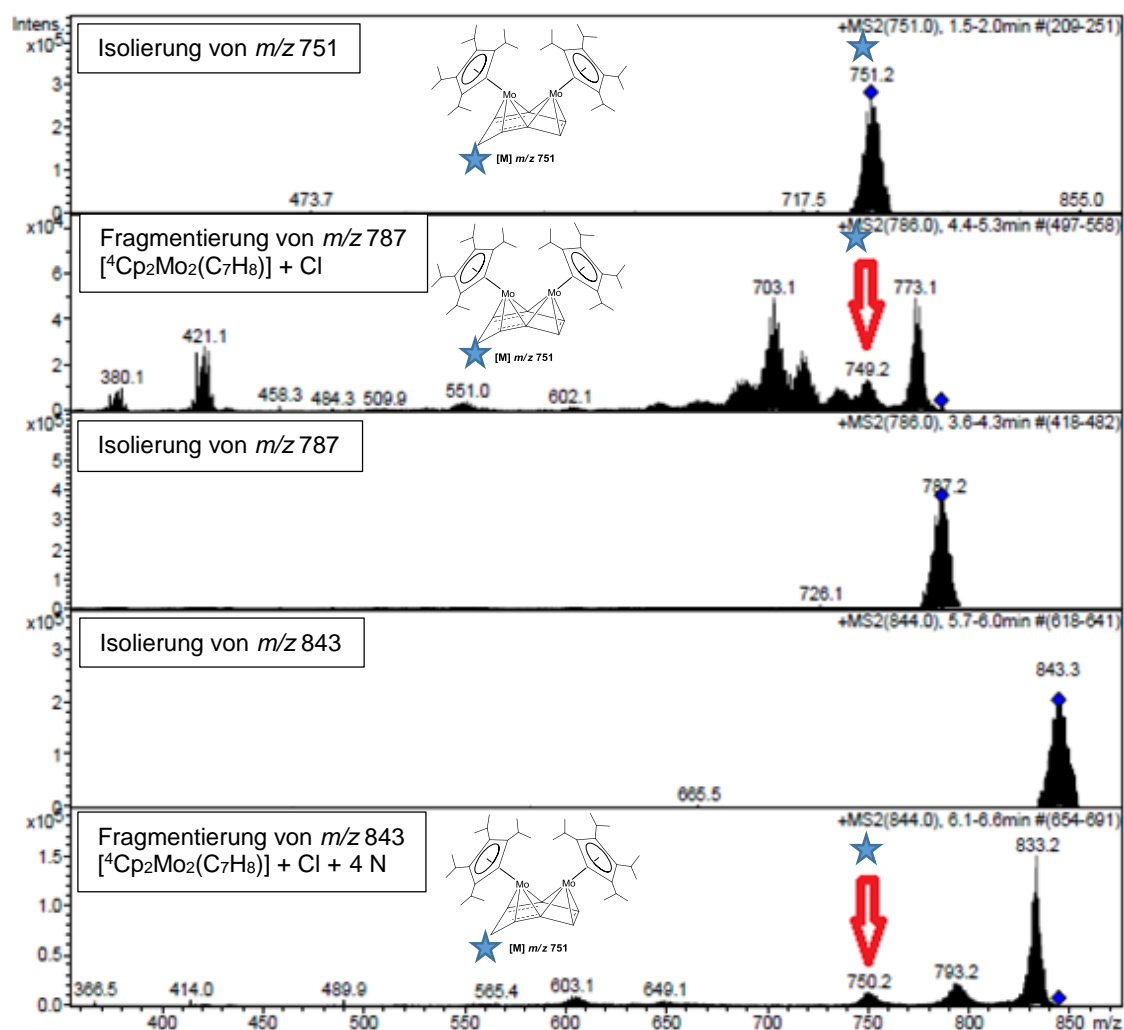


Abbildung 160: Isolierung und Fragmentierung von Signalen mit m/z 751, 787 und 843 (v.o.n.u.). Pfeile zeigen Mutterspezies, die bei der Fragmentierung entsteht.

3.5.17.1 [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)$] Experiment mit Stickstoff

Die erste ESI-MS-Untersuchung der Verbindung [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)$] **59** liefert Signale, die durch eine Chlorid- und Stickstoffbeteiligung erklärt werden können. Das Chlorid wird durch das mitgeschleppte Kaliumchlorid bei der ESI-MS-Untersuchung geliefert. Stickstoff wird als Schutzgas bei der Probeentnahme und während der Messung nur kurzzeitig eingesetzt. Spannend bleibt die Frage, wie sich der Verlauf des Massenspektrums ändert, wenn die Substanz eine längere Zeit als THF-Lösung in einer Stickstoffatmosphäre gerührt wird. In einem Druckschlenkrohr wurde eine kleine Menge von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)$] in THF gelöst und unter einer Stickstoffatmosphäre mehrere Tage kräftig gerührt. Das ESI-Massenspektrum zeigt eine Fülle von Signalen. Alle Signale sind sehr stark überlagert. Das Signal mit der Masse von 750 m/z ist im Massenspektrum nicht vorhanden, daraus lässt sich eine extrem hohe Reaktivität der Ausgangsverbindung schließen. Auch das intensivste Signal mit m/z 785 vor dem Experiment mit dem Stickstoff, dem zusätzlich ein Chlorid zugeordnet wurde, ist im Massenspektrum nach dem Experiment nicht vorhanden. An dieser Stelle kann eine Hypothese aufgestellt werden, dass der Stickstoff auch dann bevorzugt eingebaut wird, wenn Kaliumchlorid weiterhin in der Lösung vorliegt. Das Experiment mit Stickstoff zeigt, dass der neue Zweikernkomplex mit der CHT-Einheit als Brückenligand zwischen zwei Metallzentren extrem reaktiv gegenüber Stickstoff ist. In Tabelle **129** werden ausgewählte Signale, Massendifferenz gegenüber der Ausgangsverbindung und mögliche Zusammensetzung dargestellt. Bei der Zuordnung wird die Masse von Stickstoff, sowie die Masse von Chlorid berücksichtigt, um optimale rechnerische Übereinstimmungen zu erreichen. Aufgrund von vielen überlagerten Signalen ist eine Isolierung einzelner Signale unmöglich.

Tabelle 129: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	764 - 750	781 - 750	797 - 750	815 - 750	859 - 750
Δ	14	31	47	65	109
Zuordnung	$[\text{M}(\text{N})_1]^+$	$[\text{M}(\text{N})_2]^+ + 3$	$[\text{M}(\text{N})_3]^+ + 5$	$[\text{MCl}(\text{N})_2]^+ + 2$	$[\text{M}(\text{N})_8]^+ - 3$
m/z	877 - 750	889 - 750	911 - 750	957 - 750	1044 - 750
Δ	127	139	161	207	294
Zuordnung	$[\text{M}(\text{N})_9]^+ + 1$	$[\text{M}(\text{N})_{10}]^+ - 1$	$[\text{MCl}(\text{N})_9]^+$	$[\text{M}(\text{N})_{15}]^+ - 3$	$[\text{M}(\text{N})_{21}]^+$

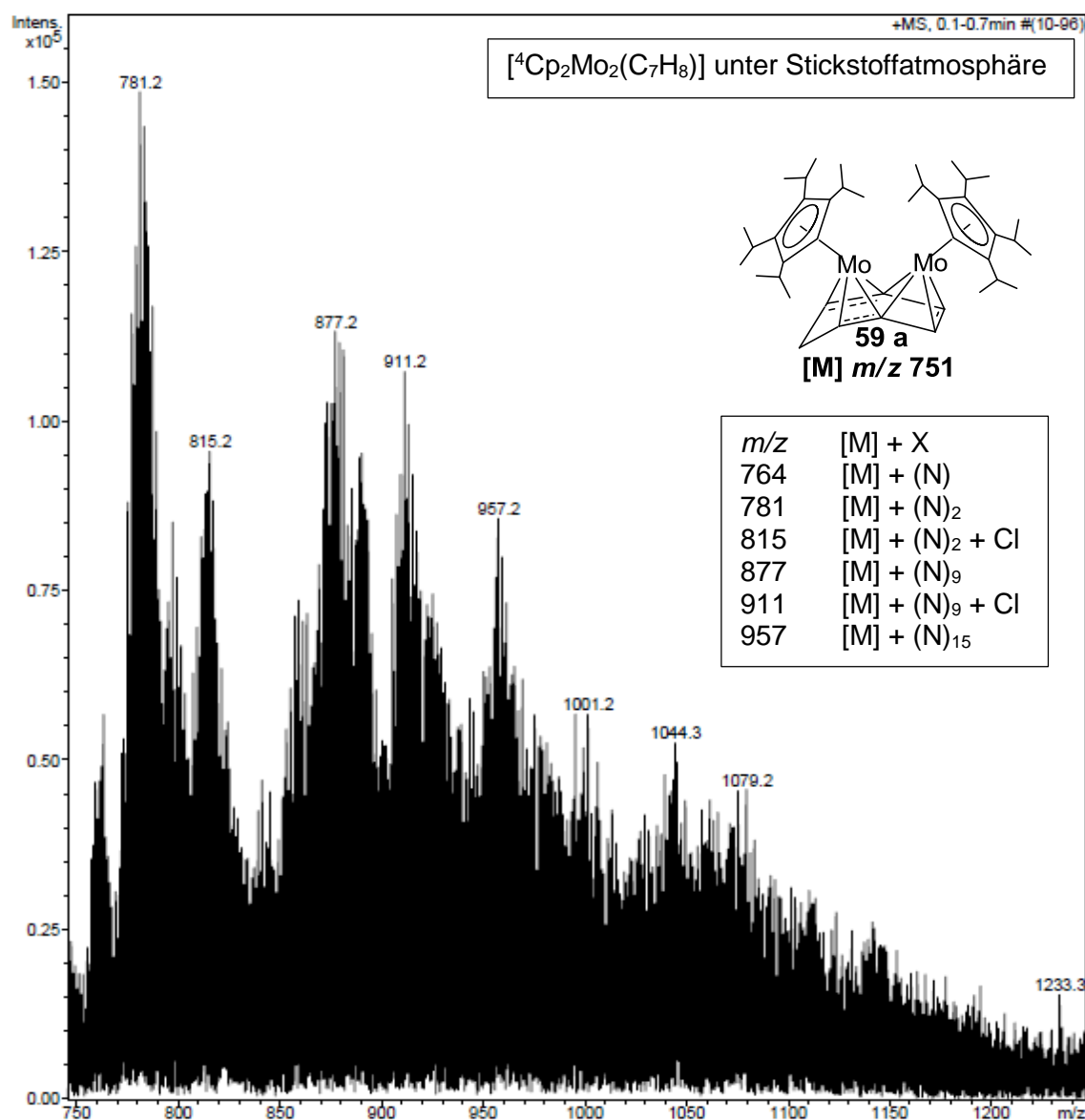


Abbildung 161: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.17.1 Verbindung **59** nach 5 Tagen unter Stickstoffatmosphäre.

3.5.17.2 $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)]$ Experiment mit Lithiumbromid

Die ESI-MS-Untersuchungen konnten bereits die Reaktivität des Molybdän-Molybdän Zweikernkomplexes mit Stickstoff und Chlorid zeigen. Der Einbau von Chloriden verläuft deutlich selektiver. Deswegen wurde die sehr reaktive Ausgangsverbindung **59** mit LiBr als Reaktionspartner untersucht. Für den Versuch mit Lithiumbromid wurde ein Pentan-Extrakt der Ausgangsverbindung $[^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)]$ gewählt, um Signale mit einer Chlorid-Beteiligung zu vermeiden bzw. möglichst klein zu halten. Dazu wurde eine kleine Menge des CHT-Zweikernkomplexes in THF unter Argonatmosphäre gelöst, mit einer Spatelspitze LiBr versetzt und fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im ESI-Massenspektrum werden vier Signale mit einer geringen Intensität detektiert, dazu

ein sehr intensives Signal bei einer Massenzahl von 831 m/z . Die Auswertung der ESI-MS-Messung bestätigt die Beteiligung von Bromid in einer sehr selektiven Reaktion. Da das Signal bei einer Massenzahl von 752 m/z im Massenspektrum noch detektiert wird, geht man von einer nicht vollständigen Umsetzung aus. Das Signal mit m/z von 787 ist ein Indiz dafür, dass der Pentan-Extrakt auch kleine Mengen von Kaliumchlorid beinhaltet. Die Zuordnung mit genaueren Massendifferenzen wird in der Tabelle 130 dargestellt.

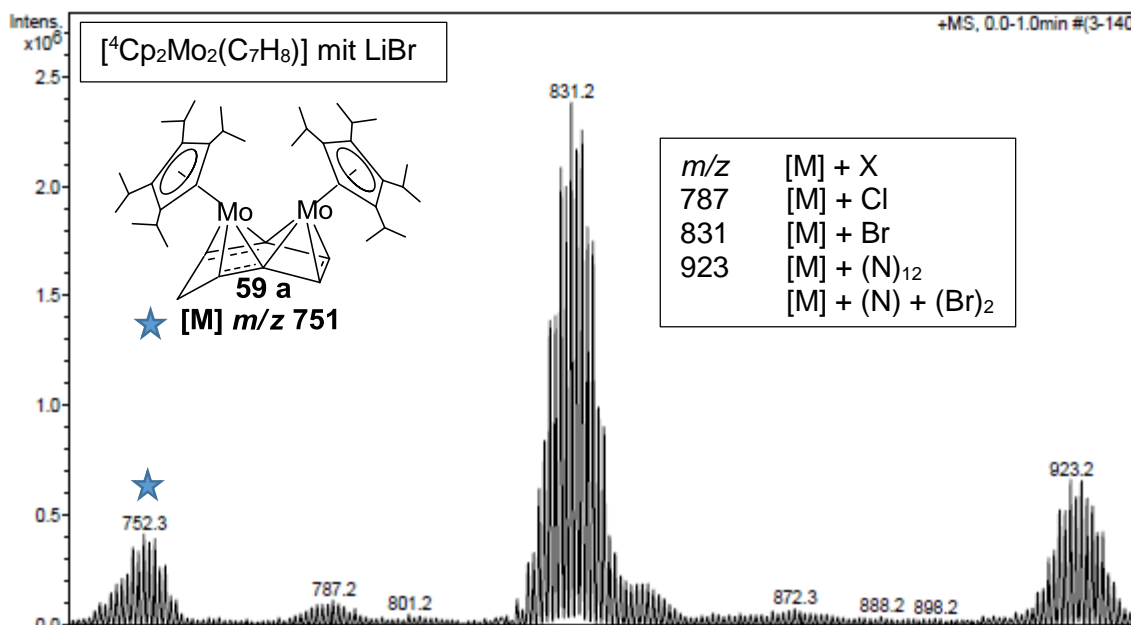


Abbildung 162: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.17.2 Verbindung 59 nach 5 Tagen Reaktionszeit mit LiBr unter Argonatmosphäre.

Tabelle 130: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	752	787 - 751	831 - 751	872 - 751	923 - 751
Δ	x	36	80	121	172
Zuordnung	$[M]^+ + 1$	$[MCl]^+ + 1$	$[MBr]^+$	$[MBr(N)_3]^+ - 1$	$[M(N)_{12}]^+ + 4$ Bzw. $[MBr_2(N)_1]^+ - 1$

Das intensivste Signal mit m/z von 831 wurde bereits rechnerisch der Ausgangsverbindung mit zusätzlichem Bromid zugeordnet, da eine perfekt übereinstimmende Massendifferenz von 80 Masseneinheiten detektiert wurde. Um diese rechnerische Zuordnung zu bestätigen, wurde dieses Signal isoliert und mit einer Simulation verglichen. Sehr gut übereinstimmende Intensitäten für die einzelnen Isotopomeren konnten durch eine Korrektur von zwei Masseneinheiten erreicht werden.

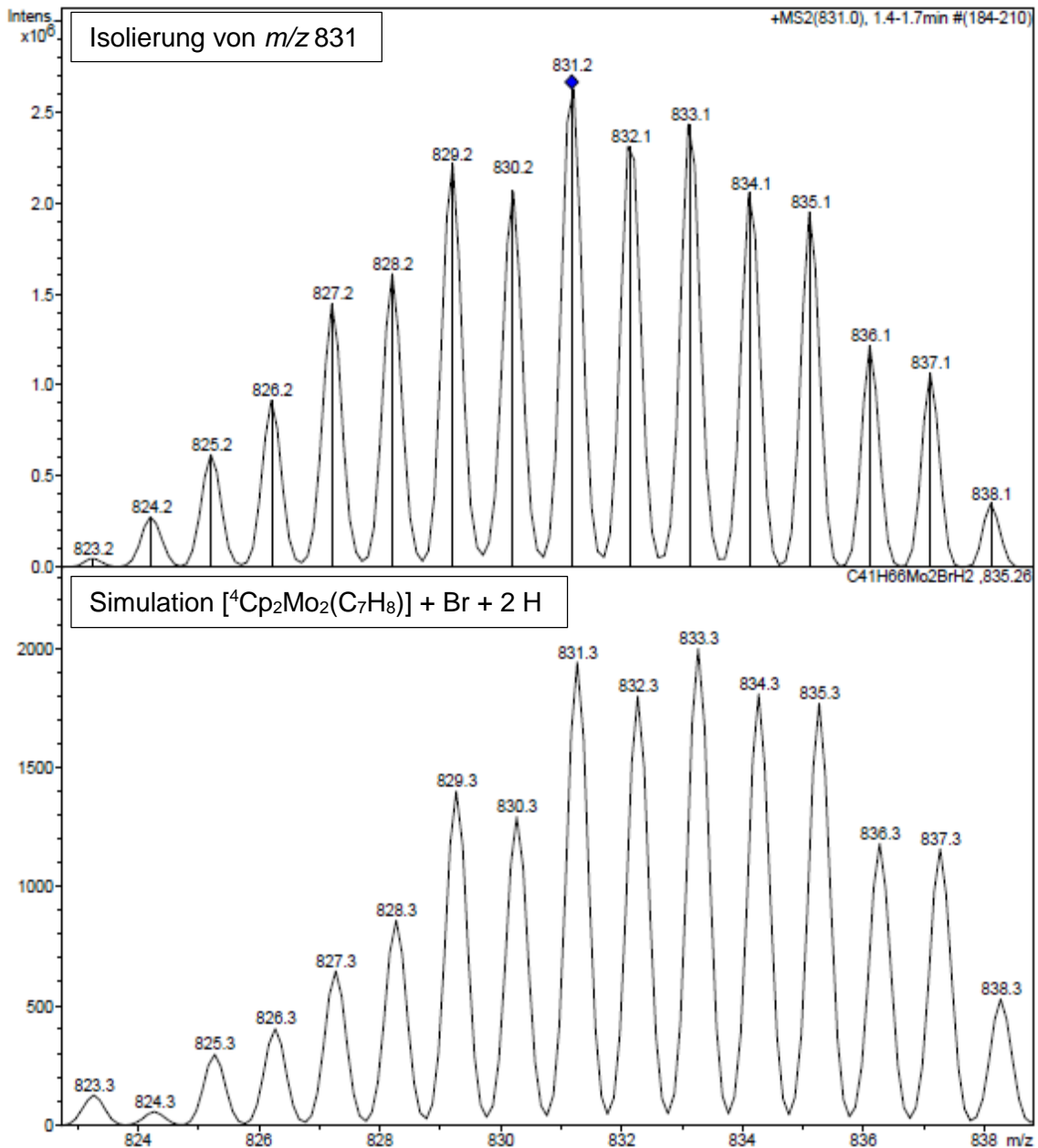


Abbildung 163: Isolierung/ Simulation des intensivsten Signals mit m/z 831.

Das zweitintensivste Signal mit einer Massenzahl von 923 m/z besitzt eine Massendifferenz von 172 Masseneinheiten zur Molmasse der Ausgangsverbindung. Dieser Masse wurde die Beteiligung von zwei Bromid-Ionen und einem Stickstoffatom zugeordnet. Ausgehend von der 14er Massendifferenz kann Stickstoff auch durch zwei Lithiumatome ersetzt werden. Die Beteiligung von Stickstoff kann nicht ausgeschlossen werden, wobei zwei Lithiumionen, die für einen Ladungsausgleich dienen, wahrscheinlicher sind. Die Isotopenmuster für beide Möglichkeiten sind identisch und stimmen perfekt mit dem gemessenen Musterverlauf überein.

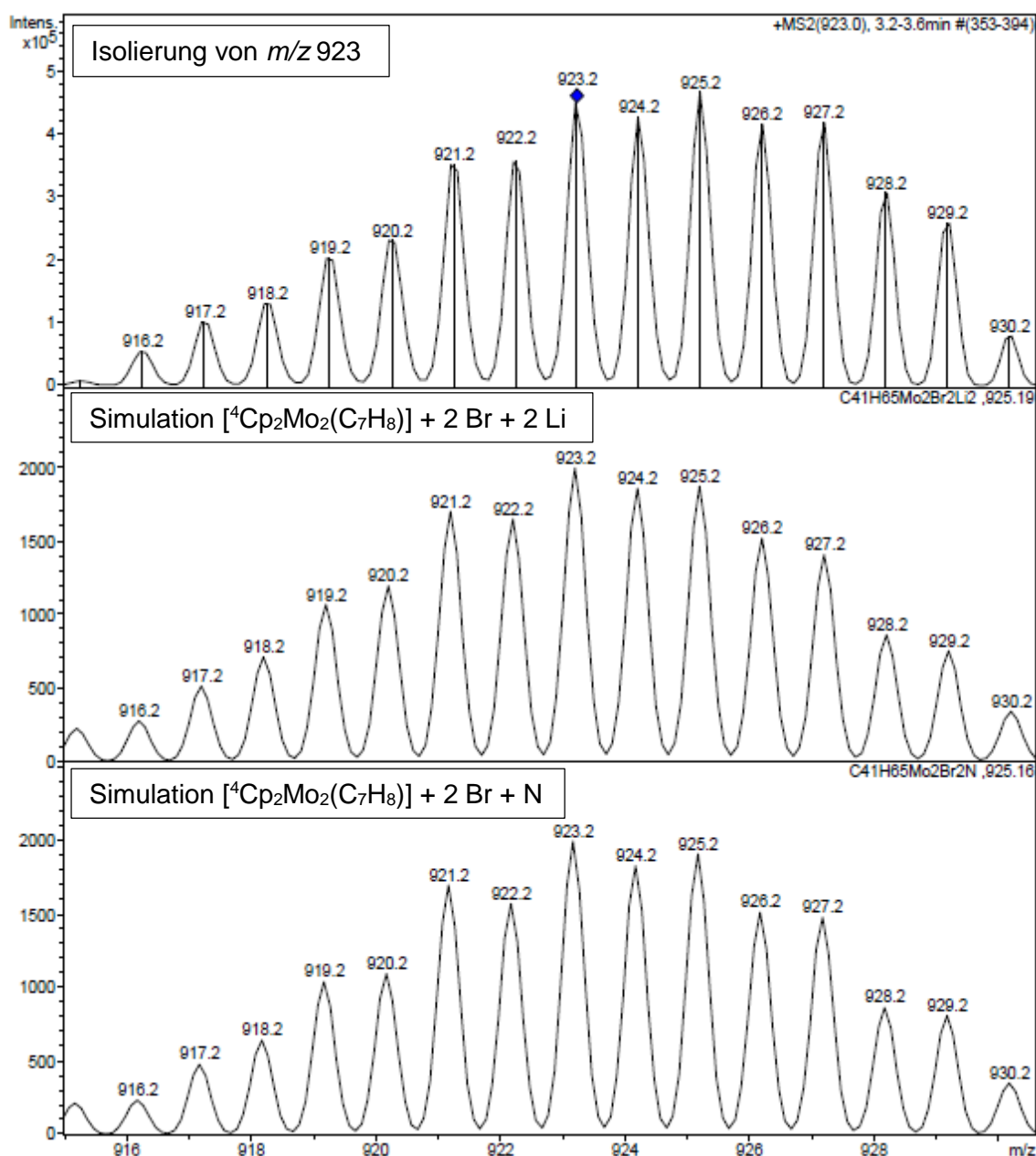


Abbildung 164: ESI-MS-Spektrum Isolierung/Simulation von 923 m/z .

In den bei Fragmentierungsexperimenten erhaltenen Massenspektren ist das Massenfragment mit einer Massenzahl von 747 m/z mit einem roten Pfeil gekennzeichnet. Erstaunlich ist dabei ein Massenunterschied von fünf Masseneinheiten gegenüber der Ausgangsverbindung [4Cp₂Mo₂(C₇H₈)].

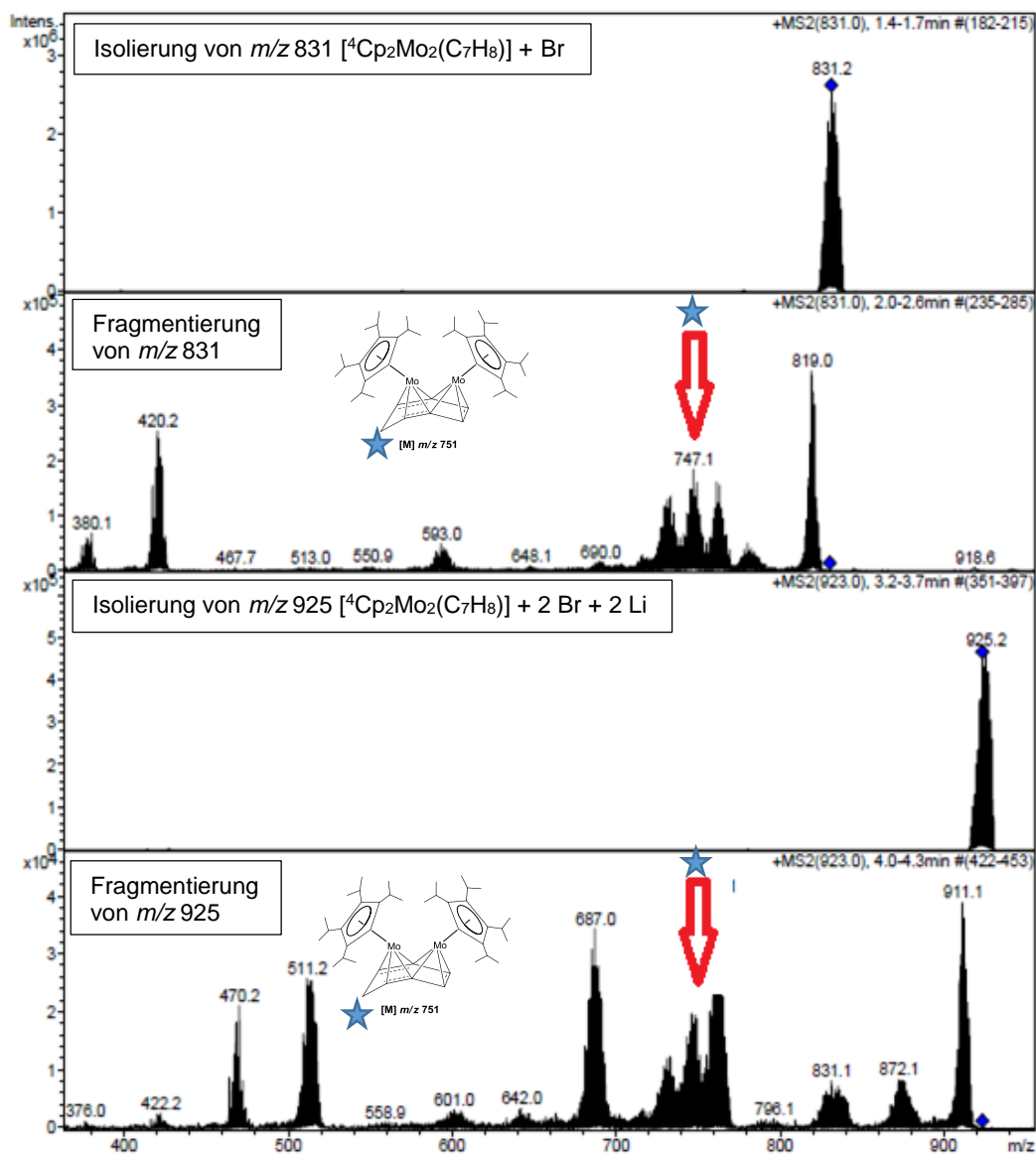


Abbildung 165: Isolierung/Fragmentierung von Signalen mit m/z 831 und 923. Pfeile zeigen Mutterspezies, die bei der Fragmentierung entstehen.

3.5.17.3 [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)$] Experiment mit Tetra-*n*-butylammoniumbromid

Die zuvor durchgeführten Reaktivitätsuntersuchungen der Ausgangsverbindung [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)$] **59** mit Halogeniden konnten im ESI-Massenspektrum den Einbau von Chlorid und Bromid zeigen. Die Reaktionsprodukte bei diesen Orientierungsexperimenten wurden mit hoher Selektivität im Massenspektrum beobachtet, deswegen sollte im nächsten Schritt eine Isolierung des Produktes erfolgen. Die ionischen Komplexe besitzen meist bessere Kristallisationseigenschaften. Für diese Zwecke sollte Tetrabutylammoniumbromid verwendet werden. Das Bromidion wird so mit einem großen Kation kombiniert, dem mit seinen vier Alkylgruppen in der Peripherie nicht der Lewis-Säure-Charakter des Lithium-Kations anhaftet. In einem Druckschlenkrohr wurde eine kleine Menge der Ausgangsverbindung **59** in THF gelöst, mit einer Spatelspitze $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ vermischt und fünf Tage unter Argon gerührt. Die Auswertung der ESI-MS-Messung liefert ein sehr intensives Signal bei einer Massenzahl von 565 m/z und ein etwas schwächeres Signal bei m/z 242. Beide Signale stehen in keinem Zusammenhang mit dem Dimolybdänkomplex. Zwei weitere Signale mit einer vergleichbaren Intensität werden bei den Massenzahlen von 833 und 886 m/z detektiert. Beide Massen entsprechen dem Zweikernkomplex mit einer zusätzlichen Beteiligung von Halogeniden. Das Signal bei einer Massenzahl von 752 m/z kann der Ausgangsverbindung zugeordnet werden und weist auf eine unvollständige Umsetzung hin. Eine genauere Zuordnung der einzelnen Signale wird in Tabelle **131** dargestellt.

Tabelle 131: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	242	565	752	787 - 751
Δ	x	x	x	36
Zuordnung	$\text{N}(\text{Bu})_4$	$\text{N}(\text{Bu})_4\text{Br} + \text{N}(\text{Bu})_4$	$[\text{M}]^+ + 1$	$[\text{MCl}]^+ + 1$
m/z	831 - 751	886 - 751	927 - 751	964 - 751
Δ	80	135	176	213
Zuordnung	$[\text{MBr}]^+$	$(\text{NBu}_4)_3\text{Br}_2$	$[\text{MBr}_2(\text{N})]^+ + 2$	$[\text{MBr}_2\text{Cl}(\text{N})]^+ + 4$

Eine Beteiligung des Molybdänzweikernkomplexes kann bei drei detektierten Signalen mit Massenzahlen von 242, 565 und 886 m/z nicht festgestellt werden. Zudem zeigt das Signal bei 886 m/z keine einzelnen Ausschläge im Musterverlauf, das entspricht einer mehrfach ionisierten Spezies. Dem Signal bei einer Massenzahl von 831 m/z kann das gewünschte Reaktionsprodukt zugeordnet werden.

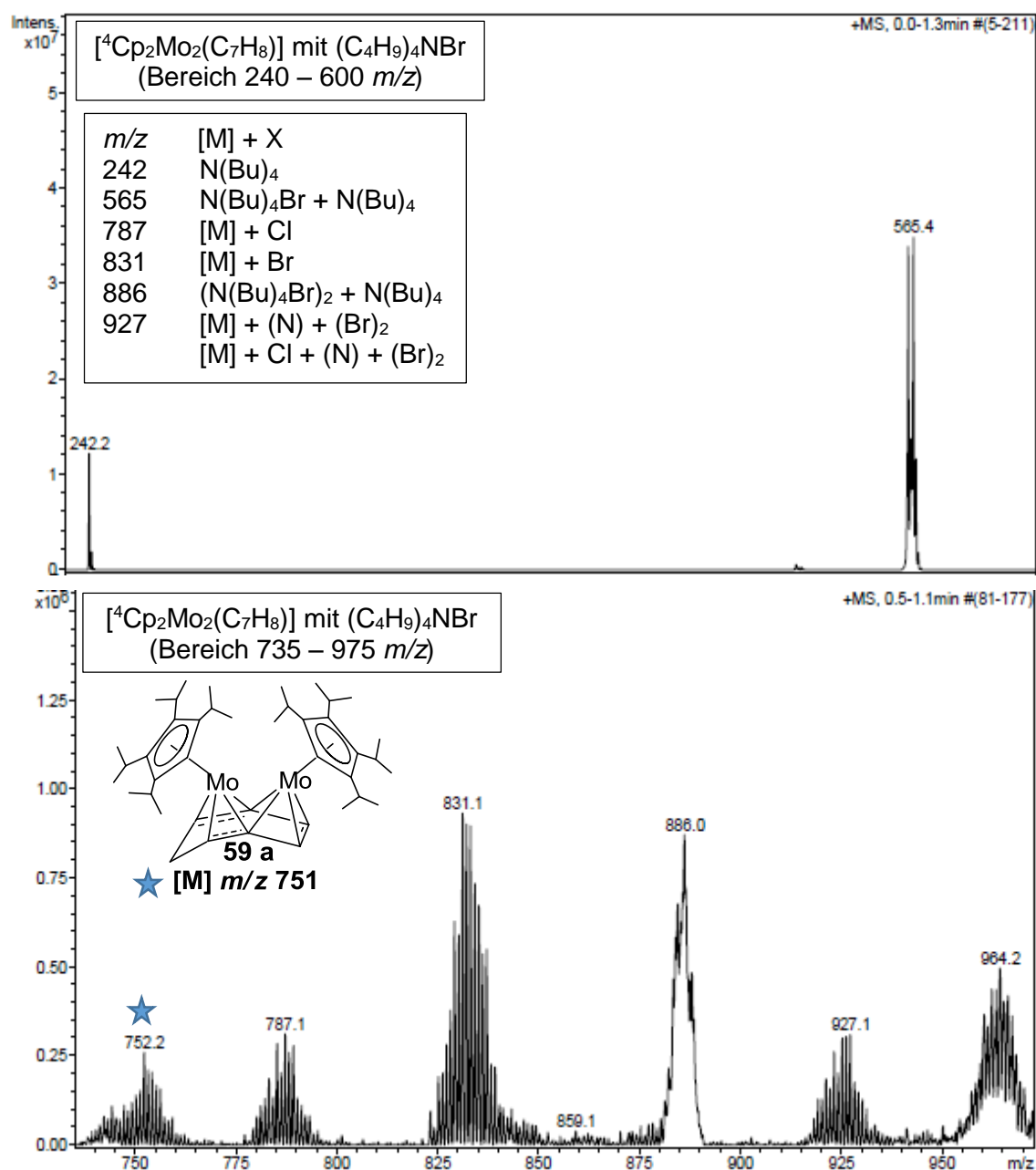


Abbildung 166: ESI-MS-Spektren von Versuch 3.5.17.3 Verbindung **59** mit Tetrabutylammoniumbromid (Bereich 240 – 600 m/z Bild oben und Bereich 735 – 975 m/z Bild unten).

Nach dem Tetrabutylammonium-ESI-MS-Experiment wurde die THF-Lösung vom Niederschlag befreit und eingeeengt. Anschließend wurde erneut eine ESI-MS-Untersuchung durchgeführt. Nachdem das überschüssige Tetra-*n*-butylammoniumbromid nicht mehr als Reaktionspartner in der THF-Lösung vorlag, konnte nur ein schwaches Signal mit der Massenzahl von 831 m/z im ESI-Massenspektrum detektiert werden. Das intensivste Signal nach der erneuten ESI-MS-Untersuchung war das Signal der Ausgangsverbindung **59**. Bei der Reaktion von **59** mit Tetra-*n*-butylammoniumbromid

handelt es sich offensichtlich um eine Gleichgewichtsreaktion, die für die Isolierung des gewünschten Bromo-Komplexes $[\mathbf{59} \cdot \text{Br}]^- \text{NBu}_4^+$ nicht geeignet erscheint.

3.5.17.4 $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)]$ Experiment mit Natriumthiocyanat

Ergänzend zu den Beobachtungen zum mitgeschleppten Kaliumchlorid und zur Reaktivitätsstudie mit Bromiden sollten auch Pseudohalogenide mit dem CHT-Komplex **59** umgesetzt werden. Das Thiocyanat SCN^- als Vertreter der Pseudohalogenide ist linear gebaut mit einem CN-Abstand von 1,15 Å. Bekannt sind Komplexe, wo Thiocyanat als einzähniger, zweizähniger und sogar dreizähniger Ligand verwendet wird (z. B. in $[(\text{NH}_3)_5\text{CoSCN}]^{2+}$, $\{(\text{SCN})_4\text{Re}\}_2(\text{NCS})_2$ und $\{\text{NCSHg}\}_2\text{SCN}\{\text{Co}(\text{SCN})_4\}$).^[84]

Eine THF-Lösung der Ausgangsverbindung **59** zeigt nach fünf Tagen Rühren mit Natriumthiocyanat unter Argon drei intensive Signale. Ein Signal bei der Massenzahl von 422 m/z wurde bereits diskutiert und einem Fragment der Ausgangsverbindung mit der Zusammensetzung $[\text{}^4\text{CpMo}(\text{C}_7\text{H}_7)]$ zugeordnet (Abbildung **156**). Dieses Fragment muss durch Zersetzung der Ausgangsverbindung **59** mit der Zusammensetzung $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)]$ bzw. $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_7)]$ mit dem Cycloheptatrienyl als Brückenligand entstanden sein, denn die Ausgangsverbindung zeigte im ESI-MS kein Signal bei m/z 422. Der analoge Komplex mit dem unsubstituierten Cp-Ligand und einer COT-Einheit wurde bereits kristallographisch untersucht. Zwei intensive Signale mit m/z 761 und 777 konnten nur zugeordnet werden, wenn man von einer Spaltung des Thiocyanatanions ausgeht. Da auch Stickstoff gespalten wird, erscheint diese Hypothese nicht zu gewagt. ESI-Massenspektren zeigen zwei Signale, die nur durch SCN-Spaltung zustande kommen können. Dabei wird zuerst die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung gespalten, das Cyanid-Fragment an den Zweikernkomplex gebunden und somit eine Masse von 777 Masseneinheiten erreicht. Offensichtlich kann der Zweikernkomplex mit dem CHT-Fragment das Cyanid mit der Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung weiter spalten und gezielt Kohlenstoff einbauen. So kann das intensivste Signal mit einer Massenzahl von 761 m/z erklärt werden.

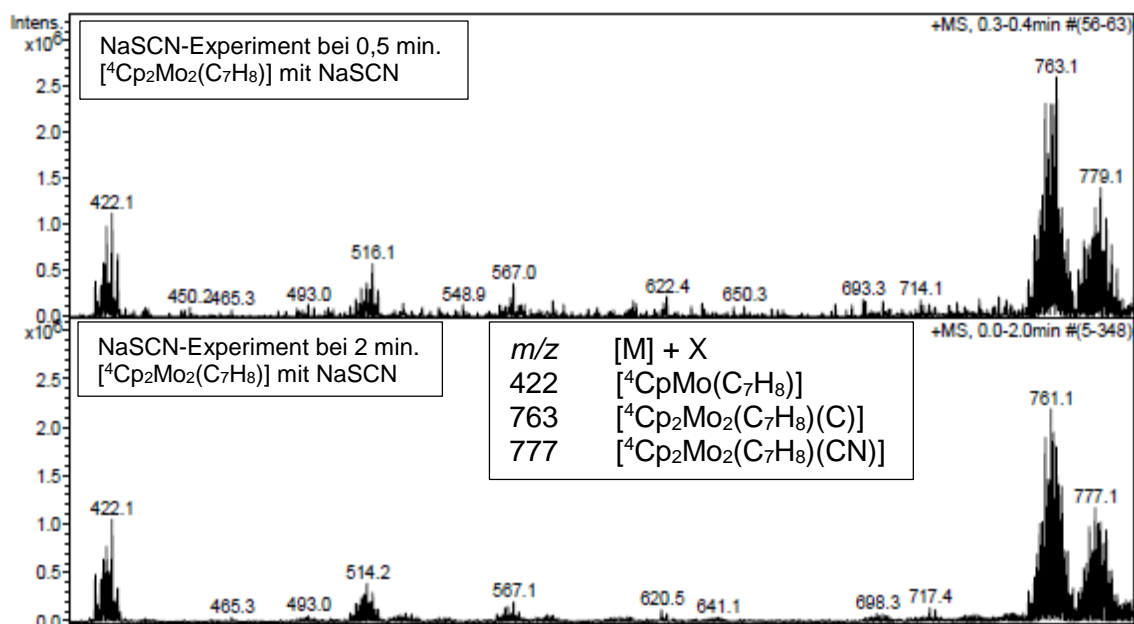


Abbildung 167: ESI-MS-Spektren aus Versuch 3.5.17.4 Verbindung 59 mit NaSCN (direkte Messung Bild oben und nach 2 Minuten Bild unten).

An dieser Stelle kann nicht geklärt werden, was mit dem Fragmentgegenständen Stickstoff und Schwefel passiert und warum diese Teilfragmente nicht von dem Dimolybdän-Komplex eingebaut werden. Es kann an dieser Stelle nur vermutet werden, dass diese Teilfragmente genauso eingebaut, jedoch nicht ionisiert und daher auch nicht detektiert werden. Bei diesem Experiment wäre eine Wiederholung mit der negativen Ionisierungsmethode von Interesse. Außerdem sollte ein Experiment mit N_2O gestartet werden. Bereits die in vielen Umsetzungen dieser Zweikernkomplexe dokumentierte Spaltung von N_2 wirft die Frage nach dem Reaktionsmechanismus auf. Es muss sich wohl trotz der sterischen Probleme um einen bimolekularen Prozess handeln, denn die Bildung eines Mononitrids wurde an verschiedenen Dimolybdän-Derivaten dieser Versuchsreihe dokumentiert. Da der Komplex kaum ein einzelnes N-Atom eliminieren wird, müssen wohl zwei Zweikernkomplexmoleküle an der Spaltung eines N_2 -Moleküls mitwirken. Dies ist am ehesten möglich, wenn die beiden Metallfragmente während der Reaktion so beweglich sind, dass sie sich auch voneinander lösen und Konformationen einnehmen können, bei denen das gebundene N_2 -Molekül so nach außen ragt, dass es mit einem Metallatom eines zweiten Komplexmoleküls in Kontakt kommen kann.

Das Signal mit einer Massenzahl von 777 m/z konnte bei der Messung isoliert und anschließend fragmentiert werden. Die isolierte Spezies wurde mit dem theoretisch simulierten Signal verglichen. Eine perfekte Übereinstimmung beider Isotopenmuster mit dem CN-Fragment wird durch die Annahme eines zusätzlichen Protons erreicht. Betrachtet man die Ausgangsverbindung mit dem Cycloheptatrienyl als Brückenligand, so wird eine perfekte Übereinstimmung mit zwei zusätzlichen Stickstoffatomen erreicht.

Tabelle 132: Massendifferenz zwischen dem Molekülpeak und den detektierten Signalen.

m/z	422	763 - 751	777 - 751
Δ	x	12	26
Zuordnung	$[\text{}^4\text{CpMo}(\text{C}_7\text{H}_8)]^+$ $[\text{}^4\text{CpMo}(\text{C}_7\text{H}_7)]^+$	$[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{C})]^+$	$[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{CN})]^+$ $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{N})_2]^+$

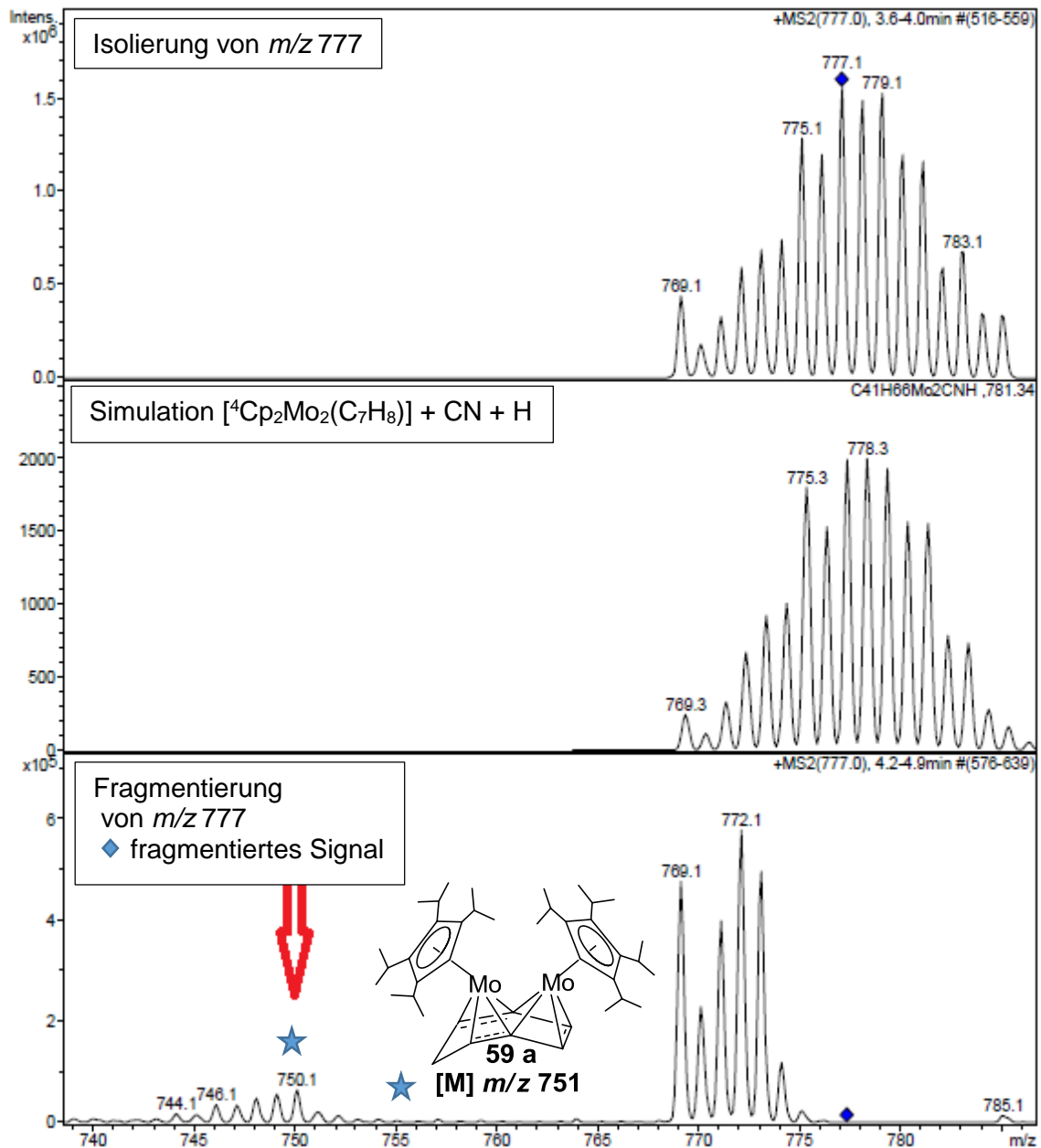


Abbildung 168: Isolierung (Bild oben), Simulation (Bild Mitte) und Fragmentierung (Bild unten) des Signals mit m/z 777.

Das intensivste Signal mit der Massenzahl von 763 m/z wurde bereits rechnerisch der Ausgangsverbindung mit zusätzlichem Kohlenstoffatom zugeordnet. Um diese rechnerische Zuordnung zu bestätigen, wurde dieses Signal isoliert und mit einer Simulation verglichen. Sehr gut übereinstimmende Intensitäten für die einzelnen Isotopomeren konnten durch eine Korrektur von einer Masseneinheit erreicht werden. Bei der Fragmentierung wurde nur ein unspezifisches Fragment mit vier Masseneinheiten weniger detektiert.

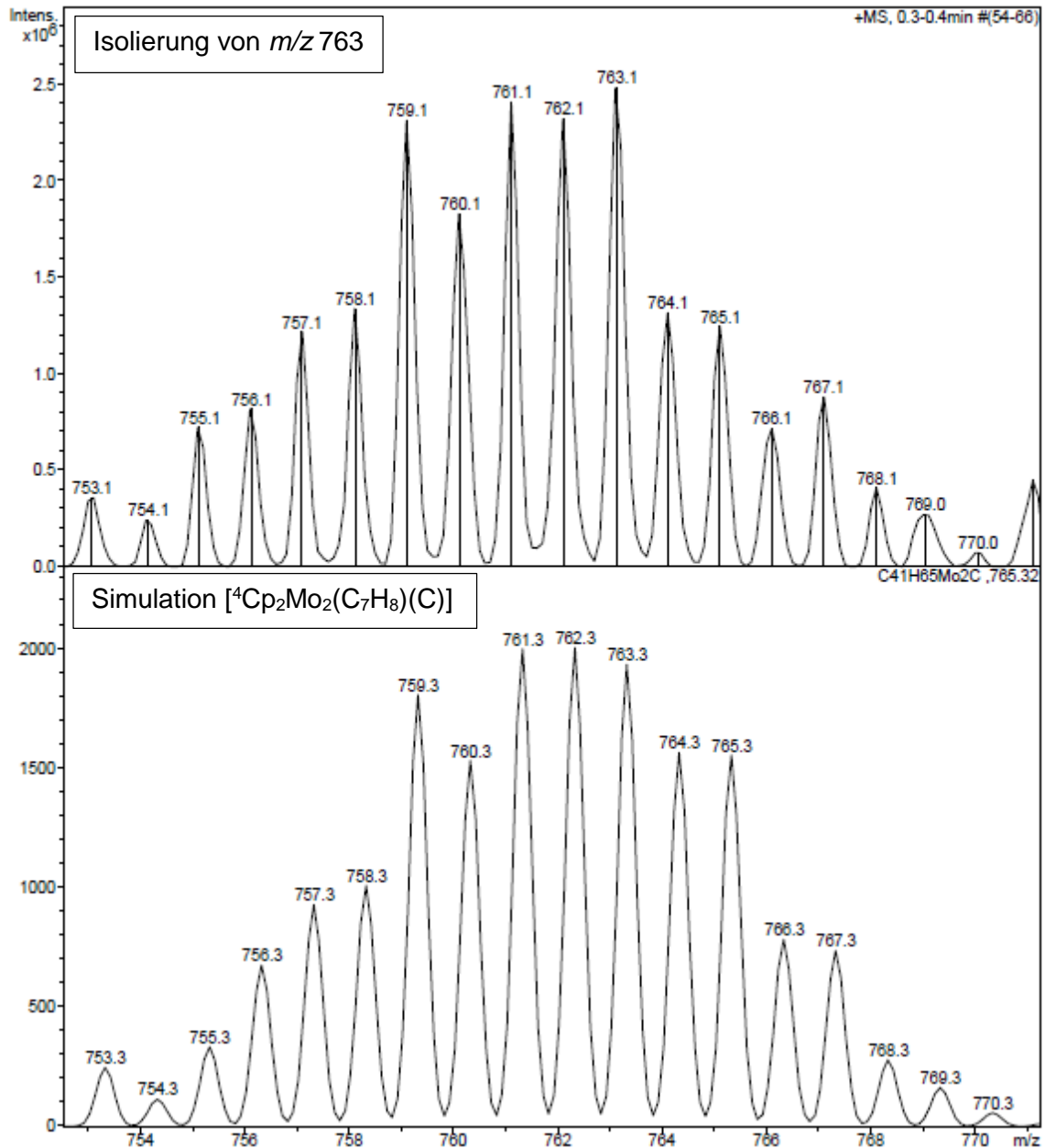
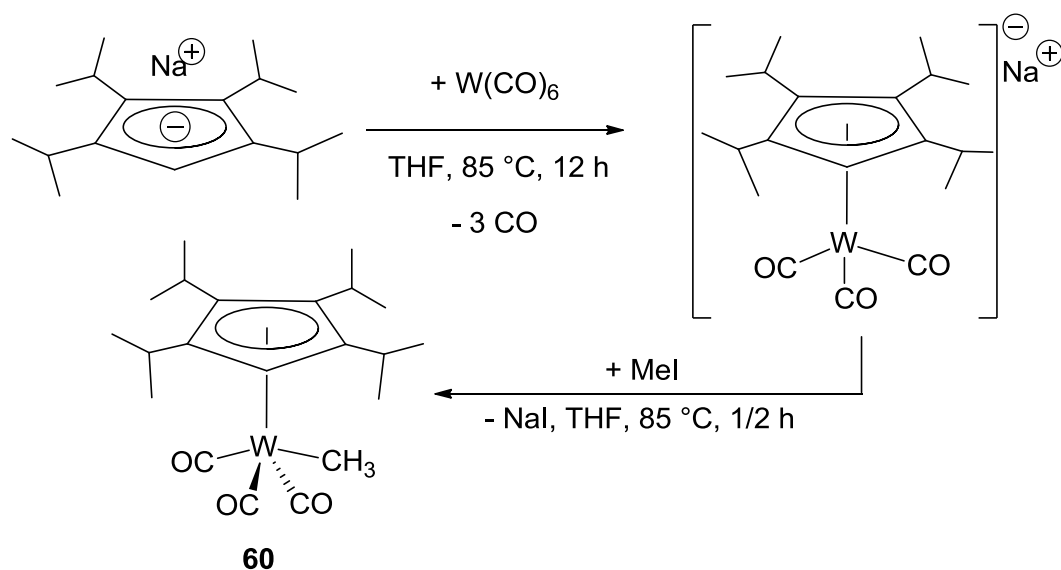


Abbildung 169: Isolierung und Simulation des intensivsten Signals mit m/z von 763.

3.5.18 Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram



Schema 59: Synthese von Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram **60**.

Die Synthese und vollständige Charakterisierung von Tricarbonylmethyl-(tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram wurde bereits 2002 von *M. Bastian*, einem früheren Mitarbeiter, beim Aufenthalt im Arbeitskreis von *R. Poli* als gemeinsames Projekt publiziert (Schema 59).^[78]

Verbindung **60** wurde nach Lit.^[78] synthetisiert und erneut charakterisiert, wobei eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten gefunden wurde. Diese Daten wurden für die spätere Verwendung auf der beigelegten CD-ROM abgelegt.

Bei der Chlorierung mit Phosphorpentachlorid wurden aus einer Pentanlösung gelbe Kristalle erhalten. Bei der kristallographischen Untersuchung wurde allerdings die bereits bekannte Kristallstruktur der Verbindung $[\text{}^4\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **60** erhalten.^[78]

In der Literatur^[78] wird der Abstand zwischen dem Metallzentrum und dem Mittelpunkt des ${}^4\text{Cp}$ -Ringes mit 2,010 Å angegeben. Das Kohlenstoffatom der Methyl-Gruppe ist 2,288 Å von Wolfram entfernt. Die Abstände von zwei benachbarten CO-Gruppen zum Metallzentrum werden mit 1,987 Å, für die dritte CO-Gruppe mit 2,009 Å beschrieben. Die Distanzen von zwei unterschiedlichen CO-Gruppen betragen dabei 1,483 und 1,111 Å. Der Winkel zwischen Centroid des Cyclopentadiens, Wolfram und dem Kohlenstoff der Methylgruppe beträgt 112,2° und dem Kohlenstoff der zwei unterschiedlichen CO-Gruppen 125,9° und 117°. Damit sind Abstände und Winkel fast identisch mit derjenigen Struktur, die von den gelben Kristallen aus der Pentanlösung bestimmt wurde. Der Ortep-Plot und in der Tabelle 133 und Tabelle 135 dargestellte Bindungsabstände und

Bindungswinkel wurden von einer eigens synthetisierten $[\text{}^4\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ Referenzverbindung erstellt, um kleine Abweichungen gegenüber in der Literatur diskutierten Kristallstruktur vergleichen zu können.

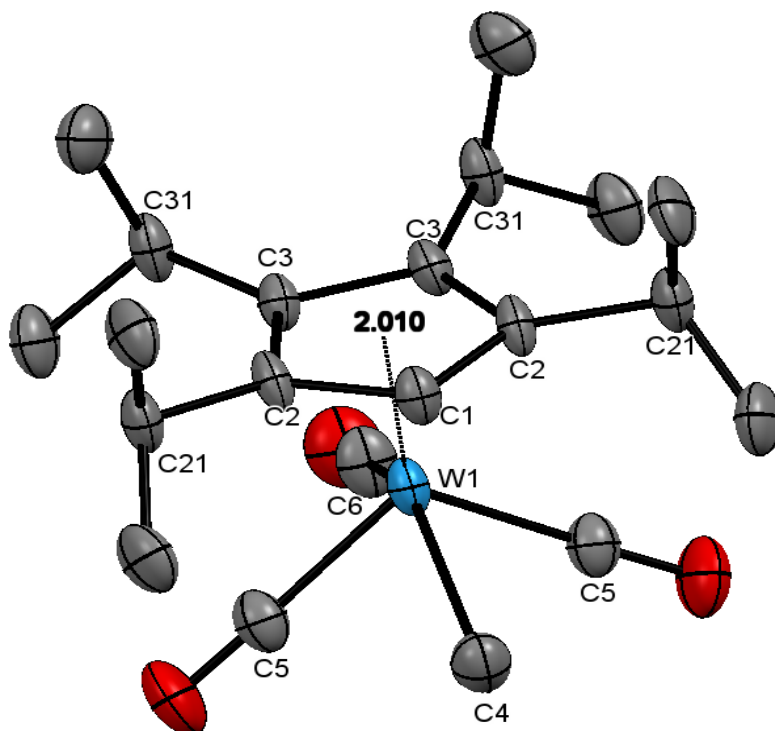


Abbildung 170: Kristallstruktur von $[\text{}^4\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **60**.

Nach erfolgreichen Synthesen der Halbsandwichkomplexe mit dem Tetraisopropylcyclopentadienyl als Ligand und Molybdän bzw. Wolfram als Metallzentren sollte mit dem Chromderivat noch der leichteste Vertreter der sechsten Gruppe charakterisiert werden. Aus Chromhexacarbonyl konnte mit Natriumtetraisopropylcyclopentadienid mittels der gleichen Prozedur der Chromhalbsandwichkomplex $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **63** hergestellt werden.

Baugleiche Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Halbsandwich-Komplexe kristallisieren in der Raumgruppe $Pnma$. Alle drei Kristallstrukturen zeigen einen identischen Aufbau. Die metallgebundene Methylgruppe nutzt die unsubstituierte Position im ${}^4\text{Cp}$ -Ring, dadurch ordnet sich die entgegengesetzte Carbonylgruppe zwischen zwei Isopropylgruppen an. Die beiden Carbonylgruppen in *cis*-Position zur Methylgruppe liegen etwas versetzt unterhalb der restlichen zwei Isopropylgruppen. Die Bindungsabstände und Bindungswinkel in Molybdän- und Wolfram-Halbsandwich-Komplexen **31** und **60** sind zum größten Teil identisch, wie z. B. der Metall-Centroid-Abstand mit 2,010 Å. Beim Chrom-Halbsandwichkomplex **63** sind die meisten Bindungsabstände kürzer, das wird an dem Metall- ${}^4\text{Cp}$ -Abstand mit 1,847 Å am deutlichsten.

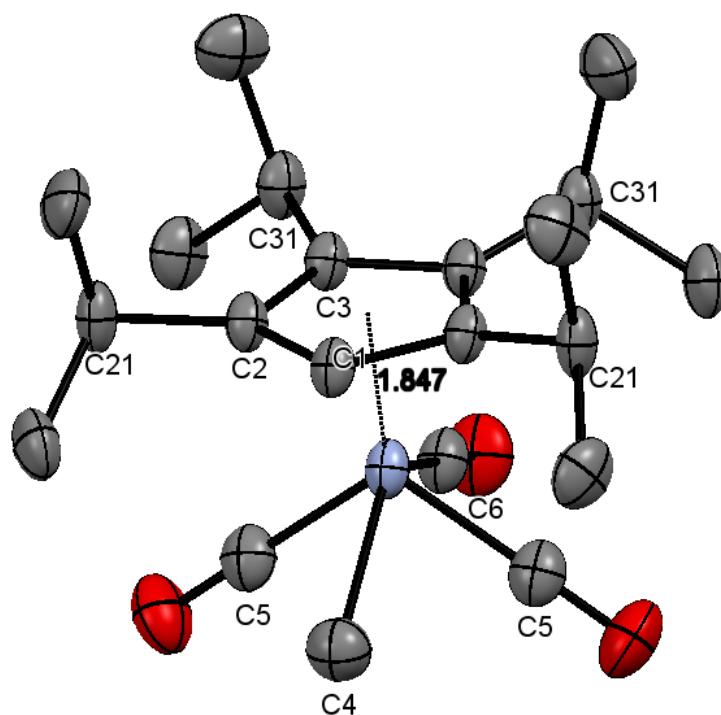


Abbildung 171: Kristallstruktur von $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **63**.

Tabelle 133: Bindungsabstände von $[\text{}^4\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **60**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
W-C1	2,350(5)	W-C4	2,287(6)
W-C2	2,371(4)	W-C5	1,984(4)
W-C2#	2,371(4)	W-C6	2,009(9)
W-C3	2,335(4)	C2-C21/C3-C31	1,519/1,517(5)
W-C3#	2,335(4)	W-Cp _{cent}	2,010

Tabelle 134: Bindungsabstände von $[\text{}^4\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **63**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cr-C1	2,215(2)	Cr-C5	1,849(18)
Cr-C2	2,231(15)	Cr-C6	1,840(3)
Cr-C3	2,189(16)	C2-C21/C3-C31	1,520/1,521(2)
Cr-C4	2,251(3)	Cr-Cp _{cent}	1,847

Tabelle 135: Ausgewählte Bindungswinkel von [⁴CpW(CO)₃CH₃] **60**.

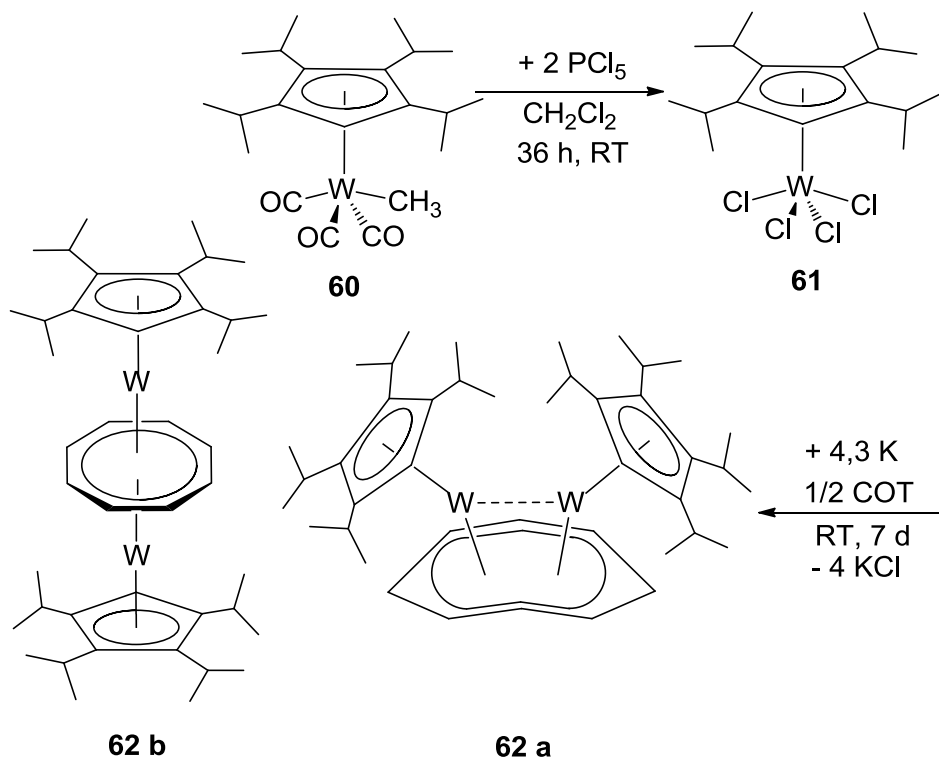
Beteiligte Atome zum Centroid	Winkel
Cp _{cent} -W-C4	112,24°
Cp _{cent} -W-C5	125,99°
Cp _{cent} -W-C6	116,77°

Tabelle 136: Ausgewählte Bindungswinkel von [⁴CpCr(CO)₃CH₃] **63**.

Beteiligte Atome zum Centroid	Winkel
Cp _{cent} -Cr-C4	114,27°
Cp _{cent} -Cr-C5	123,35°
Cp _{cent} -Cr-C6	117,29°

3.5.19 Bis(tetraisopropylcyclopentadienylwolfram)cyclooctatetraen

Der COT-Wolframzweikernkomplex des Typs $W_2(C_8H_8)_3$ mit der *syn*-Anordnung zweier Metalle oberhalb einer gekrümmten COT-Einheit wurde 1978 von *F. A. Cotton et al.* mit einem W-W-Abstand von 2,38 Å beschrieben.^[85]



Schema 60: Synthese von $[^4Cp_2W_2(C_8H_8)]$ **62**.

Die Reduktion des Tetrachloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram Halbsandwich Komplexes **61** wurde nach Schema **60** völlig analog zum Molybdänderivat **33** durchgeführt. Das weinrote Tetrachlorid **61** wurde wie üblich auf eine vollständige Chlorierung untersucht.

Tabelle 137: Elementaranalyse von $[^4CpWCl_4]$ **61**, $C_{17}H_{29}Cl_4W$, $M=559,06$ g/mol.

CH ₂ Cl ₂ -Extrakt	C [%]	H [%]
berechnet	36,52	5,23
gefunden	36,37	5,13

Die Elementaranalyse stimmt sehr gut mit den berechneten Werten überein und Banden von CO-Schwingungen wurden nicht beobachtet. Die Reduktion des weinroten Komplexes $[^4CpWCl_4]$ **61** mit 4,3 Äquivalenten Kalium in Gegenwart von einem halben Äquivalent COT in THF, Aufarbeitung durch Filtration, Einengen und Extraktion des Rückstands mit Pentan und Dichlormethan ergab zwei Extrakte (Gesamtausbeute

71 %). Die Daten der CH-Analyse des Materials aus dem Pentan-Extrakt liefern leicht erhöhte Kohlenstoff und Wasserstoff-Werte.

Tabelle 138: Elementaranalyse von [$^4\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **62**, $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{W}_2$, $M=938,65$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	53,74	7,09
gefunden	55,69	7,41
umgerechnet mit 0,3 mol C_8H_8 und 0,35 mol C_5H_{12}	55,70	7,35

Die Elementaranalyse des Dichlormethan-Extraktes Tabelle **139** beinhaltet eine starke Abweichung gegenüber theoretisch berechneten Werten, obwohl das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff unverändert bleibt. Man geht von einem Mitschleppen von Kaliumchlorid aus, was sehr oft bei Dichlormethan-Extrakten beobachtet wurde.

Tabelle 139: Elementaranalyse von [$^4\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **62**, $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{W}_2$, $M=938,65$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	53,74	7,09
gefunden	48,71	6,37
umgerechnet mit 1,3 mol KCl	48,71	6,42

ESI-Massenspektren zeigen das Muster der fünf stabilen Wolframisotope ^{180}W , ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W und ^{186}W . Dadurch wird die Identifizierung der neu entstandenen Komplexe erleichtert, die eine Auskunft über eine eventuelle Reaktion mit Stickstoff geben.

Bereits der Einbau von Kaliumchlorid oder Dichlormethan deutet darauf hin, dass auch hier ein Zweikernkomplex mit *syn*-Anordnung der beiden [^4CpW]-Fragmente vorliegt. Leider wurden trotz zahlreicher Kristallisationsversuche keine diffraktometertauglichen Kristalle erhalten.

ESI-Massenspektren einer unter Argon zubereiteten THF-Lösung von [$^4\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **62** aus dem Pentanextrakt zeigten das Molekülion bei 939 m/z mit hoher Intensität. Fünf weitere Signale bei 953, 969, 981, 1309 und 1321 m/z lassen auf eine Stickstoffbeteiligung schließen. Bei der Auswertung wurden Messungen von Pentan- und CH_2Cl_2 -Extrakt direkt unter einander abgebildet, um das bereits mehrmals erwähnte Phänomen zu verdeutlichen. Beide Extrakte liefern im ESI-MS-Spektrum gleiche Signale, deren Intensitäten sich stark unterscheiden. Der Molpeak mit m/z von 939 ragt beim Pentan-Extrakt am höchsten auf, beim CH_2Cl_2 -Extrakt sind drei intensitätsstärkere Signale zu sehen, darunter das stärkste Signal für das Folgeprodukt mit einem eingebauten Stickstoffatom. Zwei ESI-MS-Spektren wurden so ausgeschnitten und

untereinander abgebildet, dass die Signale mit gleichen Massenzahlen in einer Linie liegen.

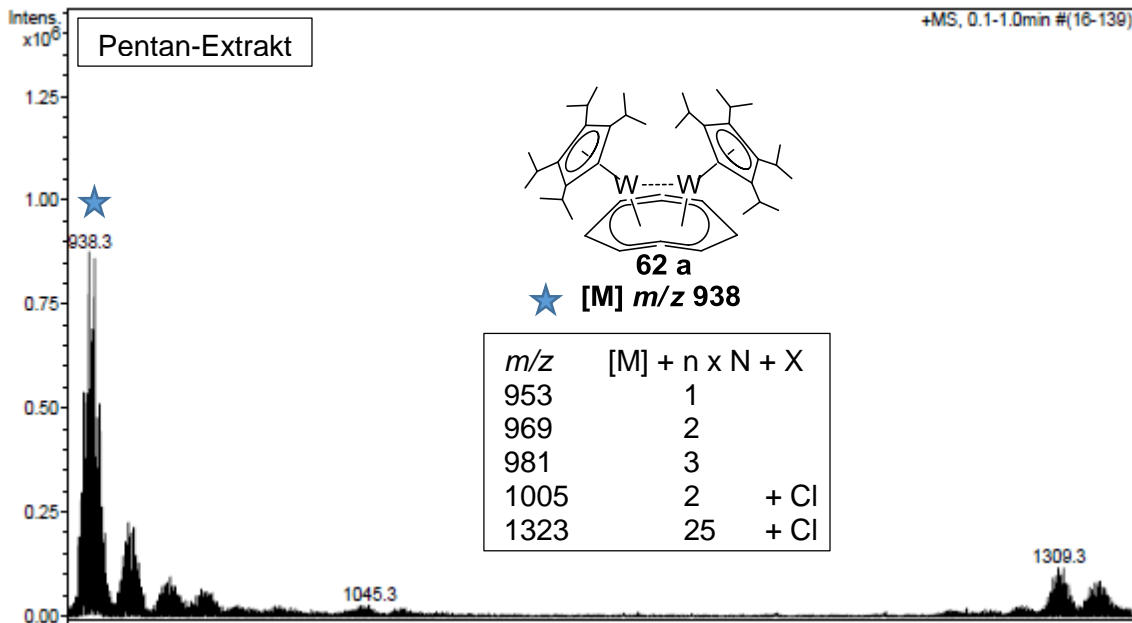


Abbildung 172: ESI-MS-Spektrum von Versuch 3.5.19 Pentan-Extrakt.

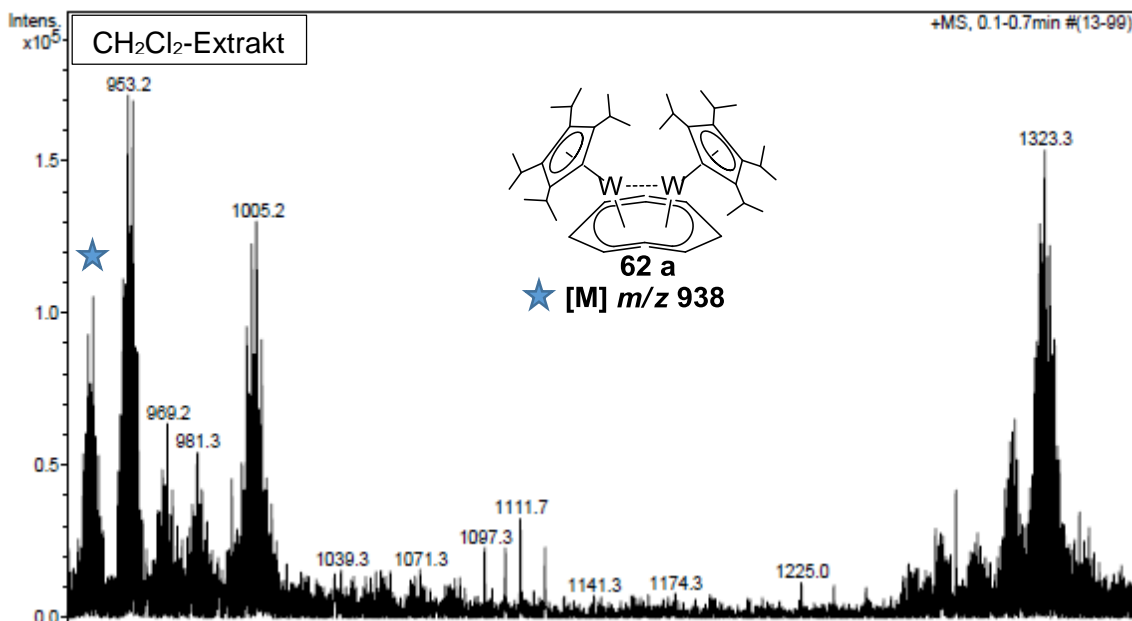


Abbildung 173: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.19 Verbindung 62 nach kurzer Verweilzeit unter Stickstoffatmosphäre (CH₂Cl₂-Extrakt).

Diese Messung stützt die Hypothese einer höheren Reaktivität durch mitgeschlepptes Kaliumchlorid im CH₂Cl₂-Extrakt. Passend zur dieser Hypothese wird das Signal mit m/z von 1323 beim CH₂Cl₂-Extrakt mit einer hoher Intensität detektiert, da diese Masse rechnerisch mit einer Chlorid-Beteiligung zu erklären ist. Der Diwolframkomplex zeigt eine hohe Reaktivität, obwohl er bis jetzt nur kurzzeitig mit Stickstoff Kontakt hatte. Beim

CH₂Cl₂-Extrakt wird zusätzlich ein sehr intensives Signal mit einer Massenzahl von 1005 m/z detektiert. Bei diesem Signal entsteht eine Massendifferenz im Vergleich zur Mutterspezies von 66 Masseneinheiten. Rechnet man mit fünf Stickstoffatomen, so bleibt eine Differenz von vier Masseneinheiten. Addiert man die Massen zweier Stickstoffatome und eines Chloratoms, bleibt auch hier eine Massendifferenz von drei Masseneinheiten. Die Isolierung dieser Spezies in der Ionenfalle ist nicht möglich, weil das Signal mit m/z von 1005 durch Signalüberlagerung sehr verbreitert ist. Die übrigen Signale werden in Tabelle **140** zugeordnet.

Der Wolframzweikernkomplex spaltet offensichtlich Stickstoff analog zu dem baugleichen Dimolybdänkomplex [⁴Cp₂Mo₂(C₈H₈)] **62** und bildet Komplexe mit einem bzw. zwei Stickstoffatomen. Weitere Hinweise dafür geben die Signale mit m/z von 953 und 969, die dem Einbau einer geraden und einer ungeraden Anzahl von Stickstoffatomen entsprechen. Auch beide höheren Massen mit m/z von 1309 und 1325 zeigen die gleichen Tendenzen. Dort wird mit 24 und 25 Stickstoffatomen gerechnet.

Tabelle 140: Massendifferenz zwischen Molekülpeak und detektierten Signalen.

m/z	938	953 - 939	969 - 939
Δ	x	14	30
Zuordnung	[M] ⁺ - 1	[M(N) ₁] ⁺	[M(N) ₂] ⁺ + 2
m/z	981 - 939	1309 - 939	1325 - 939
Δ	42	370	386
Zuordnung	[M(N) ₃] ⁺	[MCl(N) ₂₄] ⁺ - 1	[MCl(N) ₂₅] ⁺ + 1

Das Isotopenmuster zur Massenzahl 939 m/z stimmt perfekt mit dem theoretisch berechneten Muster überein und belegt die erfolgreiche Synthese der Verbindung [⁴Cp₂W₂(C₈H₈)] **62**.

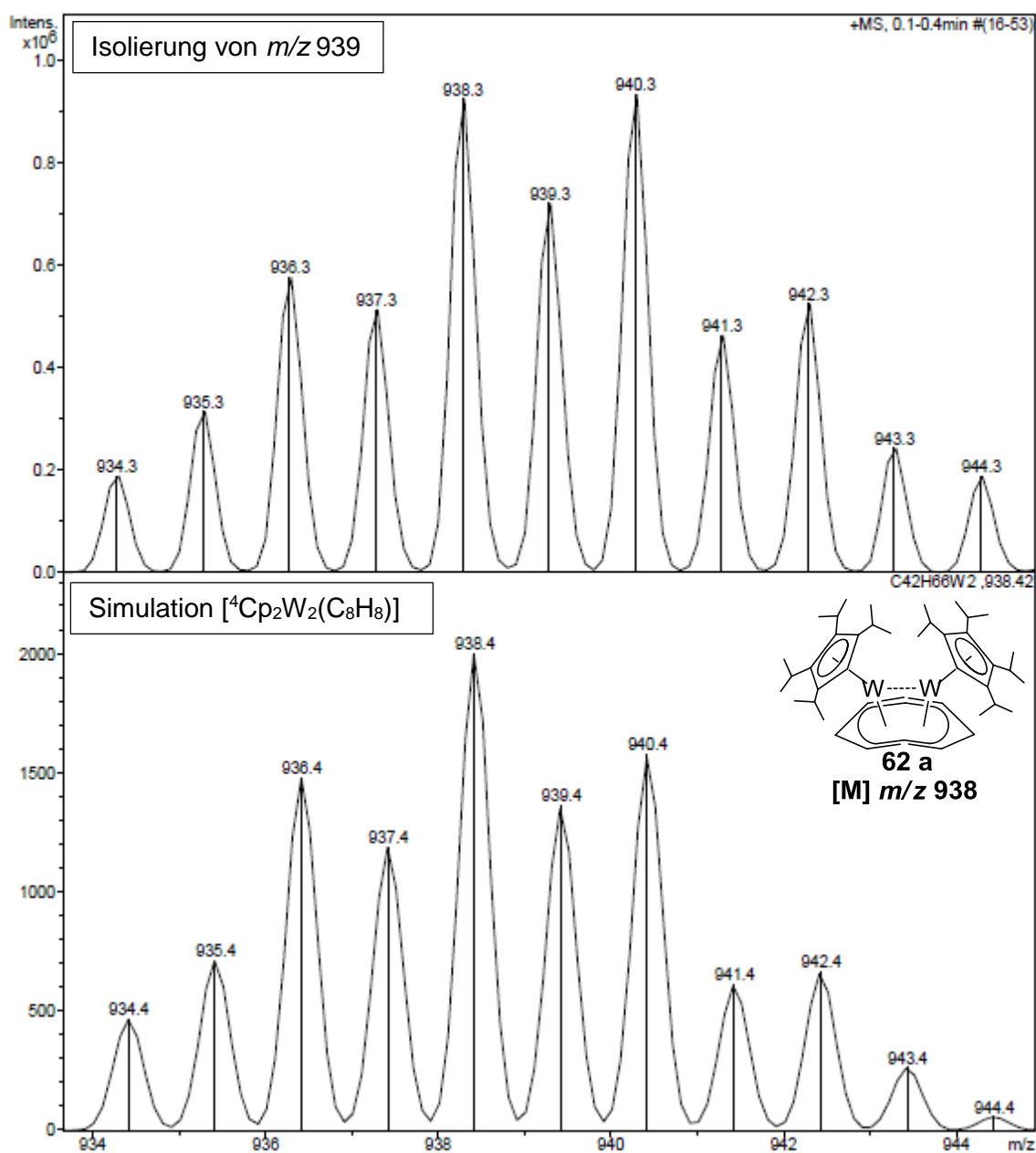


Abbildung 174: Isolierung und Simulation des Signals mit m/z von 938 (Pentan-Extrakt).

Für das Signal bei 938 m/z ergibt sich eine gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation.

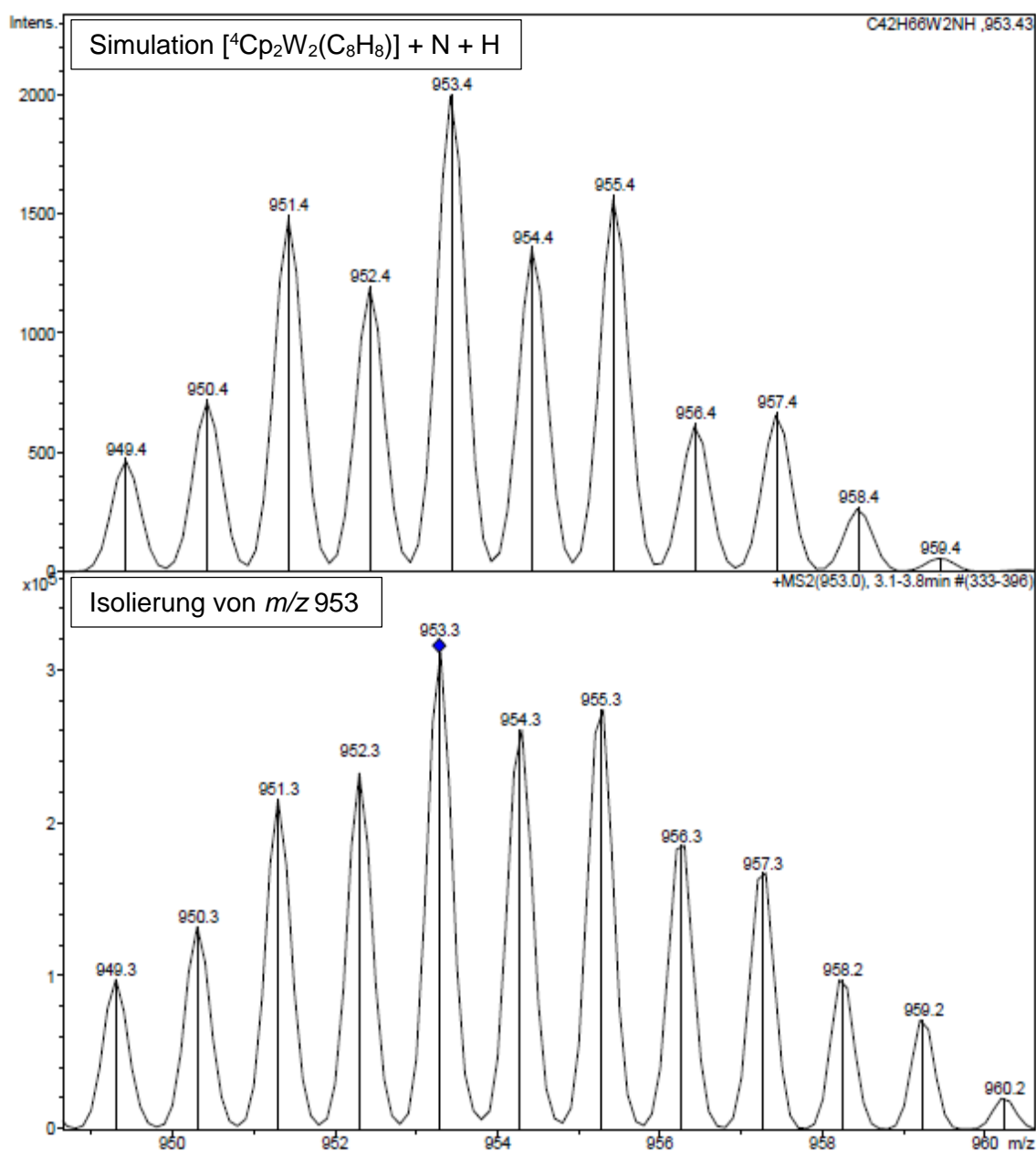


Abbildung 175: Isolierung/Simulation von 953 m/z (Pentan-Extrakt).

Bei der Fragmentierung von isolierten Ionen der Massenzahlen 953, 969, 981 und 1005 m/z konnte jeweils ein Fragment mit einer Massenzahl von 939 m/z detektiert werden. Das ist ein Hinweis, dass alle fünf Signale aus der Mutterspezies $[^4\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **62** durch Addition entsprechender Teilchen hervorgegangen sind und bei der Fragmentierung diese addierten Teilchen wieder abgeben. Das Fragment mit m/z von 939 wird jeweils mit einem roten Pfeil markiert.

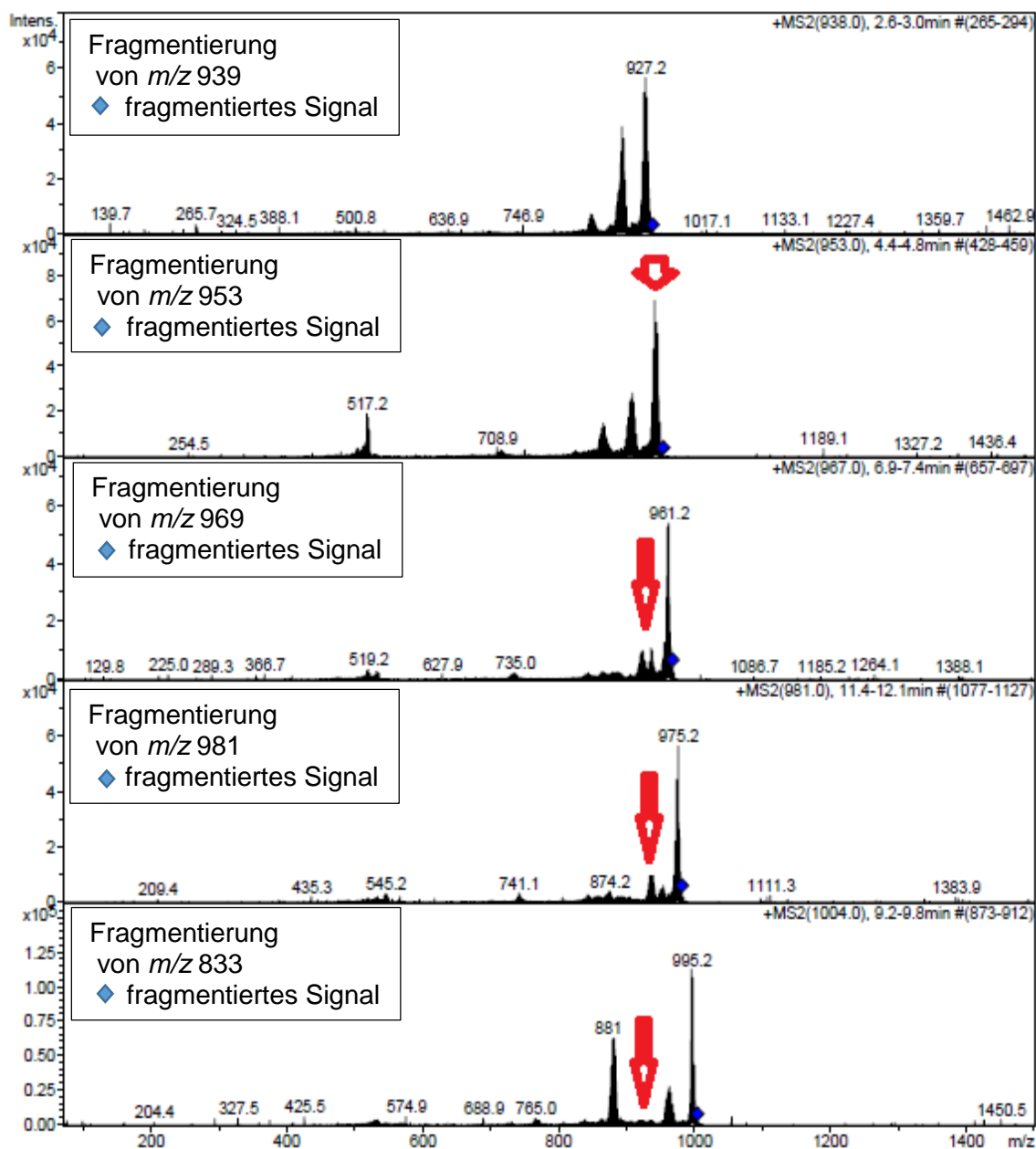


Abbildung 176: Fragmentierung von Signalen mit m/z (v.o.n.u.) 939, 953, 969, 981 und 1005 (CH_2Cl_2 -Extrakt). Mit dem Pfeil sind die Signale der Mutterspezies mit der Zusammensetzung $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ markiert.

3.5.19.1 [$^4\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] Experiment mit Stickstoff

Obwohl bereits bei kurzzeitiger Exposition Stickstoff in beachtlichem Ausmaß eingebaut wurde, ist nach fünf Tagen Rühren einer THF-Lösung der Verbindung [$^4\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **62** unter Stickstoffatmosphäre immer noch ein schwaches Signal der Ausgangsverbindung **62** zu sehen. Drei weitere intensive Signale im ESI-MS-Spektrum mit Massenzahlen von 953, 975 und 989 m/z entsprechen der Ausgangsverbindung [$^4\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **62** mit einem zusätzlichen Stickstoffatom, **62** mit einem zusätzlichen Chloro-Liganden und **62** mit einem N- und einem Cl-Atom. Bei höheren Massen treten nur zwei Signale mit 1321 und 1339 m/z deutlich hervor. Diese können der Ausgangsverbindung mit 27 N-Atomen und vier H-Atomen bzw. **62** mit Chlorid und 26 Stickstoffatomen zugeordnet werden (Abbildung 177). Diese Reaktion könnte eine hohe Selektivität erreichen, wenn man entweder von chloridfreier Ausgangsverbindung (m/z 939) oder von dem reinen Chlorid-Addukt (m/z 975) ausgehen und den Versuch (etwa unter N_2 -Druck) so durchführen könnte, dass die Ausgangsverbindung gerade weitgehend abreagiert. Mit dem chloridfreien Material könnte ein dominierendes Signal bei m/z 953, daneben m/z 1321 resultieren. Das Chlorid-Addukt sollte dann überwiegend das Chlorid-Mononitrid (m/z 989) mit wenig [**62**(Cl)(N) $_{26}$] (m/z 1339) ergeben.

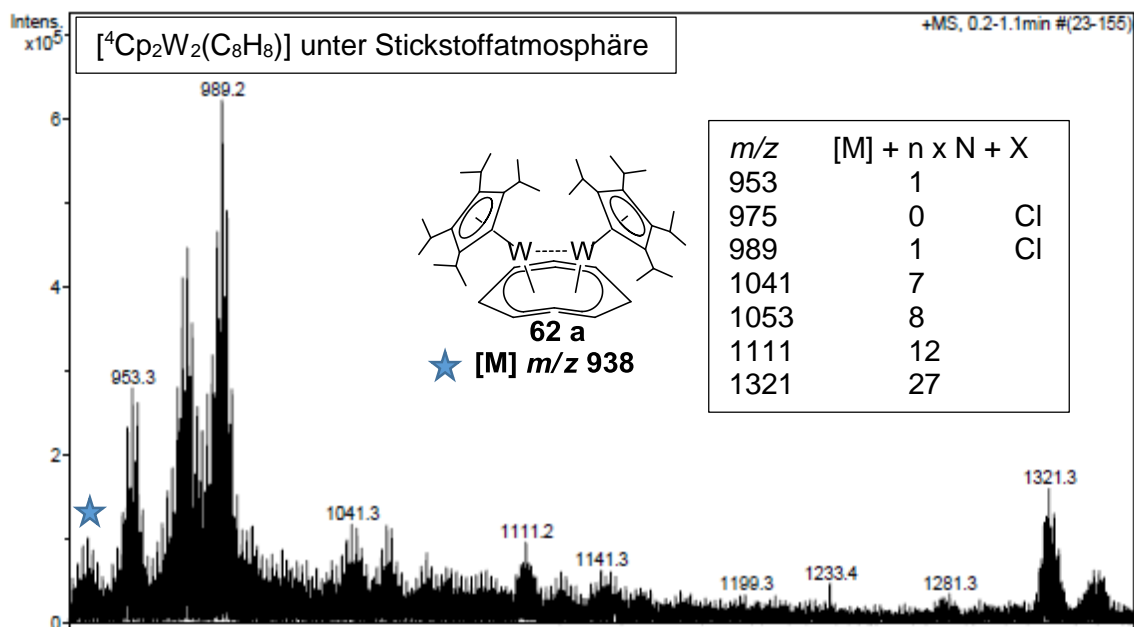


Abbildung 177: ESI-MS-Spektrum aus Versuch 3.5.19.1 Verbindung **62** nach 5 Tagen unter Stickstoffatmosphäre (CH_2Cl_2 -Extrakt).

Beim Vergleich der Isotopenmuster für das 975er Signal (Experiment/Simulation) wird eine gute Übereinstimmung der einzelnen Ausschläge im Bereich zwischen 969 und 977 m/z festgestellt. Am rechten Rand macht sich die Überlagerung mit dem intensivsten Signal mit m/z von 989 bemerkbar.

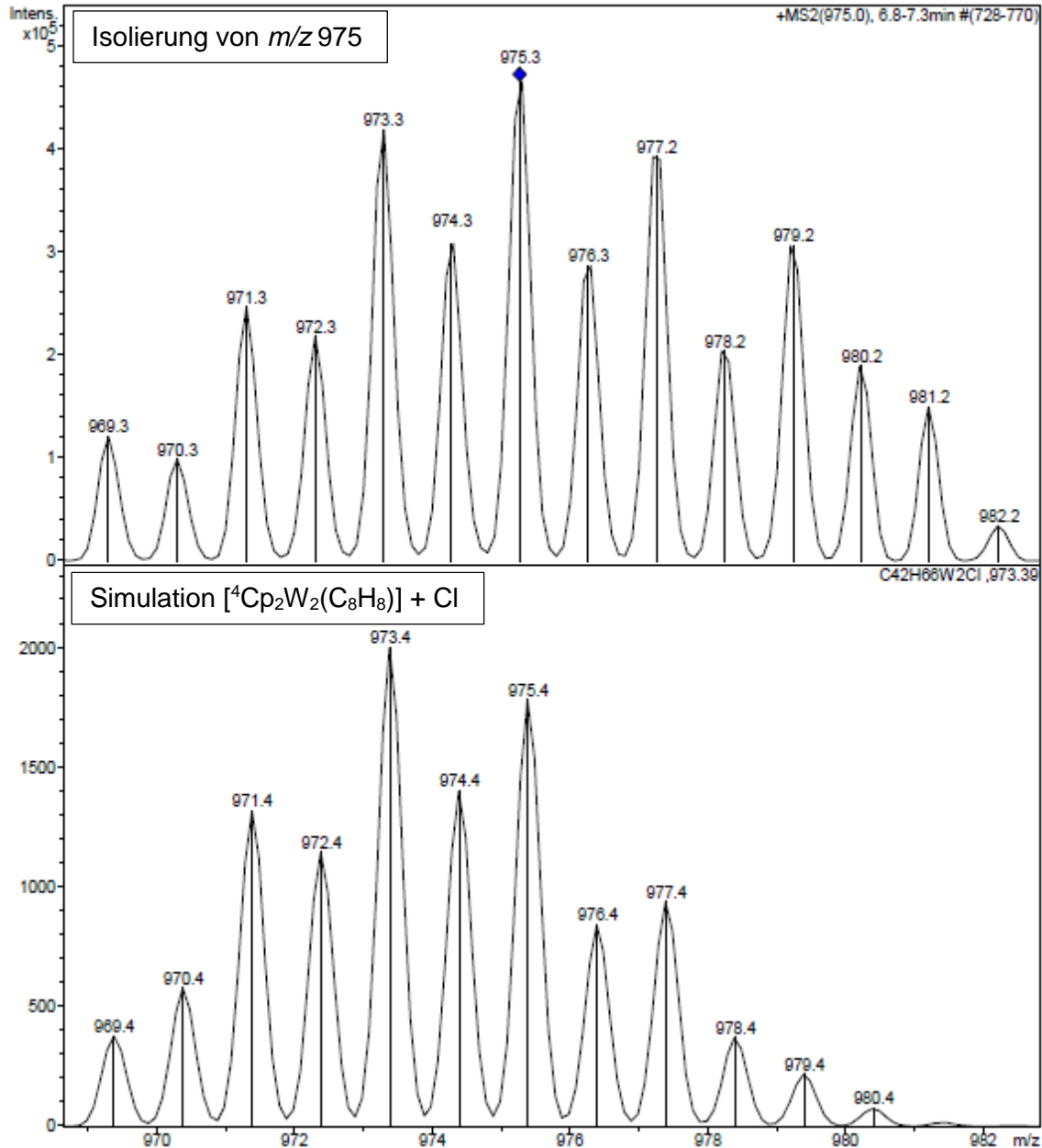
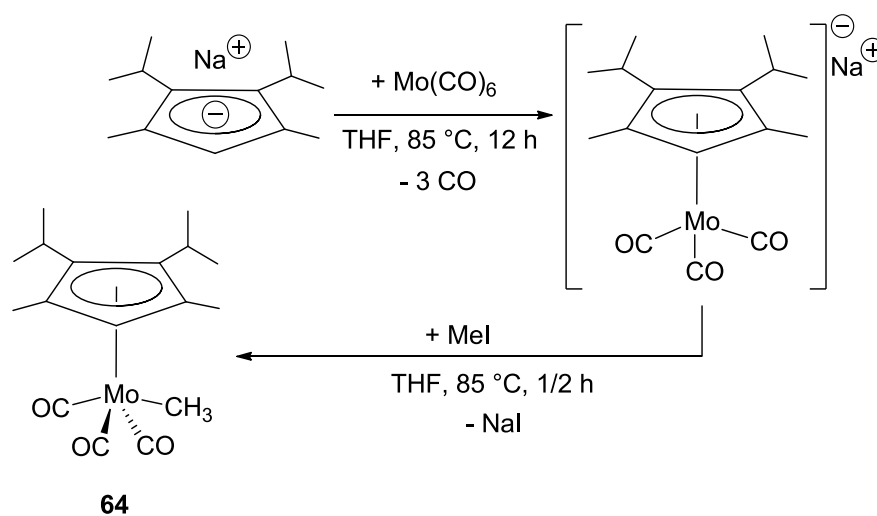


Abbildung 178: Stickstoff-Experiment Isolierung/Simulation von 975 m/z .

Tabelle 141: Massendifferenz zwischen dem Molekülpeak und den detektierten Signalen für $[M] \triangleq [{}^4\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **62**.

m/z	939	953 - 939	975 - 939
Δ	x	14	36
Zuordnung	$[M]^+$	$[M(\text{N})_1]^+$	$[\text{MCl}]^+ + 1$
m/z	989 - 939	1041 - 939	1053 - 939
Δ	50	102	114
Zuordnung	$[\text{MCl}(\text{N})_1]^+ + 1$	$[M(\text{N})_7]^+ + 4$	$[M(\text{N})_8]^+ + 2$
m/z	1111 - 939	1321 - 939	1339 - 939
Δ	172	382	400
Zuordnung	$[M(\text{N})_{12}]^+ + 4$	$[M(\text{N})_{27}]^+ + 4$	$[\text{MCl}(\text{N})_{26}]^+ + 1$

3.5.20 Tricarbonylmethyl(2,3-diisopropyl-1,4-dimethylcyclopentadienyl)molybdän



Schema 61: Synthese von Tricarbonylmethyl(2,3-diisopropyl-1,4-dimethylcyclopentadienyl)molybdän **64**.

Die Synthese von Tricarbonylmethyl(1,4-dimethyl-2,3-diisopropylcyclopentadienyl)molybdän **64** folgte der bereits geschilderten Prozedur (Schema **61**) unter Verwendung von Na_2^2Cp und ergab die gewünschte Verbindung **64** als gelbbraunes Pulver (Ausbeute 56 %).

Das Ringproton wurde bei einer Verschiebung von 4,16 ppm detektiert. Das Signal für die Isopropyl-Methinprotonen, bestehend aus einem Septett liegt bei 2,38 ppm. Drei

Protonen der metallgebundenen Methylgruppe treten bei einer Verschiebung von 0,44 ppm auf. Charakteristisch für alle Tricarbonylmethylmetall-Halbsandwich-Komplexe sind tieffeldverschobene Signale der Carbonyle, die beim $[\text{}^2_2\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ -Komplex bei einer Verschiebung von 229,49 und 243,35 ppm im Verhältnis von 2:1 im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen. Bei einer Verschiebung von 26,20 und 23,43 ppm werden zwei Kohlenstoffsignale für die Methylreste der beiden Isopropylgruppen detektiert. Die prochiralen Isopropylgruppen sind an Ring-C-Atome mit vier verschiedenen Substituenten gebunden. Aus diesem Grund sind die beiden Methylgruppen einer Isopropylgruppe diastereotop und ergeben unterschiedliche Signale. Weil die Spiegelebene des Moleküls eine Isopropylgruppe auf die andere abbildet, ergeben sich im ^1H -NMR-Spektrum zwei Dubletts für zwei Paare von Isopropyl-Methylgruppen mit *Kopplungskonstanten 7,19 Hz (1,12 ppm) und 7,09 Hz (0,98 ppm). Im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten aus dem gleichen Grund zwei separate Singulets für die vier Methyl-C-Atome der Isopropylgruppen auf. Das Signal für das Kohlenstoffatom der metallgebundenen Methylgruppe wird im Hochfeldbereich bei -16,02 ppm detektiert.

Tabelle 142: ^1H -NMR-Daten von $[\text{}^2_2\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **64**,
(400 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
4,16	(s)	1	1 H, Cp
2,38	(sep)	2	2 H, CHMe_2
1,59	(s)	6	6 H, CpCH_3
1,12; 0,98	(d)*	6, 6	12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
0,44	(s)	3	3 H, MoCH_3

Tabelle 143: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{}^2_2\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **64**.

Verschiebung δ (ppm)	Zuordnung	Verschiebung δ (ppm)	Zuordnung
243,35	1 C, CO	26,20	2 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
229,49	2 C, CO	24,71	2 C, CHMe_2
116,17	2 C, Ring- $\text{C}(i\text{-Pr})$	23,49	2 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
103,99	2 C, Ring- $\text{C}(\text{Me})$	13,20	2 C, Ring- CH_3
99,45	1 C, Ring- CH	-16,02	1 C, MoCH_3

Tabelle 144: IR-Daten von $[\text{}^2_2\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **64**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Beschreibung	Zuordnung
2967	w	v (CH)
2006	s	v (CO)
1905	vs	v (CO)

Die NMR-Untersuchungen und die C,H-Analysenwerte belegen die Reinheit der Verbindung **64**.

Tabelle 145: Elementaranalyse von $[\text{}^2_2\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **64**, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{MoO}_3$, $M=372,33$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	54,84	6,50
gefunden	54,64	6,49

Beim Abkühlen einer gesättigten Heptan-Lösung auf $-18\text{ }^\circ\text{C}$ wurden gelbe plättchenförmige Kristalle erhalten.

Der Fünfring ist planar, die Mo-CH₃-Gruppe befindet sich unterhalb der Ring-CH-Gruppe, während eine Carbonylgruppe die *trans*-Position zwischen zwei voneinander abgewendeten Isopropylgruppen einnimmt. Die beiden *cis*-ständigen Carbonylgruppen liegen fast deckungsgleich unterhalb der Methyl-Ringsubstituenten.

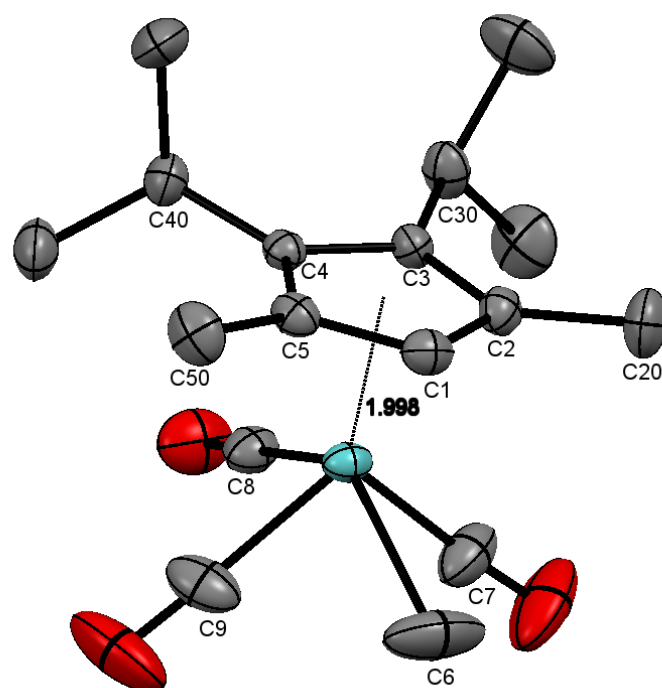


Abbildung 179: Kristallstruktur von $[\frac{2}{2}\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **64**.

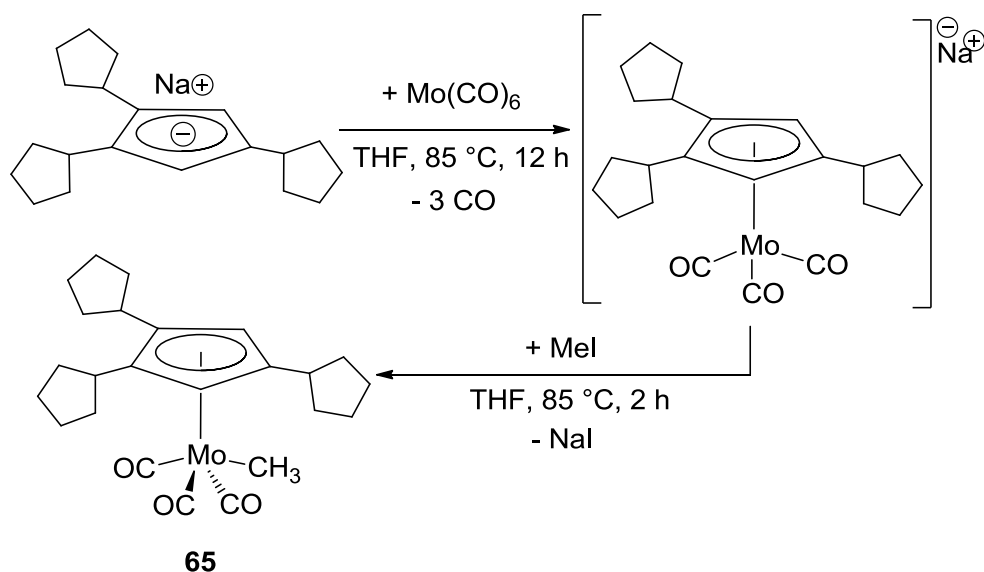
Tabelle 146: Bindungsabstände von $[\frac{2}{2}\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **64**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Mo-C1	2,341(3)	Mo-C8	1,980(3)
Mo-C2	2,338(2)	Mo-C9	1,970(3)
Mo-C3	2,322(2)	C2-C20	1,501(4)
Mo-C4	2,323(2)	C3-C30	1,509(4)
Mo-C5	2,369(3)	C4-C40	1,516(4)
Mo-C6	2,323(3)	C5-C50	1,501(4)
Mo-C7	1,965(4)	Mo-Cp _{cent}	1,998

Tabelle 147: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\frac{2}{2}\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **64**.

Beteiligte Atome zum Centroid	Winkel
Cp _{cent} -Mo-C6	110,1°
Cp _{cent} -Mo-C7	125,9°
Cp _{cent} -Mo-C8	116,6°
Cp _{cent} -Mo-C9	126,9°

3.5.21 Tricarbonylmethyl(1,2,4-tricyclopentylcyclopentadienyl)molybdän



Schema 62: Synthese von $[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **65**.

Nach der erfolgreichen Einführung von drei bzw. vier Cyclopentyleinheiten am Cp-Ring wurden nach der bereits beschriebenen Prozedur (Schema 62) Molybdän- und Wolfram-Halbsandwich-Komplexe mit 1,2,4-tricyclopentylcyclopentadienyl- und Tetra-cyclopentylcyclopentadienyl-Liganden hergestellt. Tricarbonylmethyl(1,2,4-tricyclopentylcyclopentadienyl)molybdän **65** wurde nach Schema 62 in 65 % Ausbeute erhalten und mittels Elementaranalyse, IR-Spektroskopie, NMR-Spektroskopie sowie Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Im ^1H -NMR werden die Ringprotonen bei einer Verschiebung von 4,79 ppm detektiert. Drei Protonen der metallgebundenen Methylgruppe können einem Singulett bei 0,53 ppm zugeordnet werden. Die Signale der Carbonyl-Liganden werden bei 230,11 und 243,98 ppm im Verhältnis 2:1 im ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert. Das Mo-CH₃-Signal liegt im Hochfeldbereich bei -14,66 ppm. Mithilfe von DEPT-Verfahren konnten die Methin- von den Methylen-gruppen der Cyclopentyl-Substituenten unterschieden werden.

Tabelle 148: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **65**, (400 MHz, C₆D₆, 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
4,79	(s)	2	2 H, $\text{H}(\text{Cyp}^3\text{Cp})$
2,45*	("qi")	2	2 H, $\text{CH}(\text{Cyp})$
2,31**	("qi")	1	1 H, $\text{CH}(\text{Cyp})$
1,83; 1,72; 1,52; 1,42; 1,21; 1,07	(m)	4, 4, 4, 4, 4, 4	24 H, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
0,53	(s)	3	3 H, $\text{CH}_3\text{-Mo}$

* $J = 8,06$ Hz, ** $J = 8,07$ Hz

Tabelle 149: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **65**.

Verschiebung δ (ppm)	Zuordnung	Verschiebung δ (ppm)	Zuordnung
243,98	1 C, CO	38,01	2 C, CH (Cyp)
230,11	2 C, CO	35,39	2 C, CH ₂ (Cyp)
118,93	1 C, Ring- C (Cyp)	34,47	4 C, CH ₂ (Cyp)
117,04	2 C, Ring- C (Cyp)	27,23	2 C, CH ₂ (Cyp)
88,29	2 C, Ring- CH	26,63	4 C, CH ₂ (Cyp)
39,32	1 C, CH (Cyp)	-14,66	1 C, Mo CH ₃

Tabelle 150: IR-Daten von $[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **65**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Beschreibung	Zuordnung
2928	w	v (CH)
2005	s	v (CO)
1919	vs	v (CO)

Tabelle 151: Elementaranalyse von $[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **65**, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{MoO}_3$, $M=464,47$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	62,06	6,94
gefunden	62,58	7,35

Die Verbindung **65** zeigt gute Kristallisationseigenschaften. Durch langsames Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden gelbe Kristalle erhalten.

Die Kristallstruktur von $[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ -Halbsandwich-Komplex weist einige Unterschiede gegenüber der Kristallstruktur von dem analogen Tricarbonylmethylmolybdän-Komplex mit dreifachsubstituiertem $\text{Cp}^{\prime\prime\prime}$ -Derivat auf. Der Abstand zwischen dem Metallzentrum und dem Centroid des Tricyclopentylcyclopentadienids ist mit $2,012 \text{ \AA}$ um $0,002 \text{ \AA}$ kürzer als im Tri(*tert*-butyl)cyclopentadienyl-Analogen $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **47**. Die Methylgruppe am Molybdän ordnet sich direkt unter dem zum Metall hin orientierten Methin-H-Atom des Cyclopentylrests zwischen den beiden Ring-H-Atomen an, wobei im analogen Halbsandwich-Komplex mit $\text{Cp}^{\prime\prime\prime}$ -Derivat die Methylgruppe eine Position unter einem Cp-Ring-H-Atom bevorzugt. Im Tricyclopentylderivat **65** ordnen sich die beiden Carbonylgruppen in *cis*-Position zur Methylgruppe unterhalb der beiden Ring-H-Atome an, die *trans*-ständige

Carbonylgruppe nutzt die Lücke zwischen den beiden benachbarten, voneinander abgewendeten Cyclopentylsubstituenten. Die benachbarten Cyclopentyl-Einheiten ordnen sich senkrecht zur Cyclopentadienyl-Ebene an, die dritte orientiert sich annähernd parallel zur Ringebene, soweit dies bei einem gefalteten Ring möglich ist.

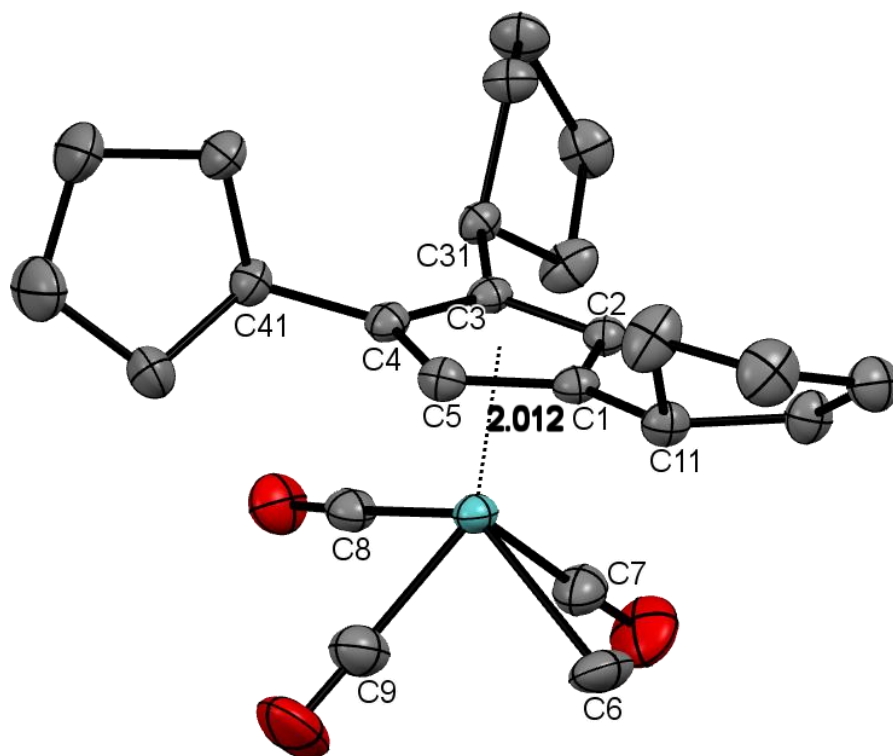


Abbildung 180: Kristallstruktur von $[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **65**.

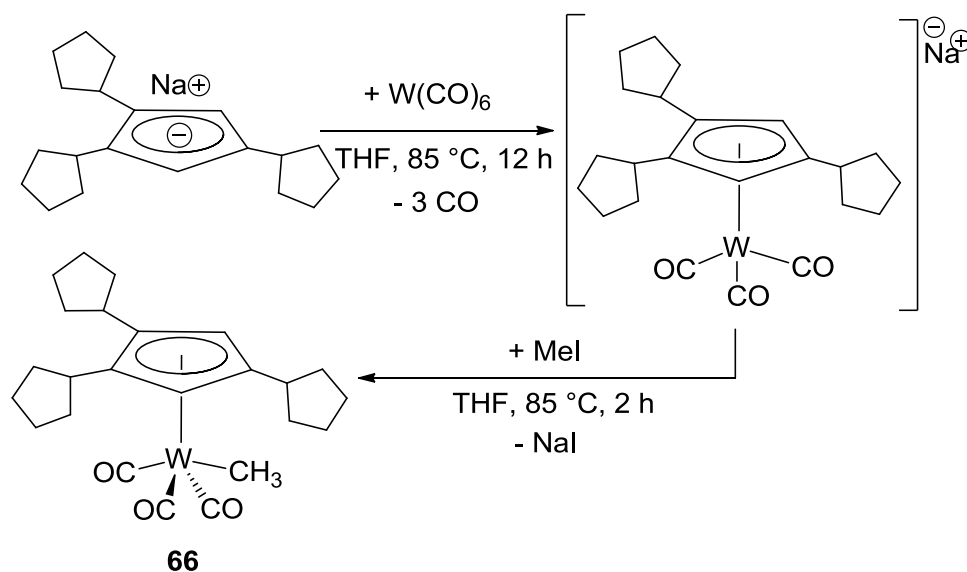
Tabelle 152: Bindungsabstände von $[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **65**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Mo-C1	2,414(16)	Mo-C7	1,989(2)
Mo-C2	2,350(17)	Mo-C8	1,983(19)
Mo-C3	2,316(16)	Mo-C9	1,987(2)
Mo-C4	2,321(17)	C1-C11/ C3-C31	1,506(2)
Mo-C5	2,348(17)	C4-C41	1,505(2)
Mo-C6	2,317(19)	Mo-Cp _{cent}	2,012

Tabelle 153: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **65**.

Beteiligte Atome zum Centroid	Winkel
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Mo-C6}$	113°
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Mo-C7}$	127°
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Mo-C8}$	113°
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Mo-C9}$	126°

3.5.22 Tricarbonylmethyl(1,2,4-tricyclopentylcyclopentadienyl)wolfram

**Schema 63:** Synthese von $[\text{Cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **66**.

Die Synthese von Tricarbonylmethyl(1,2,4-tricyclopentylcyclopentadienyl)wolfram **66** gelang nach Schema **63** in 88 % Ausbeute. Die Verbindung **66** wurde mittels Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie sowie Kristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden zwei Ringprotonen des Cp-Ringes bei 4,82 ppm, die W- CH_3 -Gruppe bei 0,61 ppm detektiert und sind somit beide etwas weiter zu tiefem Feld verschoben als bei dessen Mo-Analogon **65**. Charakteristisch sind Wolfram-Satelliten, die im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die Carbonyl-Signale und das Signal der metallgebundenen Methylgruppe begleiten (Tabelle **155**). Die Carbonyl-Signale im Verhältnis 2:1 bei 220,06 und 233,71 ppm sind dagegen hochfeldverschoben gegenüber den Signalen des Mo-Analogons **65** mit 230,11 und 243,98 ppm. Das ^{13}C -Signal für die Methylgruppe am Wolfram ist mit -27,62 ppm noch stärker hochfeldverschoben als beim Mo-Derivat **65**

(-14,7). Eine ähnliche Verschiebung wurde beim ^4CpW -Halbsandwichkomplex **60** mit -28,85 ppm beobachtet.

Tabelle 154: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **66**, (400 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
4,82	(s)	2	2 H, $\text{H}(\text{Cyp}^3\text{Cp})$
2,47*	("qi")	2	2 H, $\text{CH}(\text{Cyp})$
2,34**	("qi")	1	1 H, $\text{CH}(\text{Cyp})$
1,85; 1,70; 1,52; 1,41; 1,27; 1,06	(m)	4, 4, 4, 4, 4, 4	24 H, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
0,61	(s)	3	3 H, $\text{CH}_3\text{-W}$

(* $J = 8,28$ Hz, ** $J = 8,41$ Hz)

Tabelle 155: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **66**.

Verschiebung δ (ppm)	Zuordnung	Verschiebung δ (ppm)	Zuordnung
233,71***	1 C, CO	37,81	2 C, $\text{CH}(\text{Cyp})$
220,06****	2 C, CO	35,14	2 C, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
117,31	1 C, Ring- $\text{C}(\text{Cyp})$	34,13	4 C, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
114,96	2 C, Ring- $\text{C}(\text{Cyp})$	27,89	2 C, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
87,30	2 C, Ring- CH	26,99	4 C, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
41,59	1 C, $\text{CH}(\text{Cyp})$	-27,62*****	1 C, WCH_3

Satelliten Signale mit $J_{\text{WC}} = 66,73$ Hz, *Satelliten Signale mit $J_{\text{WC}} = 77,01$ Hz,

*****Satelliten Signale mit $J_{\text{WC}} = 30,19$ Hz

Die NMR-Spektren enthalten auch die Signale des Pentans.

Tabelle 156: IR-Daten von $[\text{Cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **65**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Beschreibung	Zuordnung
2932	w	v (CH)
1989	s	v (CO)
1918	vs	v (CO)

Die Elementaranalysenwerte sind stark erhöht. Dies wird auf die Beteiligung von Pentan zurückgeführt, das auch in den NMR-Spektren detektiert wurde.

Tabelle 157: Elementaranalyse von $[\text{Cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **66**, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{W}$, $M=552,35$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	52,19	5,84
gefunden	56,94	6,99
berechnet für 66 · 1,25 mol C_5H_{12}	56,55	7,37

Die Kristallstruktur von $[\text{Cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **66** ist der Kristallstruktur des analogen Tricarbonylmethylmolybdän-Komplexes sehr ähnlich, kleine Abweichungen werden in Tabelle **158** gezeigt.

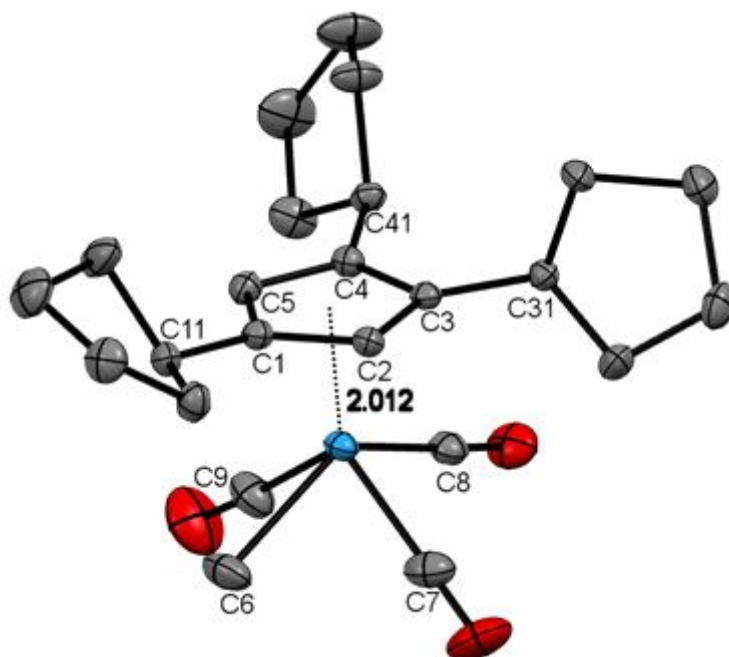


Abbildung 181: Kristallstruktur von $[\text{Cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **66**.

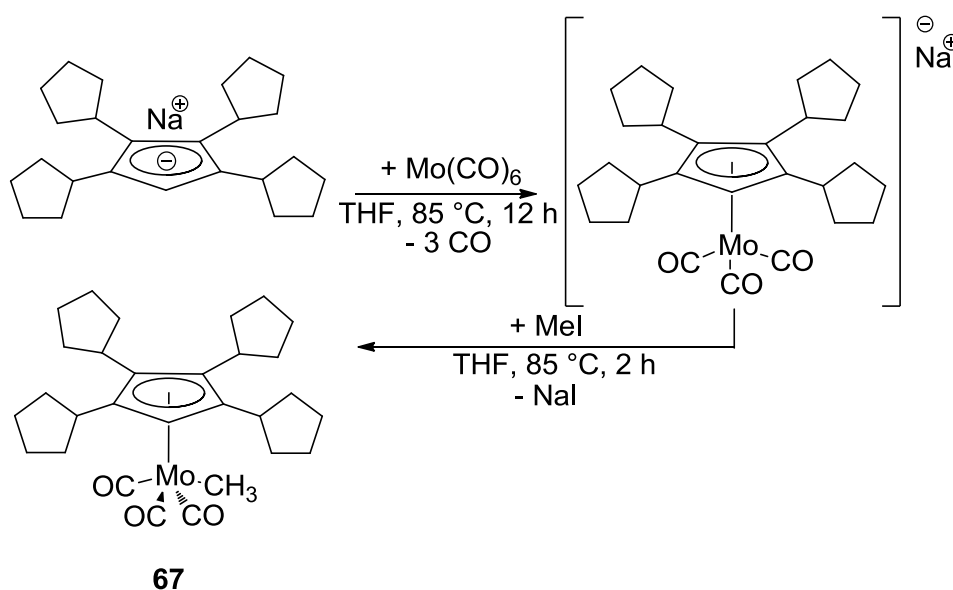
Tabelle 158: Bindungsabstände von $[\text{Cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **66** und $[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **65** (Abstände des Molybdänkomplexes sind grau unterlegt).

Bindung		Abstand [Å]		Bindung		Abstand [Å]	
W-C1	Mo-C1	2,416(3)	2,414(16)	W-C7	Mo-C7	1,990(3)	1,989(2)
W-C2	Mo-C2	2,348(2)	2,350(17)	W-C8	Mo-C8	1,976(3)	1,983(19)
W-C3	Mo-C3	2,317(2)	2,316(16)	W-C9	Mo-C9	1,970(3)	1,987(2)
W-C4	Mo-C4	2,322(3)	2,321(17)	C1-C11	C1-C11	1,502(4)	1,506(2)
W-C5	Mo-C5	2,351(3)	2,348(17)	C3-C31	C3-C31	1,503(4)	1,506(2)
W-C6	Mo-C6	2,310(3)	2,317(19)	W-Cp _{cent}	Mo-Cp _{cent}	2,012	2,012

Tabelle 159: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **66**.

Beteiligte Atome zum Centroid	Winkel
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W-C6}$	112°
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W-C7}$	127°
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W-C8}$	114°
$\text{C}_{\text{cent}}\text{-Mo-C9}$	126°

3.5.23 Tricarbonylmethyl(tetracyclopentylcyclopentadienyl)molybdän



Schema 64: Synthese von Tricarbonylmethyl(tetracyclopentylcyclopentadienyl)molybdän **67**.

Aus NaCyp^4Cp wurde mittels der bekannten Prozedur (Schema **64**) Tricarbonylmethyl-(tetracyclopentylcyclopentadienyl)molybdän **67** in 44 % Ausbeute hergestellt und charakterisiert.

Das Ringproton im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird bei einer Verschiebung von 4,87 ppm detektiert. Die Mo-CH_3 -Gruppe tritt mit 0,60 ppm bei geringfügig tieferem Feld in Resonanz als die gleiche Gruppe im Tricyclopentyl-Molybdänderivat **65**. Ebenfalls tieffeldverschoben zeigen sich die Carbonyl-C-Signale im Komplex **67** mit 231,10 und 244,98 ppm im Verhältnis 2:1. Das ^{13}C -Signal der Methylgruppe am Molybdän wurde im negativen Bereich bei -15,69 ppm beobachtet. Mithilfe von DEPT-Verfahren konnten die Methingruppen von den Methylengruppen der vier Cyclopentyl-Reste am Cp-Ring segregiert werden.

Tabelle 160: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{Cyp}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **67**, (400 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
4,87	(s)	1	1 H, $\text{H}(\text{Cyp}^4\text{Cp})$
2,73*	(qi)	4	2 H, $\text{CH}(\text{Cyp})$
2,11; 1,92; 1,46; 1,25	(m)	8, 8, 8, 8	32 H, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
0,60	(s)	3	3 H, $\text{CH}_3\text{-Mo}$

* $J = 8,79$ Hz**Tabelle 161:** $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von $[\text{Cyp}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **67**.

Verschiebung δ (ppm)	Zuordnung	Verschiebung δ (ppm)	Zuordnung
244,98	1 C, CO	36,49	2 C, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
231,10	2 C, CO	36,26	2 C, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
116,90	2 C, Ring- $\text{C}(\text{Cyp})$	34,96	2 C, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
113,42	2 C, Ring- $\text{C}(\text{Cyp})$	28,26	2 C, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
90,65	1 C, Ring- CH	27,82	2 C, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
38,84	2 C, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$	27,21	2 C, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
38,54	2 C, $\text{CH}(\text{Cyp})$	26,59	2 C, $\text{CH}_2(\text{Cyp})$
38,27	2 C, $\text{CH}(\text{Cyp})$	-15,69	1 C, MoCH_3

Tabelle 162: Elementaranalyse von $[\text{Cyp}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **67**, $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{MoO}_3$, $M=532,59$ g/mol.

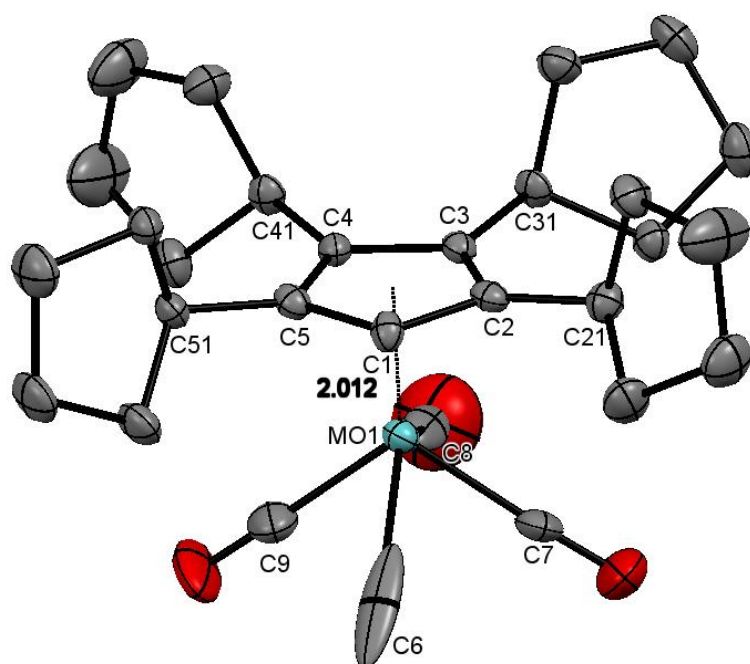
	C [%]	H [%]
berechnet	65,40	7,57
gefunden	59,56	6,90

Die Elementaranalyse weicht stark von den Theoriewerten ab. Da bei der NMR-Untersuchung keine Verunreinigungen beobachtet wurden, kann von einer Verunreinigung des Rohproduktes durch Salze ausgegangen werden. Die geringe Ansatzgröße ließ eine Reinigung nicht zu, die Reste der Rohsubstanz wurden für die Züchtung von Einkristallen benötigt. Eine Wiederholung des Ansatzes war nicht möglich, weil die gesamte Menge an $\text{Na}^{\text{Cyp}}\text{Cp}$ für die Alkylierung zu Pentacyclopentyl-cyclopentadien benötigt wurde.

Tabelle 163: IR-Daten von $[\text{Cyp}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **67**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Beschreibung	Zuordnung
2951	w	v (CH)
2003	s	v (CO)
1921	vs	v (CO)

Die metallgebundene Methylgruppe ordnet sich wie bei allen vierfachsubstituierten Cp-Derivaten unter dem unsubstituierten Kohlenstoffatom des Cp-Ringes an, während die entgegengesetzte Carbonylgruppe mit dem kleinsten Winkel von 115° eine Position zwischen zwei Cyclopentylgruppen annimmt. Zwei weitere Carbonylgruppen mit dem größeren Centroid-Metallzentrum-Carbonyl-Winkel von $126,5^\circ$ liegen fast deckungsgleich unterhalb der betreffenden Cyclopentylgruppen. Die etwas verdrehten Cyclopentyl-Einheiten ordnen sich quer zur Cyclopentadienyl-Ebene an.

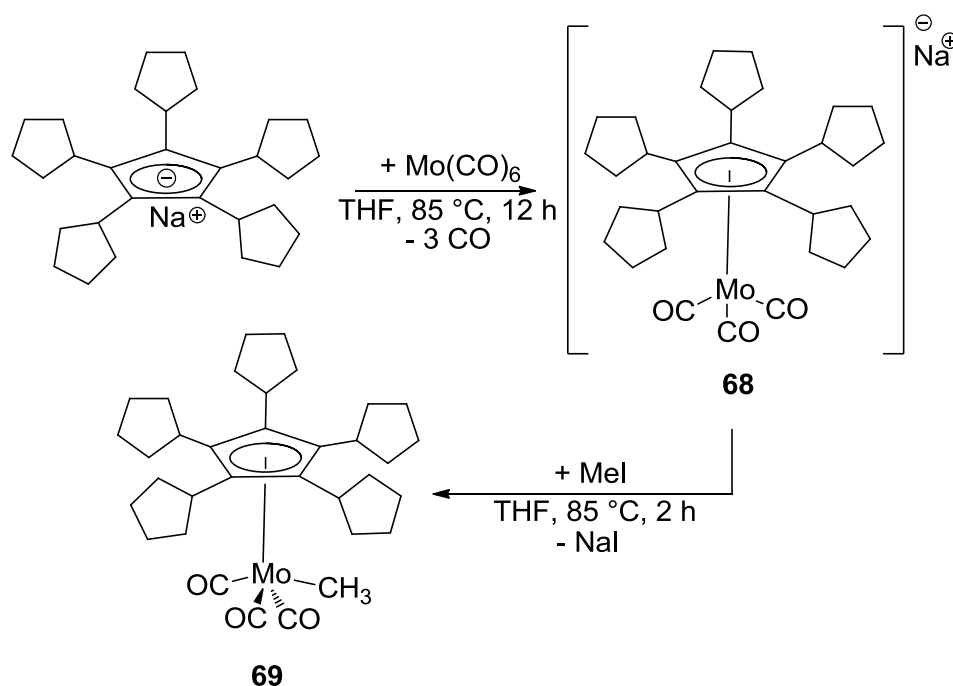
**Abbildung 182:** Kristallstruktur von $[\text{Cyp}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **67**.**Tabelle 164:** Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Cyp}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **67**.

Beteiligte Atome zum Centroid	Winkel
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Mo-C6}$	$118,05^\circ$
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Mo-C7}$	$126,43^\circ$
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Mo-C8}$	$114,94^\circ$
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Mo-C9}$	$126,62^\circ$

Tabelle 165: Bindungsabstände von [^{Cyp4}CpMo(CO)₃CH₃] **67**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Mo-C1	2,351	Mo-C8	2,024
Mo-C2	2,375	Mo-C9	1,974
Mo-C3	2,339	C2-C21	1,509
Mo-C4	2,340	C3-C31	1,506
Mo-C5	2,362	C4-C41	1,511
Mo-C6	2,435	C5-C51	1,513
Mo-C7	1,974	Mo-Cp _{cent}	2,012

3.5.24 Tricarbonylmethyl-(pentacyclopentylcyclopentadienyl)molybdän



Schema 65: Synthese von Tricarbonylmethyl(pentacyclopentylcyclopentadienyl)molybdän **69**.

Abschließend sollte die Synthese des Tricarbonylmethylmolybdän-Halbsandwichkomplexes mit einem Pentacyclopentylcyclopentadienyl-Liganden durchgeführt werden. Verbindung **69** wäre der erste Komplex des extrem sperrigen ^{Cyp5}Cp-Liganden.

Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches aus Pentacyclopentylcyclopentadienylnatrium und Molybdänhexacarbonyl in THF auf 85 °C wurde eine orangebraune Farbe der Reaktionslösung beobachtet. Mit Methyljodid fiel ein brauner Niederschlag aus. Die entstandene Verbindung ist schwerlöslich, weshalb die Extraktion schließlich mit heißem

Toluol durchgeführt werden musste. Die Kristallstrukturanalyse zeigte den Toluolkomplex $[(C_6H_5CH_3)Mo(CO)_3]$.

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen hätte die nochmalige Herstellung von Pentacyclopentylcyclopentadienid erfordert und war aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Aufgrund der Löslichkeit der anionischen Zwischenstufe $[^{Cp^5}CpMo(CO)_3]^- Na^+$ **68** in THF besteht die Möglichkeit, den Komplex in dieser Form zu charakterisieren.

4 Experimenteller Teil

4.1 Arbeitstechniken und Analysemethoden

Alle experimentellen Arbeiten zur Synthese von Metallkomplexen wurden unter Inertgas (Argon 5.0 bzw. Stickstoff 5.0) durchgeführt. Es wurde eine Standard-Schlenktechnik angewandt bzw. wurde eine Glovebox der Firma MBraun, Garching verwendet, so dass der Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit für die besonders oxidations- und hydrolyseempfindliche Verbindungen gewährleistet werden konnte. Die verwendeten Glasgeräte und Apparaturen wurden vor Gebrauch ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit geschmolzenem Alkalimetall getrocknet, unter Stickstoff destilliert und aufbewahrt. Benzol- d_6 wurde über Natrium-Kalium-Legierung aufbewahrt und vor der Nutzung umkondensiert. Chloroform- d_1 wurde über Molsieb getrocknet.

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (CHNS-Analyse) wurde im Fachbereich Chemie/Analytikabteilung der Universität Kaiserslautern mit dem Gerät *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysetechnik/Hanau* durchgeführt. Die CHNS-Proben von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in der Glovebox unter Argonatmosphäre in Zinnkapseln dicht verschlossen.

Gaschromatographie

Die Anfertigung der Gaschromatogramme erfolgte mit einem Gerät der Firma *Shimadzu*. 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 μm Film). Es wurde stets mit einem standardisierten Messprogramm gearbeitet, um Retentionszeiten direkt vergleichen zu können.

Die Starttemperatur lag bei 70 °C. Die Injektortemperatur wurde mit einer Heizrate von 50 °C/min bis zu einer Höchsttemperatur von 280 °C erhöht.

Die gaschromatographische Untersuchung mit gekoppelter Massenspektrometrie erfolgte an einem Varian 3900 Gaschromatograph und Varian Saturn 2100T Massenspektrometer. Dabei wurde eine Säule der Firma CS-Chromatographie Service vom Typ FS-OV-1701-CB-0.25 eingesetzt (Länge: 30 m, ID: 0.25 mm, AD: 0.36 mm,

Filmdicke: 0.25 μm , Max. Temp.: 260 $^{\circ}\text{C}$). Verwendete Messmethode: 80-280:
Starttemp.: 80 $^{\circ}\text{C}$, Zieltemp.: 280 $^{\circ}\text{C}$, Heizrate: 5 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$.

Ultraschallbad

Braunsonic 220; Bader

Massenspektrometrie

Für die Analysen wurde ein Esquire 3000 Massenspektrometer der Firma Bruker verwendet.

Kernresonanzspektroskopie

Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden die Puls-FT-NMR-Geräte DPX 200, DPX 400 bzw. DPX 600 der Firma Bruker verwendet. Die Substanzen wurden in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln (C_6D_6 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 , d_8 -THF) aufgenommen. Alle NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt nach der δ -Skala in ppm. Die Charakterisierung der Spinmultiplizitäten wird durch folgende Abkürzungen beschrieben: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qnt = Quintett, m = Multipllett, "qi" = Pseudeoquintett.

Kristallstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Röntgen-Diffraktometer *Oxford Diffraction Gemini S Ultra* durchgeführt. Die Datenauswertung und Verfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97.

4.2 Synthetische Prozeduren

4.2.1 Tricyclopentylcyclopentadien 1

Unter heftigen Rühren wurde zu einem Reaktionsgemisch bestehend aus Aliquat 336 (3,00 g), frisch gecracktem Cyclopentadien (10,0 g, 12,5 mL, 151 mmol) und 210 mL einer wässrigen KOH-Lösung (50 %-ig) (211 g, 3,76 mol, KOH-Plätzchen) langsam Bromcyclopentan (67,51 g, 48,57 mL, 453 mmol) zugetropft. Die Temperatur der Reaktionsmischung stieg maximal auf 60 °C, wobei sich die anfangs helle Lösung zunehmend verdunkelte und die Reaktionsmischung eine braune Farbe annahm. Das braune Reaktionsgemisch wurde zuerst eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zwei weitere Tage wurde die Reaktionsmischung auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen des braunen Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurden organische und wässrige Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils 100 mL Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und von Petrolether befreit. Der braune, ölige Rückstand wurde im Vakuum (1·10⁻² mbar) fraktionierend destilliert. Als Hauptfraktion (120 °C) wurde ein leicht gelbliches Öl erhalten, der als Hauptbestandteil *Tricyclopentylcyclopentadien*-Isomere enthielt.

Ausbeute: 31,44 g (117 mmol, 77 %) eines gelblichen Öls.

4.2.2 Natriumtricyclopentylcyclopentadienid 2

Zu einer THF-Lösung von *Tricyclopentylcyclopentadien 1* (25,34 g, 94 mmol) wurde bei Raumtemperatur Natriumamid (4,02 g, 103 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde drei Tage unter siedendem THF gerührt, wobei eine Ammoniakentwicklung beobachtet wurde. Nach Abkühlen der braunen Suspension auf Raumtemperatur wurde anschließend die Reaktionsmischung zwei Tage im Ultraschallbad belassen. Nach der Ultraschallbadbehandlung wurde eine braun gefärbte Suspension vom Rückstand befreit. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der resultierende, beige Feststoff mehrmals mit Pentan (2 x 50 mL) gewaschen, um nicht metallierbare Bestandteile zu entfernen.

Ausbeute: 16,14 g (55 mmol, 59 %) eines beigefarbenen Feststoffs.

4.2.3 Tetracyclopentylcyclopentadien 3

Zu einer THF-Lösung von Natriumtricyclopentylcyclopentadienid **2** (16,14 g, 55 mmol) wurde bei 0 °C langsam Bromcyclopentan (8,23 g, 5,92 mL, 55 mmol) zugetropft und auf Raumtemperatur gebracht. Die braune Reaktionsmischung wurde zunächst zwei Tage unter Rückfluss gerührt und danach weitere 24 Stunden im Ultraschallbad bei Raumtemperatur belassen. Nach beendeter Reaktionszeit wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, um das bei der Alkylierung entstandene Natriumbromid zu lösen. Zwei Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Petrolether (2 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 18,16 g (54 mmol, 97 %) eines gelblichen Öls.

4.2.4 Natriumtetracyclopentylcyclopentadienid 4

Tetracyclopentylcyclopentadien **3** (18,16 g, 54 mmol) wurde in THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit Natriumamid (2,29 g, 59 mmol) versetzt. Die Suspension wurde drei Tage unter siedendem THF gerührt, dabei wurde eine lebhafte Gasentwicklung beobachtet. Die anschließende Behandlung der braunen Suspension im Ultraschallbad sollte die Metallierung vervollständigen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das nicht umgesetzte Natriumamid abzentrifugiert und die braune THF-Lösung im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Pentan (2 x 50 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 11,38 g (32 mmol, 59 %) eines beigen Feststoffs.

4.2.5 Pentacyclopentylcyclopentadien 5

Natriumtetracyclopentylcyclopentadienid **4** (6,38 g, 18 mmol) wurde in 70 mL THF vorgelegt. Zur braunen THF-Lösung wurde langsam Bromcyclopentan (2,64 g, 1,9 mL, 18 mmol) bei 0 °C zugetropft und danach auf Raumtemperatur gebracht. Diese Reaktionsmischung wurde drei Tage unter Rückfluss gerührt und weitere 24 Stunden im Ultraschallbad behandelt. Nach beendeter Reaktion wurde vorsichtig mit Wasser versetzt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Petrolether (50 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der orangegelben Lösung mit MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 5,72 g (14 mmol, 79 %) eines orangegelben Öls.

4.2.6 Natriumpentacyclopentylcyclopentadienid 6

Natriumamid (0,60 g, 15,4 mmol) und Pentacyclopentylcyclopentadien **5** (5,72 g, 14 mmol) wurden in 50 mL THF vorgelegt und anschließend 4 Tage unter Rückfluss gerührt. Dabei wurde auf die Ammoniakentwicklung geachtet. Nach Abkühlen der braunen Suspension auf Raumtemperatur wurden drei weitere Tage Reaktionszeit im Ultraschallbad gewährt. Die braune Suspension wurde von nicht verbrauchtem Natriumamid befreit und anschließend im Ölpumpenvakuum eingeengt. Natriumtricyclopentylcyclopentadienid wurde mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Da nur eine geringe Ausbeute des gewünschten Natriumsalzes erhalten werden konnte, wurde die Pentan-Waschfraktion erneut unter gleichen Bedingungen mit Natriumhydrid metalliert.

Vereinigte Ausbeute nach der Metallierung mit NaNH_2 und NaH : 1,3 g (3 mmol, 22 %) eines braunen Feststoffs.

4.2.7 Chrom(II)acetat 7

Chrom(III)-chlorid-hexahydrat (27,0 g, 101 mmol) wurde in 250 mL Wasser gelöst. Zu einer dunkel grünen Chrom(III)-chlorid Lösung wurden Zn-Pulver (3,31 g, 51 mmol) und 8 mL (14,72 g, 150,1 mmol) konzentrierte Schwefelsäure portionsweise zugegeben und solange gerührt, bis sich die anfangs tiefgrüne Lösung tiefblau färbte. Dabei löste sich das Zn-Pulver unter H_2 -Entwicklung vollständig auf. Parallel zur Reduktion wurde eine wässrige Natriumacetat-Lösung (75,6 g, 555 mmol) in 100 mL ausgekochtem Wasser hergestellt und mit der tiefblau gefärbten Cr(II)-Lösung portionsweise versetzt. Sobald ein alkalisches Milieu erreicht wurde, wurde ein tiefroter Niederschlag beobachtet. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde der tiefrote Niederschlag abfiltriert und zur vollständigen Entfernung der löslichen Salze (ZnCl_2) mit ausgekochtem Wasser gewaschen. Anschließend wurde Cr(II)-acetat mit trockenem Ethanol und trockenem Diethylether (je 2 x 50 mL) gewaschen. Die koordinierten Wassermoleküle wurden an der Vakuumpumpe bei 140 °C entfernt.

Ausbeute: 15,3 g (45 mmol, 89 %) eines orange-braunen Feststoffs.

4.2.8 Molybdän(II)benzoat 8

Molybdänhexacarbonyl (1,42 g, 5,36 mmol) und Benzoesäure (0,66 g, 5,36 mmol) wurden in Diglyme suspendiert und 3 Stunden unter Rückfluss gerührt. Bei der Reaktionsapparatur soll darauf geachtet werden, dass mit einem Liebigkühler gearbeitet wird. Die Bauweise aus geraden Röhren ermöglichte die Rückführung eines Sublimats

von Molybdänhexacarbonyl von Zeit zu Zeit durch Kratzen mit dem Spatel. Die Suspension färbte sich beim Rühren unter Rückfluss orange. Das Rühren der Reaktionsmischung unter Rückfluss wurde beendet, nachdem die Gasentwicklung (H_2 , CO) zum Erliegen kam. Das Lösungsmittel wurde destillativ im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit siedendem Toluol gewaschen. Dabei wurde die nicht umgesetzte Benzoesäure entfernt und das Produkt als ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2,54 g (3,76 mmol, 70 %) eines orangefarbenen Feststoffs.

Tabelle 166: Elementaranalyse von $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{O}_8$ **8**, $M=676,37$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	49,72	2,98
gefunden	49,43	3,09

4.2.9 Hexacyclopentylchromocen **9**

In einem Schlenkrohr wurde Natriumtricyclopentylcyclopentadienid **2** (0,20 g, 0,68 mmol) in THF gelöst. Zur einen braunen $\text{Na}^{\text{Cyp}^3}\text{Cp}$ -Lösung wurde Chrom(II)acetat (0,116 g, 0,34 mmol) hinzugefügt und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde wurde ein Farbumschlag von orangebraun nach intensiv braun beobachtet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde THF abgezogen und der braune Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein hellbrauner, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,15 g (0,26 mmol, 77 %) eines kristallinen Feststoffs.

Tabelle 167: Elementaranalyse von $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{Cr}$ **9**, $M=590,88$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet ($[\text{Cyp}^3\text{Cp}_2\text{Cr}]$)	81,31	9,89
gefunden	81,37	9,99

4.2.10 Octacyclopentylchromocen 10

In einer analogen Reaktion wurde Natriumtetracyclopentylcyclopentadienid **4** (0,20 g, 0,56 mmol) in THF gelöst und bei Raumtemperatur mit Chrom(II)-acetat (0,094 g, 0,27 mmol) vermischt. Die orangebraune Suspension wurde zwei Tage gerührt, wobei nach einer Stunde ein Farbumschlag nach intensiv braun bis weinrot festgestellt wurde. Nach 48 Stunden Reaktionszeit wurde das THF entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Pentans wurde ein dunkler weinroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,14 g (0,19 mmol, 72 %) eines dunklen weinroten Feststoffs.

Tabelle 168: Elementaranalyse von $C_{50}H_{74}Cr$ **10**, $M=727,12$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet ($[C_{yp}^4Cp_2Cr]$)	82,59	10,26
umgerechnet mit 0,85 mol $C_{54}H_{80}Cr_2O_4$ 12	77,32	9,61
gefunden	77,31	9,54

4.2.11 Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)acetat-Dimer 13

Eine rot-braune Suspension aus Chrom(II)acetat **7** (0,75 g, 2,21 mmol) und Natriumtetraisopropylcyclopentadienid (1,31 g, 4,41 mmol) wurde in THF drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzer Reaktionszeit trat die Intensivierung der Braunfärbung des Reaktionsgemisches auf. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wurde nach 72 Stunden vom Lösungsmittel befreit und der braune Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Pentans im Ölpumpenvakuum wurde eine braune, leicht teerige Substanz gewonnen. Beim Eindunsten der gesättigten Pentan-Lösung wurden rotbraune Kristalle erhalten.

Ausbeute: 1,47 g (2,13 mmol, 97 %) eines dunklen Feststoffs.

Tabelle 169: Elementaranalyse von $C_{38}H_{64}Cr_2O_4$ **13**, $M=688,90$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	66,25	9,36
gefunden (Rohprodukt)	67,56	9,72
umgerechnet mit 0,15 mol $C_{34}H_{58}Cr$	67,52	9,56

4.2.12 Dioxodi- μ -oxobis(tetraisopropylcyclopentadienyl)dichrom(V) 14

In einem Schlenkrohr wurde $^4\text{CpCr(II)acetat-Dimer 13}$ (0,1 g, 0,14 mmol) in THF gelöst und eine Lösung von $\text{Li}^5\text{Cp} \cdot \text{OEt}_2$ (0,1 g, 0,28 mmol) in THF (10 mL) langsam zugetropft. Nach 24 Stunden Rühren der braunen Reaktionslösung bei Raumtemperatur wurde THF entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Das Gemisch wurde filtriert und Pentan im Ölpumpenvakuum entfernt. Durch die Sublimation wurden hellgelbe Kristalle vom rotbraunen, kristallinen Feststoff entfernt. Bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ werden aus einer gesättigten Pentanlösung rotbraune Kristalle isoliert.

Ausbeute: 0,087 g (0,137 mmol, 91 %) eines dunklen Feststoffs.

Tabelle 170: Elementaranalyse von $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{O}_4$ **14**, $M=634,81$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet [$^4\text{CpCr(O)}_2$] $_2$	64,33	9,21
umgerechnet mit 0,5 mol H^5Cp	68,36	9,91
gefunden	68,32	9,77

4.2.13 Umsetzung von [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)$] $_2$ 13 mit Natrium-2,6-diisopropylphenolat

In einem Schlenkrohr wurde zu einer THF-Lösung von $^4\text{CpCr(II)acetat-Dimer}$ (0,1 g, 0,15 mmol) Natrium-2,6-diisopropylphenolat-THF-Lösung (0,58 mg, 0,29 mmol) langsam mittels einer Pasteurpipette zugegeben. Nach Rühren der dunkelbraunen Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde THF im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend wurde der braune Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels an der Vakuumpumpe erhält man einen schwarz-grünen Feststoff.

Ausbeute: 0,094 g (0,20 mmol, 70 %) eines schwarzgrünen Feststoffs.

Tabelle 171: Elementaranalyse von $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{CrO}$, $M=462,67$ g/mol.

Ar = 2,6- <i>i</i> -Pr $_2\text{C}_6\text{H}_3$	C [%]	H [%]
berechnet ($[\text{}^4\text{CpCrOAr}]$)	75,28	10,02
gefunden	73,47	10,08

4.2.14 Umsetzung von [⁴CpCr(μ-OOCCH₃)₂] 13 mit Natrium-2,6-di-*tert*butylphenolat

In einer analogen Reaktion wurden in einem Schlenkrohr eine THF-Lösung von ⁴CpCr(II)acetat-Dimer (0,1 g, 0,15 mmol) und eine THF Lösung von Natrium-2,6-di-*tert*-butylphenolat (0,132 g, 0,29 mmol) langsam zusammengefügt. Nach 24 Stunden Rühren der dunkelbraunen Reaktionslösung bei Raumtemperatur wurde THF entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, wobei ein hellbrauner Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 0,106 g (0,22 mmol, 75 %) eines hellbraunen Feststoffs.

Tabelle 172: Elementaranalyse von C₃₁H₅₀CrO, M=490,72 g/mol.

Ar = 2,6- <i>tert</i> -Bu ₂ C ₆ H ₃	C [%]	H [%]
berechnet ([⁴ CpCrOAr])	75,87	10,27
gefunden	76,57	10,25

4.2.15 Umsetzung von [⁴CpCr(μ-OOCCH₃)₂] 13 mit Natrium-2,6-diisopropylphenylamid

⁴CpCr(II)acetat-Dimer (0,2 g, 0,29 mmol) und Natrium-2,6-di-isopropylphenylamid (0,141 g, 0,58 mmol) wurden in THF gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde eine dunkelbraune Lösung von THF befreit und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels aus dem filtrierten Pentanextrakt wurde ein dunkelbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,184 g (0,40 mmol, 69 %).

Tabelle 173: Elementaranalyse von C₂₉H₄₇CrN, M=461,66 g/mol.

Ar = 2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet ([⁴ CpCrNHAr])	75,44	10,26	3,03
gefunden	74,06	10,20	3,16

4.2.16 Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)chlorid-Dimer 15

In einem Kolben mit Hahn wurde zu eine Pentan-Lösung von ${}^4\text{CpCr(II)acetat-Dimer } \mathbf{13}$ (1,00 g, 1,45 mmol) ein Gemisch von Trimethylchlorsilan (0,32 g, 2,91 mmol) und Pentan langsam bei einer Temperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die dunkle Reaktionslösung wurde unter ständigen Rühren im Verlauf von 12 Stunden langsam auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Dabei bildete sich ein schwarzes Gemisch mit einem blauen Feststoff oberhalb der Reaktionslösung. Nach weiteren 12 Stunden wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und ein dunkler Feststoff als Rohprodukt erhalten. Anschließend folgten zwei Extraktionen. Die leicht lösliche Pentanfraktion lieferte nach Abfiltrieren vom ungelösten Rückstand und Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum einen leicht teerigen, schwarz-blauen Feststoff. Die Toluolfraktion lieferte nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum einen hellblauen Feststoff.

Ausbeute: 0,27 g Pentan-Extrakt (0,42 mmol, 29 %) und

0,63 g Toluol-Extrakt (0,98 mmol, 68 %).

Tabelle 174: Elementaranalyse von $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{Cr}_2$ **15**, $M=641,72\text{ g/mol}$.

	C [%]	H [%]
gefunden (Pentan-Extrakt)	65,95	10,17
berechnet	63,64	9,11
gefunden (Toluol-Extrakt)	62,99	9,26

4.2.17 Tetraisopropylcyclopentadienyl-chrom(II)bromid-Dimer 16

In einer analogen Reaktion wurde in einem Kolben mit Hahn zu einer braunen Pentanlösung des ${}^4\text{CpCr(II)acetat-Dimers } \mathbf{13}$ (0,90 g, 1,31 mmol) ein Gemisch von Trimethylbromsilan (0,40 g, 2,62 mmol) und Pentan langsam bei einer Temperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft und 24 Stunden gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Die Farbe der anfangs braunen Reaktionslösung änderte sich dabei zu dunkelbraun bis schwarz mit einem grünen Stich. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde ein schwarzgrüner Feststoff als Rohprodukt erhalten. Eine erneute Extraktion mit Pentan lieferte nach Abtrennen des unlöslichen Rückstandes und anschließender Trocknung im Ölpumpenvakuum einen dunkelblauen Feststoff mit einem leichten Grünstich.

Ausbeute : 0,88 g (1,205 mmol, 92 %).

Tabelle 175: Elementaranalyse von $C_{34}H_{58}Br_2Cr_2$ **16**, $M=730,62$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	55,89	8,00
gefunden	58,64	8,35
umgerechnet mit 0,2 mol $C_{34}H_{58}Cr$	58,73	8,41

4.2.18 Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)iodid-Dimer 17

In einem Kolben mit Hahn wurde ein Gemisch von Trimethyliodsilan (0,73 g, 3,65 mmol) und Pentan zu einer Pentanlösung von $^4CpCr(II)$ acetat-Dimer **13** (1,25 g, 1,82 mmol) bei -20 °C langsam zugetropft und anschließend 24 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Nach der Zugabe von Trimethylbromsilan wurde ein Farbumschlag von rotbraun nach schwarzgrün beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde von einem ungelösten Rückstand befreit und im Vakuum eingeengt. Zusätzlich wurde der dunkle Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach dem Trocknen zweier Extrakte im Ölpumpenvakuum wurden schwarzgrüne Feststoffe als Produkte erhalten.

Ausbeute: 0,8 g Pentan-Extrakt (0,97 mmol, 53 %) und

0,16 g Toluol-Extrakt (0,19 mmol, 11 %).

Tabelle 176: Elementaranalyse von $C_{34}H_{58}I_2Cr_2$ **17**, $M=824,56$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	49,52	7,09
gefunden (Pentan-Extrakt)	49,13	7,20
gefunden (Toluol-Extrakt)	45,86	6,39

4.2.19 Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)trifluormethansulfonat-Dimer 18

Zu einer Pentanlösung von $^4CpCr(II)$ acetat-Dimer **13** (1,00 g, 1,45 mmol) wurde unter Rühren bei -20 °C ein Gemisch von Trimethylsilyltriflat (0,65 g, 2,92 mmol) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde im Verlauf von 12 Stunden auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Nach der Zugabe von Trimethylsilyltriflat wurde ein Farbumschlag

von dunkelbraun nach dunkelviolet beobachtet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die dunkelviolet Pentanlösung vom Rückstand befreit und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zusätzlich wurde der Pentan-Rückstand mit Toluol extrahiert. Die Extraktionsprodukte wurden anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden ein braunvioletter Feststoff beim Pentan-Extrakt und ein lilafarbener Feststoff beim Toluol-Extrakt als Produkt erhalten.

Ausbeute: 0,79 g Pentan-Extrakt (0,91 mmol, 63 %) und

0,43 g Toluol-Extrakt (0,49 mmol, 34 %).

Tabelle 177: Elementaranalyse von $C_{36}H_{58}Cr_2F_6O_6S_2$ **18**, $M=868,95$ g/mol.

	C [%]	H [%]	S [%]
gefunden (Pentan-Extrakt)	47,50	6,46	7,38
berechnet	49,76	6,73	7,38
gefunden (Toluol-Extrakt)	49,80	6,81	7,21

4.2.20 Umsetzung von $[^4CpCr(\mu-OOCCH_3)]_2$ **13** mit Bis(trimethylsilyl)sulfat

In einem Kolben mit Hahn wurde bei -20 °C ein Gemisch von Bis(trimethylsilyl)sulfat (0,1 g, 0,29 mmol) und Pentan unter Rühren zu einer Pentan-Lösung von 4Cp Chromacetat-Dimer **13** (0,20 g, 0,29 mmol) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Bereits nach einer kurzen Reaktionszeit wurde ein Farbumschlag von dunkelbraun nach schwarzblau beobachtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und ein schwarzblauer, teeriger Feststoff als Rohprodukt erhalten.

Ausbeute: 0,22 g (116 %)*.

*Teerige Konsistenz des Rohproduktes weist auf eine Beteiligung von Lösungsmittel hin.

Tabelle 178: Elementaranalyse von $C_{34}H_{58}Cr_2O_4S$ **20**, $M=666,88$ g/mol.

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	61,24	8,77	4,81
gefunden	57,67	8,49	5,28

4.2.21 Bis(μ -azido)(tetrakispropylcyclopentadienyl)chrom **22**

Mit drei unterschiedlichen Chrom(II)-Startmaterialien wurden analoge Reaktionen unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Hier wurde die experimentelle Durchführung mit dem Ausgangsmaterial $^4\text{CpCr(II)acetat-Dimer}$ **13** beschrieben.

Eine THF-Lösung von Tetrakispropylcyclopentadienylchrom(II)acetat-Dimer **13** (0,2 g, 0,29 mmol) wurde zu einer Suspension von Natriumazid (0,04 g; 0,64 mmol) in THF mittels einer Pasteurpipette langsam bei Raumtemperatur hinzugefügt. Zusätzlich wurden Glassplitter zum Reaktionsgemisch zugegeben damit die Oberfläche von Natriumazid beim Rühren vergrößert wird. Die dunkelbraune Suspension wurde nach 5 Tagen Rühren bei Raumtemperatur weitere zwei Tage im Ultraschallbad behandelt. Nach der Ultraschallbadbehandlung wurde THF im Ölpumpenvakuum entfernt und ein dunkelbrauner Feststoff anschließend mit Pentan extrahiert. Das Gemisch wurde von einem unlöslichen Rückstand befreit und Pentan wieder unter Vakuum entfernt. Es wurde ein rotbrauner Feststoff als Produkt erhalten.

Ausbeute: 0,06 g [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2$]-Ansatz (0,092 mmol, 32 %)

0,11 g [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-Cl})_2$]-Ansatz (0,17 mmol, 30 %, ausgehend von 0,56 mmol)

0,06 g [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOS(O)CF}_3)_2$]-Ansatz (0,09 mmol, 38 %, ausgehend von 0,23 mmol).

Tabelle 179: Elementaranalyse von $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{N}_2$ **21**, $M=598,83$ g/mol.

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{N}_2$	68,19	9,76	4,68
berechnet $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{N}_6$	62,36	8,93	12,83
gefunden [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-OAc})_2 + 2 \text{NaN}_3$]	66,42	9,96	2,87
gefunden [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-Cl})_2 + 2 \text{NaN}_3$]	65,16	9,93	3,11
gefunden [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-OTf})_2 + 2 \text{NaN}_3$]	63,30	9,23	4,69

4.2.22 *Cyclo-Tetrakis*{(μ -cyanido)-(tetraisopropylcyclopentadienyl)chrom(II)} **24**

Es wurden drei analoge Reaktionen mit drei unterschiedlichen Chrom(II)-Ausgangsverbindungen unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Hier wurde die experimentelle Durchführung von $^4\text{CpCr(II)acetat-Dimer}$ mit Kaliumcyanid beschrieben, da das Produkt dieser Umsetzung kristallographisch untersucht wurde.

In einem Schlenkrohr wurde eine THF-Lösung von $^4\text{CpCr(II)-acetat-Dimer}$ **13** (0,20 g; 0,3 mmol) zu einer Suspension von Kaliumcyanid (0,04 g, 0,6 mmol) in THF mittels einer Pasteurpipette langsam bei Raumtemperatur zugefügt. Das braune Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. THF wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Aus dem filtrierten Extrakt wurde beim Abziehen des Pentans ein dunkelbrauner Feststoff erhalten. Bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisierten braune Quader aus einer gesättigten Pentan-Lösung.

Ausbeute: 0,194 g [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2$]-Ansatz (0,16 mmol, 54 %)

0,2 g [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-Cl})_2$]-Ansatz (0,161 mmol, 52 %, ausgehend von 0,31 mmol).

Tabelle 180: Elementaranalyse von $\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{Cr}_4\text{N}_4$, $M=1245,58\text{ g/mol}$.

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	69,42	9,39	4,50
gefunden [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-OAc})_2 + 2\text{ KCN}$]	69,55	10,09	1,56
gefunden [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-Cl})_2 + 2\text{ KCN}$]	68,57	9,75	1,55
gefunden [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-Br})_2 + 2\text{ KCN}$]	68,08	9,63	2,59

4.2.23 Umsetzung von [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2$] **13** mit Natriumthiocyanat

In einem Schlenkrohr wurde eine THF-Lösung von $^4\text{CpCr(II)acetat-Dimer}$ **13** (0,20 g, 0,29 mmol) zu einer Suspension von Natriumthiocyanat (0,05 g, 0,62 mmol) in THF langsam beim Rühren zugegeben. Die rotbraune Suspension wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit wurde ein Farbumschlag des Reaktionsgemisches nach schwarz beobachtet. Das THF wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit Pentan extrahiert. Anschließend wurde der schwarze Pentan-Extrakt von Lösungsmittel befreit und ein schwarzer Feststoff als Produkt erhalten.

Ausbeute: 0,373 g (88 %).

Tabelle 181: Elementaranalyse von $C_{36}H_{58}Cr_2N_2S_2$ **25**, $M=686,98$ g/mol.

$[^4CpCr(\mu-OOCCH_3)]_2 + 2 NaSCN$	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	62,94	8,51	4,08	9,34
gefunden	63,25	8,29	3,08	9,10

4.2.24 Reduktion von $[^4CpCr(\mu-OOS(O)CF_3)]_2$ **18 mit Kalium unter N_2**

In einem Schlenkrohr wurden elementares Kalium (0,021 g, 0,529 mmol) und zerkleinerte Glassplitter vorgelegt. Unter starkem Rühren wurde mittels Pasteurpipette eine Toluollösung von $^4CpCr(II)$ trifluormethansulfonat-Dimer **18** (0,2 g, 0,23 mmol) zuge tropft. Die schwarzviolette Reaktionsmischung wurde zunächst bei Raumtemperatur zwei Tage gerührt und anschließend weitere zwei Tage im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde kein elementares Kalium beobachtet. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wurde von Toluol im Ölpumpenvakuum befreit und anschließend mit Pentan versetzt. Das Pentan-Extrakt wurde nach Filtration unter Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und eine braune, leicht teerige Substanz erhalten.

Ausbeute: 0,11 g (0,17 mmol, 72 %).

Tabelle 182: Elementaranalyse von $C_{41}H_{66}Cr_2$, $M=662,95$ g/mol.

$[^4CpCr(\mu-OOS(O)CF_3)]_2 + 2 K + N_2$	C [%]	H [%]
gefunden	75,70	9,35
berechnet $[(^4CpCr)_2(C_6H_5CH_3)]$	74,28	10,03

4.2.25 Umsetzung von $^4CpCr(II)$ trifluormethansulfonat **18 mit Ferrocen**

In einem Schlenkrohr wurden $[^4CpCr(\mu-OOS(O)CF_3)]_2$ **18** (0,3 g, 0,345 mmol) und Ferrocen (0,063 g, 0,34 mmol) vorgelegt und in 10 mL THF gelöst. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkelbraune Rückstand mit Toluol versetzt. Das Toluol-Extrakt wurde filtriert und unter Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde bei 50 °C von dem nicht umgesetzten Ferrocen mittels Sublimation befreit. Nach der Sublimation wurde ein dunkelbraun bis schwarz gefärbter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,11 g (0,18 mmol, 51 %).

Tabelle 183: Elementaranalyse von $C_{28}H_{39}CrF_3FeO_3S$ **27**, $M=620,51$ g/mol.

$[^4CpCr(\mu-OOS(O)CF_3)]_2 + 2 Cp_2Fe$	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	54,20	6,34	5,17
gefunden	53,03	7,20	5,68

4.2.26 Umsetzung von $^4CpCr(II)$ trifluormethansulfonat **18** mit Nickelocen

In einem Druckschlenkrohr wurden in THF $[^4CpCr(\mu-OOS(O)CF_3)]_2$ **18** (0,2 g, 0,23 mmol) mit Nickelocen (0,09 g, 0,48 mmol) versetzt und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während der Reaktion wurde ein Farbumschlag von schwarzviolett nach orangebraun beobachtet. Anschließend wurde THF im Ölpumpenvakuum entfernt und der braune Rückstand zuerst mit Pentan gewaschen und danach mit Acetonitril versetzt. Nach Filtration wurde die Lösung unter Vakuum bis zu Trockne eingeeengt und ein brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,13 g (0,21 mmol, 90 %).

Tabelle 184: Elementaranalyse von $C_{28}H_{39}CrF_3NiO_3S$ **28**, $M=623,36$ g/mol.

$[^4CpCr(\mu-OOS(O)CF_3)]_2 + 2 Cp_2Ni$	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	53,95	6,31	5,14
gefunden	52,95	6,44	5,84

4.2.27 Umsetzung von $^4CpCr(II)$ trifluormethansulfonat **18** mit Cobaltocen

In einem Schlenkrohr wurde zu einer THF-Lösung von $[^4CpCr(\mu-OOS(O)CF_3)]_2$ **18** (0,2 g, 0,23 mmol) frisch sublimiertes Cobaltocen (0,09 g, 0,46 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die anfangs schwarze Lösung nach kurzer Reaktionszeit violett färbte. Das Lösungsmittel wurde in Ölpumpenvakuum entfernt und ein dunkelvioletter Rückstand in Pentan aufgenommen. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels aus der filtrierten Lösung im Vakuum wurden zwei unterschiedliche Farben im Schlenkrohr beobachtet. Unten befand sich ein schwarzvioletter Feststoff, im oberen Bereich orangebraune, kristalline Substanz. Bei einer Sublimation (Ölbadtemperatur 74 °C) konnte Cobaltocen oberhalb

des Ölstandes absublimiert werden. Im unteren Bereich der Sublimationsapparatur wurden extrem empfindliche orangerote Kristalle isoliert.

Ausbeute: Acetonitril-Extrakt 0,09 g (0,19 mmol, 82 %).

Tabelle 185: Elementaranalyse von $C_{27}H_{39}CoCr$ **29**, $M=474,18$ g/mol.

$[^4CpCr(\mu-OOS(O)CF_3)]_2 + 2 Cp_2Co$	C [%]	H [%]
berechnet	68,34	8,28
gefunden	64,62	7,53

4.2.28 Bis(μ -nitrido)(tetraisopropylcyclopentadienyl)-chrom **21**

Es wurden zwei analoge Reaktionen mit zwei unterschiedlichen Chrom(II)-Ausgangsverbindungen unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Hier wird die experimentelle Durchführung von $^4CpCr(II)$ acetat-Dimer mit Kalium in einer Stickstoffatmosphäre beschrieben, da hierbei ein Produkt mit deutlich höherem Stickstoffgehalt entstand.

Zu einer Suspension von elementarem Kalium (0,043 g, 1,09 mmol) und Glassplittern in THF wurde eine braune THF-Lösung von $^4CpCr(II)$ acetat-Dimer **13** (0,3 g, 0,44 mmol) mittels Pasteurpipette langsam hinzugefügt. Die Argon-Atmosphäre wurde sofort gegen Stickstoff ausgetauscht. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die braune Suspension weitere drei Tage im Ultraschallbad behandelt. Die dunkelbraune bis schwarze Reaktionsmischung wurde von THF befreit und ein dunkler Rückstand in Pentan aufgenommen. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels aus dem filtrierten Extrakt im Ölpumpenvakuum wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,19 g $[^4CpCr(\mu-OOCCH_3)]_2$ (0,32 mmol, 72 %)

0,23 g $[^4CpCr(\mu-OTf)]_2$ (0,38 mmol, 87 %, ausgehend von 0,44 mmol).

Tabelle 186: Elementaranalyse von $C_{34}H_{58}Cr_2N_2$ **21**, $M=598,83$ g/mol.

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet für 21	68,19	9,76	4,68
berechnet für $[^4CpCr]_2$	71,54	10,24	-
gefunden $[^4CpCr(\mu-OOS(O)CF_3)]_2 + 2 K + N_2$	65,63	10,01	0,24
gefunden $[^4CpCr(\mu-OOCCH_3)]_2 + 2 K + N_2$	69,78	10,10	0,90

4.2.29 Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän 31

In einem Schlenkrohr wurde eine dunkelbraune THF-Lösung von Natriumtetraisopropylcyclopentadienid (1,28 g, 5 mmol) mit Molybdänhexacarbonyl (1,32 g, 5 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 Stunden in siedendem THF (Ölbadtemperatur 85 °C) unter Gasentwicklung gerührt. Beim Erhitzen wurde ein Farbumschlag nach braun mit einem roten Stich beobachtet. Methyljodid (0,31 ml, 5 mmol) wurde nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur langsam beim Rühren mittels einer 1 mL Spritze hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde anschließend erneut für eine halbe Stunde zum Sieden gebracht, dabei entstand ein farbloser Niederschlag. Nach einer kurzen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan versetzt. Nach der Filtration wurde aus dem Pentan-Extrakt das Lösungsmittel entfernt und ein gelber, kristalliner Feststoff als Produkt erhalten. Beim langsamen Abdampfen einer gesättigten Pentan-Lösung konnten gelbe Plättchen erhalten werden.

Ausbeute: 1,32 g (3,1 mmol, 62 %).

Tabelle 187: Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **31**, $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{MoO}_3$, $M=428,44$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	58,87	7,53
gefunden	59,26	7,62

4.2.30 Tetrachloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän 32

In einem Kolben mit Hahn wurden ${}^4\text{Cp}$ -Tricarbonylmethylmolybdän **31** (3,3 g, 7,7 mmol) und Phosphorpentachlorid (3,69 g, 17,72 mmol) vorgelegt und vorsichtig mit Dichlormethan überschichtet. Unter heftigen Gasentwicklung wurde ein Farbumschlag der anfangs gelben Suspension nach intensiv rot beobachtet. Nachdem die sehr lebhaft Gasentwicklung nachließ, wurde zusätzliches Dichlormethan zugefügt. Das intensiv rot gefärbte Reaktionsgemisch wurde weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde, konnte das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen werden. Nach dem Entfernen von Pentan-Resten im Ölpumpenvakuum verblieb das gewünschte Produkt als weinroter Feststoff.

Ausbeute: 3,1 g (86 %, 6,6 mmol).

Tabelle 188: Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{CpMoCl}_4]$ **32**, $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{Mo}$, $M=471,18$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	43,34	6,20
gefunden	43,25	6,50

4.2.31 ($\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^5\text{-COT}$)bis{($\eta^5\text{-tetrakispropylcyclopentadienyl}$)molybdän} **33**

In einem Schlenkrohr wurden zu einer THF-Lösung von Tetrachloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän **32** (0,2 g, 0,42 mmol), elementares Kalium (0,072 g, 1,84 mmol) und Glassplitter unter Argon hinzugefügt. Unter starkem Rühren wurde das rotbraune Reaktionsgemisch mit Cyclooctatetraen (0,024 mL, 0,21 mmol) mittels einer Eppendorf-Pipette versetzt. Nach wenigen Stunden wurde ein Farbumschlag von rot-braun nach dunkelbraun beobachtet. Die dunkelbraune Suspension wurde solange gerührt, bis das Kalium vollständig abreagierte. Nach einer Woche wurde die Suspension von THF befreit und der dunkle Rückstand zuerst mit Pentan und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Beide Extrakte wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,21 g Pentan-Extrakt (0,28 mmol, 65 %)

0,1 g Dichlormethan-Extrakt (0,13 mmol, 31 %).

Tabelle 189: Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **33**, $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{Mo}_2$, $M=762,89$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	66,12	8,72
gefunden Pentan-Extrakt	68,44	8,86
gefunden Dichlormethan-Extrakt	53,91	7,07

4.2.32 Tricarbonylmethyl(cyclopentadienyl)molybdän **34**

In einem Schlenkrohr wurde eine braunviolette THF-Lösung von Natriumcyclopentadienid (0,44 g, 5 mmol) mit Molybdänhexacarbonyl (1,32 g, 5 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 Stunden unter Rückfluss bei 85 °C Ölbadtemperatur gerührt. Beim Erhitzen wurde unter Gasentwicklung ein Farbumschlag nach orange-braun beobachtet. Methyljodid (0,31 ml, 5 mmol) wurde mit einer 1 mL Spritze nach dem

Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur langsam beim Rühren portionsweise hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde anschließend erneut für eine halbe Stunde zum Sieden gebracht. Nach einer kurzen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan versetzt. Nach der Filtration wurde aus dem Pentan-Extrakt das Lösungsmittel entfernt und ein orangegelber, kristalliner Feststoff als Produkt erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung konnten orange Plättchen erhalten werden.

Ausbeute: 1,27 g (4,88 mmol, 97 %).

Tabelle 190: Elementaranalyse von $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **34**, $\text{C}_9\text{H}_8\text{MoO}_3$, $M=260,12$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	41,56	3,10
gefunden	41,33	3,07

4.2.33 Tetrachloro(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän **35**

In einem Rundkolben mit Hahn wurden Tricarbonylmethyl(cyclopentadienyl)molybdän (1,27 g, 4,88 mmol) **34** mit Phosphorpentachlorid (2,03 g, 9,76 mmol) vorgelegt und sehr vorsichtig unter starker Gasentwicklung mit Dichlormethan überschichtet. Unter heftiger Gasentwicklung wurde ein Farbumschlag der anfangs braunen Suspension nach purpurrot beobachtet. Nachdem die lebhafte Gasentwicklung nachließ, wurde zusätzliches Dichlormethan zugefügt und 48 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und die weinrote Substanz mit Pentan gewaschen. Der erhaltene Rückstand der Pentan-Waschung ist nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum nur mäßig in THF löslich.

Ausbeute: 1,14 g (3,76 mmol, 77 %).

Tabelle 191: Elementaranalyse von $[\text{CpMoCl}_4]$ **35**, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_4\text{Mo}$, $M=302,87$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	19,83	1,66
gefunden	21,03	1,80

4.2.34 (μ - η^5 : η^5 -COT)bis{(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän} **36**

In einem Schlenkrohr wurden zu einer THF-Lösung von Tetrachloro(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän **35** (0,4 g, 1,32 mmol), elementares Kalium (0,222 g, 5,68 mmol) und Glassplitter unter Argon hinzugefügt. Unter starkem Rühren wurde das rotbraune Reaktionsgemisch mit Cyclooctatetraen (0,074 mL, 0,66 mmol) mittels einer Eppendorf-Pipette versetzt. Nach einer Stunde wurde ein Farbumschlag von rotbraun nach dunkelbraun beobachtet. Die dunkelbraune Suspension wurde solange gerührt bis das Kalium vollständig abreagierte. Nach einer Woche Reaktionszeit wurde die dunkelbraune Reaktionsmischung von Lösungsmittel befreit und der dunkle Rückstand zuerst mit Pentan und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Beide Extrakte wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,273 g Pentan-Extrakt (0,64 mmol, 49 %)

0,07 g Dichlormethan-Extrakt (0,17 mmol, 12 %).

Tabelle 192: Elementaranalyse von $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **36**, $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Mo}_2$, $M=426,26\text{g/mol}$.

	C [%]	H [%]
berechnet	50,72	4,26
gefunden	54,57	5,13

4.2.35 Tricarbonylmethyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän **39**

In einem Schlenkrohr wurden Lithiumpentamethylcyclopentadienid (0,71 g, 5 mmol) und Molybdänhexacarbonyl (1,32 g, 5 mmol) in THF suspendiert. Die gelbe Suspension wurde 18 Stunden unter Rückfluss bei 85 °C Ölbadtemperatur gerührt. Beim Erhitzen wurde unter Gasentwicklung ein Farbumschlag nach braun beobachtet. Methyljodid (0,31 ml, 5 mmol) wurde nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur langsam beim Rühren mittels einer 1 mL Spritze hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde erneut eine Stunde zum Siedenden gebracht. Nach einer kurzen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan versetzt. Nach der Filtration wurde aus dem Pentan-Extrakt das Lösungsmittel entfernt und ein orangegelber, kristalliner Feststoff als Produkt erhalten. Bei der Behandlung der gesättigten Pentan-Lösung bei -32 °C konnten orangebraune Kristalle isoliert werden.

Ausbeute: 1,45 g (4,39 mmol, 88 %).

Tabelle 193: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **39**, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{MoO}_3$, $M=330,25$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	50,92	5,49
gefunden	49,55	5,53

4.2.36 Tetrachloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän **40**

Die Chlorierung von Tricarbonylmethyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän **39** wurde mit zwei unterschiedlichen Chlorierungsmitteln PCl_5 und C_2Cl_6 durchgeführt. Die Chlorierung mit Phosphorpentachlorid verlief analog der Chlorierung von Tricarbonylmethyl(cyclopentadienyl)molybdän mit 67 %-igen Ausbeute.

In einem Rundkolben mit Hahn wurde Tricarbonylmethyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän **39** (0,5 g, 1,51 mmol) in Dichlormethan vorgelegt und auf -10 °C gebracht. Mittels eines Tropftrichters wurde langsam eine Hexachlorethan-Dichlormethan-Lösung (0,71 g, 3 mmol) zugetropft und unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Dabei wurde keine Farbänderung der Lösung beobachtet. Anschließend wurde die Reaktionslösung 48 Stunden bei 55 °C Ölbadtemperatur gerührt. Dabei beobachtete man eine Farbintensivierung der gelborangen Reaktionslösung bis dunkelbraun. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und die rotbraune Substanz mit Pentan gewaschen. Der erhaltene Rückstand der Pentan-Waschung wurde mit Toluol und Dichlormethan extrahiert und anschließend getrocknet.

Ausbeute: 0,273 g Toluol-Extrakt (1 mmol, 66 %)

0,1 g Dichlormethan-Extrakt (0,27 mmol, 18 %).

Tabelle 194: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_4]$ **40**, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{Mo}$, $M=373,00$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	32,20	4,05
gefunden	32,05	3,84

4.2.37 (μ - η^2 : η^2 -Toluol)-bis{(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän} 41

In einem Druckschlenkrohr wurde zu einer Toluol-Suspension von elementarem Kalium (0,05 g, 1,28 mmol) und Glassplittern langsam eine Toluol-Lösung von Tetrachloro- (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän **40** (0,11 g, 0,29 mmol) unter Argon zugetropft. Die weinrote Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Tagen beobachtete man eine vollständige Umsetzung des Kaliums und einen Farbumschlag nach dunkelbraun. Nach einer Woche Reaktionszeit wurde die dunkelbraune Suspension von Toluol im Ölpumpenvakuum befreit. Darauf folgten zwei Extraktionen. Der dunkle Rückstand wurde zuerst mit Toluol und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Beide Extrakte wurden im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt.

Ausbeute: 0,05 g Toluol-Extrakt (0,09 mmol, 31 %)

0,02 g Dichlormethan-Extrakt (0,04 mmol, 13 %).

Tabelle 195: Elementaranalyse von [η^5 -Cp₂Mo₂(C₆H₅CH₃)] **41**, C₂₇H₃₈Mo₂, M=554,51 g/mol.

Toluol-Extrakt	C [%]	H [%]
berechnet	58,48	6,91
gefunden	55,64	6,21

4.2.38 (μ - η^5 : η^5 -COT)-bis{(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän} 42

Zu einer Suspension von elementarem Kalium (0,045 g, 1,15 mmol) und Glassplittern in THF wurde langsam eine THF-Lösung von Tetrachloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän **40** (0,1 g, 0,27 mmol) unter Argon hinzugefügt. Umgehend danach wurde unter starkem Rühren zum weinroten Reaktionsgemisch Cyclooctatetraen (0,015 mL, 0,13 mmol) mittels einer Eppendorf-Pipette hinzugefügt. Nach zwei Stunden wurde ein Farbumschlag von weinrot nach dunkelbraun beobachtet. Die dunkelbraune Suspension wurde gerührt, bis das Kalium abreagiert hat. Anschließend wurde die dunkelbraune Suspension von Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum befreit. Es folgten zwei Extraktionen. Der dunkle Rückstand wurde mit Pentan und danach mit Dichlormethan extrahiert. Beide Extrakte wurden von Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum befreit.

Ausbeute: 0,1 g Pentan-Extrakt (0,18 mmol, 66 %)

0,05 g Dichlormethan-Extrakt (0,09 mmol, 33 %).

Tabelle 196: Elementaranalyse von [$\eta^5\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **42**, $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Mo}_2$, $M=566,52$ g/mol.

Pentan-Extrakt	C [%]	H [%]
berechnet	59,36	6,76
gefunden	57,98	6,49

4.2.39 Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän **43**

Eine THF-Lösung von NaCp'' (1 g, 5 mmol) wurde mit Molybdänhexacarbonyl (1,32 g, 5 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 12 Stunden bei 85 °C Ölbadtemperatur unter Gasentwicklung gerührt. Beim Erhitzen einer orangebraunen Reaktionslösung wurde ein Farbumschlag nach gelb beobachtet. Nach Abkühlen der gelben Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde Methyljodid (0,31 mL, 5 mmol) mittels einer 1 mL Spritze hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde erneut eine Stunde zum Sieden gebracht, wobei ein Niederschlag beobachtet wurde. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan versetzt. Nach der Filtration wurde aus dem Pentan-Extrakt das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und ein orangebraunes, teeriges Produkt erhalten.

Ausbeute: 1,49 g (4 mmol, 80 %).

Tabelle 197: Elementaranalyse von [$\text{Cp}''\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$] **43**, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{MoO}_3$, $M=372,33$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	54,84	6,50
gefunden	54,63	6,37

4.2.40 Tetrachloro(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän **44**

In einem Rundkolben mit Hahn wurden [$\text{Cp}''\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$] **43** (0,81 g, 2,15 mmol) mit Phosphorpentachlorid (0,9 g, 4,31 mmol) vorgelegt und sehr vorsichtig unter starken Gasentwicklung mit Dichlormethan überschichtet. Nach kurzer Zeit folgte eine Farbänderung der anfangs orangebraunen Suspension nach rotbraun. Nachdem die sehr lebhaft Gasentwicklung nachließ, wurde noch etwas Dichlormethan zugefügt und 24 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Anschließend wurde Dichlormethan

unter Vakuum entfernt und der rotbraune Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach der Pentan-Waschung wurde das Lösungsmittel unter Vakuum vollständig entfernt und ein weinroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,89 g (2,14 mmol, 99 %).

Tabelle 198: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\prime}\text{MoCl}_4]$ **44**, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Cl}_4\text{Mo}$, $M=415,08$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	37,62	5,10
gefunden	39,65	5,28

4.2.41 ($\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-COT}$)-bis $\{(\eta^5\text{-1,3-di-tert-butylcyclopentadienyl})\text{molybdän}\}$ **45**

In einem Druckschlenkrohr wurde eine Suspension aus elementarem Kalium (0,196 g, 5 mmol), Glassplittern und THF vorgelegt. Beim Rühren wurde zu dieser Suspension unter Argon langsam eine THF-Lösung von Tetrachloro(1,4-di-tert-butylcyclopentadienyl)molybdän **44** (0,485 g, 1,17 mmol) hinzugefügt. Unmittelbar danach wurde unter starkem Rühren zur weinroten Reaktionsmischung Cyclooctatetraen (0,065 mL, 0,59 mmol) mittels Eppendorf-Pipette hinzugefügt, wobei ein Farbumschlag von weinrot nach dunkelbraun beobachtet wurde. Die dunkelbraune Suspension wurde solange gerührt, bis das Kalium vollständig abreagierte. Anschließend wurde die dunkelbraune Suspension vom Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum befreit. Der dunkle Rückstand wurde nacheinander mit Pentan und Dichlormethan extrahiert. Beide Extrakte wurden vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 0,37 g Pentan-Extrakt (0,57 mmol, 49 %)

0,1 g Dichlormethan-Extrakt (0,16 mmol, 14 %).

Tabelle 199: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\prime\prime}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **45**, $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Mo}_2$, $M=650,68$ g/mol.

Dichlormethan-Extrakt	C [%]	H [%]
berechnet	62,76	7,75
gefunden	57,91	7,31

4.2.42 (μ - η^2 : η^2 -Toluol)-bis(η^5 -1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän} 46

In einem Druckschlenkrohr wurde unter Argon eine Suspension aus elementarem Kalium (0,162 g, 4,14 mmol), Glassplittern und Toluol vorgelegt. Dazu wurde langsam eine Toluol-Lösung von Tetrachloro(1,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän **44** (0,4 g, 0,96 mmol) hinzugefügt. Die weinrote Suspension wurde sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach wenigen Stunden die Braunfärbung des Reaktionsgemisches beobachtet wurde. Nach zwei Tagen waren die eingesetzten Kaliumstücke unkenntlich. Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von fünf Tagen wurde die dunkelbraune Suspension filtriert. Das Filtrat und der Rückstand wurden von Toluol im Ölpumpenvakuum befreit. Der dunkle Rückstand wurde zusätzlich mit Dichlormethan extrahiert. Beide Extrakte wurden von Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum befreit.

Ausbeute: 0,36 g Toluol-Extrakt (0,56 mmol, 58 %)

0,16 g Dichlormethan-Extrakt (0,25 mmol, 26 %).

Tabelle 200: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\prime\prime}_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **46**, $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{Mo}_2$, $M=638,67$ g/mol.

Toluol-Extrakt	C [%]	H [%]
berechnet	62,06	7,89
gefunden	59,14	6,87

4.2.43 Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän 47

In einem Schlenkrohr wurden $\text{NaCp}^{\prime\prime\prime}$ (1 g, 3,9 mmol) und Molybdänhexacarbonyl (1,03 g, 3,9 mmol) in THF gelöst. Die rotbraune Reaktionslösung wurde 12 Stunden unter siedendem THF gerührt. Die anfangs rotbraune Reaktionslösung nahm dabei die für die Zwischenstufe typische Braunfärbung an. Nach dem Abkühlen der ionischen Zwischenstufe auf Raumtemperatur wurde beim langsamen Rühren Methylodid (0,25 ml, 3,9 mmol) mittels einer 1 mL Spritze hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde erneut für zwei Stunden auf 85 °C Ölbadtemperatur gebracht. Nach einem kurzen Erhitzen der braunen Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit Pentan versetzt. Während der Reaktion entstandenes Natriumiodid wurde abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde ein orangegelber, kristalliner Feststoff erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung konnten orangegelbe Plättchen isoliert werden.

Ausbeute: 1,22 g (2,85 mmol, 73 %).

Tabelle 201: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **47**, $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{MoO}_3$, $M=428,44$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	58,87	7,53
gefunden	58,67	7,58

4.2.44 Tetrachloro(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän **48**

In einem Rundkolben mit Hahn wurden Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän **47** (1 g, 2,33 mmol) mit Phosphorpentachlorid (1,12 g, 5,38 mmol) vorgelegt und unter Kohlenstoffmonoxid-Freisetzung langsam mit Dichlormethan überschichtet. Nach einer kurzen Zeit wurde ein Farbumschlag von braun nach weinrotviolett beobachtet. Nachdem die Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid nachgelassen hatte, wurde noch etwas Dichlormethan zum weinrot-violetten Reaktionsgemisch zugefügt und 48 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Anschließend wurde Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach der Pentan-Waschung wurde das Lösungsmittel unter Vakuum vollständig entfernt und ein weinrotvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,88 g (1,87 mmol, 80 %).

Tabelle 202: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{MoCl}_4]$ **48**, $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{Mo}$, $M=471,18$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	43,33	6,20
gefunden	43,23	6,09

4.2.45 $(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-COT})\text{-bis}\{(\eta^5\text{-}1,2,4\text{-tri-}i\text{tert-butylcyclopentadienyl})\text{molybdän}\}$ **49**

In einem Druckschlenkrohr wurde eine Suspension aus elementarem Kalium (0,143 g, 3,66 mmol), Glassplittern und THF vorgelegt. Beim Rühren wurde unter Argon langsam eine THF-Lösung von Tetrachloro(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän **48** (0,4 g, 0,85 mmol) hinzugefügt. Darauf folgend wurde zur weinrot-violetten Suspension Cyclooctatetraen (0,065 mL, 0,59 mmol) mittels Eppendorf-Pipette hinzugefügt. Nach zwei Stunden wurde eine Braunfärbung festgestellt. Nachdem das Kalium vollständig

verbraucht wurde, wurde die dunkelbraune Suspension vom Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum befreit. Der dunkle Rückstand wurde nacheinander mit Pentan und Dichlormethan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurden dunkelbraune Produkte erhalten.

Ausbeute: 0,38 g Pentan-Extrakt (0,49 mmol, 58 %)

0,18 g Dichlormethan-Extrakt (0,23 mmol, 27 %).

Tabelle 203: Elementaranalyse von $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **49**, $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{Mo}_2$, $M=762,89$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	66,12	8,72
gefunden Pentan-Extrakt	67,46	8,90
gefunden CH_2Cl_2 -Extrakt	61,16	8,05

4.2.46 (μ - η^2 : η^2 -Toluol)-bis($\{\eta^5$ -1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän} **50**

In einem Druckschlenkrohr wurde unter Argon zu einer Toluol-Suspension aus elementarem Kalium (0,171 g, 4,37 mmol) und Glassplittern langsam Tetrachloro(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän **48** (0,48 g, 1,02 mmol) hinzugefügt. Die weinrot-violette Suspension wurde sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach zwei Stunden für das Produkt eine typische Braunfärbung festgestellt wurde. Nach einer Woche Reaktionszeit wurde die dunkelbraune Suspension von Toluol im Ölpumpenvakuum befreit und der dunkle Rückstand anschließend mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,41 g Pentan-Extrakt (0,55 mmol, 54 %).

Tabelle 204: Elementaranalyse von $[\text{Cp}''_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ **50**, $\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{Mo}_2$, $M=750,88$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	65,58	8,86
gefunden	63,45	9,51

4.2.47 Tricarbonylmethyl(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)molybdän 54

In einem Schlenkrohr wurde unter Rühren eine THF-Lösung von Na³Cp (1 g, 4,67 mmol) und Molybdänhexacarbonyl (1,23 g, 4,67 mmol) vermischt. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden in siedendem THF wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und langsam mit Methyljodid (0,3 ml, 4,67 mmol) mittels einer 1 mL Spritze versetzt. Die braune Reaktionsmischung wurde erneut für zwei Stunden bei 85 °C Ölbadtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan versetzt. Nach der Filtration wurde aus dem Pentan-Extrakt das Lösungsmittel entfernt und ein brauner, kristalliner Feststoff als Produkt erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung konnten gelb-orange Plättchen erhalten werden.

Ausbeute: 1,4 g (3,62 mmol, 78 %).

Tabelle 205: Elementaranalyse von [³CpMo(CO)₃CH₃] **54**, C₁₈H₂₆MoO₃, M=386,36 g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	55,96	6,78
gefunden	56,09	6,45

4.2.48 Tetrachloro(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)molybdän 55

In einem Rundkolben mit Hahn wurden Tricarbonylmethyl(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)molybdän **54** (1 g, 2,59 mmol) und Phosphorpentachlorid (1,24 g, 5,95 mmol) vorgelegt. Unter Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid wurde die Reaktionsmischung langsam mit Dichlormethan überschichtet. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch rotbraun. Nachdem die sehr lebhaft Gasentwicklung nachließ, wurde zusätzliches Dichlormethan zugefügt und 48 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand mit Pentan gewaschen. Die löslichen Bestandteile wurden verworfen und der lilabraune Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,83 g (1,93 mmol, 75 %).

Tabelle 206: Elementaranalyse von [³CpMoCl₄] **55**, C₁₄H₂₃Cl₄Mo, M=429,10 g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	39,19	5,40
gefunden	39,97	5,37

4.2.49 (μ - η^5 : η^5 -COT)-bis{(η^5 -1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)molybdän} 56

In einem Druckschlenkrohr wurde zu einer Suspension aus elementarem Kalium (0,143 g, 3,66 mmol), Glassplittern und THF unter Argon langsam eine THF-Lösung von Tetrachloro(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)molybdän **55** (0,4 g, 0,93 mmol) hinzugefügt. Unmittelbar nach beendeter Zugabe wurde zur lila-violetten Suspension Cyclooctatetraen (0,052 mL, 0,47 mmol) mittels einer Eppendorf-Pipette zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden färbte sich die anfangs lilaviolette Reaktionsmischung dunkelbraun. Nach zwei weiteren Tagen Rühren bei Raumtemperatur intensivierte sich die Braunfärbung des Reaktionsgemisches, wobei das Kalium vollständig umgesetzt wurde. Anschließend wurde die dunkelbraune Suspension vom Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum befreit. Der dunkle Rückstand wurde nacheinander mit Pentan und Dichlormethan extrahiert. Nach Entfernen von Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum wurden dunkelbraune Produkte erhalten.

Ausbeute: 0,31 g Pentan-Extrakt (0,46 mmol, 49 %)

0,24 g Dichlormethan-Extrakt (0,35 mmol, 38 %).

Tabelle 207: Elementaranalyse von [$^3\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$] **56**, $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Mo}_2$, $M=678,73$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	63,70	8,02
gefunden Pentan-Extrakt	64,42	7,67
gefunden Dichlormethan-Extrakt	54,65	6,74

4.2.50 (μ - η^2 : η^2 -Toluol)-bis{(η^5 -1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)molybdän} 57

In einem Druckschlenkrohr wurden elementares Kalium (0,156 g, 4 mmol), Glassplitter und Tetrachloro(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)molybdän **55** (0,4 g, 0,93 mmol) in THF unter einer Argon-Atmosphäre vermischt. Die anfangs lilaviolette Suspension änderte nach zwei Stunden die Farbe der Reaktionsmischung nach braun. Nach zwei weiteren Tagen wurde eine vollständige Umsetzung des eingesetzten Kaliums beobachtet. Anschließend wurde die dunkelbraune Suspension von Toluol im Ölpumpenvakuum befreit und der dunkle Rückstand mit je 20 mL Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentan-Extrakte wurden im Vakuum bis zur Trockene eingengt.

Ausbeute: 0,423 g Pentan-Extrakt (0,63 mmol, 68 %).

Tabelle 208: Elementaranalyse von [$^3\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$] **57**, $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{Mo}_2$, $M=666,72$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	63,05	8,16
gefunden	60,91	7,96

4.2.51 ($\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-CHT}$)-bis{(η^5 -tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän} **59**

In einem Druckschlenkrohr wurde eine Suspension aus elementarem Kalium (0,143 g, 3,65 mmol), Glassplittern und THF vorgelegt. Beim Rühren wurde unter Argon langsam eine THF-Lösung von Tetrachloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän **32** (0,4 g, 0,85 mmol) in THF hinzugefügt. Unmittelbar danach wurde zur weinrotvioletten Suspension unter Rühren Cycloheptatrien (0,041 mL, 0,42 mmol) mittels einer Eppendorf-Pipette zugegeben. Durch Rühren der anfangs weinrot-violetten Reaktionsmischung bei Raumtemperatur färbte sich die Suspension intensiv braun. Die braune Suspension wurde solange gerührt bis das Kalium vollständig abreagierte. Es wurde eine weitere Farbintensivierung bis zu dunkelbraun beobachtet. Anschließend wurde die dunkle Suspension von THF im Ölpumpenvakuum befreit. Der dunkle Rückstand wurde nacheinander mit Pentan und Dichlormethan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurden dunkelbraune Produkte erhalten.

Ausbeute: 0,15 g Pentan-Extrakt (0,2 mmol, 24 %)

0,24 g Dichlormethan-Extrakt (0,32 mmol, 38 %).

Tabelle 209: Elementaranalyse von [$^4\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{CHT}$] **59**, $\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{Mo}_2$, $M=750,88\text{g/mol}$.

	C [%]	H [%]
berechnet	65,58	8,86
gefunden Pentan-Extrakt	65,37	8,77
gefunden Dichlormethan-Extrakt	38,80	5,40

4.2.52 Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram 60

Zu einer Lösung von Natriumtetraisopropylcyclopentadienid (1,28 g, 5 mmol) in THF wurde unter Rühren Wolframhexacarbonyl (1,76 g, 5 mmol) hinzugegeben. Nach 18 Stunden Rühren bei 85 °C Ölbadtemperatur wurde nach Abkühlen der rot-braunen Reaktionslösung Methyljodid (0,31 mL, 5 mmol) mittels einer 1 mL Spritze portionsweise hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde anschließend erneut für eine halbe Stunde zum Sieden gebracht. Nach einer kurzen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan versetzt. Nach der Filtration wurde aus dem Pentan-Extrakt das Lösungsmittel entfernt und ein orangebrauner, kristalliner Feststoff als Produkt erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung konnten gelbe Plättchen erhalten werden.

Ausbeute: 2,03 g (3,93 mmol, 79 %).

Tabelle 210: Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ **60**. $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{WO}_3$, $M=516,19$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	48,85	6,25
gefunden	48,81	6,39

4.2.53 Tetrachloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram 61

In einem Rundkolben mit Hahn wurden Tricarbonylmethyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram **60** (1 g, 1,94 mmol) und Phosphorpentachlorid (0,81 g, 3,88 mmol) vorgelegt. Unter heftiger Gasentwicklung wurde langsam Dichlormethan zugefügt. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung nach kurzer Zeit braun. Nachdem die Gasentwicklung etwas nachließ, wurde noch etwas Dichlormethan unter Rühren zum braunen Reaktionsgemisch zugefügt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Die überstehende Lösung wurde von unlöslichen Bestandteilen befreit und verworfen. Der erhaltene rotbraune Rückstand wurde anschließend bis zur Trockene eingeeengt.

Ausbeute: 0,84 g (1,5 mmol, 77 %).

Tabelle 211: Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{CpWCl}_4]$ **61**. $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{W}$, $M=559,06$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	36,52	5,23
gefunden	36,37	5,13

4.2.54 ($\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-COT}$)-bis $\{(\eta^5\text{-tetrakispropylcyclopentadienyl})\text{wolfram}\}$ **62**

In einem Druckschlenkrohr wurden elementares Kalium (0,081 g, 2,1 mmol), Glassplittern und Tetrachloro(tetrakispropylcyclopentadienyl)wolfram **61** (0,27 g, 0,48 mmol) in THF suspendiert. Unter Argon wurde zur rot-braunen Suspension Cyclooctatetraen (0,027 mL, 0,24 mmol) mittels einer Eppendorf-Pipette zugefügt. Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur intensivierte sich die Braunfärbung des Reaktionsgemisches, wobei das Kalium zum größten Teil umgesetzt wurde. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wurde nach einer Woche Reaktionszeit vom Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum befreit. Es folgten Extraktion des Rückstandes mit Pentan und Dichlormethan und Abtrennung der ungelösten Rückstände durch Zentrifugation. Beide Extrakte lieferten nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum dunkelbraune Produkte.

Ausbeute: 0,2 g Pentan-Extrakt (0,21 mmol, 44 %)

0,12 g Dichlormethan-Extrakt (0,13 mmol, 27 %).

Tabelle 212: Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **62**, $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{W}_2$, $M=938,65$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	53,74	7,09
gefunden Pentan-Extrakt	55,69	7,41
gefunden Dichlormethan-Extrakt	48,71	6,37

4.2.55 Tricarbonylmethyl(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)molybdän **64**

Natrium-(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl)-cyclopentadienid (0,2 g, 1 mmol) und Molybdänhexacarbonyl (0,264 g, 1 mmol) wurden in THF suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden in siedendem THF wurde die Reaktionslösung

auf Raumtemperatur gebracht und langsam mit Methyljodid (0,062 mL, 1 mmol) mittels einer 1 mL Spritze versetzt. Bei erneutem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 85 °C färbte sich die anfangs gelbe Suspension gelb-braun. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der braune Rückstand mit Pentan versetzt. Nach der Filtration wurde aus dem Pentan-Extrakt das Lösungsmittel entfernt und ein gelber, kristalliner Feststoff als Produkt erhalten. Die gelben Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Heptan-Lösung auf -32 °C erhalten.

Ausbeute: 0,21 g (0,56 mmol, 56 %).

Tabelle 213: Elementaranalyse von $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3] \mathbf{64}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{MoO}_3$, $M=372,33$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	54,84	6,50
gefunden	54,64	6,49

4.2.56 Tricarbonylmethyl(1,2,4-tricyclopentylcyclopentadienyl)molybdän 65

Die hellbraune THF-Lösung von Natriumtricyclopentylcyclopentadienid (1,46 g, 5 mmol) wurde mit Molybdänhexacarbonyl (1,32 g, 5 mmol) versetzt und 12 Stunden unter siedendem THF gerührt. Beim Erhitzen der anfangs gelben Reaktionslösung wurde eine Braunfärbung beobachtet. Das Methyljodid (0,31 mL, 5 mmol) wurde nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur portionsweise zugefügt. Anschließend wurde die rotbraune Reaktionslösung erneut auf 85 °C Ölbadtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan versetzt. Aus dem Extrakt wurde nach Abtrennen des ungelösten Rückstands das Lösungsmittel entfernt und ein gelber, kristalliner Feststoff als Produkt erhalten.

Ausbeute: 1,5 g (3,23 mmol, 65 %).

Tabelle 214: Elementaranalyse von $[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3] \mathbf{65}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{MoO}_3$, $M=464,47$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	62,06	6,94
gefunden	62,58	7,35

4.2.57 Tricarbonylmethyl(1,2,4-tricyclopentylcyclopentadienyl)wolfram 66

Natriumtricyclopentylcyclopentadienid (0,49 g, 1,56 mmol) und Wolframhexacarbonyl (0,55 g, 1,56 mmol) wurden in THF vorgelegt und 12 Stunden bei 85 °C gerührt. Beim Erhitzen einer gelb-orangen Reaktionsmischung wurde ein Farbumschlag nach dunkelbraun beobachtet. Nach Abkühlen der braunen Suspension auf Raumtemperatur wurde Methyljodid (0,1 mL, 1,56 mmol) mittels einer 1 mL Spritze langsam hinzugefügt. Anschließend wurde die Reaktionslösung erneut eine Stunde in siedendem THF gerührt. Nach einer kurzen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan versetzt. Nach der Filtration wurde aus dem Pentan-Extrakt das Lösungsmittel entfernt und ein gelber, kristalliner Feststoff als Produkt erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung konnten gelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 0,76 g (1,38 mmol, 88 %).

Tabelle 215: Elementaranalyse von [$\text{Cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$] **66**, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{W}$, $M=552,35$ g/mol.

	C [%]	H [%]
berechnet	52,19	5,84
gefunden	56,94	6,99

4.2.58 Tricarbonylmethyl(tetracyclopentylcyclopentadienyl)molybdän 67

In einem Schlenkrohr wurde eine dunkelbraune THF-Lösung von Natriumtetracyclopentylcyclopentadienid (1,71 g, 4,74 mmol) mit Molybdänhexacarbonyl (1,25 g, 4,74 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden im siedendem THF (Ölbadtemperatur 85 °C) unter Gasentwicklung gerührt. Beim Erhitzen wurde ein Farbumschlag nach braun beobachtet. Methyljodid (0,30 mL, 4,74 mmol) wurde nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur langsam beim Rühren mittels einer 1 mL Spritze hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde anschließend erneut für eine halbe Stunde zum Sieden gebracht, dabei entstand ein farbloser Niederschlag. Nach einer kurzen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan versetzt. Nach der Filtration wurde aus dem Pentan-Extrakt das Lösungsmittel entfernt und ein orangegelber, kristalliner Feststoff als Produkt erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung konnten gelbe Kristalle erhalten werden.

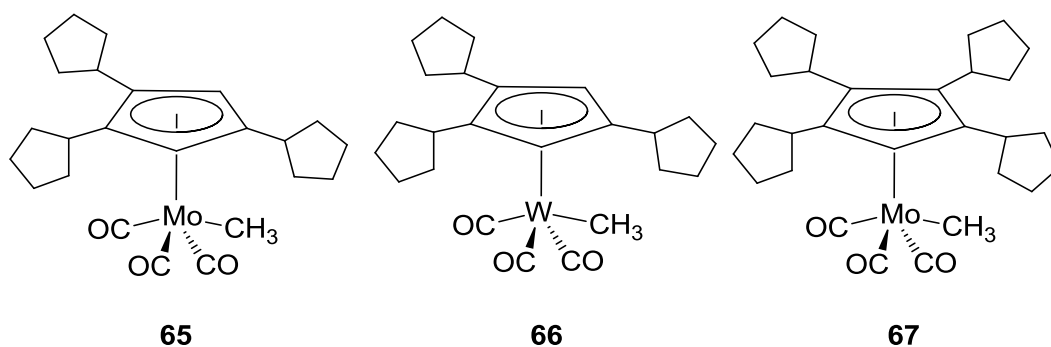
Ausbeute: 1,1 g (2,07 mmol, 44 %).

Tabelle 216: Elementaranalyse von [^{Cyp4}CpMo(CO)₃CH₃] **67**, C₂₉H₄₀MoO₃, M=532,59 g/mol.

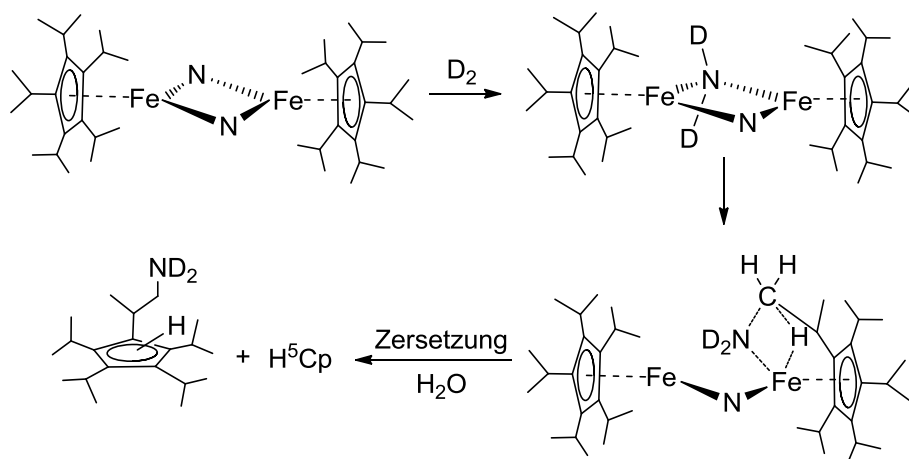
	C [%]	H [%]
berechnet	65,40	7,57
gefunden	59,56	6,90

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von einem schon seit einiger Zeit bekannten Syntheseweg zur Alkylierung von Cyclopentadien konnte die Ausbeute des von *S. Schäfer* beschriebenen Cyclopentadien-Derivates (${}^{\text{Cyp}^3}\text{CpH}$) gesteigert werden. Die Fortsetzung dieser Sequenz von Metallierung und Alkylierung führte zum Tetra- und Pentacyclopentylcyclopentadien. Die Metallierung gelang im Ultraschallbad und führte vor allem auf der entscheidenden Pentaalkyl-Stufe zu besseren Ausbeuten, als dies bei gleicher Vorgehensweise in der Isopropylreihe möglich war. Umsetzungen mit Molybdänhexacarbonyl bzw. Wolframhexacarbonyl führten zu Tricarbonylmethylcyclopentadienyl-Metall-Komplexen **65**, **66** und **67** mit drei oder vier Cyclopentylsubstituenten am Cp-Ring, die vollständig charakterisiert werden konnten. Die Isolierung eines ersten ${}^{\text{Cyp}^5}\text{Cp}$ -Metall-Komplexes gelang vermutlich deshalb nicht, weil das Material überraschend schwerlöslich war. In Folgearbeiten soll versucht werden, diese Verbindung bei der anionischen Zwischenstufe $[\text{Cyp}^5\text{CpMo}(\text{CO})_3]^- \text{Na}^+$ vor dem Alkylierungsschritt zu isolieren.



D. Weismann zeigte in seiner Dissertation einen sehr reaktiven Eisen-Stickstoff-Komplex $[\text{}^5\text{CpFe}(\mu\text{-N})_2]$, bei dem in einer Folgereaktion mit Deuterium die CH-Bindung einer Methylgruppe des ${}^5\text{Cp}$ -Liganden angegriffen wurde.

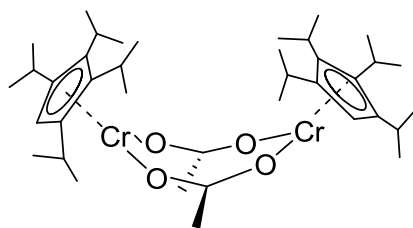


Um den Komplex gegen diesen unerwünschten Angriff zu schützen, sollte ein Ligand entwickelt werden, der dem Metall keine Methylgruppen entgegenstreckt. Zu diesem Zweck soll in Folgearbeiten der fünffachsubstituierte Pentacyclopentylcyclopentadienyl-Ligand eingesetzt werden. Vermutlich wird der high-spin-Zustand durch die gedehnte Geometrie hervorgerufen und durch die Fünffachsubstitution des Cp-Liganden mit sekundären Alkylgruppen die Reaktivität des Nitridokomplexes beibehalten. Weitere Experimente sollen zeigen, ob die Strategie funktioniert und die Methylengruppen dem Angriff standhalten können.

Für ein gemeinsames Projekt mit Dr. *M. D. Walter* (TU Braunschweig) zur Quantifizierung des sterischen Aufwands und des elektronischen Einflusses von substituierten Cyclopentadienyl-Liganden sind Strukturdaten und IR- sowie NMR-Spektren von Komplexen des Typs $[\text{Cp}^R\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ von Interesse. Weil solche Verbindungen in dieser Arbeit ohnehin als Ausgangsmaterialien Verwendung fanden, wurden jeweils diese Daten gesammelt bzw. noch fehlende Daten der Kristallstrukturanalyse ergänzt.

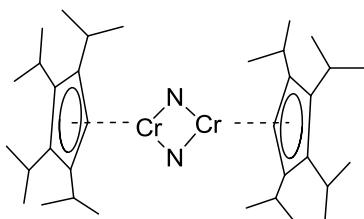
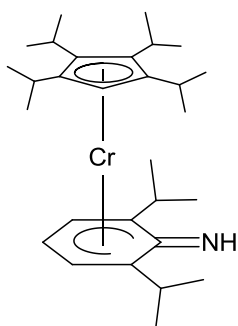
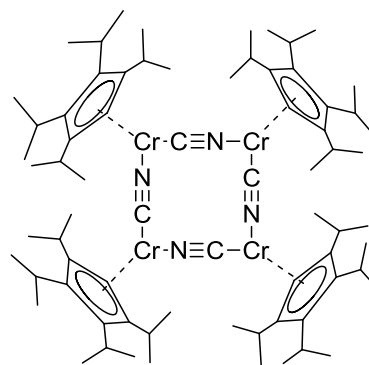
$[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	ohne Kristallstruktur
$[\text{}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ 54	In der Literatur ohne Kristallstruktur bekannt, hier erstmals kristallographisch charakterisiert
$[\text{Cp}'''\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ 47	
$[\text{}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ 31	
$[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ 34	In der Literatur mit Kristallstruktur beschriebene Verbindungen
$[\text{}^4\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ 60	
$[\text{}^2_2\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ 64	neue Verbindungen mit Struktur
$[\text{Cyp}^3\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ 65	
$[\text{Cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ 66	
$[\text{Cyp}^4\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ 67	
$[\text{}^4\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ 63	

Der Einsatz von Chrom(II)acetat als Ausgangsverbindung führte in einer Reaktion mit Na^4Cp zum dimeren, Acetato-verbrückten Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)-Halbsandwichkomplex **13**.

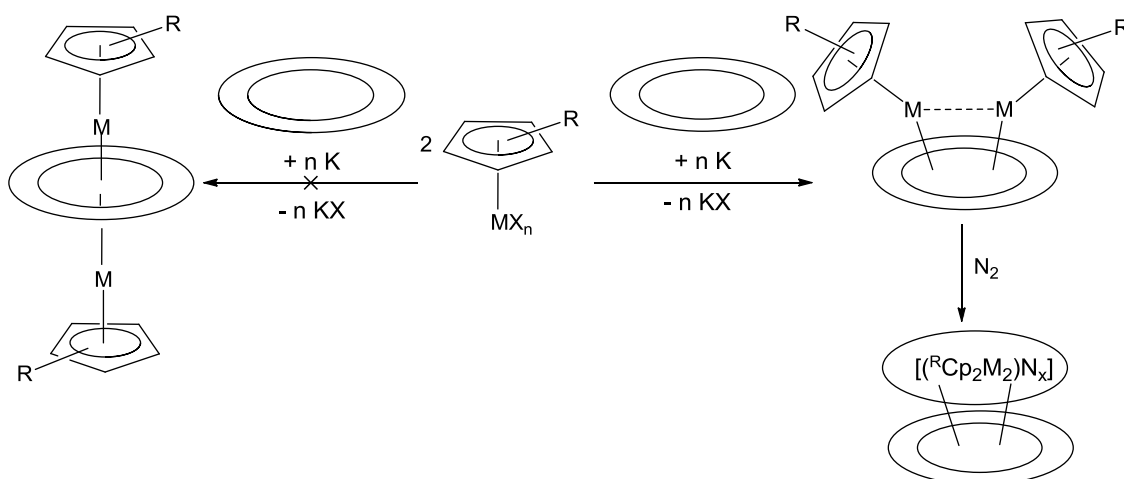
**13**

Die sehr gut zugängliche Verbindung **13** wurde auf ihre Reaktivität untersucht und als Startmaterial für die Herstellung weiterer Chromverbindungen eingesetzt. Die Reaktionen der Verbindung **13** [$^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2$] mit 2,6-Di(*tert*-butyl)phenolat sowie mit Natrium-2,6-diisopropylphenylamid lieferten auf Anheben reine Produkte. Die Produkte beider Umsetzungen sollen strukturell charakterisiert werden. Die Verbindung [$^4\text{CpCr}(\text{Ar})$] ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}$) sollte sich nach der Metallierung als metallorganischer Ligand für Folgereaktionen eignen.

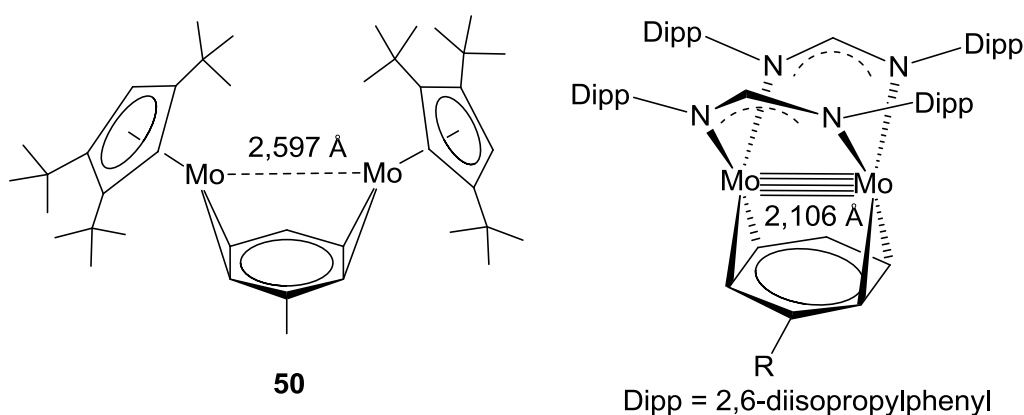
Der Tetraisopropylcyclopentadienylchrom(II)-Halbsandwichkomplex **13** ergab bei der Reduktion mit Kalium in einer Stickstoffatmosphäre den zweikernigen Nitrido-Komplex **21** und bei der Substitution mit Cyanid das quadratische Tetramer **24**.

**21****24**

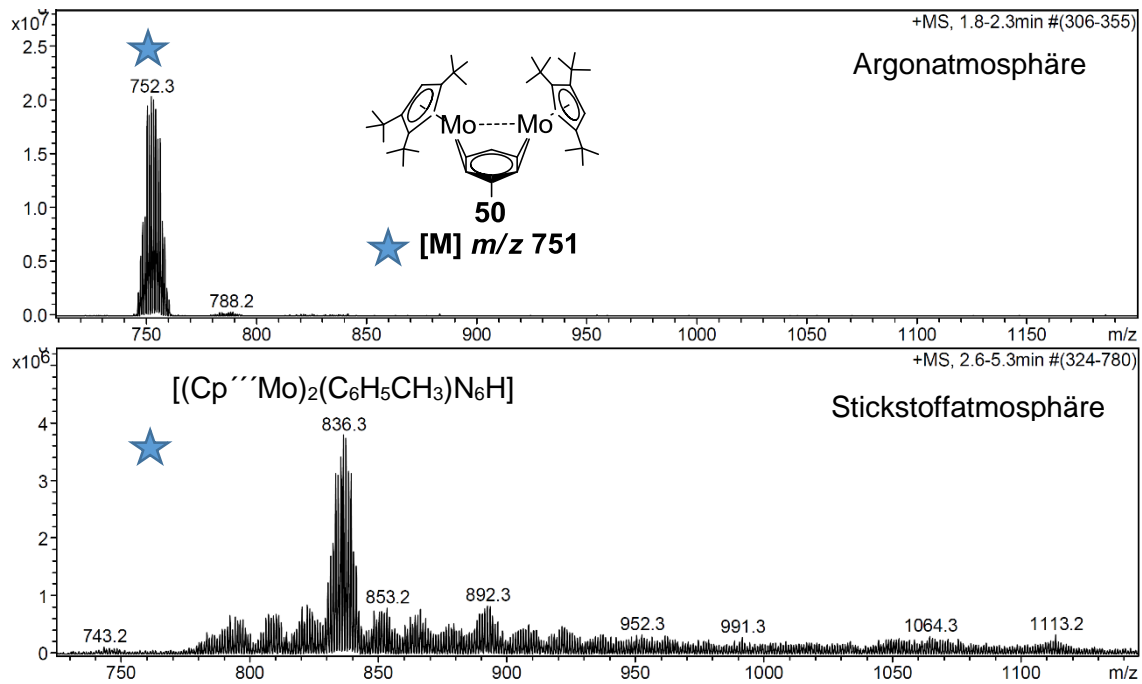
Mit anderen Reaktionspartnern wie z. B. den Pseudohalogeniden Azid und Cyanid wurden dagegen unvollständige Umsetzungen beobachtet, die den Wunsch nach einer besser geeigneten Ausgangsverbindung weckten. Dies gelang durch den Einsatz von Trimethylhalogensilanen, welche die Acetato-Liganden von **13** gegen Chlorid, Bromid, Iodid und im Falle des Trimethylsilylestere der Trifluormethansulfonsäure auch gegen Trifluormethansulfonat austauschen.



Die unter Argon hergestellte Verbindung musste am Spektrometer aus messtechnischen Gründen unter Stickstoff gehandhabt werden und die Spektren gaben Hinweise auf den Einbau von Stickstoff. Nach weiteren Untersuchungen, zu denen auch Umsetzungen mit $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$, NH_3/ND_3 oder Natriumazid gehören, zeichnet sich ein Gebiet mit Molybdän- und Wolfram-Zweikernkomplexen mit Toluol, Cycloheptatrien oder Cyclooctatetraen ab, die bis über zwanzig Stickstoffatome in gerader oder auch ungerader Anzahl aus Distickstoff aufnehmen. Die beobachtete Reaktivität ist in der Literatur präzedenzlos. Eine erste Strukturanalyse zeigt einen Toluolkomplex **50** mit zwei über eine Mo-Mo-Bindung miteinander verknüpften $[\text{Cp}^*\text{Mo}]$ -Fragmenten (links im Bild Verbindung **50**, rechts im Bild eine literaturbekannte Verbindung^[80] mit dem Vergleichswert für den Mo-Mo-Abstand).



Die hohe Reaktivität ist auf die gedehnte Metall-Metall-Bindung zurückzuführen, die durch die räumliche Beanspruchung der Cp-Liganden an den Metallzentren beeinflusst wird. Zwei ausgewählte Abbildungen zeigen zwei Massenspektren der gleichen Verbindung **50** vor dem Experiment mit Stickstoff (Bild oben) und nach dem fünftägigen Rühren der THF-Lösung unter Stickstoffatmosphäre (Bild unten).



Die Variation der Cp-Liganden führte nach der Reduktion mit Kalium zu Zweikernkomplexen, welche eine unterschiedlich hohe Reaktivität bzw. Selektivität bezüglich der Aufnahme von Stickstoff zeigten. Unter den untersuchten Zweikernkomplexen konnten folgende Reaktivitäten gegenüber Stickstoff beobachtet werden:

- $[(^4\text{CpMo})_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ liefert mit Stickstoff ein sehr unübersichtliches ESI-Massenspektrum mit neun deutlich hervortretenden Signalen im Bereich von 700 bis 1200 m/z , viele weitere Signale sind stark überlagert
- $[(\text{Cp}'''\text{Mo})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ zeigt nach der Reaktion mit Stickstoff ein ESI-Massenspektrum mit einem intensiven Signal bei $836\ m/z \triangleq [\text{M}] + 6\ \text{N} + \text{H}$
- $[(^*\text{CpMo})_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ liefert mit Stickstoff ein sehr selektives ESI-Massenspektrum mit dem intensivsten Signal bei $693\ m/z \triangleq [\text{M}] + 9\ \text{N}$
- $[(^*\text{CpMo})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ liefert mit Stickstoff ein sehr selektives ESI-Massenspektrum mit dem intensivsten Signal bei $795\ m/z \triangleq [\text{M}] + 17\ \text{N} + 2\ \text{H}$
- $[(\text{Cp}'\text{Mo})_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$ liefert mit Stickstoff laut ESI-MS den Stickstoffkomplex mit der größten Anzahl von Stickstoffatomen ($1100\ m/z \triangleq [\text{M}] + 32\ \text{N}$)

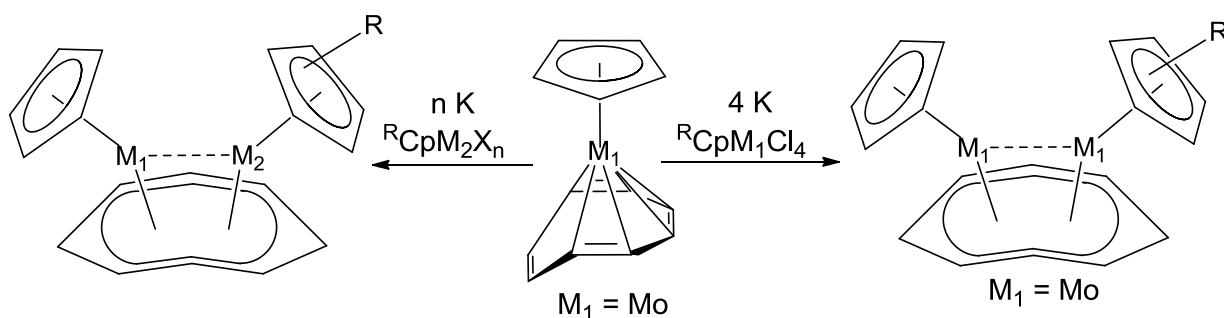
Das Ziel der Folgearbeiten besteht darin, Struktur und Reaktivität dieser Komplexe zu erforschen.

Nach der Reduktion des Halbsandwichkomplexes $[\text{CpMoCl}_4]$ mit Kalium in Gegenwart von Cyclooctatetraen konnte als Nebenprodukt eine monomere Verbindung $[\text{CpMo}(\text{COT})]$ isoliert und kristallographisch untersucht werden. Der $[\text{CpMo}(\text{COT})]$ Komplex könnte als Startmaterial für die Herstellung von Hetero-Zweikernkomplexen

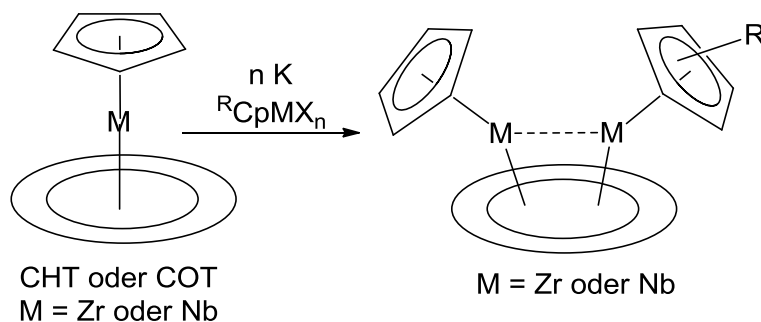
dienen. Dabei soll diese Ausgangsverbindung erst durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen ($[\text{CpMoCl}_4]$ und COT 1:1) gezielt erhalten werden.

Zusätzlich sollen weitere Reaktionsmöglichkeiten untersucht werden:

- Umsetzung mit dem zweiten $^{\text{R}}\text{CpMo}$ -Fragment (Reduktion von $^{\text{R}}\text{CpMoCl}_4$ mit Kalium in Gegenwart von $[\text{CpMo}(\text{COT})]$). Dadurch kann der Mo-Mo-Abstand gesteuert werden.
- Reduktion der Halbsandwichkomplexe $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{WCl}_4]$, $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{NbCl}_4]$ oder $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{TaCl}_4]$ mit Kalium zum gleichen Strukturtyp $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{Mo}(\text{COT})]$ und anschließende Herstellung von Zweikernkomplexen und Hetero-Zweikernkomplexen.



In Folgearbeiten soll getestet werden, ob bereits bekannte Verbindungen wie $[\text{CpZr}(\text{COT})]$, $[\text{CpZr}(\text{COT})]$ und $[\text{CpNb}(\text{COT})]$ in der Lage sind, bei der Reduktion ein zweites $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{M}]$ -Fragment aufzunehmen.



Bei der Reduktion des Halbsandwichkomplexes $[\text{CpMoCl}_4]$ mit Kalium in Gegenwart von CHT konnte nach ESI-MS-Untersuchung ein monomerer Komplex $[\text{CpMo}(\text{COT})]$ als Nebenprodukt erhalten werden. In Folgearbeiten soll diese Verbindung durch Anpassung der Äquivalente gezielt erhalten werden. Danach würden sich weitere Möglichkeiten zur Synthese von Zweikernkomplexen sowie Hetero-Zweikernkomplexen nach dem bereits gezeigten Muster anbieten.

Neben den Molybdän- und Wolframhalbsandwichkomplexen wurden dimere Chromkomplexe des Typs $[\text{CpCrX}]_2$ erhalten. Es ist theoretisch denkbar, dass diese Komplexe das Potential haben, Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung zu liefern. Der $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{MX}]$ -Typ existiert auch mit Eisen, Cobalt und Nickel. Auch hier könnte man in Folgearbeiten die Grenzen dieses bislang wenig bearbeiteten Gebiets erkunden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, **2005**, 5, 449.
- [2] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 4285, 1039-1040.
- [3] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632-635.
- [4] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1952**, 7, 6, 377-379.
- [5] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. A. Chem. Soc.*, **1952**, 2125-2126.
- [6] G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 23, 6146-6147.
- [7] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 4, 1011-1012.
- [8] E. O. Fischer, W. Hafner, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **1953**, 8, 444-445.
- [9] F. A. Cotton, R. O. Whipple, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 14, 3586-3587.
- [10] G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 1, 209-211.
- [11] J. M. Birmingham, A. K. Fischer, G. Wilkinson, *Naturwissenschaften*, **1955**, 42, 4, 96.
- [12] K. R. Flower, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 507, 1-2, 275-277.
- [13] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 8, 2, 287-97.
- [14] F. X. Kohl und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 243, 119-121.
- [15] H. Sitzmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1996**, 662, 751-755.
- [16] H. Sitzmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1995**, 621, 553-556.

- [17] D. Weismann, D. Saurenz, R. Boese, D. Bläser, G. Wolmershäuser, Y. Sun, H. Sitzmann, *Organometallics*, **2011**, *30*, 6351-6364.
- [18] H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *354*, 203-214.
- [19] H. Sitzmann, *Z. Naturforsch.*, **1989**, *44b*, 1294.
- [20] T. Dezember, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, **1996**.
- [21] D. Weismann, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, **2011**.
- [22] M. P. Schär, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, **1999**.
- [23] J. S. Overby, T. P. Hanusa, S. P. Sellers, G. T. Yee, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3561-3562.
- [24] R. A. Heintz, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 11387-11396.
- [25] R. A. Heintz, B. S. Haggerty, H. Wan, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, *8*, 1100-1102.
- [26] E. Schumacher, R. Taubenest, *Helvetica Chimica Acta*, **1964**, *47*, *6*, 1525-1529.
- [27] H. Werner, A. Salzer, *Synthesis in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **1972**, *2*, *3*, 239-248.
- [28] A. D. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H. J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5479-5480.
- [29] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, *11*, 3219-3224.
- [30] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, **2013**, 2 Hrsg., 586.
- [31] S. Gong, Q. Luo, X. Feng, Q.-S. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 20100-20113.
- [32] V. Beck, D. O`Hare, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3920-3938.

- [33] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, **2005**, 470.
- [34] O. P. Lumme, U. Turpeinen, A. R. Kudinov, M. J. Rybinskaya, *Acta Cryst.*, **1990**, C46, 1410-1414.
- [35] M. D. Walter, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 49, 17494-17503.
- [36] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, **2005**, 6, 511.
- [37] E. Pennisi, *Science*, **2015**, 348, 844-845.
- [38] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, **1992**, 729-731.
- [39] D. E. Metzler, *Biochemistry, Academic Press*, **2003**, 1360-1366.
- [40] K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. De Beer, *Science*, **2011**, 334, 974-977.
- [41] T. Spatzal, K. A. Perez, O. Einsle, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science*, **2014**, 345, 1620.
- [42] J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature*, **2004**, 427, 6974, 527-530.
- [43] T. Y. Lee, A. J. Wooten, J. J. Luci, D. C. Swenson, L. Messerle, *Chem. Commun.*, **2005**, 5444-5446.
- [44] J. A. Pool, W. H. Bernskoetter, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14326-14327.
- [45] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*, **2003**, 301, 76.
- [46] G. C. Stephan, C. Sivasankar, F. Studt, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 644-652.
- [47] F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 5783-5787.
- [48] P. L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 276-277.
- [49] S. Schäfer, *Diplomarbeit*, TU Kaiserslautern, **2012**.

- [50] J. Strähle, E. Schweda, *Jander Blasius Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel, **2002**, 210-211.
- [51] W. Hübel, R. Merenyi, *J. Organomet. Chem.*, **1964**, 2, 213-221.
- [52] L. D. Field, T. He, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron*, **2002**, 21, 1707-1714.
- [53] C. Li, W. Y. Yeh, S. M. Peng, G. H. Lee, *J. Org. Chem.*, **2001**, 620, 106-112.
- [54] M. Herberhold, W. Kremnitz, A. Razavi, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Angewandte Chemie*, **1985**, 97, 7, 603-604.
- [55] H. Kühnl, W. Ernst, *ZAAC*, **1962**, 2, 317, 84-90.
- [56] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, Springer-Verlag, **1986**, 31.
- [57] F. Zimmer, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, **2003**.
- [58] M. Walter, *Poster 10th Ferrocene Colloquium*, Braunschweig, **2012**.
- [59] S. Deoghoria, S. Sain, M. Soler, W. T. Wong, G. Christou, S. K. Bera, S. K. Chandra, *Polyhedron*, **2003**, 22, 257-262.
- [60] F. Karipcin, B. Culu, S. K. Sharma, K. Quanungo, *Helvetica Chimica Acta*, **2012**, 95, 647.
- [61] F. H. Köhler, B. Metz, W. Strauss, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4402-4413.
- [62] M. D. Walter, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 49, 17494-17503.
- [63] H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, O. J. Scherer, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 4, 358-359.
- [64] H. Sitzmann, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1988**, 2, 354, 203-14.
- [65] M. Koráček, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Štěpnička, M. Polášek, K. Mach, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 584, 286-292.
- [66] H. Wang, H. Wang, R. B. King, *Polyhedron*, **2015**, 97, 47-54.

- [67] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, **2005**, 2, 876.
- [68] A. F. Holleman, E. & N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**, 102, 683.
- [69] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, **2008**, 521.
- [70] Y. Meng, Y. Han, H. Zhu, Z. Yang, K. Shen, B. Suo, Y. Lei, G. Zhai, Z. Wen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 12047-2056.
- [71] A. F. Holleman, E. & N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**, 102, 653.
- [72] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, **1980**, 363.
- [73] T. S. Piper, G. Wilkinson, *Naturwissenschaften*, **1955**, 42, 625.
- [74] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, 3, 102-124.
- [75] M. Abrantes, P. Neves, M. Antunes, S. Gago, F. Paz, A. Rodrigues, M. Pillinger, I. Goncalves, C. Silva, A. Valente, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2010**, 320, 19-26.
- [76] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, **1967**, 8, 287-297.
- [77] H. Sitzmann, *Chemische Berichte*, **1990**, 123, 12, 2311-15.
- [78] M. Bastian, D. Morales, R. Poli, P. Richard, H. Sitzmann, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2002**, 654, 109-116.
- [79] D. Saurenz, F. Demirhan, P. Richard, R. Poli, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1415-1424.
- [80] M. Carrasco, N. Curado, C. Maya, R. Peloso, R. Rodríguez, E. Ruiz, S. Alvarez, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 3227-3231.
- [81] Y. Kajita, T. Ogawa, J. Matsumoto, H. Masuda, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 9069-9071.
- [82] H. O. v. Oven, C. J. Groenenboom, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 81, 379-384.

-
- [83] M. L. H. Green, D. K. P. Ng, R. C. Tovey, A. N. Chernega, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 3202-3212.
- [84] A. Hollemann und E. & N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, **2007**, 102, 913-914.
- [85] F. A. Cotton, S. A. Koch, A. J. Schultz, J. M. Williams, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 2093-2098.

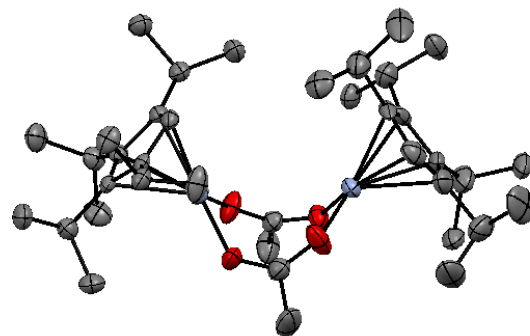
7 Anhang

7.1 Daten der Festkörperanalysen

7.1.1 $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]$

Table 1. Crystal data and structure refinement for 11116o.

Identification code	11116o	
Empirical formula	C ₃₈ H ₆₄ Cr ₂ O ₄	
Formula weight	688.89	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 17.4725(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 17.5113(4) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 25.3835(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	7766.5(2) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.178 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.870 mm ⁻¹	
F(000)	2976	
Crystal colour and habit	Red prism	
Crystal size	0.09 x 0.05 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	3.48 to 62.73°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 20, -15 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	27486	
Independent reflections	6017 [R(int) = 0.0451]	
Completeness to theta = 62.73°	96.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.34091	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6017 / 0 / 415	
Goodness-of-fit on F ²	0.947	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0514, wR2 = 0.1349	
R indices (all data)	R1 = 0.0785, wR2 = 0.1428	
Largest diff. peak and hole	0.911 and -0.456 e.Å ⁻³	



Definitions:

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

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

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

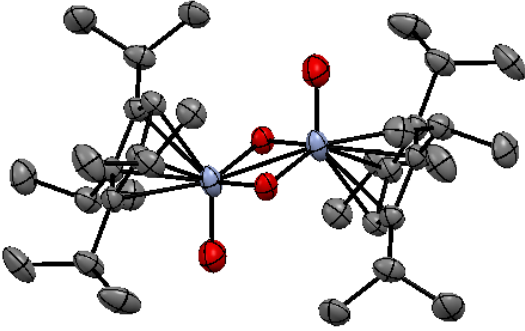
n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 11116o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.2 [⁴CpCr(O)₂]₂

Table 1. Crystal data and structure refinement for 12112o.

Identification code	12112o	
Empirical formula	C ₃₄ H ₅₈ Cr ₂ O ₄	
Formula weight	634.80	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.7742(5) Å b = 9.4893(6) Å c = 11.2054(6) Å	α = 105.240(5)° β = 100.885(5)° γ = 101.670(5)°
Volume	852.15(9) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.237 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.505 mm ⁻¹	
F(000)	342	
Crystal colour and habit	Red plate	
Crystal size	0.13 x 0.05 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	4.23 to 62.65°	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	5167	
Independent reflections	2690 [R(int) = 0.0197]	
Completeness to theta = 62.65°	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.59643	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2690 / 0 / 189	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0310, wR ₂ = 0.0881	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0348, wR ₂ = 0.0894	
Largest diff. peak and hole	0.251 and -0.426 e.Å ⁻³	

Definitions:

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

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 12112o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

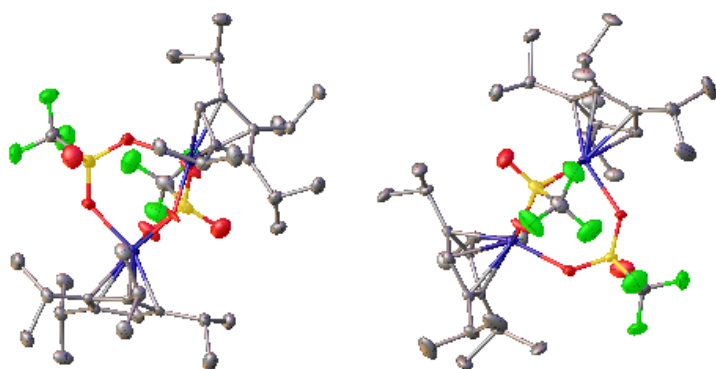
7.1.3 $[\{^4\text{CpCr}(\mu\text{-OOSOCF}_3)\}_2(\mu\text{-O})]_2$

Submitted by: 2

Solved by: 2

Sample ID: Gast_CpCr_O3

Crystal Data and Experimental



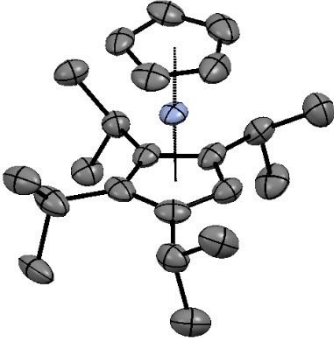
Experimental. Single brown plate-shaped crystals of (**p21c-a**). A suitable crystal ($0.10 \times 0.05 \times 0.01 \text{ mm}^3$) was selected and mounted on a MITIGEN holder in perfluoroether oil on a Bruker Smart APEXII QUAZAR diffractometer. The crystal was kept at $T = 100(2) \text{ K}$ during data collection. The structure was solved with the ShelXT-2014/4 (Sheldrick, 2014) structure solution program, using the Direct Methods solution method. The model was refined with version of **ShelXL** (Sheldrick, 2008) using Least Squares minimisation.

Crystal Data. $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{F}_6\text{O}_7\text{S}_2$, $M_r = 884.94$, monoclinic, $P2/c$ (No. 13), $a = 22.348(6) \text{ \AA}$, $b = 9.848(2) \text{ \AA}$, $c = 19.955(5) \text{ \AA}$, $\beta = 105.808(5)^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $V = 4225.7(18) \text{ \AA}^3$, $T = 100(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $Z' = 1$, $\mu (\text{MoK}\alpha) = 0.683$, 68974 reflections measured, 7325 unique ($R_{int} = 0.1311$) which were used in all calculations. The final wR_2 was 0.1623 (all data) and R_1 was 0.0874 ($I > 2(I)$).

Compound	p21c-a
Formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{F}_6\text{O}_7\text{S}_2$
$D_{calc}/\text{g cm}^{-3}$	1.391
μ/mm^{-1}	0.683
Formula Weight	884.94
Colour	brown
Shape	plate
Max Size/mm	0.10
Mid Size/mm	0.05
Min Size/mm	0.01
T/K	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2/c$
$a/\text{\AA}$	22.348(6)
$b/\text{\AA}$	9.848(2)
$c/\text{\AA}$	19.955(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	105.808(5)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	4225.7(18)
Z	4
Z'	1
$\Theta_{min}/^\circ$	0.947
$\Theta_{max}/^\circ$	24.905
Measured Refl.	68974
Independent Refl.	7325
Reflections Used	4880
R_{int}	0.1311
Parameters	495
Restraints	528
Largest Peak	1.286
Deepest Hole	-0.520
Goof	1.156
wR_2 (all data)	0.1623
wR_2	0.1469
R_1 (all data)	0.1387
R_1	0.0874

7.1.4 [⁴CpCrCp]

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1485o.

Identification code	1485o	
Empirical formula		
		
Formula weight	C ₂₂ H ₃₄ Cr	
Temperature	350.49	
Wavelength	150(2) K	
Crystal system	0.71073 Å	
Space group	Triclinic	
Unit cell dimensions	P-1	
	a = 11.3784(5) Å	α = 102.834(3)°
	b = 12.1039(5) Å	β = 106.462(3)°
	c = 15.6677(5) Å	γ = 93.318(3)°
Volume	2000.74(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.164 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.571 mm ⁻¹	
F(000)	760	
Crystal colour and habit	Brown block	
Crystal size	0.39 x 0.26 x 0.23 mm ³	
Theta range for data collection	2.84 to 32.49°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	22713	
Independent reflections	13006 [R(int) = 0.0248]	
Completeness to theta = 25.25°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.92339	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13006 / 0 / 431	
Goodness-of-fit on F ²	1.029	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0736, wR2 = 0.1845	
R indices (all data)	R1 = 0.0937, wR2 = 0.2005	
Largest diff. peak and hole	1.573 and -1.128 e.Å ⁻³	

Definitions:

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

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

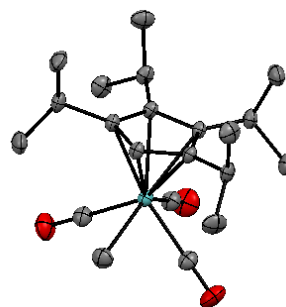
Notes on the refinement of 1485o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.5 [⁴CpMo(CO)₃CH₃]

Table 1. Crystal data and structure refinement for 13214o.

Identification code	13214o	
Empirical formula	C ₂₁ H ₃₂ MoO ₃	
Formula weight	428.41	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	a = 14.4615(2) Å	α = 90°.
	b = 16.9709(3) Å	β = 90°.
	c = 8.5065(1) Å	γ = 90°.
Volume	2087.70(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.363 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.644 mm ⁻¹	
F(000)	896	
Crystal colour and habit	Colorless plate	
Crystal size	0.44 x 0.23 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	2.78 to 32.53°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -25 ≤ k ≤ 17, -12 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	22340	
Independent reflections	3695 [R(int) = 0.0239]	
Completeness to theta = 25.25°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.76435	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3695 / 2 / 130	
Goodness-of-fit on F ²	1.180	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0617	
R indices (all data)	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0629	
Largest diff. peak and hole	0.482 and -0.740 e.Å ⁻³	

**Definitions:**

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

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

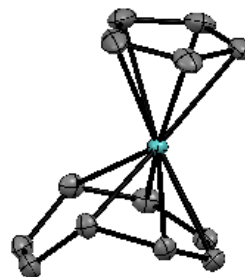
Notes on the refinement of 13214o.

The methyl group which is bound to Mo1 lies on a special position, its hydrogen atoms were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.5 times the *U*(*eq*) values of corresponding carbon atom. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.6 [CpMoCOT]

Table 1. Crystal data and structure refinement for 14323o.

Identification code	14323o	
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₃ Mo	
Formula weight	265.17	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.4504(2) Å	α = 90°.
	b = 8.0225(1) Å	β = 103.201(2)°.
	c = 11.2143(2) Å	γ = 90°.
Volume	1002.93(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.756 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.259 mm ⁻¹	
F(000)	532	
Crystal colour and habit	Orange prism	
Crystal size	0.430 x 0.321 x 0.179 mm ³	
Theta range for data collection	3.128 to 32.489°.	
Index ranges	-17<=h<=14, -10<=k<=11, -16<=l<=16	
Reflections collected	10117	
Independent reflections	3356 [R(int) = 0.0162]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.93392	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3356 / 0 / 179	
Goodness-of-fit on F ²	1.151	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0184, wR2 = 0.0478	
R indices (all data)	R1 = 0.0199, wR2 = 0.0486	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.405 and -0.859 e.Å ⁻³	

**Definitions:**

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

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 14323o

All hydrogen atoms were found in the difference Fourier synthesis, and then were refined freely.

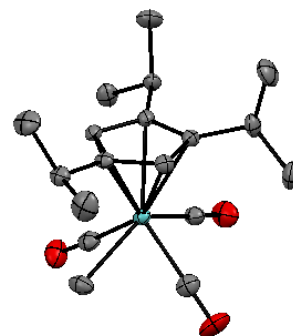
7.1.8 [³CpMo(CO)₃CH₃]

Table 1. Crystal data and structure refinement for 14297o.

Identification code	14297o	
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₆ MoO ₃	
Formula weight	386.33	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 13.7594(3) Å	α = 90°.
	b = 13.6292(3) Å	β = 92.796(2)°.
	c = 9.8953(2) Å	γ = 90°.
Volume	1853.45(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.384 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.717 mm ⁻¹	
F(000)	800	
Crystal colour and habit	Yellow block	
Crystal size	0.362 x 0.233 x 0.108 mm ³	
Theta range for data collection	2.895 to 32.411°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	20055	
Independent reflections	20055 [R(int) = 0.0329]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.93548	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	20055 / 0 / 200	
Goodness-of-fit on F ²	0.935	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0744	
R indices (all data)	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0772	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.650 and -0.540 e.Å ⁻³	

Definitions:

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

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

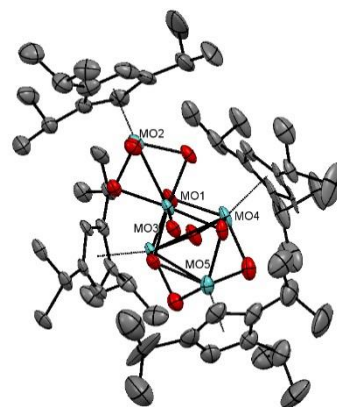
Notes on the refinement of 14297o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.9 [$^3\text{Cp}_4\text{Mo}_5\text{O}_{10}$]

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1512o.

Identification code	1512o	
Empirical formula	$\text{C}_{56}\text{H}_{92}\text{Mo}_5\text{O}_{10}$	
Formula weight	1404.99	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$C2/c$	
Unit cell dimensions	$a = 36.9711(8)$ Å $b = 18.8409(4)$ Å $c = 22.6013(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 125.571(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	12805.6(5) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.458 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.192 mm ⁻¹	
F(000)	5744	
Crystal colour and habit	Green plate	
Crystal size	0.246 x 0.198 x 0.069 mm ³	
Theta range for data collection	4.191 to 62.785°	
Index ranges	$-42 \leq h \leq 33$, $-21 \leq k \leq 21$, $-24 \leq l \leq 25$	
Reflections collected	50478	
Independent reflections	10235 [R(int) = 0.0888]	
Completeness to theta = 62.785°	99.5 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.592 and 0.227	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10235 / 0 / 664	
Goodness-of-fit on F ²	1.115	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0746, wR2 = 0.2044	
R indices (all data)	R1 = 0.0857, wR2 = 0.2234	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	3.367 and -1.199 e.Å ⁻³	

**Definitions:**

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

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

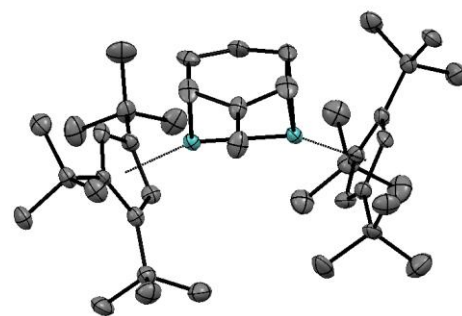
Notes on the refinement of 1512o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.10 [Cp^{'''}]₂Mo₂(C₆H₅CH₃)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 15077o.

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₄₁ H ₆₆	
Mo ₂		
Formula weight	750.81	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073	
Å		
Crystal system	Monoclinic	
Space group	I a	
Unit cell dimensions	a = 19.9762(9) Å	α = 90°.
	b = 19.9879(6) Å	β = 116.989(6)°.
	c = 21.1044(10) Å	γ = 90°.
Volume	7508.9(6) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.328 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.694 mm ⁻¹	
F(000)	3168	
Crystal size	0.38 x 0.34 x 0.28 mm ³	
Theta range for data collection	2.786 to 32.483°.	
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 28, -29 ≤ k ≤ 29, -31 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	30658	
Independent reflections	30658 [R(int) = ?]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.867 and 0.834	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	30658 / 14 / 814	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0633, wR2 = 0.1614	
R indices (all data)	R1 = 0.0899, wR2 = 0.1784	
Absolute structure parameter	-0.02(3)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.900 and -1.324 e.Å ⁻³	



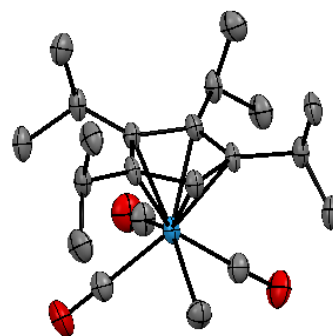
7.1.11 [⁴CpW(CO)₃CH₃]

Table 1. Crystal data and structure refinement for 13247o.

Identification code	13247o	
Empirical formula	C ₂₁ H ₃₂ O ₃ W	
Formula weight	516.32	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	a = 14.4497(6) Å	α = 90°.
	b = 16.9906(7) Å	β = 90°.
	c = 8.4998(3) Å	γ = 90°.
Volume	2086.78(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.643 Mg/m ³	
Absorption coefficient	10.374 mm ⁻¹	
F(000)	1024	
Crystal colour and habit	Yellow plate	
Crystal size	0.26 x 0.21 x 0.14 mm ³	
Theta range for data collection	5.82 to 63.13°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 19, -8 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	13115	
Independent reflections	1739 [R(int) = 0.0888]	
Completeness to theta = 63.13°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.72894	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1739 / 2 / 130	
Goodness-of-fit on F ²	1.098	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1406	
R indices (all data)	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1496	
Largest diff. peak and hole	2.225 and -1.681 e.Å ⁻³	

Definitions:

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

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

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

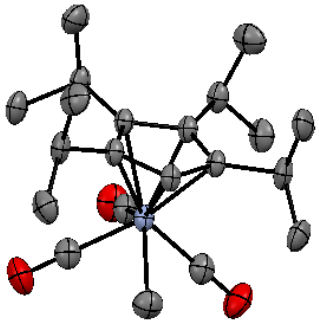
n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 13247o.

The hydrogen atoms H4A and H4B, which are bound to C4, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.5 times the *U*(*eq*) value of C4. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.12 [⁴CpCr(CO)₃CH₃]

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1428o.

Identification code	1428o		
Empirical formula	C ₂₁ H ₃₂ CrO ₃		
Formula weight	384.47		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	Pnma		
Unit cell dimensions	a = 14.3368(3) Å b = 16.9982(5) Å c = 8.3506(2) Å		α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Volume	2035.04(9) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.255 Mg/m ³		
Absorption coefficient	4.741 mm ⁻¹		
F(000)	824		
Crystal colour and habit	Yellow plate		
Crystal size	0.46 x 0.30 x 0.17 mm ³		
Theta range for data collection	5.90 to 62.68°.		
Index ranges	-3 < h <= 16, -19 <= k <= 19, -8 <= l <= 9		
Reflections collected	4104		
Independent reflections	1685 [R(int) = 0.0182]		
Completeness to theta = 62.68°	99.1 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.58449		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	1685 / 2 / 130		
Goodness-of-fit on F ²	1.031		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0832		
R indices (all data)	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0848		
Largest diff. peak and hole	0.241 and -0.406 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

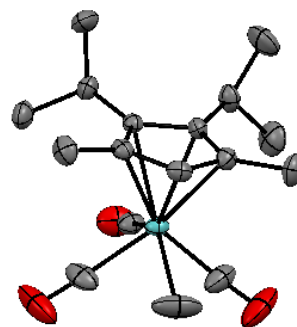
Notes on the refinement of 1428o.

The hydrogen atoms H4A and H4B, which are bound to C4, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.5 times the *U*(*eq*) value of C4. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.13 $[\text{}^2_2\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$

Table 1. Crystal data and structure refinement for 14304o.

Identification code	14304o	
Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{MoO}_3$	
Formula weight	372.30	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$P2_12_12_1$	
Unit cell dimensions	$a = 9.5209(1)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.8364(1)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 18.6890(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1750.25(4)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.413 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.756 mm ⁻¹	
F(000)	768	
Crystal colour and habit	Yellow plate	
Crystal size	0.384 x 0.160 x 0.075 mm ³	
Theta range for data collection	2.978 to 32.412°	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 10, -25 \leq l \leq 27$	
Reflections collected	21623	
Independent reflections	5875 [R(int) = 0.0340]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.99249	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5875 / 0 / 197	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0566	
R indices (all data)	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0580	
Absolute structure parameter	-0.067(16)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.416 and -0.585 e.Å ⁻³	

**Definitions:**

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

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

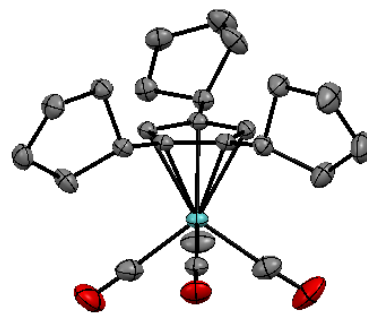
Notes on the refinement of 14304o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.14 [^{Cyp}3CpMo(CO)₃CH₃]

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1447o.

Identification code	1447o	
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₂ MoO ₃	
Formula weight	464.44	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 20.4951(1) Å	α = 90°.
	b = 9.9124(1) Å	β = 90°.
	c = 21.3062(1) Å	γ = 90°.
Volume	4328.47(5) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.425 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.118 mm ⁻¹	
F(000)	1936	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.33 x 0.21 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	4.15 to 62.72°.	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -8 ≤ k ≤ 11, -24 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	31446	
Independent reflections	3470 [R(int) = 0.0208]	
Completeness to theta = 62.72°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.70127	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3470 / 0 / 254	
Goodness-of-fit on F ²	1.093	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0200, wR2 = 0.0511	
R indices (all data)	R1 = 0.0203, wR2 = 0.0513	
Largest diff. peak and hole	0.265 and -0.344 e.Å ⁻³	

**Definitions:**

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

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

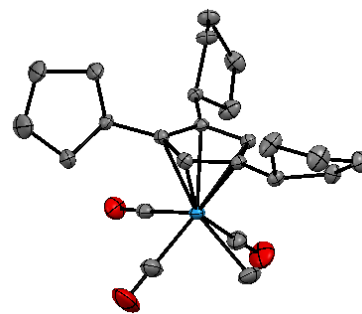
Notes on the refinement of 1447o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.15 [$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{W}$]

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1483o.

Identification code	1483o	
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{W}$	
Formula weight	552.35	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	$a = 20.5035(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 9.8901(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 21.2487(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$4308.85(17)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.703 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.383 mm ⁻¹	
F(000)	2192	
Crystal colour and habit	Yellow plate	
Crystal size	0.43 x 0.20 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.76 to 32.47°.	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 29$, $-7 \leq k \leq 14$, $-31 \leq l \leq 29$	
Reflections collected	16735	
Independent reflections	7027 [R(int) = 0.0224]	
Completeness to theta = 25.25°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.62471	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7027 / 0 / 254	
Goodness-of-fit on F ²	1.136	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0237, wR2 = 0.0451	
R indices (all data)	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0570	
Largest diff. peak and hole	0.783 and -0.904 e.Å ⁻³	

**Definitions:**

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

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 1483o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8 Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben. Besonders möchte ich mich bedanken bei:

- Dr. Y. Sun, Dr. B. Oelkers und Dr. D. Kratzert für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen
- Dr. H. Kelm für die NMR-Messungen
- L. Burkhardt und J. Lang für die Messungen von ESI-Massenspektren
- B. Dusch und J. Elmer für die Elementaranalysen
- Meinen Forschungspraktikanten D. Scheibe, J. P. Neu und I. Smytschkow für die produktive Zusammenarbeit
- I. Schädlich für die unaufhaltsame Hilfsbereitschaft
- Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Sitzmann, Thiel, Krüger und Ernst für das gute Arbeitsklima und für die Hilfsbereitschaft

Mein Dank gilt auch allen, die ich hier vergessen habe sowie meinen Eltern.

9 Lebenslauf

Daten zur Person:	Wjatscheslaw Gidt	
Schulbildung:	09/86 - 06/90	Leninsker Mittelschule, Leninskoje/Kirgisistan
	09/90 - 01/97	Leninsker Mittelschule, Leninskoje/Kirgisistan
	03/97 - 06/01	Bertha von Suttner IGS - Kaiserslautern Abitur
Studium:	10/01 - 09/09	Chemiestudium, Technische Universität Kaiserslautern, Diplomhauptprüfung im Januar 2009 Experimentelle Diplomarbeit im Fachbereich Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Sitzmann
Promotion:	10/09 - 10/15	Promotion im Fachbereich Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Sitzmann

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich diese Dissertation selbstständig ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe. Alle den benutzten Quellen wörtlich oder sinngemäß entnommenen Stellen sind als solche einzeln kenntlich gemacht.

Diese Arbeit ist bislang keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt worden und auch nicht veröffentlicht worden.

Ich bin mir bewusst, dass eine falsche Erklärung rechtliche Folgen haben wird.

Ort, Datum, Unterschrift