

Neue intrinsisch chirale Cyclopentadienidliganden und ihre Übergangsmetallkomplexe

vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern

zur Verleihung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

D 386



vorgelegt von

Dipl.-Chem. Jae-Yeon Chung

Betreuer: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Termin der wissenschaftlichen Aussprache: 29.06.2017

Kaiserslautern 2017

Für meine Familie

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2013 bis April 2017 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner R. Thiel am Fachbereich Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Promotionskommission

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst

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

2. Berichterstatter: apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Dekan: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Termin der wissenschaftlichen Aussprache: 29.06.2017

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Neue intrinsisch chirale Cyclopentadienidliganden und ihre Übergangsmetallkomplexe“

eigenständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie Literaturzitate kenntlich gemacht habe. Die Arbeit liegt weder in gleicher noch in ähnlicher Form in einem anderen Prüfungsverfahren vor.

Ort, Datum

Jae-Yeon Chung

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit sowie seine hervorragende Betreuung. Seine menschliche Art motivierte mich während der gesamten Zeit in seinem Arbeitskreis und führte mich dazu, die Forschung mit viel Begeisterung und Spaß durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. Helmut Sitzmann danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und nützliche Anregungen. Auch bei dem gesamten Arbeitskreis Sitzmann, insbesondere Dr. Wjatscheslaw Gidt, möchte ich mich für die große Hilfsbereitschaft und die Bereitstellung von Chemikalien bedanken.

Herrn Dr. Yu Sun danke ich nicht nur für die Anfertigung diverser Kristallstrukturen, sondern auch für das große Interesse an meiner Forschung sowie viele fachliche und freundschaftliche Ratschläge.

Ferner möchte ich mich bedanken bei

- meinen ehemaligen Kollegen Dr. Merve Cayir und Dr. Christian Kerner für die gute Zusammenarbeit im Labor, aus der sich eine Freundschaft entwickelt hat
- allen aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises Thiel, insbesondere Dr. Benjamin Ölkers, Jens Trampert, Alexandra Schmidt, Cedric Groß und Marko Leist, die immer ein offenes Ohr für fachliche (aber auch persönliche) Gespräche hatten
- meinen Forschungspraktikanten Bünjamin Özkaja, Marcel Nagel und Annika Steiner für ihre Beiträge.

Weiterhin gilt mein Dank bei allen Kooperationspartnern,

- Herrn Dr. Adam Neuba von Universität Paderborn für die Messung der Cyclovoltammetrie und seinen Beitrag für die Publikation
- Herrn Auerbach aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Holger Schünemann für die Durchführung der Mössbauer-Spektroskopie
- Herrn Prof. Dr. Antonio J. Pierik für die ESR-spektroskopische Messung.

Für die Ausführung der analytischen und spektroskopischen Untersuchungen danke ich Birgit Dusch und Jana Ellmer (CHN), Christiane Müller und Dr. Harald Kelm (NMR), Björn Schäfgen (MALDI-TOF) und Tatjana Wall (Arbeitskreis Gehards, Fluoreszenz).

Besonders dankbar bin ich dafür, dass ich während der gesamten Zeit des Studiums und der Promotion auf die wertvolle Unterstützung von Freundinnen und Freunden zählen durfte. Sie sorgten stets für den notwendigen Ausgleich zu dieser Arbeit und dafür, dass mein Alltag nicht zu einseitig gestaltet war.

Meinem Freund Jens Neu bin ich äußerst dankbar für seine Unterstützung sowie das Mutmachen in allen Arbeitsphasen. Herzlich danken möchte ich mich an dieser Stelle auch seiner Familie, mit der ich mir zwischendurch immer wieder eine schöne Auszeit gönnen konnte.

Nicht zuletzt möchte ich mich vom ganzen Herzen bei meiner Familie bedanken, die mich immer durch ihren Rückhalt unterstützt und an mich geglaubt hat. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen!

Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

Publikationen

J.-Y. Chung, Y. Sun, W. R. Thiel, „Titanium(IV) complexes bearing the $(Cp^C)^-$ ligand“, *J. Organomet. Chem.* **2016**, 829, 31–36.

J.-Y. Chung, C. Schulz, H. Bauer, Y. Sun, H. Sitzmann, H. Auerbach, A. J. Pierik, V. Schünemann, A. Neuba, W. R. Thiel, „Cyclopentadienide Ligand Cp^C^- Possessing Intrinsic Helical Chirality and Its Ferrocene Analogues“ *Organometallics* **2015**, 34, 5374–5382.

Vortrag

J.-Y. Chung, C. Schulz, Y. Sun, W. R. Thiel, „Novel benzannulated cyclopentadienide ligands with intrinsic chirality: Synthesis and their Complexes“, 13th Ferrocene Colloquium, Leipzig, **2015**.

Poster

J.-Y. Chung, Y. Sun, W. R. Thiel, „Half-sandwich titanium(IV) and manganese(I) complexes bearing the Cp^C^- ligand“, 14th Ferrocene Colloquium, Konstanz, **2016**.

Zusammenfassung

Cp^{C} ist ein metallorganischer Ligand vom Cyclopentadienid-Typ aus einem Cyclopentadienidkern mit zwei anellierten Dibenzocycloheptenen. Er ist durch Deprotonierung der Ligandvorstufe $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ mit starken Basen, wie *n*-Butyllithium zugänglich. Aufgrund der verdrillten siebengliedrigen Ringe und daraus resultierenden helicalen Struktur stellt Cp^{C} einen neuartigen, intrinsisch chiralen Cyclopentadienidligand dar, bei dem das Chiralitätselement Bestandteil des Cyclopentadienidrings ist. Die Ligandvorstufe $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ wird ausgehend von Dibenzosuberanon in fünfstufiger Reaktionsfolge synthetisiert. NMR-Spektroskopie sowie DFT-Rechnungen zufolge verläuft der Racemisierungsprozess dieses Liganden bei Raumtemperatur langsam, so dass sein Einsatz in der enantioselektiven Synthese oder Katalyse denkbar ist. Darüberhinaus kann sich das im Vergleich zu 7*H*-Dibenzo[*c,g*]fluorenid nicht vollständig konjugierte π -System positiv auf Koordinationsvermögen auswirken. Diese Annahme wurde durch Ergebnisse von Komplexierungsversuchen untermauert.

Durch Umsetzung von zwei Äquivalenten $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Li}$, das *in situ* mit *n*-Butyllithium generiert wird, sind das homoleptische Ferrocen $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ und der gemischte Sandwichkomplex $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\eta^5\text{-}^4\text{Cp})$ (^4Cp = 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienid) zugänglich. Elektrochemische Untersuchungen von $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\eta^5\text{-}^4\text{Cp})$ ergaben, dass diese Verbindung erwartungsgemäß leichter oxidierbar ist als Ferrocen. Weiterhin wurde der Halbsandwichkomplex $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ synthetisiert und dessen Reaktivität gegenüber Me_3SiI , die zur Bildung von $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{TiI}_2(\text{O}^i\text{Pr})$ führt, untersucht. Beide Komplexe wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Umsetzung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Li}$ mit TiCl_4 dagegen führte zur oxidativen Kupplung des Liganden unter Bildung von $(\text{Cp}^{\text{C}})_2$. Analoge Umsetzungen mit Vorstufen anderer Metalle ergaben Halbsandwichkomplexe des Mangans $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Mn}(\text{CO})_3$, des Rhodiums $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{COD})$ und Iridiums $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ir}(\text{COD})$, die ebenfalls strukturell charakterisiert werden konnten. Bei der Synthese des Rutheniumkomplexes $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}$ trat unter bestimmten Reaktionsbedingungen OCp^{C} als Nebenprodukt auf, das sich ebenfalls quantitativ durch Umsetzung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Ti}$ mit Luftsauerstoff darstellen lässt.

Abstract

Cp^{C} is a chiral cyclopentadienide-type ligand consisting of a cyclopentadienide core with two annulated dibenzocycloheptatriene wings, obtained by deprotonation of $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ with strong bases (e.g. *n*-butyllithium). Due to the presence of the seven-membered rings, the wings are bent making Cp^{C} a novel, intrinsically chiral cyclopentadienide derivative where the element of chirality is part of the cyclopentadienide ring. The ligand precursor $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ is accessible from dibenzosuberone in a five-step reaction sequence. NMR spectroscopy as well as DFT calculations prove that the racemization of this compound is slow at room temperature, which makes the ligand potentially applicable in asymmetric synthetic or catalytic reactions as soon as the ligand resp. its complexes are available in an enantiomerically pure form. Furthermore Cp^{C} is not completely conjugated. Therefore a stronger coordination compared to 7*H*-Dibenzo[*c,g*]fluorenone can be expected. Following this hypothesis, the coordination chemistry of Cp^{C} ligand to various transition metals has been investigated.

By deprotonation of $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ and subsequent reaction with appropriate iron(II) precursors the novel ferrocene derivatives $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ and $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\eta^5\text{-}^4\text{Cp})$ (^4Cp = 1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienide) were accessible in good yields. The latter could structurally be characterized by means of single-crystal X-ray crystallography. Electrochemical investigations carried out with $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\eta^5\text{-}^4\text{Cp})$ show that, as expected, the compound is more easily oxidized than ferrocene. Furthermore, a series of titanium half-sandwich complexes was obtained. Treatment of $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ with an excess of Me_3SiI gave the iodo derivative $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{TiI}_2(\text{O}^i\text{Pr})$ in good yields. Both complexes could structurally be characterized by means of single crystal X-ray crystallography. In contrast, direct conversion of Cp^{C} with TiCl_4 resulted in oxidation of the anionic ligand and thus formation of the C–C bridged dimer $(\text{Cp}^{\text{C}})_2$. Corresponding complexation reactions with other transition metal precursors opened the access to half-sandwich complexes of manganese $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Mn}(\text{CO})_3$, rhodium $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{COD})$ and iridium $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ir}(\text{COD})$, which could be structurally characterized, too. Starting from $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Ti}$ and $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}]_2$, the first indication for the formation of the cationic ruthenium complex $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}$ was observed. In the presence of air, the ketone OCp^{C} was formed as side product.

Vorbemerkungen

In dieser Arbeit werden die Verbindungen fortlaufend mit fettgedruckten Zahlen 1, 2, 3... nummeriert. Dabei werden die literaturbekannten Verbindungen nicht berücksichtigt.

Sofern bei Cyclopentadienidkomplexen eine η^5 -Koordination angenommen werden kann, wird die Haptizität zur Vereinfachung vernachlässigt.

Verbindungen, die 5*H*-Dibenzo[*e,h*]dibenzo[3,4:6,7]cyclohept[1,2-*a*]azulen als Grundgerüst enthalten, werden im Text grundsätzlich mit der Abkürzung Cp^C genannt. Substituenten am Fünfring werden vor der Abkürzung angegeben z.B. MeCp^CH. Die koordinierten Metalle werden nachstehend z.B. Cp^CTl angegeben.

Bei der Abkürzung des Anions, Cyclopentadienid (Cp), wird die Ionenladung vernachlässigt. Dies gilt für alle Verbindungen des Cyclopentadienid-Typs.

Die Oxidationszahl von Metallen wird nur angegeben, wenn das Element innerhalb des Kapitels in mehreren Oxidationsstufen vorkommt.

Der Begriff „Flügel“ wird im Text für die anellierte Dibenzoheptatrieneinheit am Fünfring verwendet.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Die Chemie der Cyclopentadienidmetallkomplexe	1
1.2 Chirale Cyclopentadienidkomplexe in der Organometallchemie.....	4
1.3 Aromatizität von anellierten Cyclopentadienidderivaten	10
1.4 Vorarbeiten im Arbeitskreis	12
2 Aufgabenstellung	18
3 Ergebnisse und Diskussion	19
3.1 Chiralität von Cp ^C H.....	19
3.2 Racemisierungsbarrieren	20
3.3 Synthese und Charakterisierung von Cp ^C H	24
3.4 Cp ^C -Transferreagenzien	29
3.4.1 Darstellung von Cp ^C Li	29
3.4.2 Darstellung von Cp ^C K.....	30
3.4.3 Darstellung von Cp ^C Tl.....	31
3.5 Derivatisierung von Cp ^C H	35
3.5.1 Derivatisierung unter Verwendung von Carbonsäureesterderivaten.....	35
3.5.2 Derivatisierung durch nucleophile Substitution.....	36
3.5.2.1 Methylierung von Cp ^C H zu MeCp ^C H.....	36
3.5.2.2 Allylierung von Cp ^C H zu AllylCp ^C H.....	38
3.5.2.3 Benzylierung von Cp ^C H zu BzCp ^C H	41
3.5.2.4 Silylierung von Cp ^C H zu (Me ₃ Si)Cp ^C H.....	42
3.5.3 Umsetzung von Cp ^C H mit enantiomerenreinen Reagenzien	45
3.5.3.1 Umsetzung von 3 mit (S)-Naproxenylmethylester	45
3.5.3.2 Umsetzung mit (R)-Styroloxid	48
3.6 Cp ^C -Übergangsmetallkomplexe	52
3.6.1 Komplexe des Eisens.....	52
3.6.1.1 (Cp ^C) ₂ Fe.....	53
3.6.1.2 (Cp ^C)Fe(⁴ Cp).....	56
3.6.1.3 [(Cp ^C)Fe(⁴ Cp)]BF ₄	63

3.6.1.4 (MeCp ^C) ₂ Fe.....	66
3.6.1.5 (AllylCp ^C) ₂ Fe	69
3.6.2 Komplexe des Titans.....	72
3.6.2.1 Umsetzung von Cp ^C Li mit TiCl ₄	72
3.6.2.2 (Cp ^C)Ti(O ⁱ Pr) ₃	76
3.6.2.3 (Cp ^C)TiI ₂ (O ⁱ Pr)	79
3.6.3 Komplexe des Mangans.....	84
3.6.4 Komplexe der Gruppe 9	88
3.6.4.1 (Cp ^C)Rh(COD)	89
3.6.4.2 (AllylCp ^C)Rh(C ₂ H ₄) ₂	92
3.6.4.3 Versuche zur Darstellung von [(Cp ^C)IrCl ₂] ₂	94
3.6.4.4 (Cp ^C)Ir(COD)	95
3.6.5 Komplexe des Rutheniums	99
3.6.5.1 Versuche zur Synthese von (Cp ^C)Ru(PPh ₃) ₂ Cl.....	99
3.6.5.2 (Cp ^C)Ru(C ₆ H ₆)Cl	100
3.6.6 Komplexierung mit weiteren Metallen	106
3.7 Vergleich ausgewählter Struktur- und NMR-Daten.....	108
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	111
5 Experimenteller Teil.....	118
5.1 Allgemeine Informationen	118
5.1.1 Arbeitstechnik und Materialien	118
5.1.2 Instrumentelle Analytik	118
5.2 Synthesevorschriften	121
5.2.1 10,11-Dibromo-10,11-dihydro-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,d</i>]-[7]annulen-5-on (1).....	121
5.2.2 Synthese von 10-Bromo-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,d</i>][7]annulen-5-on (2).....	122
5.2.3 Synthese von 10-Bromo-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,d</i>][7]annulen (3).....	123
5.2.4 Synthese von bis(5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,d</i>][7]annulen-10-yl)methanol (4)	124
5.2.5 Synthese von Cp ^C H (5).....	125
5.2.6 Synthese von Cp ^C Li (6).....	126
5.2.7 Synthese von Cp ^C K (7)	126
5.2.8 Synthese von Cp ^C Ti (8)	127

5.2.9 Synthese von $\text{MeCp}^{\text{C}}\text{H}$ (10)	128
5.2.10 Synthese von $\text{AllylCp}^{\text{C}}\text{H}$ (11)	129
5.2.11 Synthese von $\text{BzCp}^{\text{C}}\text{H}$ (12)	130
5.2.12 Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (13).....	131
5.2.13 Bildung des Trimers (16)	132
5.2.14 Synthese von $(\text{EtPhOH})\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (18).....	133
5.2.15 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (19).....	134
5.2.16 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (20)	135
5.2.17 Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})]\text{BF}_4$ (21)	136
5.2.18 Synthese von $(\text{MeCp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (22)	137
5.2.19 Synthese von $(\text{AllylCp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (23)	138
5.2.20 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})_2$ (24).....	139
5.2.21 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (26)	140
5.2.22 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{TiI}_2(\text{O}^i\text{Pr})$ (27)	141
5.2.23 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (28)	142
5.2.24 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{COD})$ (29).....	143
5.2.25 Synthese von $(\text{AllylCp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (30).....	144
5.2.26 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ir}(\text{COD})$ (32).....	145
5.2.27 Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{Cl}$ (35)	146
5.2.28 Synthese von OCp^{C} (36)	147
6 Literaturverzeichnis	148
7 Anhang	158
7.1 Kristallstrukturdaten	158
7.1.1 Kristallstrukturdaten von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Ti}$ (8)	159
7.1.2 Kristallstrukturdaten von MeCp^{C} (10)	160
7.1.3 Kristallstrukturdaten von $\text{AllylCp}^{\text{C}}$ (11)	161
7.1.4 Kristallstrukturdaten von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (20).....	162
7.1.5 Kristallstrukturdaten von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})]\text{BF}_4$ (21).....	163
7.1.6 Kristallstrukturdaten von $(\text{MeCp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (22).....	164
7.1.7 Kristallstrukturdaten von $(\text{Cp}^{\text{C}})_2$ (24).....	165
7.1.8 Kristallstrukturdaten von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (26).....	166

7.1.9 Kristallstrukturdaten von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{TiI}_2(\text{O}^i\text{Pr})$ (27).....	167
7.1.10 Kristallstrukturdaten von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (28).....	168
7.1.11 Kristallstrukturdaten von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{COD})$ (29).....	169
7.1.12 Kristallstrukturdaten von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ir}(\text{COD})$ (32).....	170
7.1.13 Kristallstrukturdaten von OCp^{C} (35).....	171
7.2 DFT-Rechnungen	172
7.2.1 Energien von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$	172
7.2.2 Energien von Cp^{C}	173
7.2.3 Energien von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{Cp})$	174
8 Lebenslauf	177

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary unit
Ac	Acyl
Ar	Aryl
Äq.	Äquivalent(/-e)
B3LYP	Becke 3-Parameter (Austausch), Lee, Yang und Parr (Korrelation)
Bu	Butyl
^t Bu	tert-Butyl
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
COD	Cycloocta-1,5-dien
COSY	Correlation Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienid
Cp'	Methylcyclopentadienid
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienid
⁴ Cp	1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienid
Cp'''	1,2,4-Tri-tert-butylcyclopentadienid
CV	Cyclovoltammetrie
<i>d</i>	Deuterierungsgrad
Dbf	9 <i>H</i> -Dibenzo[<i>c,g</i>]fluorenid
DbfH	9 <i>H</i> -Dibenzo[<i>c,g</i>]fluoren
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Elektrophil
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
Flu	Fluorenid
h	Stunde

HH-COSY	Hydrogen-Hydrogen-Correlated Spektroskopie
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
Ind	Indenid
kat.	katalytische Menge
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
NICS	Nucleus-Independent Chemical Shift
M	Metall
MALDI-TOF	Matrix Assited Laser Desorption Ionisation – Time Of Flight
Me	Methyl
MeOH	Methanol
min	Minute
mol-%	Molprozent
MS	Massenspektroskopie
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
OAc	Acetyl
OEt	Ethoxy
O ⁱ Pr	Isopropoxy
OTf	Triflat, Trifluoracetat
Ph	Phenyl
PP	Polypropylen
PPh ₃	Triphenylphosphan
Pr	Propyl
ⁱ Pr	Isopropyl
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
Tbf	Tetrabenzo[<i>a,c,g,i</i>]fluorenid
TbfH	Tetrabenzo[<i>a,c,g,i</i>]fluoren
Tf	Trifluormethylsulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure

THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
ÜM	Übergangsmetall
ÜZ	Übergangszustand
X	Halogen
NMR	Kernspinresonanz
br	breit
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
dd	Dublett von Dublett
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multipllett
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
sept	Septett
t	Tripllett

1 Einleitung

1.1 Die Chemie der Cyclopentadienidmetallkomplexe

Cyclopentadienidliganden sind cyclische 6π -Elektronen-Aromaten, die erstmals durch die Entdeckung des Ferrocens im Jahr 1951 als Komplexligand Aufmerksamkeit erlangten.^[1,2] Die Strukturaufklärung des Ferrocens stellte jedoch zunächst eine große Herausforderung dar, da bis zu dem Zeitpunkt die Bindungen in Metallkomplexen überwiegend mit der klassischen Valenzbindungstheorie beschrieben wurden, die nur die Wechselwirkung zwischen dem Metall und den Liganden im Sinne einer kovalenten Bindung berücksichtigt. Erst die Pionierarbeiten von Fischer und Wilkinson führten zu einem tieferen Verständnis der Metall- π -Ring-Bindung im Ferrocen und damit zur erstaunlich raschen Entwicklung dieses Gebiets.^[3,4] Mit seinem einzigartigen Koordinationverhalten zählt der Cyclopentadienidligand heutzutage zu den wichtigsten Liganden der metallorganischen Chemie, was durch die große Anzahl der Koordinationsverbindungen mit nahezu allen Metallen des Periodensystems bestätigt wird. Dabei umfasst diese Verbindungsklasse sowohl klassische Sandwichkomplexe vom Typ $[\text{Cp}_2\text{M}]$ (**A**), *bent*-Sandwichkomplexe $[\text{Cp}_2\text{ML}_x]$ mit zwei schräg zueinander geneigten Cyclopentadienidliganden und weiteren am Metall gebundenen Liganden L (**B**),^[5] sowie Komplexe vom Typ $[\text{CpML}_x]$ mit der Halbsandwichstruktur, die lediglich einen Cyclopentadienidliganden besitzen (**C**, Abbildung 1).^[6]

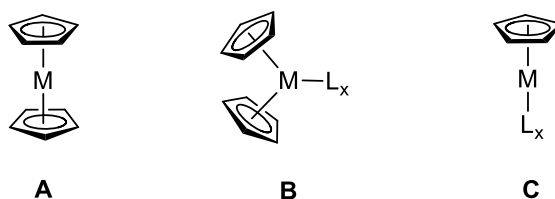


Abbildung 1. Verschiedene Typen der Cyclopentadienidkomplexe: Sandwichkomplexe (**A**), *bent*-Sandwichkomplexe (**B**), Halbsandwichkomplexe (**C**).

Im Zuge der Entwicklung neuer Ligandsysteme wurde die Modifizierung des Cyclopentadienidliganden auf unterschiedliche Weise durchgeführt. Zunächst können die Wasserstoffatome von Cyclopentadienid teilweise oder vollständig durch organische Reste wie z.B. Alkyl-, Aryl- oder Silylgruppen ersetzt werden.^[7] Auf diese Weise sind elektronische und sterische Veränderungen der entsprechenden Komplexe möglich. Ein wichtiger

Vertreter dieser Substanzklasse ist das Pentamethylcyclopentadienid (Cp^{*}), dessen Vorstufe Pentamethylcyclopentadien erstmals 1960 von DeVries synthetisiert wurde.^[8] Die Vorteile, die der Cp^{*}-Ligand gegenüber dem unsubstituierten Cyclopentadienidligand aufweist, wie z.B. thermische Stabilität, erhöhte Elektronendichte und verbesserte Löslichkeit der entsprechenden Komplexe, ermöglichten die Isolierung und Charakterisierung weiterer Verbindungen, die bis dahin nicht zugänglich waren.^[9]

Neben der Substitution der organischen Reste am Cyclopentadienring besteht auch die Möglichkeit den bestehenden Fünfring um weitere cyclische π -Systeme zu erweitern. Unter den anellierten Derivaten sind vor allem Indenid (Ind) und Fluorenid (Flu) zu nennen, die bereits in den späten 1950er und frühen 1960er Jahren als Liganden für Metallkomplexe eingeführt wurden.^[10-13] In den darauf folgenden Jahren erschienen eine Vielzahl an Publikationen zunächst zu Komplexverbindungen des Indenids, später auch des Fluorenids.^[14] Dabei unterscheiden sich diese polycyclischen Derivate gegenüber dem einfachen Cyclopentadienid nicht nur in der abnehmenden Acidität der aromatischen Kohlenwasserstoffe, sondern auch in der Stabilität und Zugänglichkeit der gebildeten Komplexe. Dies erklärt die im Vergleich zu den Cyclopentadienidkomplexen geringere Anzahl an Komplexen mit Indenid- und Fluorenidliganden. Es wurde dabei folgende Stabilitätsreihenfolge für entsprechende Komplexe gefunden: Cyclopentadienid > Indenid > Fluorenid.^[15] Bei den anellierten Ligandsystemen kann ein Wechsel der Haptizität leichter erfolgen als beim Cyclopentadienid (Abbildung 2). Daraus resultiert im Wesentlichen die geringere Stabilität der Komplexe.

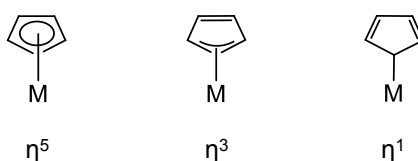


Abbildung 2. Verschiedene Koordinationsmodi in Cyclopentadienidkomplexen.

Beim Haptizitätsübergang entsteht eine freie Koordinationsstelle am Zentralatom. Dies kann sich im Vergleich zu analogen Cyclopentadienidkomplexen u. U. als vorteilhaft erweisen. Ein entsprechendes Verhalten wurde bereits 1970 von Mawby beobachtet. So zeigen anellierte Derivate in einer assoziativ aktivierten Substitution eine höhere Reaktivität als nicht anellierte Derivate. Später prägte Basolo hierfür den Begriff „Indenyleffekt“.^[16, 17]

Als eine Folge dieses Effektes wurden zahlreiche Katalysatoren entwickelt. So weisen Komplexe anellierter Cyclopentadienidliganden der Gruppe 4 auch aufgrund ihrer koordinativen Flexibilität hohe katalytische Aktivitäten in der Olefinpolymerisation auf und sind spätestens seit den Arbeiten von Brintzinger als „single site“-Katalysatoren etabliert.^[18, 19]

Während die Cyclopentadienidkomplexe der frühen Übergangsmetalle hauptsächlich für ihre Anwendung in der Olefinpolymerisation bekannt sind, können die späten Übergangsmetallkomplexe vielfältig in der Katalyse eingesetzt werden. Hierbei dienen Rutheniumkomplexe als Katalysatoren für eine Vielzahl von Transformationen organischer Moleküle. Trost et al. berichteten die Redoxisomerisierung von Allylalkoholen mit $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ oder dem entsprechenden Indenylkomplex in Gegenwart von NH_4PF_6 .^[20, 21] Der Shvo-Katalysator, ein Dirutheniumkomplex, zeigt eine hohe Aktivität und Selektivität bei der Transferhydrierung.^[22] Von den Übergangsmetallen der Gruppe 9 ist ebenfalls in der Literatur eine Vielzahl von Cyclopentadienidkomplexen zu finden, die selektiv die Bindungsspaltung und Bindungsknüpfung katalysieren. So finden Cobaltkomplexe Anwendung in der Cyclootrimerisierung von Alkinen, wobei $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ der am häufigsten eingesetzte Katalysator dieses Typs ist.^[23, 24] Auch die katalytische Aktivität von Rhodium- und Iridiumverbindungen für eine Reihe wichtiger organischer Transformationen, wie z.B. Cyclootrimerisierung,^[25, 26] Hydroborierung,^[27] Hydroacylierung^[28] und Hydrosilylierung^[29] ist seit längerem bekannt.

1.2 Chirale Cyclopentadienidkomplexe in der Organometallchemie

Die anfänglich in der Katalyse verwendeten Cyclopentadienidübergangsmetallkomplexe waren achirale Verbindungen und dadurch in ihrer Anwendung begrenzt. Im Zuge der fortlaufenden Weiterentwicklung neuer Katalysatorsysteme ist es daher notwendig selektive Umsetzungen zu realisieren und weitere Anwendungsgebiete zu erschließen.

Chirale Cyclopentadienidverbindungen haben in den letzten zwei Jahrzehnten stetig an Bedeutung gewonnen, insbesondere durch potentielle Anwendungen in der Katalyse. Der Einsatz chiraler, enantiomerenreiner Katalysatoren ermöglicht häufig eine Stereoinduktion bei der Umsetzung von prochiralen Verbindungen. Die Einführung der Chiralität in cyclopentadienidbasierte Katalysatoren lässt sich dabei folgendermaßen unterteilen (Abbildung 3): Komplexe mit Cyclopentadienidliganden mit chiralen, nicht-koordinierenden Substituenten (A), planar-chirale Verbindungen, z.B. Ferrocenderivate (B), Komplexe mit *ansa*-verbrückten Biscyclopentadienidliganden (C) und Monocyclopentadienidkomplexe mit C_2 -symmetrischen anellierten Liganden (D).^[30, 31]

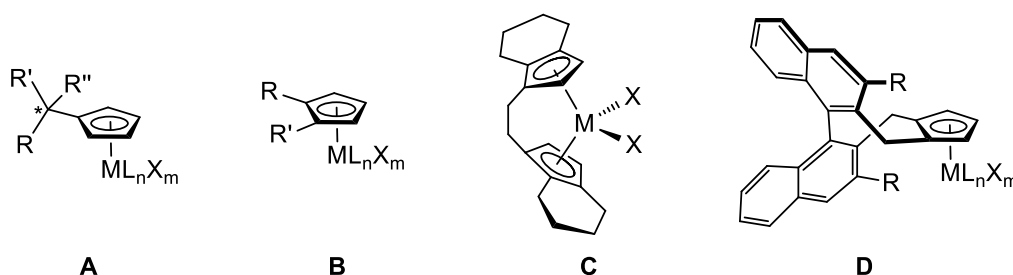
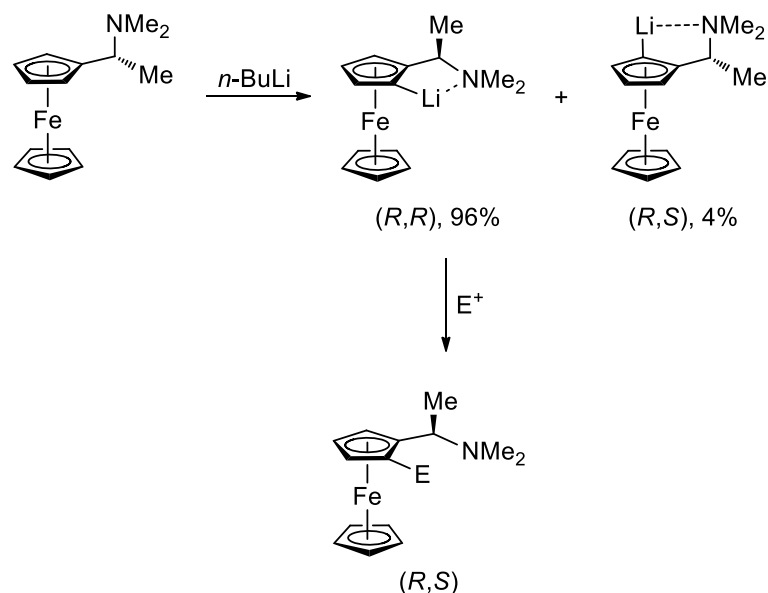


Abbildung 3. Verschiedene Typen von chiralen Cyclopentadienidkomplexen.

Der synthetisch einfachste Weg chirale Cyclopentadienidliganden zu erzeugen, ist die Einführung einer chiralen Seitenkette am Fünfring (A). Diese Strategie hat zu zahlreichen chiralen Komplexen katalytisch aktiver Metalle geführt. Jedoch erwies sich die Übertragung der Chiralität vom Liganden auf das Substrat oft als begrenzt, was auf die freie Rotation des Cyclopentadienidliganden um die Bindungsachse zwischen dem Metall und dem Ligand zurückzuführen ist.^[32, 33]

Ein alternativer Weg zur Darstellung von chiralen Cyclopentadienidliganden ist die Kombination aus einer zentralen und einer planaren Chiralität (**B**). In 1970 gelang Ugi et al. erstmals die Synthese eines planar chiralen Aminoferrocens in sehr guten Diastereomerenüberschüssen (92% *de*, Schema 1).^[32]



Schema 1. Diastereoselektive Synthese von planar chiralen Ferrocenen nach Ugi et al.

Dabei wurde das sogenannte Ugi-Amin (1-Ferrocenylethyl-*N,N*-dimethylamin) bei Raumtemperatur mit *n*-Butyllithium diastereoselektiv *ortho*-lithiiert und anschließend durch elektrophile Substitution zum entsprechenden Ferrocen umgesetzt. Diese Arbeit diente als Grundlage für weitere Forschung zu dieser Ligandklasse. So wurde in den darauf folgenden Jahren der Josiphos-Ligand für die asymmetrische Katalyse entwickelt. Die Effizienz dieses Liganden wurde anfänglich in einer asymmetrischen, goldkatalysierten Aldolreaktion nachgewiesen.^[34–36] Der Erfolg von Josiphos führte zu einer Vielzahl von strukturell verwandten chiralen Ferrocenylliganden (Abbildung 4).^[37]

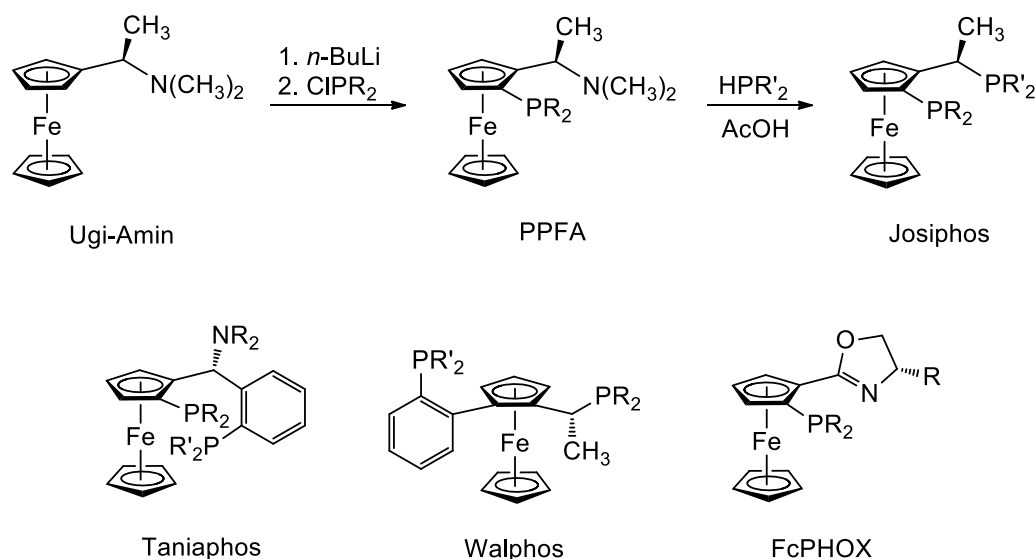
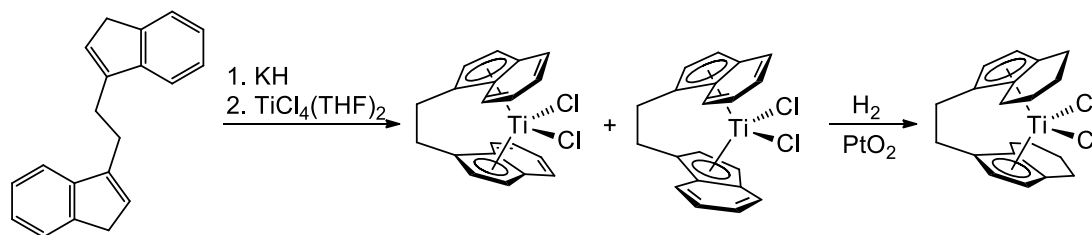


Abbildung 4. Zugang zu chiralen 1,2-funktionalisierten Ferrocenylphosphanen (Josiphos, oben) und literaturbekannte chirale Ferrocenylderivate (unten).

Die vorgestellten planar chiralen Ferrocene wurden als Liganden in zahlreichen stereoselektiven Transformationen sehr erfolgreich eingesetzt.^[38, 39] Darüber hinaus gibt es sogar Systeme, welche Anwendung in industriellen Produktionsverfahren gefunden haben.^[40] Dabei handelt es sich um die großtechnische Herstellung von (S)-Metolachlor, der Wirkstoff des Herbizids Dual® (Novartis AG),^[40a] sowie von (+)-Biotin (Lonza AG)^[40b], dem eine iridium- bzw. rhodiumkatalysierte asymmetrische Hydrierung als Zwischenschritt beinhaltet.

Bei den Übergangsmetallkomplexen von planar chiralen Ferrocenylliganden koordiniert der Cyclopentadienidligand jedoch nicht an das katalytisch aktive Metallzentrum und ist daher nicht primär für die Übertragung der chiralen Information auf das Substrat verantwortlich. Das Ferrocen als Ganzes mit seinem sperrigen und starren Gerüst ist für die Organisation einer speziellen sterischen Situation maßgeblich.

In der Literatur wird für frühe Übergangsmetalle eine große Anzahl von chiralen, C₂-symmetrischen *ansa*-Metallocenen (C) beschrieben, die als Katalysatoren in der enantioselektiven Katalyse breite Anwendung gefunden haben. 1982 veröffentlichten Brintzinger et al. erstmals die Darstellung eines *ansa*-verbrückten Titankomplexes, der Tetrahydroindenidfragmente enthält. Die analogen Zirkonium- und Hafniumkomplexe wurden in den darauf folgenden fünf Jahren ebenfalls synthetisiert (Schema 2).^[18]



Schema 2. Synthese von *rac*-Ethylenbis(tetrahydroindenid)titanocendichlorid nach Brintzinger et al.

Hier ist die Chiralität des Komplexes auf die *ansa*-Brückenbildung zurückzuführen, die zu chiralen (*rac*) und achiralen (*meso*) Stereoisomeren führt. Die Konfiguration zeigt dabei einen signifikanten Einfluss auf Taktizität in der Propenpolymerisation (Abbildung 5).

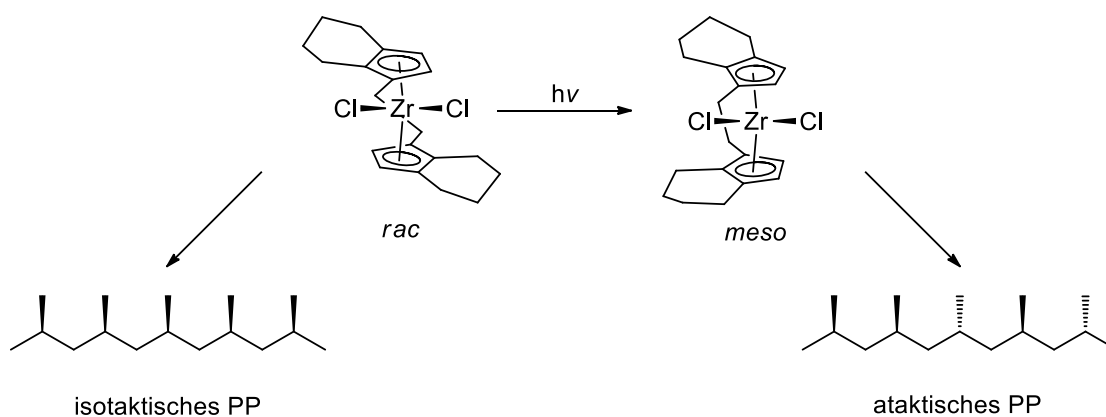
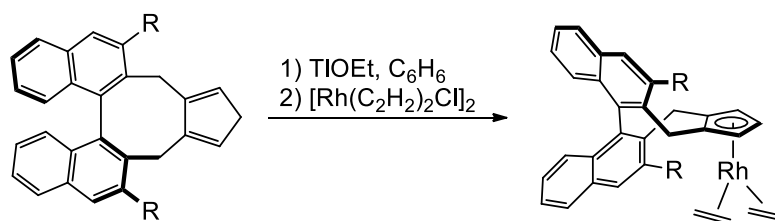


Abbildung 5. Abhängigkeit der Taktizität von der Katalysatorgeometrie.

Bei der Herstellung von Polypropylen (PP) katalysiert das Racemat die Bildung von isotaktischen Produkten. Das *rac*-Isomer kann dabei durch eine photochemische Isomerisierung in die achirale *meso*-Verbindung überführt werden. Bei Verwendung des *meso*-Isomers in der Polymerisation werden hingegen ataktische Polymere erhalten. Um eine selektive Bildung isotaktischer Polymere zu gewährleisten, muss bei der Synthese von Komplexen dieses Typs auf eine vollständige Isomerentrennung geachtet und die Katalyse mit diesen Verbindungen unter Lichtausschluss durchgeführt werden.^[41]

Ein weiterer Katalysatortyp für asymmetrische Reaktionen sind axial chirale Monocyclopentadienidkomplexe (**D**), von denen bislang wenig bekannt sind. Hier ist der am Metallzentrum koordinierte Cyclopentadienidligand selbst das einzige chirale Fragment und trägt alleine die chirale Information.

Chiralen Cyclopentadienidbinaphthylkomplexe sind seit der ersten Darstellung durch Halterman et al. in 1989 bekannt.^[42] Trotz des prinzipiell großen Potenzials dieser Verbindungen ergaben die anfänglichen Studien schlechte Enantioselektivitäten. Folglich war das Interesse an ihrer Entwicklung gering und Anwendungen blieben auf Einzelfälle beschränkt. Seit den Arbeiten von Cramer et al. im Jahr 2013 erlangten diese chiralen Biarylsysteme erneut starke Aufmerksamkeit (Schema 3),^[43, 44] insbesondere in Bezug auf ihre Anwendung in enantioselektiven Cyclisierungsreaktionen.^[45–47]



Schema 3. Synthese von Binaphthylcyclopentadienid-Rhodiumkomplexen nach Cramer et al.

Noch weniger erforscht als die oben vorgestellten Binaphthylverbindungen sind Übergangsmetallkomplexe mit helicenartigen Cyclopentadienidliganden. Bei diesen wird die Chiralität aus der Helizität des Liganden hervorgerufen. Katz et al. berichteten über Cobalt- und Eisenkomplexe mit Helicenliganden, die Cyclopentadienideinheiten am Rand des Skeletts enthalten (Abbildung 6, links).^[48] Nozaki et al. gelang die Synthese von Monohelicenkomplexen von Eisen und Ruthenium (Abbildung 6, rechts).^[49, 50]

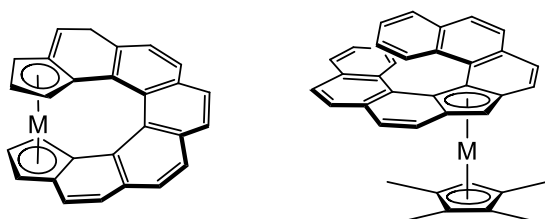
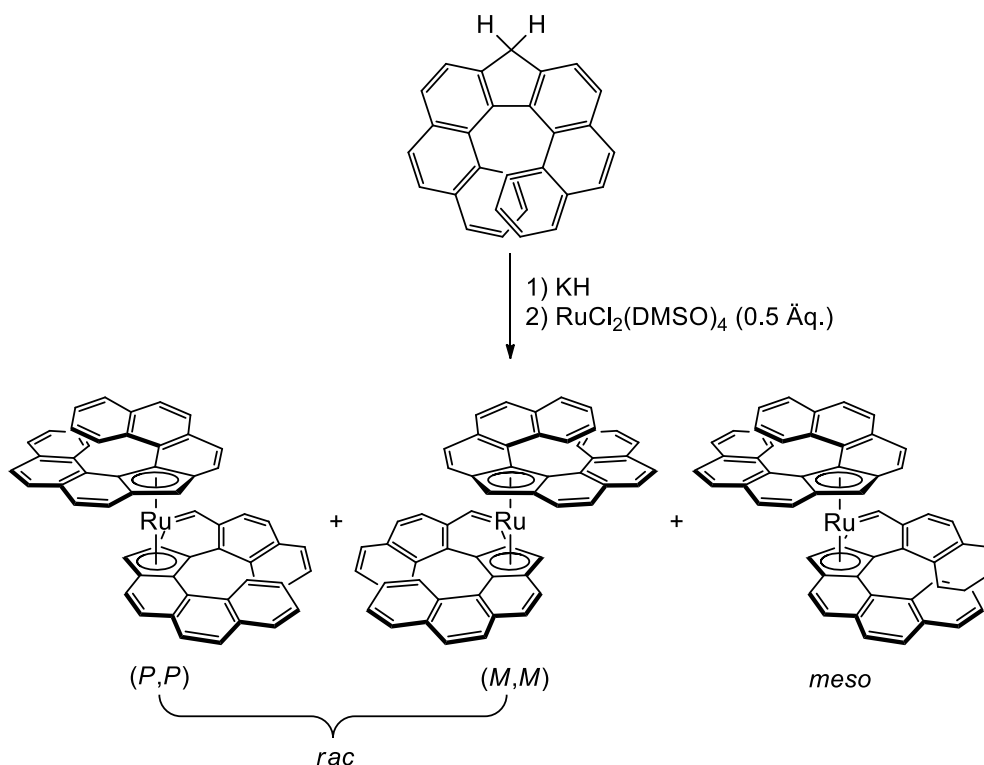


Abbildung 6. Helical chirale Cyclopentadienidkomplexe.

Für die Darstellung des Monohelicenrutheniumkomplexes wurde ein racemisches Gemisch von [7]Helicen als Ligandvorläufer verwendet, das durch Zugabe von Kaliumhydrid deprotoniert wurde. Die anschließende Reaktion mit einer äquimolaren Menge von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{OTf}$ ergab den Rutheniumkomplex als Racemat aus (*P*)- und (*M*)-Isomer.

Die analoge Reaktion mit 0.5 Äquivalenten $\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4$ lieferte Bishelicenerutheniumkomplex als Gemisch aus der (P,P) - und (M,M) -*rac*- sowie der (P,M) -*meso*-Form in einem Verhältnis von 7:3 (Schema 4). Da [7]Helicene eine hohe Racemisierungsbarriere aufweisen, war die Isolierung der Enantiomere mittels chiraler Chromatographie erfolgreich.



Schema 4. Synthese von Rutheniumkomplexen mit [7]Helicenliganden nach Nozaki et al.

Obwohl bisher mehrere chirale Cyclopentadienidliganden entwickelt wurden, waren ihre Anwendungen in der asymmetrischen Katalyse aufgrund geringer Selektivität begrenzt. Eine enantioselektive Komplexierung mit chiralen, C_2 -symmetrischen Liganden ist am einfachsten realisierbar. Helicenderivate mit hohen Racemisierungsbarrieren eignen sich ebenfalls gut als chirale Cyclopentadienidliganden. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Struktur und Selektivität dieser Ligandklasse sind allerdings erforderlich, um ihre Funktion als alleinige Chiralitätsquelle in der asymmetrischen Katalyse näher zu untersuchen.

1.3 Aromatizität von anellierten Cyclopentadienidderivaten

Im Cyclopentadienidanion sind die sechs π -Elektronen delokalisiert. Es handelt sich dabei um einen klassischen 6π -Aromaten. Im einfach anellierten Derivat, dem Indenidanion, steht die Aromatizität des zentralen Fünfrings in unmittelbarer Konkurrenz mit einer Resonanzstabilisierung des benachbarten Sechsrings, vergleichbar mit der Situation des Naphthalins. So führt die Delokalisierung der negativen Ladung im Fünfring zur Störung der Aromatizität des angrenzenden Sechsrings und umgekehrt. Falls der benachbarte Sechring aromatisiert vorliegt, wird die negative Ladung in einem Allylfragment des Fünfring lokalisiert (Abbildung 7).^[51-53] In diesem Fall tritt ein Haptizitätsschiff von η^5 zu η^3 auf, was eine veränderte Komplexstabilität und -reaktivität zur Folge hat.^[54, 55]

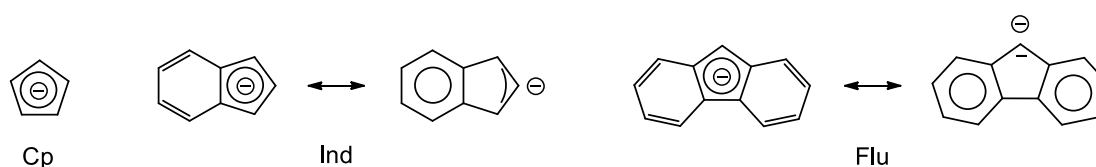


Abbildung 7. Aromatische Grenzstrukturen von Cyclopentadienid- (Cp), Indenid- (Ind) und Fluorenanion (Flu).

Im Fluorenanion stört die Bildung des aromatischen Fünfrings die Aromatizität der beiden anellierten Sechsringe noch im stärkeren Maße als im Indenidanion. Hier findet deshalb ein $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$ -Haptizitätsschiff noch bereitwilliger statt und führt folglich zu einer deutlichen Abnahme der Stabilität der entsprechenden Fluorenanionverbindungen.^[56] Der sich auf Komplexstabilität negativ auswirkende „Indenyleffekt“ kann jedoch durch die Anellierung weiterer aromatischer Ringe an bestimmten Positionen aufgehoben werden. Hierbei kann die Aromatizität in den äußeren Ringen *c* und *g* des Dibenzofluorens bzw. *a,c,g* und *i* im Falle des Tetrabenzofluorens nahezu fixiert werden, so dass bei einer η^5 -Koordination die Resonanzstabilisierung in starkem Maße erhalten bleibt (Abbildung 8). Die Synthese des vierfach benzanellierten Tetrabenzofluorens wurde zwar bereits im Jahr 1960 von Martin et al. veröffentlicht,^[57] der Einsatz dieser Verbindung als Komplexligand in der Organometallchemie wurde jedoch erst einige Jahrzehnte später von Beckhaus et al. realisiert.^[58, 59] Neben den spektroskopischen Eigenschaften sowie den Molekülstrukturen von verschiedenen Titankomplexen umfasst die Arbeit von Beckhaus et al. auch die Verwendung des Tetrabenzofluorenidkomplexes in der Polymerisation von Styrol.

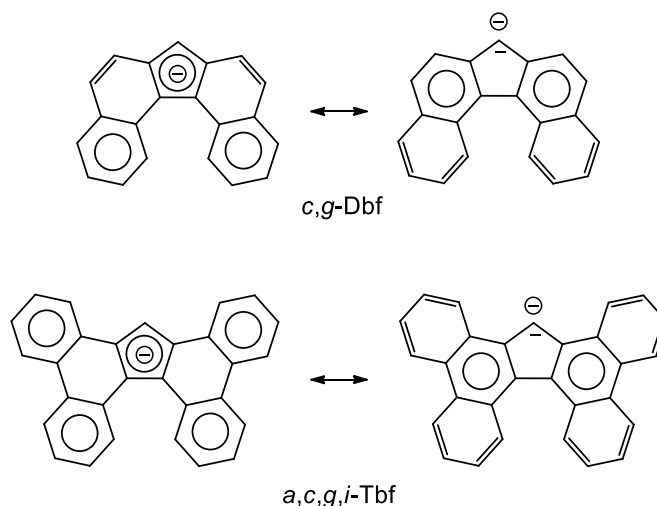


Abbildung 8. Aromatische Grenzstrukturen von *c,g*-Dbf (oben) und *a,c,g,i*-Tbf (unten).

Zur erweiterten Abschätzung der Aromatizität der vorgestellten anellierten Cyclopentadienidanionen können Rechnungen von NICS (Nucleus-Independent Chemical Shifts) herangezogen werden.^[60] Das von Schleyer et al. entwickelte NICS-Verfahren stellt die Ergebnisse als chemische Verschiebung in ppm dar, wobei negative Werte Aromatizität und positive Werte Antiaromatizität kennzeichnen.^[61] In Abbildung 9 sind die Strukturen und die NICS-Werte des Cyclopentadienids sowie der anellierten Derivate dargestellt. Die erhaltenen NICS-Werte bestätigen die bereits bei den aromatischen Grenzstrukturen beobachteten Tendenzen, dass die Bildung mehrerer lokalisierter aromatischer Systeme zur Stabilisierung der delokalisierten negativen Ladung im Fünfring führt. Darüber hinaus zeigte der Vergleich zwischen den jeweiligen freien Anionen mit entsprechenden Lithiumkomplexen, dass bei Koordination des Fünfrings an das Metallzentrum die Aromatizität in den direkt benachbarten, mittleren Sechsringen abnimmt.

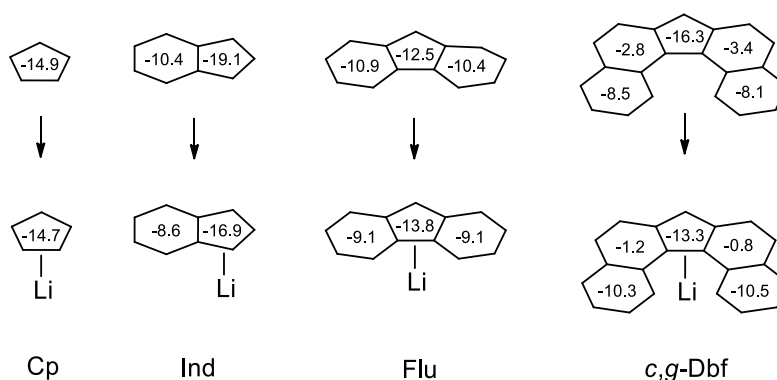
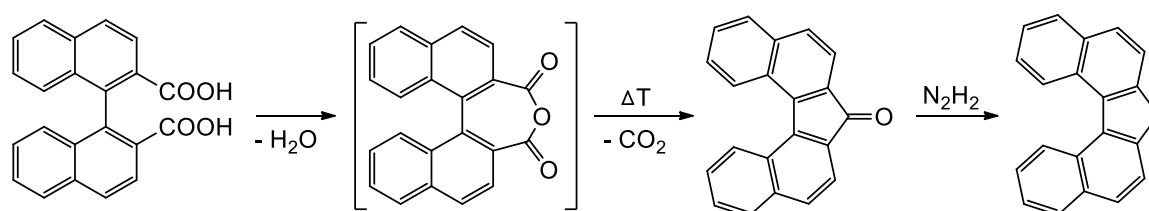


Abbildung 9. Strukturen mit NICS-Werte (in ppm) der untersuchten Cyclopentadienidanionen und deren korrespondierende Lithiumkomplexe.

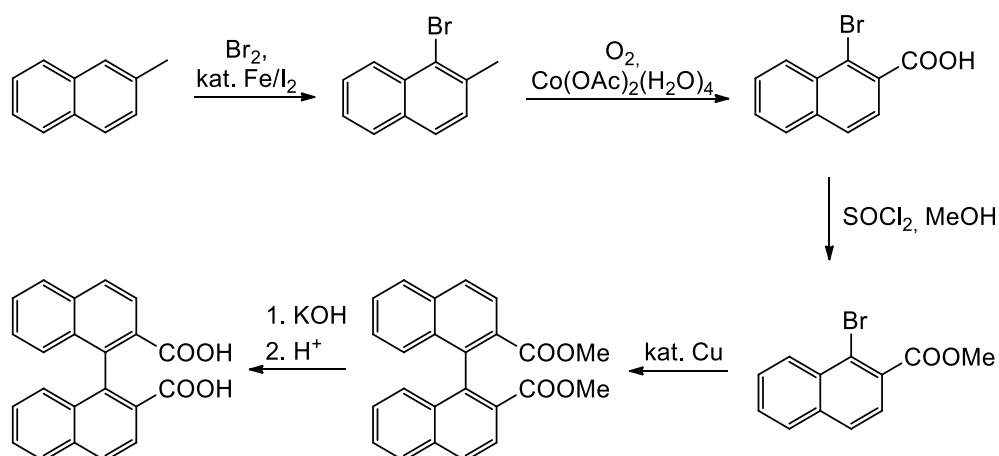
1.4 Vorarbeiten im Arbeitskreis

Als Auslöser für die Forschung zu Dibenzo[*c,g*]fluoren (DbfH) im Arbeitskreis Thiel diente die Isolierung des Dibenzo[*c,g*]fluorens (ODbf), das ursprünglich als Nebenprodukt bei der Synthese eines axial chiralen *P,N*-Liganden erhalten wurde.^[62] Die daraufhin erfolgte Literaturrecherche ergab, dass Dibenzo[*c,g*]fluoren bereits 1941 auf einem anderen Weg synthetisiert und von Martin et al. als Zwischenprodukt der Synthese von Dibenzo[*c,g*]fluoren beschrieben wurde (Schema 5).^[63] Jedoch waren von Dibenzo[*c,g*]fluoren bis 2007 keine Übergangsmetallkomplexe bekannt.



Schema 5. Synthese von Dibenzo[*c,g*]fluoren nach Martin et al.

Frank Pammer beschäftigte sich in seiner Promotion mit der Eignung von Dibenzo[*c,g*]fluorenid als Komplexlignand in der Organometallchemie.^[64] Dabei kombinierte er die in Schema 5 gezeigte Synthesevorschrift von Martin et al. mit der von Seki et al., die in ihrer Veröffentlichung die Darstellung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure beschrieben (Schema 6).^[65]



Schema 6. Synthese von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure nach Seki et al.

Wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt, führt die Anellierung des Fluorenidliganden mit zwei weiteren anellierten Benzolringen in bestimmten Positionen zu einer besseren

Delokalisierung der negativen Ladung im Cyclopentadienidring. Somit kann eine stabile η^5 -Koordinierung des Liganden an das Metallzentrum im Gegensatz zum einfachen Fluorenidssystem realisiert werden. Darüberhinaus ist das Dibenzofluorenid intrinsisch chiral, da es neben der Fluoreneinheit auch eine 1,1'-Binaphthylstruktur enthält. Die Struktur ähnelt dabei, bis auf den zentralen Fünfring, der von [5]Helicen.^[66] Dibenzofluoren kann daher der Klasse der Helicene zugeordnet werden.^[67] Der helicale Molekülbau wurde zunächst durch die berechnete Struktur des Dibenzofluorenid und später auch durch die Röntgenstrukturanalyse des Dibenzofluorens bekräftigt (Abbildung 10).

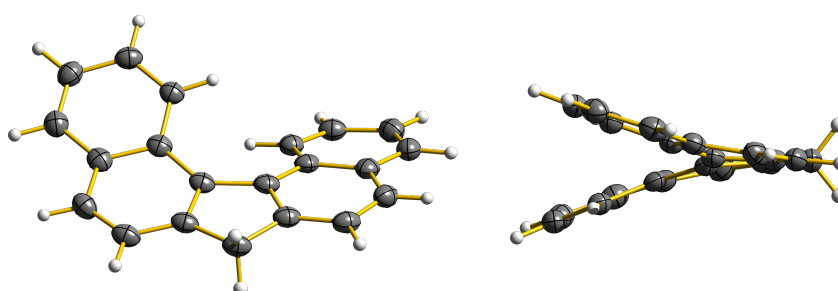


Abbildung 10. Festkörperstruktur von Dibenzofluoren (DbfH) nach F. Pammer.

Aufgrund der axialen Chiralität kann das Dibenzofluoren je nach Drehsinn (*M*)- oder (*P*)-Helizität aufweisen. Im Racemat liegen beide Enantiomere im Verhältnis 1:1 vor. In diesem Zusammenhang war es erforderlich, die Flexibilität dieses polyaromatischen π -Systems bei der Racemisierung zu untersuchen. Die theoretische Berechnung (DFT: B3LYP/6-311G*) ergab eine Inversionsbarriere von nur $\Delta G^\ddagger = 18.8$ kJ/mol,^[68] was für eine sehr schnelle Racemisierung bei Raumtemperatur spricht. Dieser Wert liegt deutlich unter den berechneten Inversionsbarrieren von anderen 2,2'-funktionalisierten Binaphthylsystemen^[69] und von [5]Helicen.^[70] Es gibt zwei Gründe für diese niedrige Barriere. Zum einen wird die Ligandenstruktur durch ausschließlich sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome in eine möglichst planare Konformation gezwungen, in der sich das konjugierte π -System praktisch über das gesamte Molekül erstreckt. Zum anderen verzerrt die CH-Brücke im zentralen Fünfring das Binaphthylsystem so stark, dass der Abstand zwischen den inneren, kritischen Wasserstoffatomen der beiden Binaphthyleinheiten größer wird. Dies führt zu einer Abnahme der sterischen Hinderung und somit zur Absenkung der Energie des planaren Übergangszustandes im Äquilibrierungsprozess (Abbildung 11).^[71]

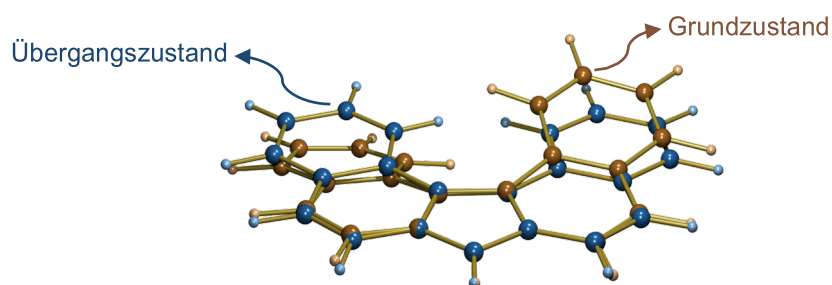
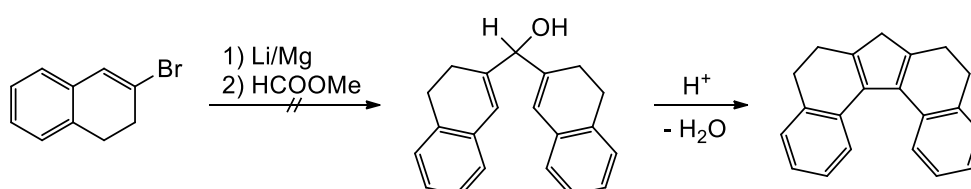
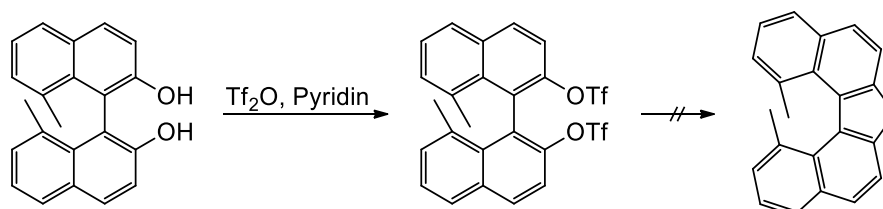


Abbildung 11. Berechnete Grund- (braun) und Übergangszustand (blau) der Racemisierung von Dibenzofluorenid.

Für die erfolgreiche Anwendung im Bereich der enantioselektiven Katalyse müssen zwei enantiomere Formen bereits bei Raumtemperatur voneinander isoliert und konfigurationsstabil vorliegen. Durch die niedrige Racemisierungsbarriere von Dibenzofluorenid kann keine Konformationsstabilität gewährleistet werden. Um die Racemisierung zu erschweren können entweder zusätzliche Substituenten in 8- und 8'-Positionen des Naphthylgerüsts eingeführt oder die Doppelbindungen in 3,4- und 3',4'-Positionen partiell hydriert werden, was zum Abbau der Gerüstspannung führt. Jedoch stellten diese beiden Ansätze eine enorme synthetische Herausforderung dar und die durchgeführten Experimente blieben erfolglos (Schema 7 und 8).^[64]



Schema 7. Syntheseversuch von Tetrahydrodibenzofluoren.



Schema 8. Syntheseversuch von 8.8'-methylierten Dibenzofluoren

Im Zuge seiner Promotion konnte Frank Pammer das Dibenzofluorenid auf eine Reihe von Übergangsmetallen übertragen. Dabei zeigte sich, dass der Dibenzofluorenidligand für eine η^5 -Koordination deutlich besser geeignet ist als der homologe Fluorenidligand. Neben dem in organischen Lösungsmitteln schlecht löslichen, symmetrischen Ferrocen $(\text{Dbf})_2\text{Fe}$ ^[68] konnten auch die gut löslichen, gemischten Ferrocenverbindungen $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ und $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}^{\text{'''}})$ ($\text{Cp}^{\text{'''}}$: 1,2,4-Tri-tert-butylcyclopentadienid) erhalten werden.^[72] Analoge Umsetzungen mit Vorstufen anderer Übergangsmetalle ergaben Komplexe des Mangans $((\text{Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3)$ ^[68] des Molybdäns und Wolframs $(\text{Dbf})\text{M}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-Allyl})$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$,^[73] des Cobalts $((\text{Dbf})\text{Co}(\text{}^5\text{Cp}))\text{PF}_6$ ($\text{}^5\text{Cp} = 1,2,3,4,5\text{-Pentaisopropylcyclopentadienid}$),^[74] des Rutheniums $((\text{Dbf})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2)$ ^[75] sowie des Titans $((\text{Dbf})\text{Ti}(\eta^1\text{-Dbf})(\text{O}^i\text{Pr})_2)$. Im Falle des Chroms wurde ein η^6 -Aren-Komplex $((\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3)$ erhalten (Abbildung 12). Bei allen dargestellten Komplexen wurde eine rasche Racemisierung des Liganden beobachtet.

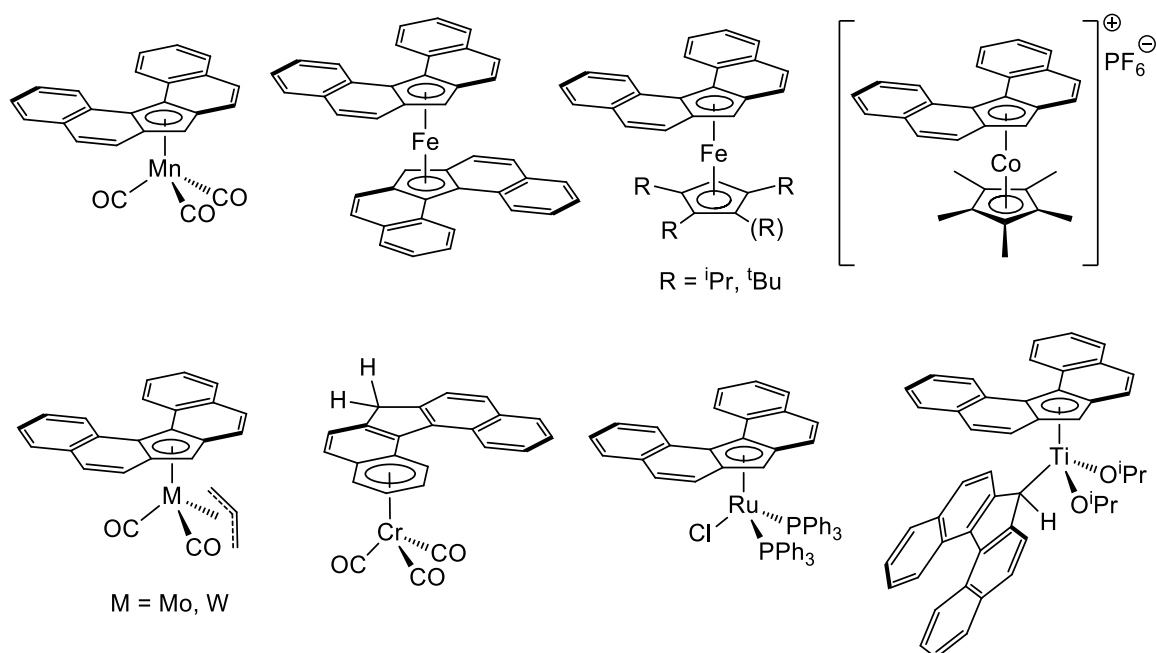
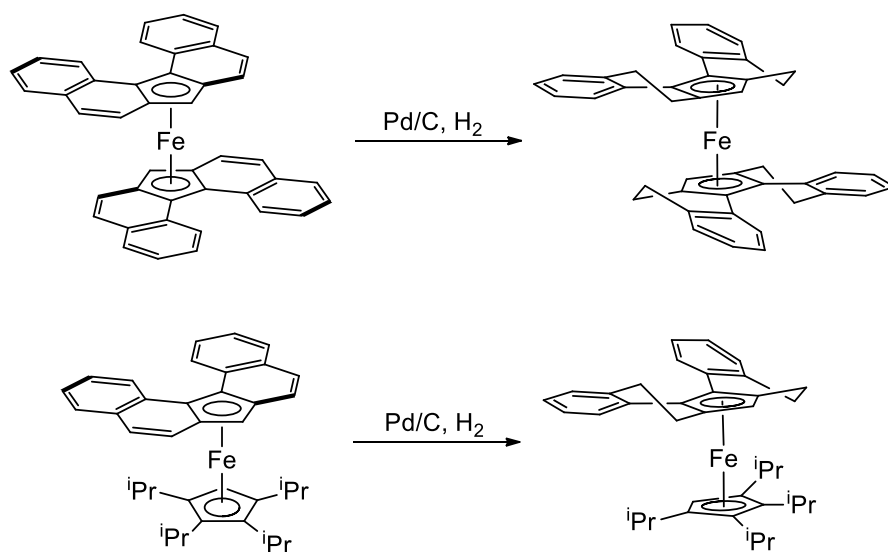


Abbildung 12. Übergangsmetallkomplexe mit Dibenzofluorenidliganden.

Die durch mesomere Grenzformeln postulierten Bindungsverhältnisse im η^5 -koordinierten Dibenzofluorenidliganden konnten durch NMR-spektroskopische Untersuchungen, durch DFT-Rechnungen, durch Röntgenstrukturanalysen sowie durch die Reaktivität der Ferrocenderivate bestätigt werden. Durch die Koordination ist die Ausbildung lokaler aromatischer Zentren im Fünfring sowie in den beiden äußeren Sechsringen deutlich ausgeprägter als im nicht-koordinierten Zustand.

In den mittleren Sechsringen des Dibenzofluorenid befinden sich jeweils eine lokalisierte Doppelbindung in 3,4- und 3',4'-Position, für die eine partielle olefinische Reaktivität erwartet wird. Die Reaktion von $(\text{Dbf})_2\text{Fe}$ und $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ mit molekularem Wasserstoff in Gegenwart von Pd/C führte zur selektiven Hydrierung der Komplexe an 3,4- und 3',4'-Position und lieferte die entsprechenden 3,3',4,4'-Tetrahydrodibenzo[*c,g*]fluorenidkomplexe $(\text{H}_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$ und $(\text{H}_4\text{-Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (Schema 9).

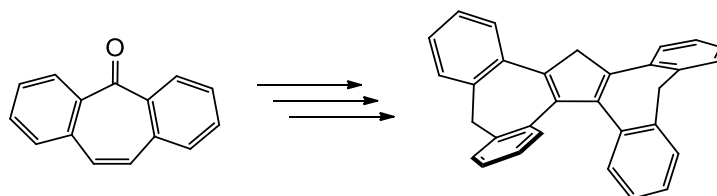


Schema 9. Selektive Hydrierung von $(\text{Dbf})_2\text{Fe}$ (oben) und $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (unten).

Die Bestimmung der Racemisierungsbarriere für das in 3,4- und 3',4'-hydrierte $\text{H}_4\text{-Dbf}$ erfolgte ebenfalls mittels DFT-Rechnungen. Dabei wurde eine im Vergleich zu Dibenzofluorenid (18.8 kJ/mol) höhere Racemisierungsbarriere von 32.5 kJ/mol für das hydrierte Tetrahydrodibenzofluorenid gefunden. Die Umwandlung der beiden starren $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen in flexiblere $\text{C}-\text{C}$ -Einfachbindungen erlaubt eine stärkere Verdrillung des gesamten Ligandengerüsts und verringert so die sterische Spannung im System.

Temperaturabhängige ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an $(\text{H}_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$ in Dichlormethan- d_2 ergaben, dass unterhalb von $-90\text{ }^\circ\text{C}$ die Resonanz der Cyclopentadienidprotonen in zwei Signalsätze aufspaltet. Dies lässt sich auf das Vorliegen der *rac*-((*M,M*)/(*P,P*))- und *meso*-((*M,P*)/(*P,M*))-Diastereomere zurückführen, die bei dieser Temperatur im NMR-Spektrum getrennt beobachtet werden können. Damit konnten zum ersten Mal die Enantiomere eines Dibenzofluorenidkomplexes spektroskopisch nachgewiesen werden.

In weiterführenden Arbeiten beschäftigte Christian Schulz mit der Synthese von konfigurationsstabilen, helical chiralen Cyclopentadienidliganden (Cp^{C}) durch die Erweiterung der mittleren, an das Cyclopentadien gebundenen Ringe.^[88]



Schema 10. Synthese von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ ausgehend von Dibenzosuberone.

Im Rahmen seiner Diplomarbeit gelang es ihm, zweifach benzenellierte Siebenringe zu Cyclopentadienderivaten umzusetzen (Schema 10). Durch den Einbau von Siebenringstrukturen in das Rückgrat besitzt die neue Verbindung im Vergleich zu Dibenzofluoren eine höhere sterische Hinderung und damit eine deutlich höhere Racemisierungsbarriere. Über temperaturabhängige NMR-Studien konnte gezeigt werden, dass die Barriere mit 66.1 kJ/mol deutlich höher liegt als im Dibenzofluoren (18.8 kJ/mol).

2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Übergangsmetallkomplexen intrinsisch chiraler Cyclopentadienidliganden sowie die Untersuchung ihrer spektroskopischen Eigenschaften und ihrer Molekülstrukturen. Dazu wurden zunächst Studien über das Racemisierungsverhalten des Cp^C-Liganden durch theoretische Rechnungen durchgeführt. Dabei war von Interesse, inwiefern die Erhöhung der sterischen Hinderung durch die Einführung der flexiblen Siebenringstrukturen in das Rückgrat die Racemisierungsbarriere beeinflusst.

Aufbauend auf den vorangegangenen Arbeiten sollte die Darstellung des Cp^C-Liganden sowie weiterer neuer Derivate durchgeführt werden. Eine Variation von Substituenten am zentralen Fünfring kann zu einer Veränderung der sterischen und der elektronischen Struktur sowie der Löslichkeit der entsprechenden Übergangsmetallkomplexe führen und darüber hinaus das Racemisierungsverhalten beeinflussen.

Die in der Einleitung beschriebenen Vorteile infolge Anellierungen weiterer Benzolringe an bestimmten Positionen sollten dazu dienen, die Reaktivität des Cp^C-Liganden im Bezug auf seine Koordinationschemie zu bestimmen. Dabei ist eine breite Auswahl an Übergangsmetallen möglich.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Chiralität von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$

Von helicaler Chiralität wird gesprochen, wenn die Struktur einer Verbindung auf eine Helix zurückgeführt werden kann. Ein bekanntes und sofort verständliches Beispiel hierfür ist das Hexahelicen, dessen Nichtplanarität durch die sterische Hinderung der Wasserstoffatome in den terminalen Ringen erzeugt wird (Abbildung 13).^[76,77]

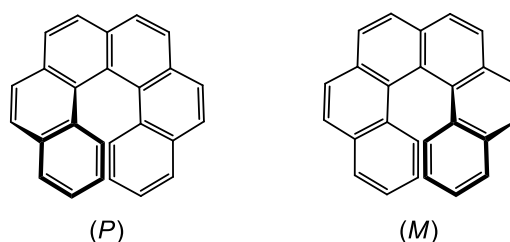


Abbildung 13. (*P*)- und (*M*)-Enantiomere von [6]Helicen.

Die Chiralitätsachse liegt im Zentrum der Helix. Die Richtung der Helix lässt sich durch die Windungen entlang dieser Achse bestimmen. Verlaufen die Windungen der Helix, der Blickrichtung auf die Achse folgend, im Uhrzeigersinn, so wird von einer rechtsgängigen Helix gesprochen und dieser der Stereodeskriptor „Plus“ (*P*) zugeordnet. Entsprechend wird eine linksgängige Helix, die einen entgegengesetzten Windungssinn aufweist, mit dem Deskriptor „Minus“ (*M*) beschrieben.

$\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ kann aufgrund seiner verdrillten Molekülstruktur ebenfalls als eine Helix angesehen werden (Abbildung 14). Demnach sind zwei Isomere möglich, die sich zueinander wie ein Links- und Rechtsgewinde verhalten.

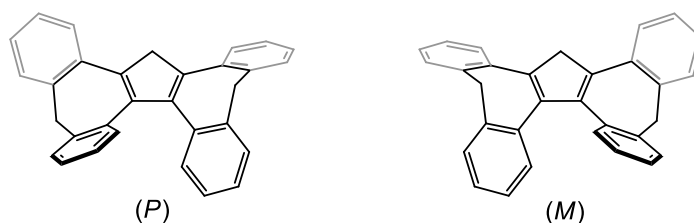


Abbildung 14. (*P*)- und (*M*)-Enantiomere von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$.

3.2 Racemisierungsbarrieren

Zu Beginn dieser Arbeit wurden die quantenmechanischen Berechnungen von Prof. W. R. Thiel mit dem Programmpaket Gaussian09^[78] unter Verwendung des „gradient-corrected exchange-correlation“ Funktionals B3LYP^[79–82] in Kombination mit dem 6-311G^{*}-Basissatz für C, H und Fe durchgeführt.^[83–86] Zur vollständigen Geometrieoptimierung in C_1 -Symmetrie wurde das Gradientenverfahren angewendet. Die Startgeometrie für die Berechnung von $Cp^C H$ wurde aus den Röntgenstrukturdaten entnommen.

Wie bereits in Kapitel 1.4 beschrieben, sollte durch den Einbau von Siebenringenstrukturen in das Rückgrat und die daraus resultierende Annäherung der beiden kritischen inneren Protonen die Racemisierungsbarriere von $Cp^C H$ deutlich größer sein als die von Dibenzofluoren. Die berechnete Struktur von $Cp^C H$ bestätigt dabei die anfängliche Hypothese. Die Erweiterung der mittleren, an das Cyclopentadiensystem gebundenen Siebenringe im $Cp^C H$ anstelle von Sechsringen im Dibenzofluoren erlaubt dem Rückgrat eine größere Verdrillung als in Dibenzofluoren, da sich die darin enthaltenen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome zu einer bogenartigen Konformation der beiden Flügel führen. Daher wird diese neue Verbindung als $Cp^C H$ bezeichnet, wobei das hochgestellte „C“ die Biegung der beiden Flügel verdeutlichen soll.

Unsubstituiertes $Cp^C H$ besitzt in der energetisch günstigsten *rac*-Konformation C_2 -Symmetrie, wobei die C_2 -Achse durch das sekundäre Kohlenstoffatom und die Mitte der gegenüberliegenden C–C-Bindung im zentralen Fünfring verläuft. Darüber hinaus existiert eine energetisch ungünstigere C_s -symmetrische *meso*-Konformation (Abbildung 15).

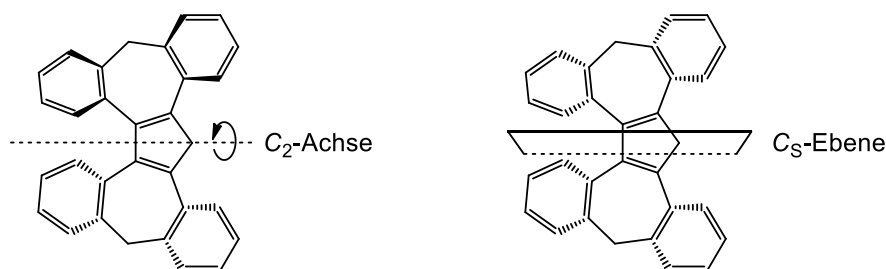


Abbildung 15. Symmetrie von $Cp^C H$ (5) in der *rac*- (links) und der *meso*-Konformation (rechts).

Der Übergangszustand, über den diese Konformationen und damit auch die Enantiomere der *rac*-Konformation ineinander überführt werden, besitzt C_1 -Symmetrie.

Für 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten, welches einem Flügel von Cp^CH entspricht, wurde experimentell eine Racemisierungsbarriere von 41.4 kJ/mol (in Dichlormethan-*d*₂) nach der Methode von Friberg et al. bestimmt.^[87] Hierbei beruht der Konformationsprozess auf der Ringinversion des zentralen Cycloheptatrienrings (Abbildung 16). Dieses Durchschwingen durch die Molekülebene lässt sich anschaulich als das „Flügelflattern“ eines Schmetterlings vorstellen.

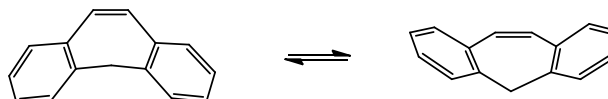


Abbildung 16. Dynamischer Ringinversionsprozess von Dibenzocyclohepten.

Bei der Racemisierung von Cp^CH müssen beide Flügel invertieren, was zu einer hohen Inversionsbarriere führt. Die berechnete Barriere von ca. 83 kJ/mol korreliert gut mit dem Ergebnis von Friberg et al.^[87]

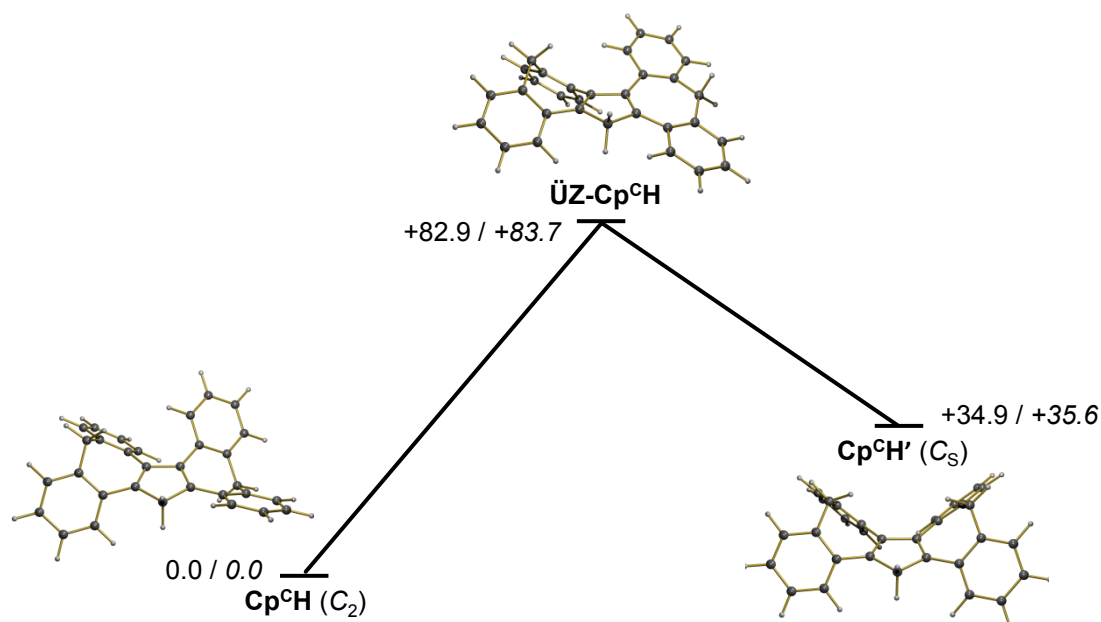


Abbildung 17. Berechnete Strukturen der Isomere Cp^CH und Cp^CH' und dem entsprechenden Übergangszustand (ÜZ-Cp^CH); berechnete $\Delta\Delta G$ -Werte (kJ/mol) für Cp^CH, Cp^CH', ÜZ-Cp^CH und die deprotonierte Spezies Cp^C, (Cp^C)' und ÜZ-Cp^C (in Kursiv).

Das Energiediagramm in Abbildung 17 zeigt, dass das C₂-symmetrische *rac*-Isomer von Cp^CH energetisch günstiger ist als das C_s-symmetrische *meso*-Isomer Cp^CH' mit einer Energiedifferenz von ca. 35 kJ/mol. Der wechselseitige Übergang von einem Enantiomer

zum anderen verläuft demnach über einen zweistufigen Prozess. Zunächst wird eine der beiden am Cyclopentadienring gebundenen Dibenzocyclohepteneinheiten z.B. vom (*M*)-Enantiomer des C_2 -Isomers über den annähernd planaren Übergangszustand $\ddot{U}Z\text{-Cp}^{\text{C}}\text{H}$ umgeklappt, was das C_5 -Isomer ergibt. Im Anschluss wiederholt der gegenüberliegende Flügel den gleichen Vorgang unter Ausbildung des entsprechenden (*P*)-Enantiomers von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$. Für das freie Anion Cp^{C} ergeben die Rechnungen nahezu identische Werte wie für die protonierte Form. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Aromatisierung des zentralen Cyclopentadienrings nur geringfügigen Einfluss auf die Krümmung der anellierten Siebenringe ausübt.

Als nächstes wurde die Berechnung für das deprotonierte Methylderivat MeCp^{C} durchgeführt (rot, Abbildung 18). Die Racemisierung folgt dabei dem bereits diskutierten zweistufigen Prozess ausgehend vom energetischen günstigeren C_2 -Isomer. Das zweite Isomer ($\text{MeCp}^{\text{C}}\prime$) liegt etwa 23 kJ/mol energetisch höher. Als Vergleich wurden die Barrieren für die unsubstituierte Verbindung Cp^{C} in schwarz dargestellt.

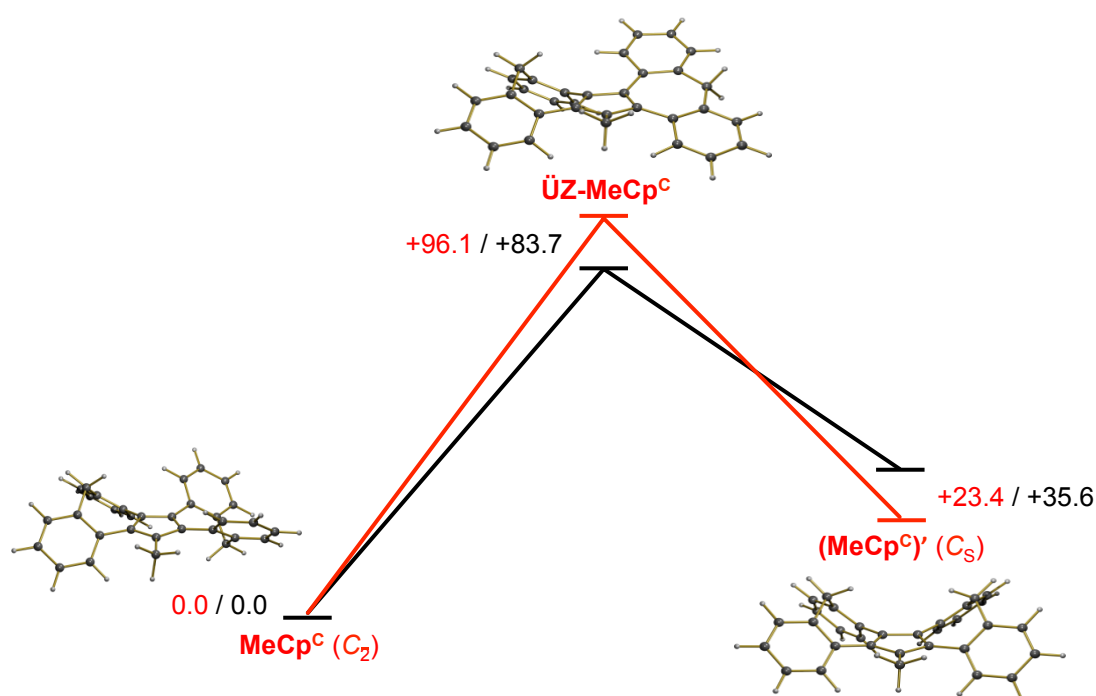


Abbildung 18. Berechnete Strukturen der Isomere MeCp^{C} und $(\text{MeCp}^{\text{C}})\prime$ und dem entsprechenden Übergangszustand ($\ddot{U}Z\text{-MeCp}^{\text{C}}$); berechnete $\Delta\Delta G$ -Werte (kJ/mol) für MeCp^{C} , $(\text{MeCp}^{\text{C}})\prime$, $\ddot{U}Z\text{-MeCp}^{\text{C}}$ (in rot) und die unsubstituierten Spezies Cp^{C} , $(\text{Cp}^{\text{C}})\prime$ und $\ddot{U}Z\text{-Cp}^{\text{C}}$ (in schwarz).

Der sterische Anspruch der Methylgruppe führt zu einer Erhöhung der sterischen Hinderung im vorderen Bereich des Moleküls, einer der beiden vorderen Sechsringe muss bei der Racemisierung an der Methylgruppe vorbeikommen. Die Einführung zusätzlicher Substituenten an C1-Position des Cp^C-Gerüsts bietet somit eine einfache Möglichkeit, die Racemisierungsbarriere zu erhöhen, da bereits eine Methylsubstitution eine Barrierenerhöhung von ca. 11 kJ/mol im Vergleich zu Cp^C ergibt.

Um Informationen über die Auswirkung der Koordination eines Übergangsmetallzentrums auf den Racemisierungsprozess zu erhalten, wurden Berechnungen für das gemischte Ferrocen (Cp^C)Fe(Cp) als Modellsystem durchgeführt (Abbildung 19). Der Komplex mit dem C₂-symmetrischen Cp^C-Liganden (Isomer A) besitzt die niedrigste Energie. Die relative Energie des Übergangszustandes AB ist vergleichbar mit den Werten, die für Cp^CH und Cp^C erhalten wurden. Bei der Koordination des CpFe-Fragments wird nahezu kein Einfluss auf die Racemisierungsbarriere erwartet. Der C_S-symmetrische Cp^C-Ligand kann, im Falle einer Koordination, zwei relative Orientierungen zum Cyclopentadienidligand annehmen. In der Struktur des energetisch günstigeren Isomers B zeigen die beiden Methyleinheiten der Cycloheptatrienringe weg vom Eisen. Im energetisch ungünstigeren Isomer C zeigen diese in Richtung des Eisenzentrums.

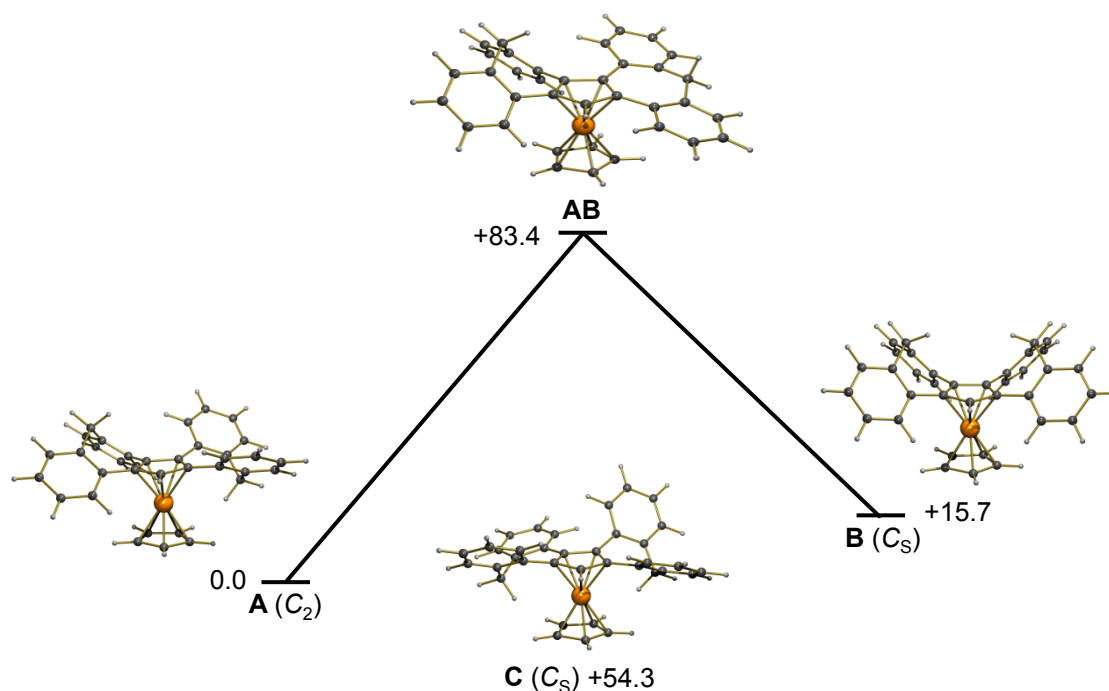
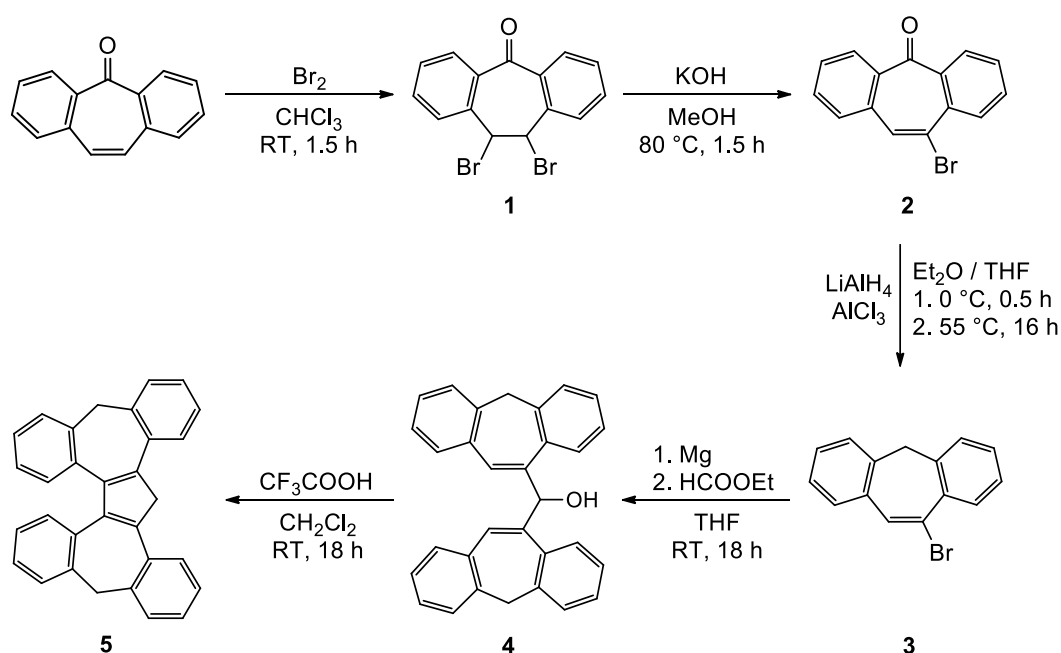


Abbildung 19. Berechnete Strukturen und $\Delta\Delta G$ -Werte (kJ/mol) der Isomere A, B und C sowie des entsprechenden Übergangszustandes (AB).

3.3 Synthese und Charakterisierung von Cp^CH

Die Synthese von Cp^CH wurde bereits von Christian Schulz im Rahmen seiner Diplomarbeit^[88] erfolgreich durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde durch Optimierung der Reaktionsparameter die Gesamtausbeute verbessert. Die Zielverbindung **5** wurde ausgehend vom kommerziell erhältlichen, preiswerten Dibenzosuberanon in fünf Reaktionsschritten mit einer Gesamtausbeute von 64% synthetisiert (Schema 11).



Schema 11. Synthese von Cp^CH (**5**) aus Dibenzosuberanon.

Die Reaktionssequenz vom Bromderivat **3** bis zu Verbindung **5** erfolgt einer klassischen Synthese von Pentamethylcyclopentadien und dessen Derivaten, die von Bercaw et al. publiziert wurde.^[89] Die Bromierung von Dibenzosuberanon ergab 10,11-Dibromo-5H-dibenzo[*a,d*]-[7]cycloheptan-5-on (**1**) mit einer Ausbeute von 93%.^[90] Hierbei wurde statt des in der Literaturvorschrift vorgesehenen, hochtoxischen Tetrachlormethan Chloroform als Lösungsmittel verwendet. Die anschließende Eliminierung von Bromwasserstoff lieferte quantitativ 10-Bromo-5H-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on (**2**),^[90] das in einer Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zu 10-Bromo-5H-dibenzo[*a,d*]cycloheptan (**3**) in einer 92%igen Ausbeute umgesetzt wurde.^[91] Die anschließende Grignard-Reaktion und Umsetzung mit Ameisensäureethylester zum entsprechenden Alkohol erfolgten in 81%iger Ausbeute in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Beckhaus et al.^[58] Dieser Alkohol wurde mit

Trifluoressigsäure unter Wasserabspaltung zum gewünschten Produkt **5** cyclisiert (Ausbeute: 95%).

Aufgrund der C_2 -Symmetrie des Moleküls wird in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5** nur der halbe Signalsatz beobachtet. Darüber hinaus wurde eine starke Lösungsmittelabhängigkeit des Spektrums beobachtet (Abbildung 20).

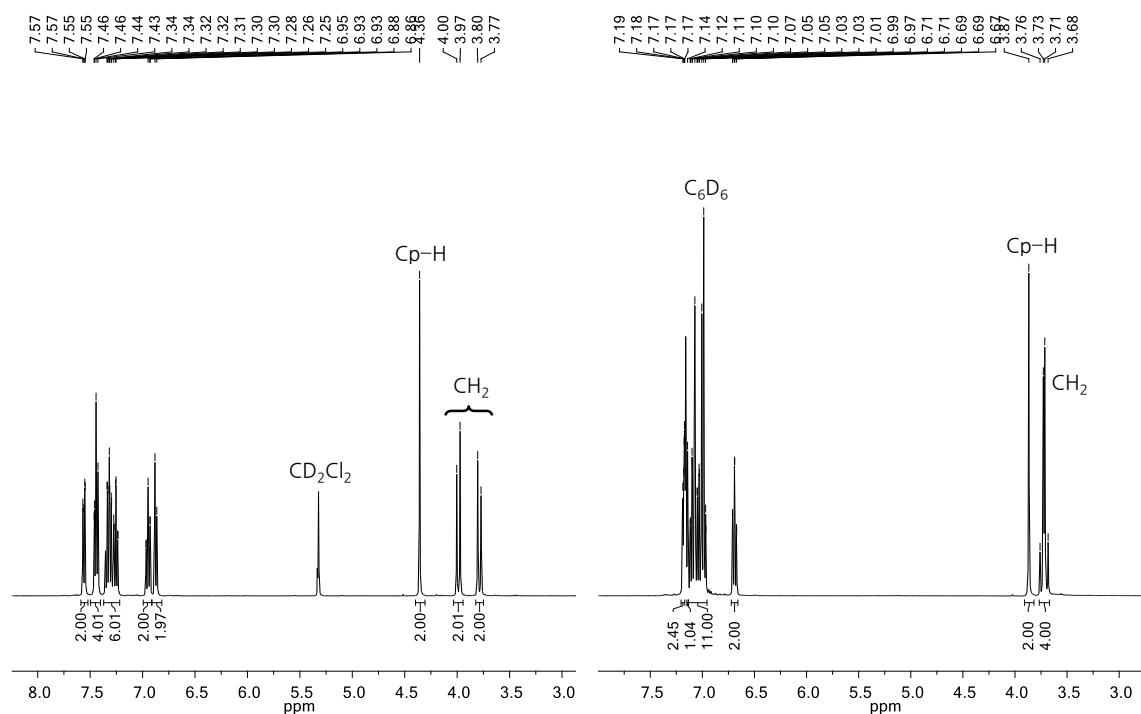


Abbildung 20. Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) in Dichlormethan- d_2 (links) und in Benzol- d_6 (rechts).

Während die Cyclopentadienprotonen in Dichlormethan- d_2 bei 4,36 ppm detektiert werden, treten sie in Benzol- d_6 bei 3,87 ppm in Resonanz, was auf eine relativ starke Wechselwirkung des aromatischen Lösungsmittels mit dem Molekül zurückzuführen ist. Neben den erwarteten Signalen im aromatischen Bereich sind weitere aliphatische Signale im Bereich von 4,00 bis 3,50 ppm zu finden, die den Methylenprotonen des Cycloheptatriens zugeordnet werden können. Sie treten in Dichlormethan- d_2 als Dubletts bei 3,99 und 3,79 ppm mit einer Kopplungskonstante von 12,8 Hz auf, welche charakteristisch für eine geminale Kopplung ist. In Benzol- d_6 ist die chemische Verschiebungsdifferenz zwischen den diastereotopen Protonen am Methylenkohlenstoff sehr klein, so dass sich die beiden Dubletts überlagern. Aus den erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Informationen lässt

sich die Molekülstruktur von **5** ableiten. Im letzten Syntheseschritt der Cyclisierung entsteht lediglich das Tautomer mit zwei Protonen am C1-Kohlenstoffatom (Abbildung 21).

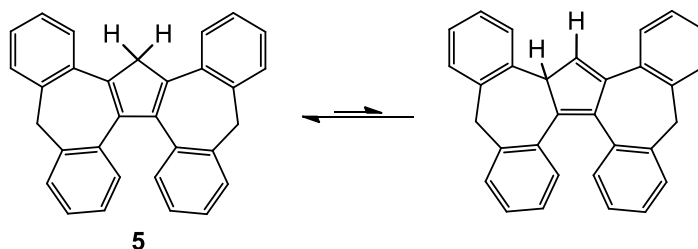


Abbildung 21. Tautomerisierung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) durch sigmatrope 1,2-Protonenumlagerung.

Die Methylenprotonen im Cycloheptatrienring sind durch die Verdrillung chemisch nicht äquivalent. Dadurch sind prinzipiell die beiden bereits besprochenen Isomere mit der C_2 - und C_s -Symmetrie denkbar, die sich auf der NMR-Zeitskala nur langsam ineinander umwandeln und von denen das C_s -symmetrische Isomer aufgrund seiner hohen Energie im Gleichgewicht nur in Spuren vorliegt und deshalb im NMR-Spektrum nicht beobachtet wird.

Durch Umkristallisation gelang es Christian Schulz während seiner Diplomarbeit Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.^[88] Verbindung **5** kristallisiert als Racemat aus einer gesättigten Ethylacetat-Lösung in Form farbloser Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 22 dargestellt.

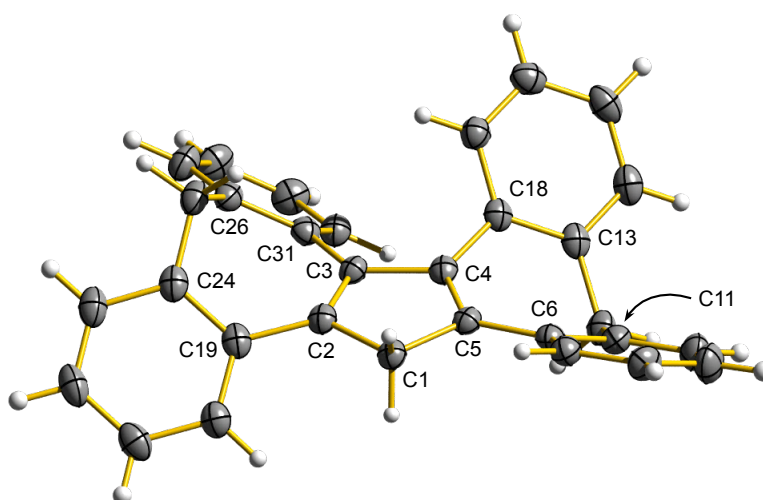


Abbildung 22. Molekülstruktur von $\text{Cp}^{\text{c}}\text{H}$ (5) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1–C2 1.509(2), C1–C5 1.505(2), C2–C3 1.361(2), C3–C4 1.483(2), C4–C5 1.363(2), C2–C1–C5 103.78(2), C1–C2–C3 109.17(2), C2–C3–C4 108.82(2), C3–C4–C5 109.25(2), C1–C5–C4 108.93(2), C2–C3–C31–C26 40.6(2), C3–C2–C19–C24 -37.0(2), C5–C4–C18–C13 43.4(2), C4–C5–C6–C11 -34.8(2).

Das Molekül besitzt eine C_2 -symmetrische Molekülgeometrie im Festkörper. Durch die Verdrillung wird eine geringe sterische Hinderung der annellierten Benzolringe im hinteren Teil des Moleküls erreicht. Aus den C–C-Abständen im Fünfring ist zu entnehmen, dass die Doppelbindungen zwischen C2–C3 und C4–C5 lokalisiert vorliegen. Im Vergleich mit den C–C-Einfachbindungen im Fünfring sind diese um ca. 0.15 Å kürzer. Die inneren Winkel des Fünfringes variieren von 103.8° bis 109.3° und weichen damit vom optimalen Fünfeckwinkel von 108° ab. Die gesamte Verdrillung im Molekül von 39° ist beschrieben durch die Torsionswinkel entlang den C–C-Bindungsachsen zwischen dem Cyclopentadienring und den benachbarten Benzolringen. Die sp^3 -hybridisierten CH_2 -Gruppen in den Siebenringen sind nicht nur für die Verdrillung verantwortlich, sondern sorgen auch dafür, dass eine vollständige Konjugation im gesamten Molekül unterbunden wird. Dies sollte zu wesentlich stabileren Koordinationsverbindungen im Vergleich zu anderen benzannellierten Cyclopentadienidderivaten führen. $\text{Cp}^{\text{c}}\text{H}$ (5) sollte nach der Deprotonierung Eigenschaften alkylierter Cyclopentadienidliganden besitzen und dadurch bereitwillig eine η^5 -Koordinationsbindung eingehen.

Verbindung **5** zeigt in Dichlormethan schon bei Tageslicht einen violett-blauen Schimmer an der Oberfläche, der sich unter Bestrahlung mit einer UV-Lampe ($\lambda = 366 \text{ nm}$) verstärkt. Um die optischen Eigenschaften von **5** näher zu charakterisieren, wurden Absorptions- und Emissionsspektren in Dichlormethan aufgenommen (Abbildung 23).

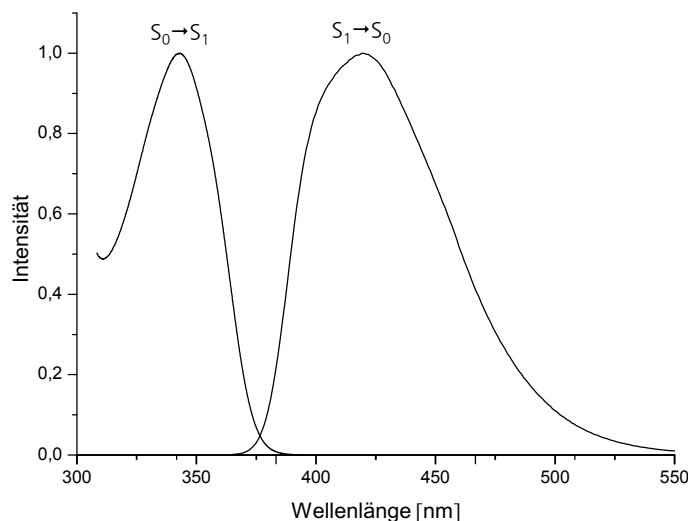


Abbildung 23. Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

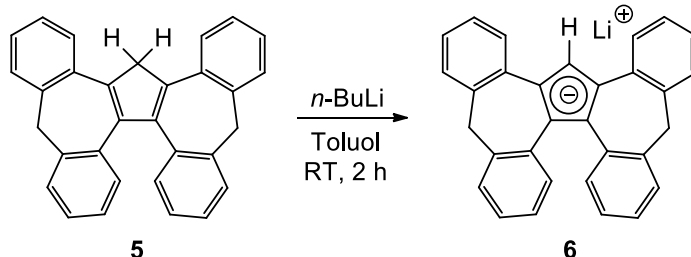
Das Absorptionsspektrum zeigt eine Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 353 \text{ nm}$. Im Fluoreszenzspektrum tritt das Emissionsmaximum von 420 nm bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm auf. Die Peaks entsprechen dabei $S_0 \rightarrow S_1$ und $S_0 \rightarrow S_1$ Übergängen. $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) absorbiert aufgrund des ausgedehnten π -Elektronensystems relativ langwellig. Das Maximum der langwelligen Absorptionsbande ist im Vergleich zu Tetrabenzofluoren um 20 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben.^[58, 59] Darüber hinaus wird eine relativ breite Bande ohne Feinstruktur beobachtet. Diese Unterschiede resultieren aus der starken Verdrillung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**), die zur verminderten Konjugation innerhalb des Gerüsts führt. Die Desaktivierung des angeregten Singulettzustandes S_1 erfolgt durch Fluoreszenz. Verglichen mit dem Fluoreszenzspektrum von Tetrabenzofluoren ist das Emissionsmaximum hypsochrom verschoben. Die Form des Fluoreszenzspektrums ähnelt dabei der von $5H$ -Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-ol.^[92] Bemerkenswert ist außerdem die große Stokes-Verschiebung, die Wellenlängendifferenz der Maxima von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, was auf starke Geometrieänderungen des Moleküls im angeregten Zustand hinweist.

3.4 Cp^C-Transferreagenzien

Alkalimetallcyclopentadienide sind seit der Synthese von Kaliumcyclopentadienid im Jahre 1901 durch Thiele^[93] bekannt und sind häufig verwendete Cyclopentadienid-Transferreagenzien bei der Darstellung von Übergangsmetallkomplexen.^[94] Im Falle der anellierten Cyclopentadienidderivate wie Indenid und Fluorenid eignen sich besonders die Lithiumverbindungen als Überträger des Anions für die Komplexsynthese, was sich mit der großen Anzahl veröffentlichter Arbeiten belegen lässt.^[95–98] Die benzanellierten Cyclopentadienderivate besitzen eine genügend hohe CH-Acidität, so dass sie durch Deprotonierung mit geeigneten Basen zu einem aromatischen Cyclopentadienidsystem umgesetzt werden können. Für Cyclopentadien wird ein pK_a-Wert von 16.0 bis 18.1 beschrieben, während eine Aciditätsabnahme bei Inden (pK_a = 19.9–22.9) und Fluoren (pK_a = 22.6–22.9) beobachtet wird.^[51] Jedoch kann durch weitere Benzanellierung dieser Verbindungen an bestimmten Positionen die Acidität erhöht werden. So weisen Benzo[*e*]inden (pK_a = 18.1)^[99] und Dibenzo[*c,g*]fluoren (pK_a = 16.8)^[100] wiederum vergleichbare pK_a-Werte wie Cyclopentadien auf. Starke Basen wie *n*-Butyllithium, Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Kaliumhexamethyldisilazid werden bei der Deprotonierung als Basen eingesetzt. Alternativ kann Thalliumalkoholat als Base verwendet werden. Im Gegensatz zu stark luft- und hydrolyseempfindlichen Alkalimetallcyclopentadieniden besitzen thalliierte Cyclopentadienidspezies eine höhere Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit, wobei deren Anwendung durch die mit Thallium verbundene hohe Toxizität entgegen steht.^[101–104] Alternativ zu Alkalimetall- und Thalliumcyclopentadieniden kann auch ein Cp₂Zn-Komplex für die Transmetallierung verwendet werden.^[105]

3.4.1 Darstellung von Cp^CLi

Bei der Deprotonierung von Cp^CH (**5**) mit *n*-Butyllithium in Toluol bei Raumtemperatur fällt Cp^CLi (**6**) als farbloser Feststoff quantitativ aus der Lösung aus. Ein großer Vorteil der Verwendung des gewählten Lösungsmittels ist darin begründet, dass das Edukt sehr gut in Toluol löslich ist und das Produkt durch Ausfällen dem Gleichgewicht entzogen wird. Ferner ist die Isolierung des Produkts durch Abfiltrieren einfach (Schema 12).

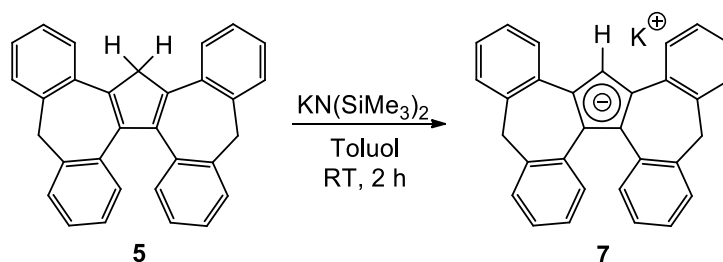


Schema 12. Darstellung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Li}$ (6) aus $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (5) und *n*-Butyllithium.

Jedoch ergeben sich bei der Verwendung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Li}$ (6) als Cp^{C} -Überträger bei einigen Umsetzungen Schwierigkeiten. Das Lithiumkation neigt zur Bildung von kovalenten Bindungen mit dem Cp^{C} -Anion und dadurch wird die nachfolgende Transmetallierungsreaktionen erschwert. Diese Schwierigkeit kann dadurch umgangen werden, dass die Transmetallierung in gut koordinierenden Lösungsmitteln durchgeführt wird.

3.4.2 Darstellung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{K}$

Im Vergleich zu lithiumorganischen Verbindungen ist der kovalente Bindungscharakter bei Kaliumverbindungen nicht so stark ausgeprägt, wodurch in nachfolgenden Transmetallierungsreaktionen eine deutlich erhöhte Reaktivität von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{K}$ (7) zu erwarten ist. Die Darstellung der Kaliumverbindung gelang quantitativ durch Umsetzung von 5 mit Kaliumhexamethyldisilazid in Toluol, wobei 7 als roter Feststoff ausfiel (Schema 13).



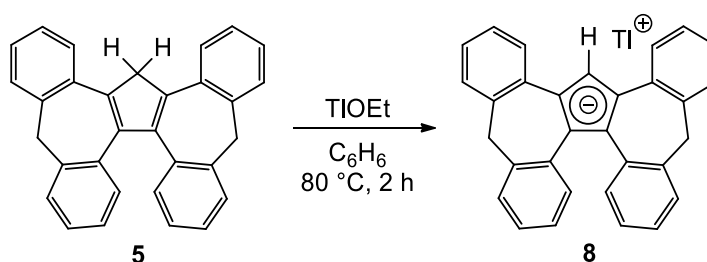
Schema 13. Darstellung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{K}$ (7) aus $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (5) und Kaliumhexamethyldisilazid.

Die dargestellten Cp^{C} -Alkalisalze sind gut in THF löslich, jedoch äußerst luft- und hydrolyseempfindlich. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit wurden sie *in situ* generiert oder nach der Isolierung direkt weiter umgesetzt. Auf eine weitergehende Charakterisierung wurde aus diesem Grund verzichtet.

3.4.3 Darstellung von Cp^CTl

Thalliumverbindungen können als Alkalimetallicyclopentadienidersatz für die Synthese von Cyclopentadienidübergangsmetallkomplexen verwendet werden.^[106] Verschiedene literaturbekannte Thalliumcyclopentadienide weisen eine bemerkenswerte Stabilität und Löslichkeit abhängig von den Substituenten am Fünfring auf. So ist beispielsweise Thalliumcyclopentadienid stabil gegen Luft und Wasser, jedoch unlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln.^[107-109] Im Gegensatz dazu zeigt Thalliumpentamethylcyclopentadienid gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, ist jedoch luftempfindlich.^[110]

Als Thalliierungsreagenz wurde Thalliumethanolat gewählt und die Reaktion in Benzol bei 80 °C unter Lichtausschluss durchgeführt. Der Einsatz von Toluol als Lösungsmittel wurde vermieden, da dies zur Zersetzung der Thalliumspezies führen kann.^[111] Bei der Reaktion bildete sich ein gelber Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute, der leicht durch Filtration abgetrennt werden konnte (Schema 14).



Schema 14. Darstellung von Cp^CTl (**8**).

Die in koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder DMSO gut lösliche Verbindung **8** ist in Lösung stark luftempfindlich, jedoch als Feststoff einige Zeit an Luft stabil. Dennoch konnte **8** in DMSO-*d*₆ gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht werden (Abbildung 24).

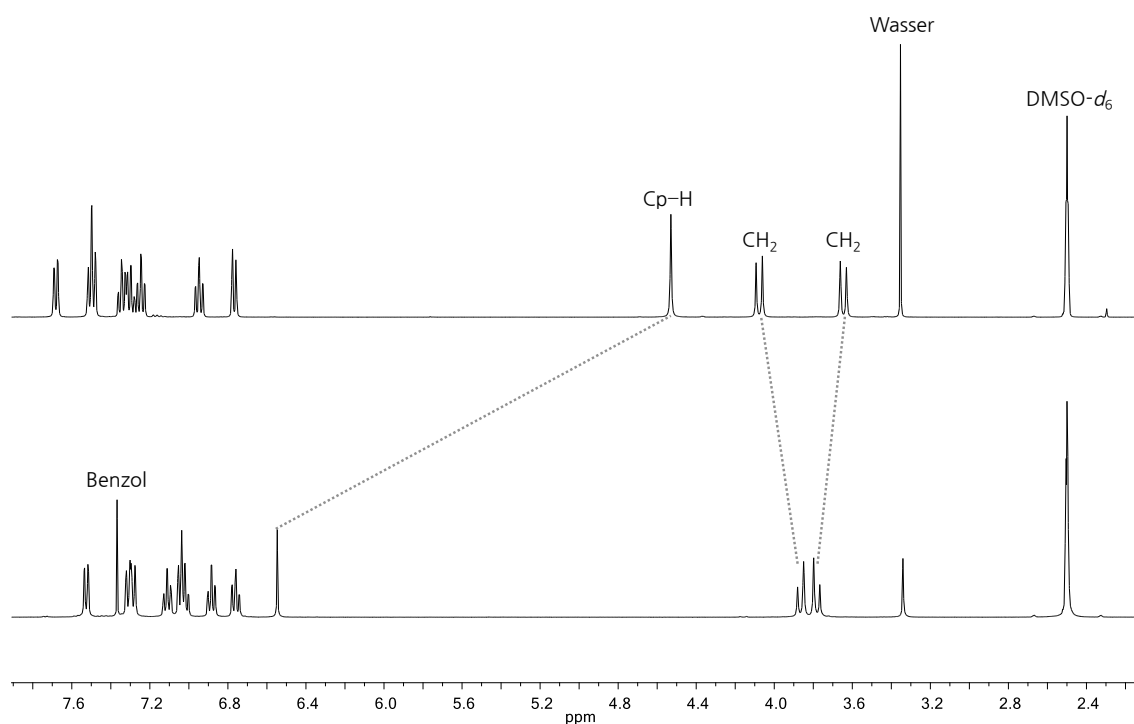


Abbildung 24. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Cp^{cH} (**5**, oben) und Cp^{cTl} (**8**, unten) in $\text{DMSO-}d_6$.

Cp^{cTl} (**8**) unterscheidet sich spektroskopisch deutlich vom freien Cp^{cH} (**5**). Die ^1H -NMR-Daten der beiden Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Vergleich der ^1H -NMR-Daten von Cp^{cTl} (**8**) und Cp^{cH} (**5**) in $\text{DMSO-}d_6$.

	Cp^{cTl} (8) [ppm]	Cp^{cH} (5) [ppm]
Ar-H	7.53–6.88	7.67 –6.76
Cp-H	6.55 (s)	4.53 (s)
CH_2	3.86 (d), 3.78 (d)	4.08 (d), 3.65 (d)

Die chemische Verschiebung des Cyclopentadienidprotons ist um ca. 2 ppm bei tieferem Feld im Vergleich zu Cp^{cH} (**5**) zu beobachten. Die diastereotopen Methylenprotonen treten jeweils in Form eines Dubletts bei 3.86 und 3.78 ppm mit einer geminalen Kopplungskonstante von 12.4 Hz auf. Auffällig dabei ist, dass diese Dubletts näher zusammen gerückt sind als im Falle von **5**. Im Bereich von 7.53 bis 6.88 ppm sind neben dem Lösungsmittelsignal erwartungsgemäß die Signale der 16 aromatischen Ringprotonen zu finden.

Aus einer gesättigten THF-Lösung bei Raumtemperatur bildeten sich nach fünf Tagen gelbe Kristalle aus, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Einheiten pro Elementarzelle (Abbildung 25).

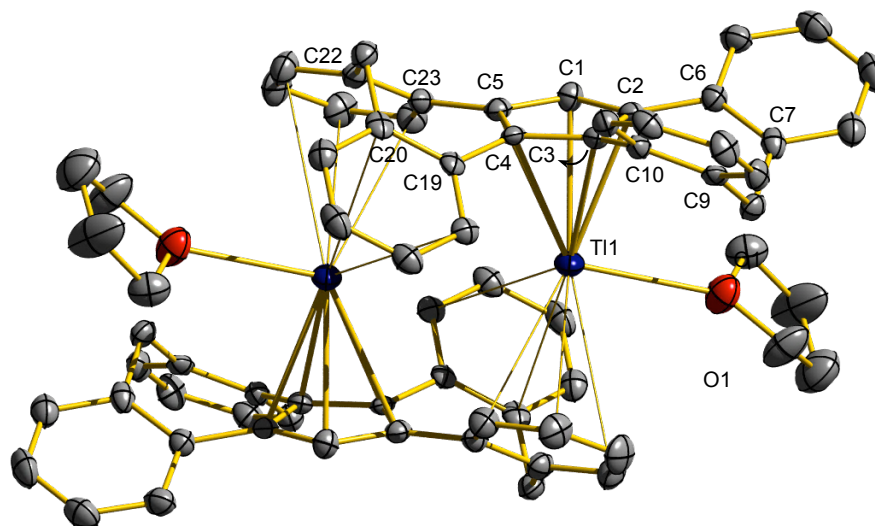


Abbildung 25. Molekülstruktur von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Tl}$ (**8**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°]: C(1)–C(5) 1.406(5), C(1)–C(2) 1.412(5), C(2)–C(3) 1.437(5), C(3)–C(4) 1.427(5), C(4)–C(5) 1.431(5), Tl(1)–C(1) 2.864(4), Tl(1)–C(2) 2.878(3), Tl(1)–C(3) 2.930(4), Tl(1)–C(4) 2.967(4), Tl(1)–C(5) 2.942(4), Tl(1)–O(1) 2.833(3), C(2)–C(3)–C(10)–C(9) 37.1(6), C(3)–C(2)–C(6)–C(7) -35.7(6), C(5)–C(4)–C(19)–C(20) 42.3(5), C(4)–C(5)–C(23)–C(22) -37.4(6).

Das Cp^{C} -Anion ist über eine η^5 -Koordination an das Thalliumkation gebunden. Im Vergleich zu $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) ist der Unterschied in den C–C-Bindungslängen des Fünfrings deutlich weniger ausgeprägt. Die größte Bindungslängendifferenz beträgt 0.031 Å. Somit kann der Fünfring als aromatisches System angenommen werden. Die langen Abstände zwischen dem Thalliumkation und den Ringkohlenstoffatomen des Cp^{C} -Anions, die zwischen 2.864 und 2.967 Å variieren (Mittelwert: 2.916 Å), deuten auf einen stark ionischen Charakter hin, wobei der kürzeste Tl–C-Abstand für das unsubstituierte C1-Atom gefunden wird. Darüber hinaus geht das Tl^+ -Zentrum eine Kation- π -Wechselwirkung mit aromatischen Ringen einer benachbarten $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Tl}$ -Einheit ein. Dieses Phänomen wurde bereits 1985 von Schmidbauer et al. bei schweren Hauptgruppenelementen in niedrigen Oxidationsstufen beobachtet und seitdem intensiv untersucht.^[112, 113]

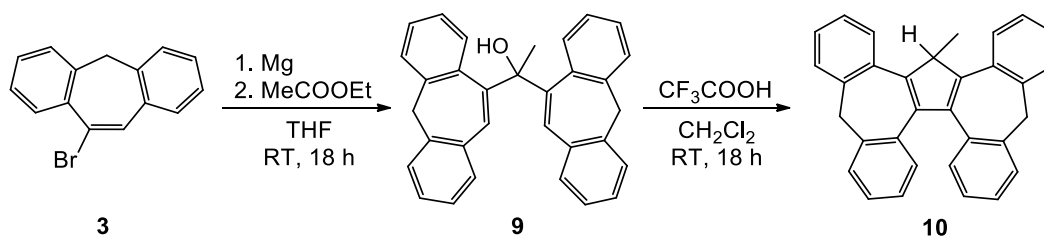
Durch diese intermolekulare Wechselwirkung ergibt sich eine dimere Struktur von **8** im Festkörper. Weiterhin geht das Thalliumkation eine Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom eines THF-Moleküls ein. Der Tl–O-Abstand beträgt 2.833 Å.

3.5 Derivatisierung von Cp^CH

Im Kapitel 3.2 wurde bereits der Substituenteneinfluss auf die Racemisierungsbarriere des Cp^C-Liganden theoretisch untersucht. Die Einführung einer Methylgruppe in C1-Position führte zu einer deutlichen Erhöhung der Barriere und der damit verbundenen Konfigurationsstabilität dieser Verbindung. Darüber hinaus erlaubt die Variation des Substitutionsmusters eine gezielte Änderung der Komplexeigenschaften u.a. Löslichkeit. Deshalb sollten neben der Grundstruktur Cp^CH (5) weitere C1-funktionalisierte Verbindungen dargestellt werden, die immer noch ein Wasserstoffatom in der C1-Position besitzen, daher deprotoniert und als Liganden in Komplexverbindungen eingebracht werden können. Hierfür wurden Derivate mit der Methyl-, Allyl-, Benzyl- und Trimethylsilylgruppe ausgewählt.

3.5.1 Derivatisierung unter Verwendung von Carbonsäureesterderivaten

In der vorangegangenen Diplomarbeit (Christian Schulz, 2013)^[88] wurde die Darstellung des Methylderivats über die in Schema 15 gezeigte Route durchgeführt. Die Methylgruppe wird hier bereits vor der Cyclisierung eingebaut.

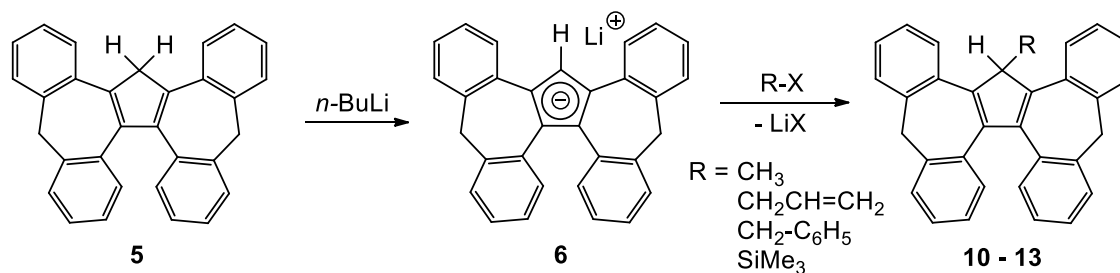


Schema 15. Darstellung von MeCp^CH (10) unter Verwendung von Ethylacetat.

Zunächst wurde in Analogie zur Synthese von Cp^CH (5) die Grignard-Verbindung *in situ* generiert, die anschließend mit Ethylacetat umgesetzt wurde. Nach der Hydrolyse wurde der Alkohol **9** mit Trifluoressigsäure zur Reaktion gebracht. Diese Syntheseroute konnte zwar das gewünschte Produkt liefern, jedoch nur in einer geringen Ausbeute von 17%. Die Isolierung des Zwischenproduktes **9** erwies sich dabei als unmöglich, so dass der Cyclisierungsschritt mit Nebenreaktionen verknüpft war. Die im Vergleich mit der Synthese von **5** geringe Ausbeute lässt sich auf den sterischen Anspruch der Methylgruppe zurückführen.

3.5.2 Derivatisierung durch nucleophile Substitution

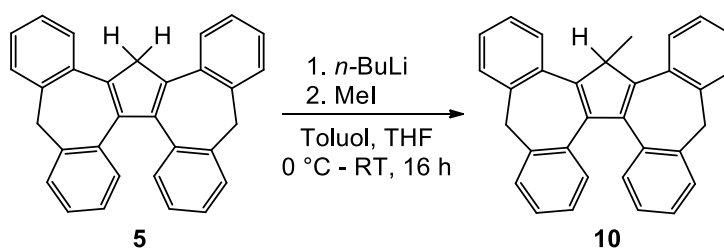
Eine alternative Syntheseroute ist die nucleophile Substitution mit Halogenkohlenwasserstoffen dar (Schema 16). Hierbei wird zunächst $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) mit *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur deprotoniert und anschließend mit halogenierten Kohlenwasserstoffen oder Silanen umgesetzt.



Schema 16. Alternative Syntheseroute zur Darstellung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ -Derivaten.

3.5.2.1 Methylierung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ zu $\text{MeCp}^{\text{C}}\text{H}$

Das Methylderivat **10** konnte aus *in situ* generiertem $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Li}$ (**6**) und Methyljodid erhalten werden (Schema 17). Umkristallisation lieferte $\text{MeCp}^{\text{C}}\text{H}$ (**10**) als orangefarbene Kristalle in 76%iger Ausbeute. Bei dieser Reaktion wurden mögliche Nebenreaktionen, wie z.B. Mehrfachmethylierung nicht beobachtet.



Schema 17. Darstellung von $\text{MeCp}^{\text{C}}\text{H}$ (**10**).

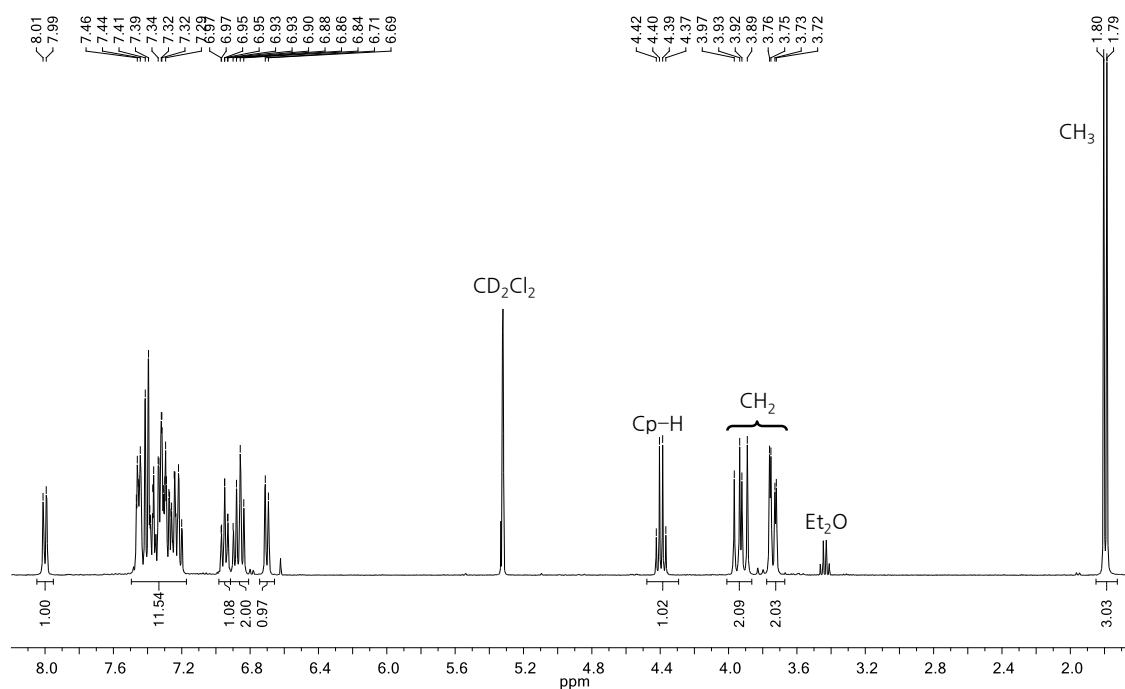


Abbildung 26. ^1H -NMR-Spektrum von $\text{MeCp}^{\text{C}}\text{H}$ (**10**) in Dichlormethan- d_2 .

Das ^1H -NMR-Spektrum des Methylderivats **10** unterscheidet sich deutlich von dem der unsubstituierten Verbindung **5** (Abbildung 26). Interessant dabei ist, dass die Protonen der CH_2 -Gruppen als vier Dubletts mit einer geminalen Kopplung von 12.7 Hz zwischen 4.00 und 3.60 ppm erscheinen. Dies belegt die Aufhebung der C_2 -Symmetrie des Moleküls durch den Substituenten am C1-Kohlenstoffatom. Die Methylgruppe erscheint wie erwartet als Dublett bei 1.80 ppm. Das Proton am Fünfring liegt bei 4.40 ppm entsprechend als Quartett vor. Im Aromatenbereich treten alle 16 Protonen der Benzoleinheiten einzeln auf, wobei die Signallage eines der aromatischen Protonen in Folge des Ringstromeffekts zu tieferen Feld verschoben ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden erwartungsgemäß vier Signale im aliphatischen Bereich bei 51.3, 42.3, 42.1 und 19.4 ppm detektiert.

Das Methylderivat **10** kristallisiert als orangefarbene Plättchen in der orthorhombischen Raumgruppe C2221 mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **10** ist in Abbildung 27 dargestellt.

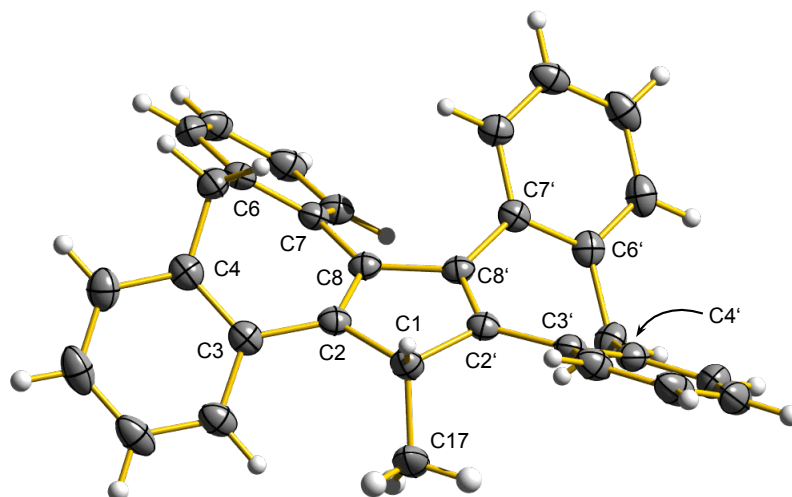


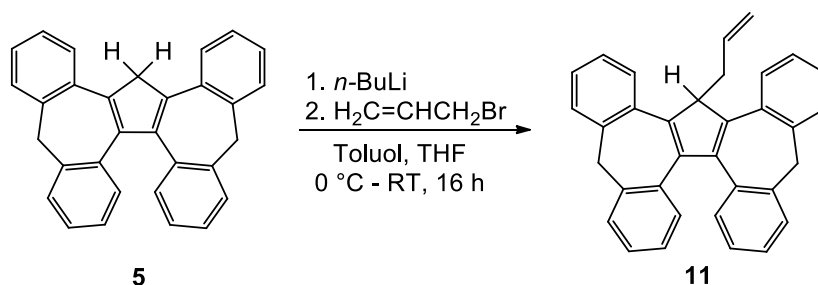
Abbildung 27. Molekülstruktur von $\text{MeCp}^{\text{C}^{\text{H}}}$ (**10**) im Festkörper. Die Fehlordnung der Methylgruppe ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°]: C(1)–C(2) 1.516(2), C(2)–C(8) 1.358(2), C(1)–C(17) 1.542(3), C(2)–C(8)–C(7)–C(6) 43.1(2), C(8)–C(2)–C(3)–C(4) -39.7(2).

Die asymmetrische Einheit beinhaltet nur die Hälfte des Moleküls bestehend aus einem Dibenzocycloheptenteil, sowie C1 und einer der beiden fehlgeordneten Methylgruppen. Die andere Hälfte ergibt sich durch Rotation um die Achse, die durch die Mitte der C8–C8'-Bindung und C1 verläuft. Wie in $\text{Cp}^{\text{C}^{\text{H}}}$ (**5**) befinden sich lokalisierte Doppelbindungen zwischen C2 und C8 bzw. C2' und C8' mit einer Bindungslänge von 1.358 Å. Der Abstand des Methylkohlenstoffatoms zu C1 entspricht mit 1.542 Å dem für eine C–C-Einfachbindung erwarteten Wert (in Ethan: 1.522 Å)^[51]. Die beiden Sechsringe kommen nun in Wechselwirkung mit der Methylgruppe und müssen nach oben und unten ausweichen, was sich in ihrer zunehmenden Entfernung (3.131 Å) zum zentralen C1 bemerkbar macht (in **5**: 3.078 Å). Nachdem die Einführung der Methylgruppe in C1-Position von **5** gelang, wurden weitere $\text{Cp}^{\text{C}^{\text{H}}}$ -Derivate synthetisiert um das Substitutionsmuster zu variieren.

3.5.2.2 Allylierung von $\text{Cp}^{\text{C}^{\text{H}}}$ zu $\text{AllylCp}^{\text{C}^{\text{H}}}$

Die Synthese der allylsubstituierten Verbindung **11** wurde analog zur Synthese des Methylderivats **10** mit Allylbromid durchgeführt (Schema 18). Nach Aufarbeitung wurde $\text{AllylCp}^{\text{C}^{\text{H}}}$ (**11**) als pinkfarbener Feststoff erhalten, der ähnliche Eigenschaften wie die Methylverbindung zeigt. **11** ist in polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich und konnte sehr

gut durch Umkristallisation gereinigt werden. Dazu wurde der Feststoff in wenig Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Ethanol und Temperatursenkung in die kristalline Form umgewandelt.



Schema 18. Darstellung von AllylCp^CH (**11**).

Durch NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass das gewünschte Allylderivat **11** gebildet wurde. So werden im ¹H-NMR-Spektrum insgesamt vier Dubletts bei 3.93, 3.92, 3.79 und 3.78 ppm mithilfe ihrer Kopplungskonstanten von 12.6 Hz den vier Methylenprotonen der beiden Siebenringe zugeordnet. Das Proton des Fünfrings zeigt eine Resonanz bei 4.54 ppm (Abbildung 28). Für die vollständige Zuordnung der allylischen Protonen wurden zusätzlich 2D-NMR-Spektren aufgenommen.

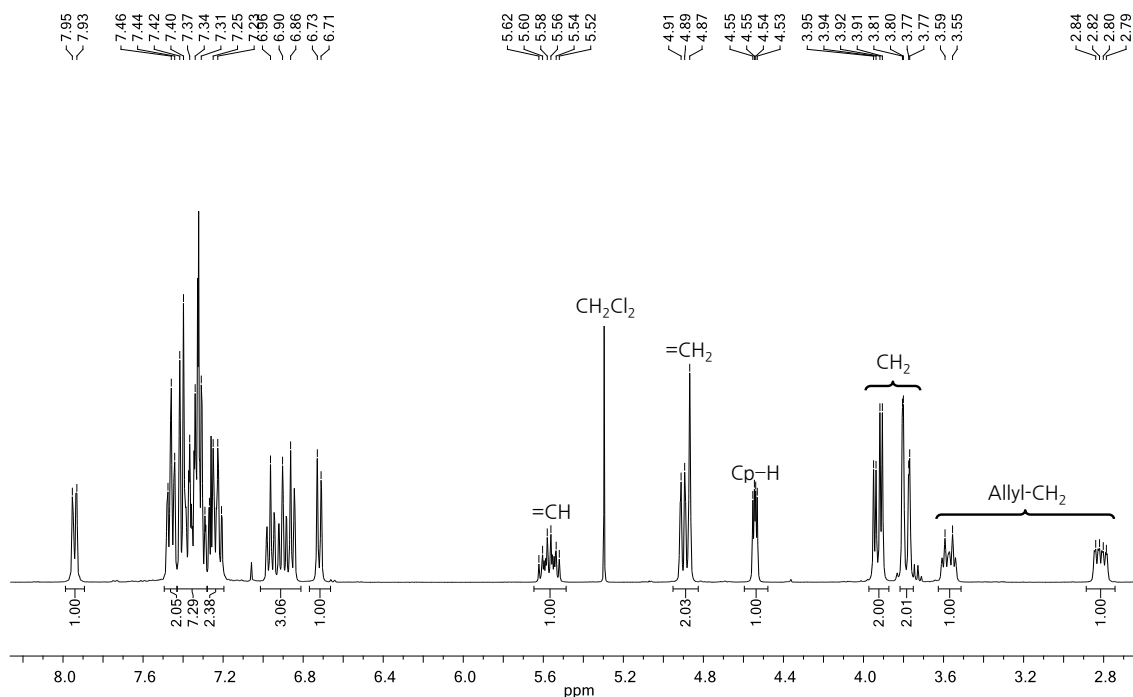


Abbildung 28. ¹H-NMR-Spektrum von AllylCp^CH (**11**) in Chloroform-*d*₁.

Aufgrund des chiralen Cp^CH-Fragments sind die Methylenprotonen der Allylgruppe diastereotop. Deshalb findet man für alle Signale der Allylprotonen komplizierte Multipletts. Die endständigen olefinischen Protonen der Allylgruppe ergeben ein überlagertes Aufspaltungsmuster bei einer für olefinische Protonen üblichen Verschiebung von 4.89 ppm. Für die allylischen CH₂-Protonen werden zwei Multipletts bei 3.57 und 2.81 ppm gefunden. Im Tieffeldbereich wird wie bei dem Methylderivat **10** ein starker Einfluss des Ringstromeffektes auf das Signal eines aromatischen Protons beobachtet, das als Dublett bei 7.94 ppm erscheint. Die übrigen Resonanzen zeigen ein ähnliches Aufspaltungsmuster wie das von **10** und können den Aromatenprotonen zugeordnet werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum werden fünf aliphatische Kohlenstoffatome bei 55.4, 42.2, 42.0 und 35.0 ppm beobachtet, die mit Hilfe von HMQC-NMR-Spektroskopie der Cp-H, 2x CH₂ und Allyl-CH₂ zugeordnet werden können. Im Aromatenbereich finden sich insgesamt 26 Signale, darunter die von 16 aromatischen CH-Gruppen, von acht quaternären Kohlenstoffatomen sowie von zwei olefinischen Kernen.

Durch langsame Diffusion von Ethanol in eine gesättigte Dichlormethanlösung von **11** bei 4 °C konnten pinkfarbene Kristalle isoliert werden, deren Qualität für Röntgenstrukturanalyse ausreichend war (Abbildung 29).

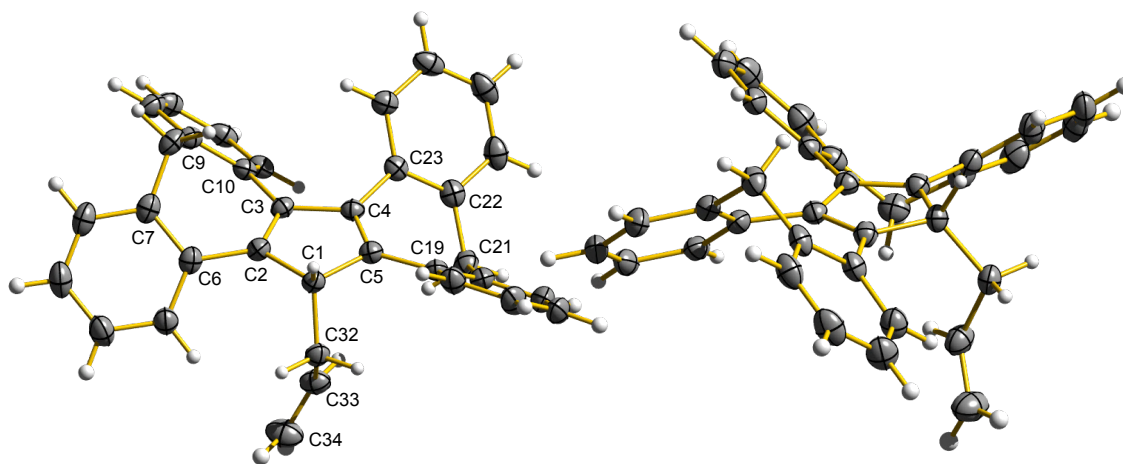
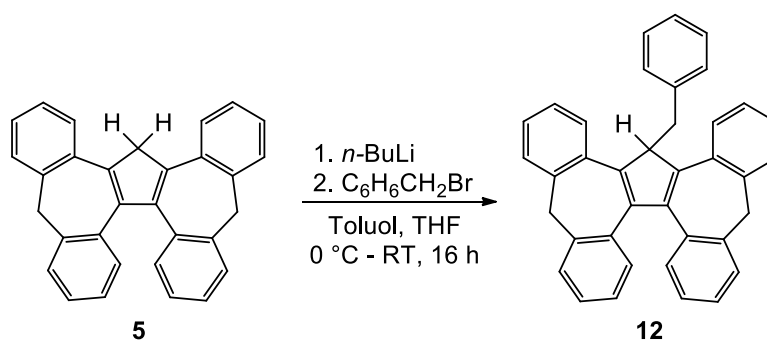


Abbildung 29. Molekülstruktur von AllylCp^CH (**11**) im Festkörper (links) und seitliche Ansicht (rechts). Charakteristische Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°]: C1–C2 1.516(3), C1–C5 1.521(3), C2–C3 1.363(3), C3–C4 1.481(3), C4–C5 1.357(3), C32–C33 1.497(3), C33–C34 1.309(4), C2–C3–C10–C9 44.7(3), C3–C2–C6–C7 -40.0(3), C5–C4–C23–C22 45.1(3), C4–C5–C19–C20 -41.1(3).

Verbindung **11** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält zwei Enantiomerenpaare und vier Dichlormethanmoleküle. Die Verdrillung der vorderen Benzolringe in Bezug auf den Fünfring ist mit einem mittleren Diederwinkel von 40.6° um 5° größer als in $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) und um 1° größer als in $\text{MeCp}^{\text{C}}\text{H}$ (**10**), was eindeutig für einen starken sterischen Einfluss der eingeführten Allylgruppe spricht. Der Cyclopentadienring ist nahezu planar und steht nicht senkrecht zur Ebene der Allylgruppe (C32–C33–C34), sondern ist in Richtung des linken Flügels geneigt. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 75.2° . Die Allylgruppe besteht aus einer nicht-konjugierten π -Bindung (C33=C34) mit einer Bindungslänge von 1.309 \AA und einer C–C-Einfachbindung (C32–33) mit 1.497 \AA .

3.5.2.3 Benzylierung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ zu $\text{BzCp}^{\text{C}}\text{H}$

Analog zur Darstellung des Methyl- und Allylderivats **10** bzw. **11** wurde die Reaktion mit Benzylbromid durchgeführt. Neben Methyljodid und Allylbromid eignet sich auch Benzylbromid als reaktives Elektrophil. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie konnte $\text{BzCp}^{\text{C}}\text{H}$ (**12**) jedoch nur in 5%iger Ausbeute isoliert werden (Schema 19).



Schema 19. Darstellung von $\text{BzCp}^{\text{C}}\text{H}$ (**12**).

Die erfolgte Benzylierung an C1-Position zeigt sich eindeutig im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 30). Das typische Aufspaltungsmuster für Signale der Methylenprotonen eines funktionalisierten $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ -Derivats wurde beobachtet. So sind vier Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 12.8 Hz bei 3.95 , 3.80 , 3.61 und 2.86 ppm zu finden.

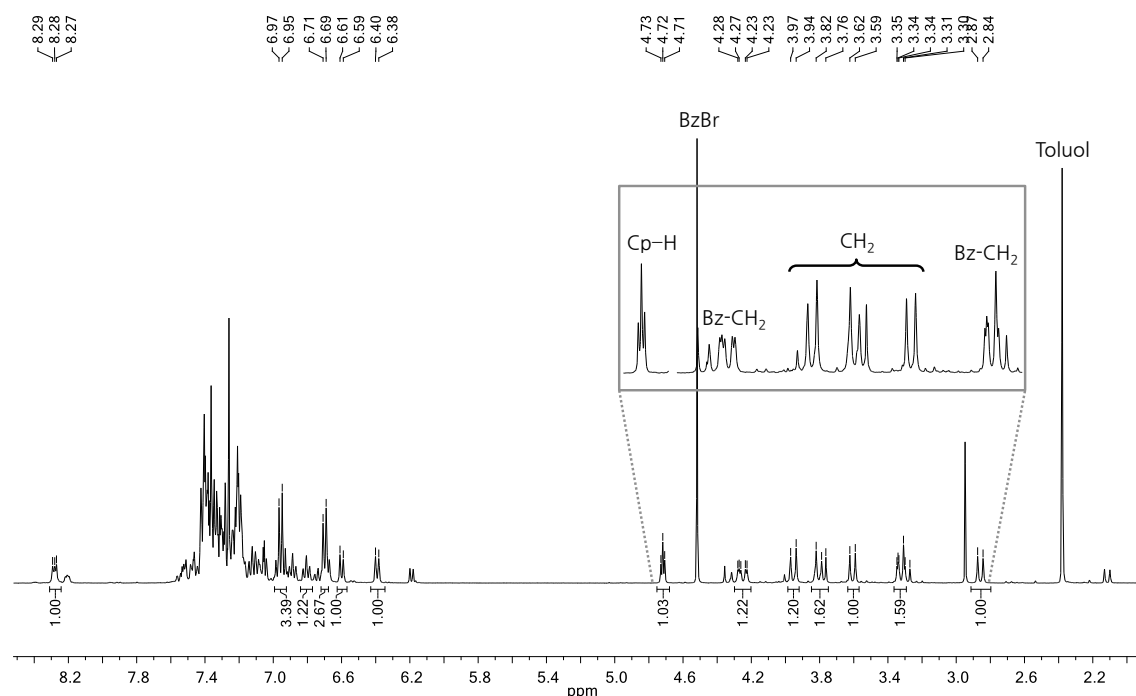
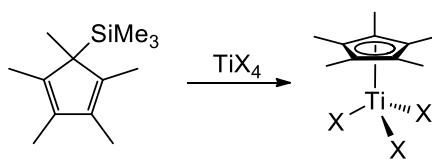


Abbildung 30. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{BzCp}^{\text{C}}\text{H}$ (12) in Dichlormethan- d .

Aufgrund der geringen Ansatzgröße und der kleinen Ausbeute war eine vollständige Isolierung und strukturelle Charakterisierung der Verbindung nicht durchführbar. Größere Ansätze ergaben keine Umsätze und nach der Aufarbeitung wurde lediglich das Hydrolyseprodukt $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (5) erhalten. Man scheint bei der Benzylgruppe an eine durch sterische Effekte bedingte Grenze für die Einführung von Substituenten in die C1-Position von Cp^{C} zu gelangen.

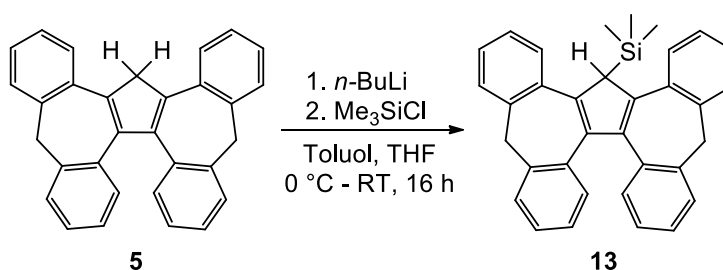
3.5.2.4 Silylierung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ zu $(\text{Me}_3\text{Si})\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$

Silylierte Cyclopentadienderivate finden in der metallorganischen Chemie verbreitet Einsatz als Cyclopentadienidüberträger anstelle von empfindlichen Alkalimetallverbindungen. Durch Verwendung silylierter Verbindung kann beispielsweise das hohe Oxidationspotential von Titan(IV)-Spezies umgangen und somit die Darstellung der entsprechenden Titanhalbsandwichkomplexe ermöglicht werden.^[114–117] Diese Synthesemethode wurde erstmals 1988 von Serrano et al. anhand der Darstellung von $(\text{Cp}^*)\text{TiX}_3$ ($\text{X} = \text{Halogenid}$) aus $(\text{Me}_3\text{Si})\text{Cp}^*$ veröffentlicht (Schema 20).^[114]



Schema 20. Darstellung von $(\text{Cp}^*)\text{TiX}_3$ nach Serrano et al.

Analog zur Umsetzung mit Benzylbromid verlief die Verknüpfung des Chlortrimethylsilans an das Cp^{C} in sehr geringer Ausbeute (Schema 21). Die strukturelle Charakterisierung dieser Verbindung durch Röntgenstrukturanalyse gelang nicht. Auch durch mehrfache säulenchromatographische Aufreinigungen konnte das silylierte Produkt **13** nicht sauber isoliert werden.



Schema 21. Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**13**).

Die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums des nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhaltenen Produkts ergibt, dass neben der silylierten Verbindung **13** noch weitere nicht identifizierbare Verbindungen vorliegen. Dennoch zeigt das ^1H -NMR-Spektrum charakteristische Signale, die auf die Bildung des gewünschten Produktes **13** hindeuten (Abbildung 31). Die Signale der Methylenheiten werden als drei Dubletts bei 3.96, 3.90 und 3.74 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz) beobachtet, wobei sich zwei davon überlagern. Die Lage und die Aufspaltung dieser Signale sprechen eindeutig für eine Substitution an C1-Position. Jedoch kann das Proton am Cyclopentadienring nicht eindeutig identifiziert werden, das in der Regel als Singulett im mittleren Verschiebungsbereich (~ 5 ppm) beobachtet wird. Eine genaue Zuordnung im Aromatenbereich ist aufgrund der Überlagerung ebenfalls schwierig. Die drei SiMe_3 -Methylgruppen sind erwartungsgemäß mit einer Intensität von neun Protonen bei -0.03 ppm zu finden. Ihre chemische Verschiebung ist vergleichbar mit denen von 9*H*-Fluoren-9-yl-trimethylsilan, wo sie bei -0.07 ppm auftritt.^[118]

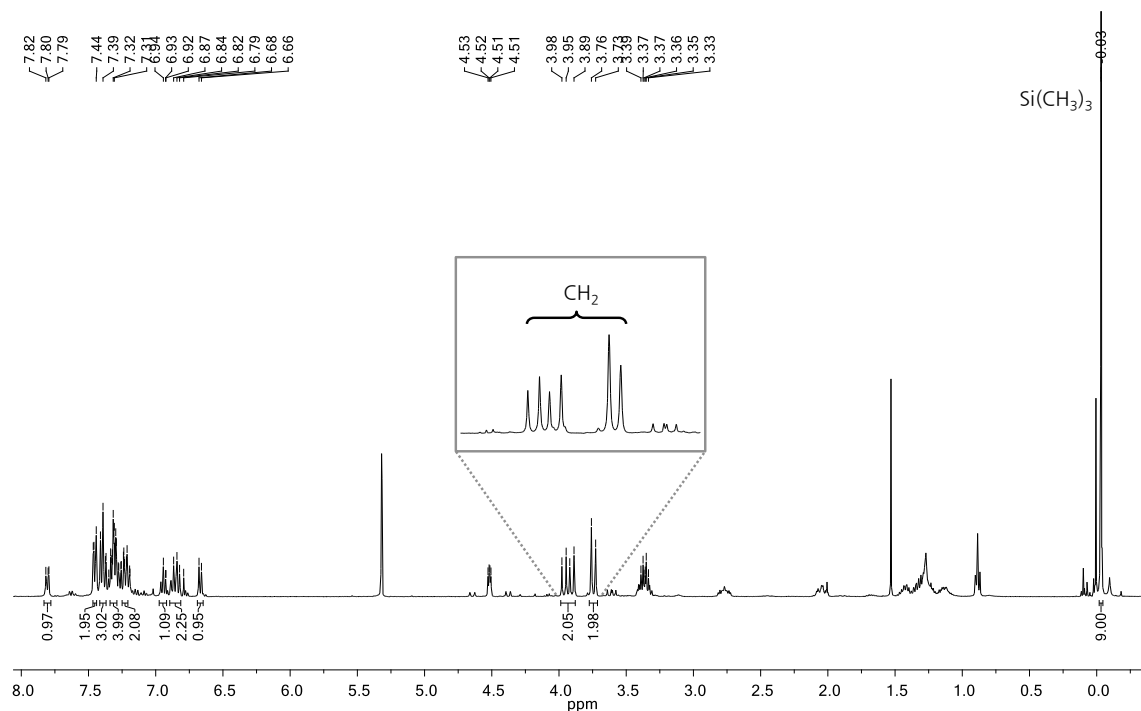


Abbildung 31. ¹H-NMR-Spektrum von (Me₃Si)Cp^CH (**13**) in Dichlormethan-*d*₂.

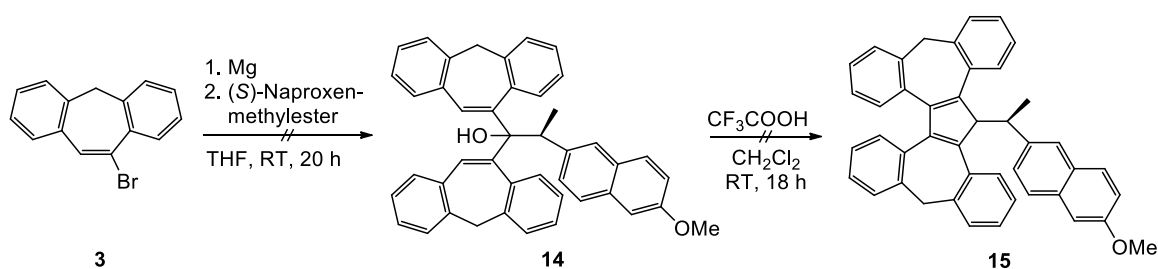
Wie bei der Benzylverbindung **12** ergaben auch hier Reaktionen im größeren Maßstab keine Bildung des gewünschten Produkts. In weiterführenden Arbeiten sollten hierzu Optimierungsversuche durchgeführt werden. Ebenfalls stehen noch Arbeiten bezüglich der Komplexierung dieser Verbindung aus.

3.5.3 Umsetzung von Cp^CH mit enantiomerenreinen Reagenzien

Für den Einsatz in enantioselective Katalyse müssen Ligand oder Komplexe in einer enantiomerenreinen Form vorliegen. Eine Möglichkeit enantiomerenreine Cp^C-Liganden bzw. Cp^C-Komplexe darzustellen, ist die Funktionalisierung des tertiären Cyclopentadien-kohlenstoffatoms mit einem zusätzlichen stereogenen Zentrum, was zur Bildung von Diastereomeren führt. Die Trennung und Aufreinigung der so erhaltenen Diastereomere kann danach durch fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie erfolgen.

3.5.3.1 Umsetzung von **3** mit (*S*)-Naproxenylmethylester

In Anlehnung an die Synthese von Beckhaus et al.^[58] wurde versucht, **3** über die entsprechende Grignard-Verbindung mit (*S*)-Naproxenmethylester zu Verbindung **15** zu verknüpfen. Da enantiomerenreiner (*S*)-Naproxenmethylester eingesetzt wurde, wäre die Bildung von Diastereomeren ohne Enantiomere zu erwarten (Schema 22).



Schema 22. Umsetzung von **3** mit (*S*)-Naproxenmethylester zu **15**.

Ähnlich wie bei dem Methylderivat **10** erwies sich die Isolierung des Alkohols **14** als schwierig. Nach der Aufarbeitung verblieb ein brauner, harzartiger Feststoff. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Lösen des Rohproduktes in wenig Dichlormethan und Ausfällen mit Diethylether. Es wurde jedoch ein unerwartetes Nebenprodukt isoliert, dessen spektroskopische sowie elementaranalytische Daten auf die in Abbildung 32 gezeigte Struktur hindeuten.

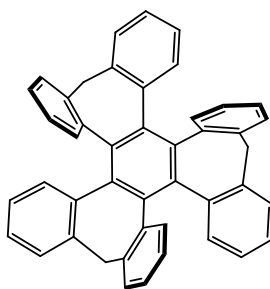


Abbildung 32. Strukturvorschlag für das Nebenprodukt.

Über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 33) lässt sich feststellen, dass die Verbindung zumindest eine Dibenzocyclohepteneinheit enthält. Zwei Dubletts mit einer geminalen Kopplungskonstante von 13.2 Hz sind zu beobachten. Dabei handelt es sich hier um ein Paar magnetisch nicht äquivalenter Protonen an einem Kohlenstoffatom. Demzufolge ist die Symmetrie der Dibenzocyclohepteneinheit aufgehoben, was möglicherweise in einer verdrehten Molekülstruktur begründet ist. Außer diesen beiden Protonen sind keine weiteren aliphatischen Protonen vorhanden. Im Aromatenbereich erscheinen acht Protonen zwischen 7.88 und 7.05 ppm überwiegend als Multipletts. Basierend auf den vorliegenden Informationen ist es naheliegend anzunehmen, dass die Verbindung aus drei Dibenzocyclohepteneinheiten besteht.

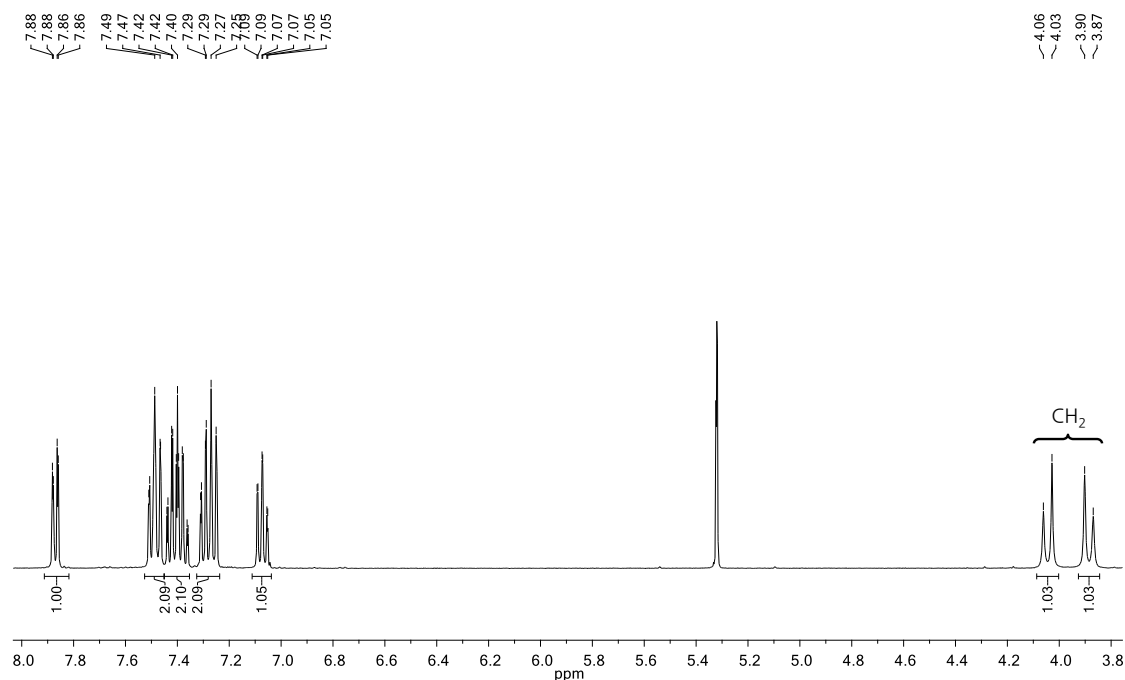
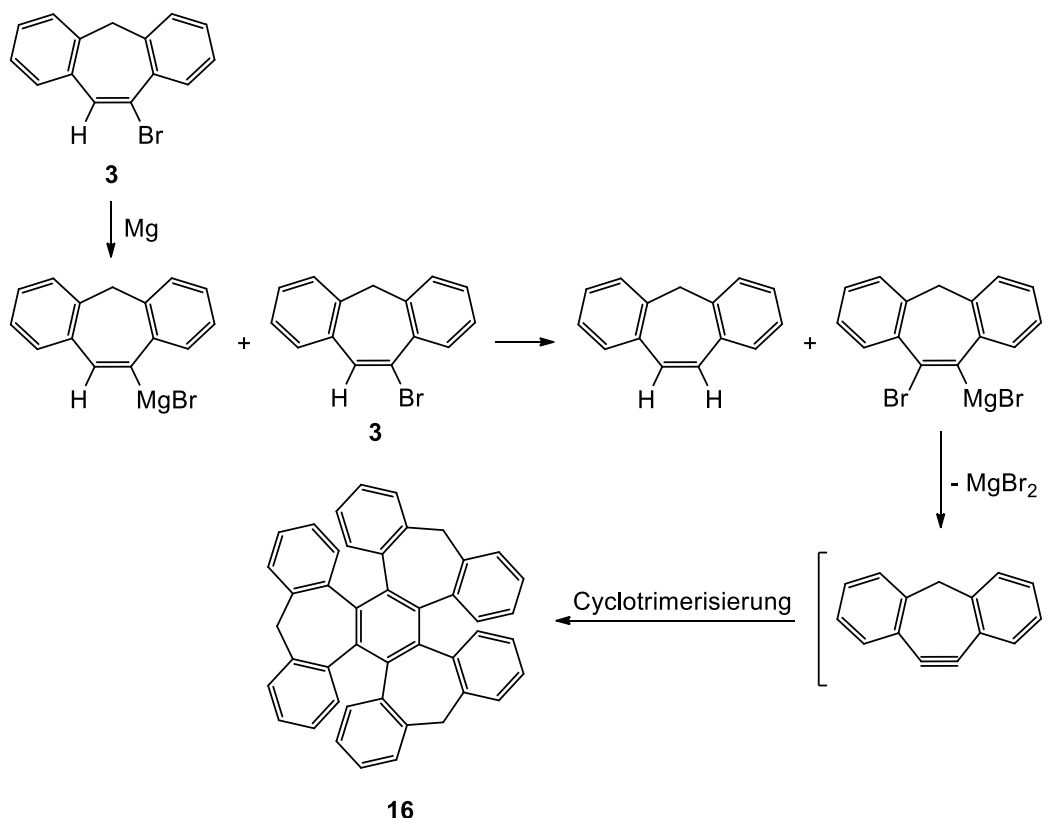


Abbildung 33. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Nebenprodukt in Dichlormethan- d_2 .

Die ^{13}C -NMR-Daten stützen ebenfalls diesen Strukturvorschlag. Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält ein aliphatisches Signal bei 41.9 ppm und 14 aromatische Signale.

Als Reaktionsmechanismus kann ein Wasserstoff-Metall-Austausch mit einer nachfolgenden intermediären Arinbildung angenommen werden. Das Arinintermediat reagiert unter Cyclotrimerisierung weiter zum Trimer **16** (Schema 22).

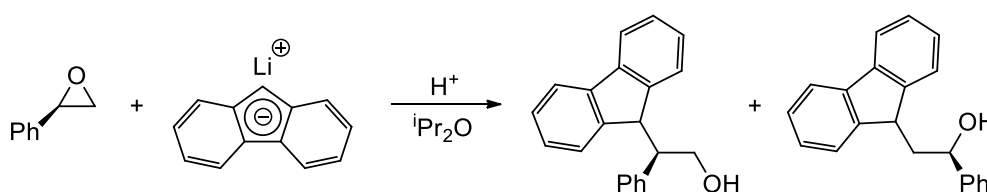


Schema 23. Möglicher Reaktionsverlauf zur Bildung des Trimers **16**.

Die Isolierung der Verbindung **16** in Form von Kristallen gelang nicht, so dass die Strukturaufklärung nicht vollständig abgeschlossen werden konnte. Weitere Charakterisierungen sowie Reaktionsoptimierungen wurden an dieser Stelle nicht weiter durchgeführt.

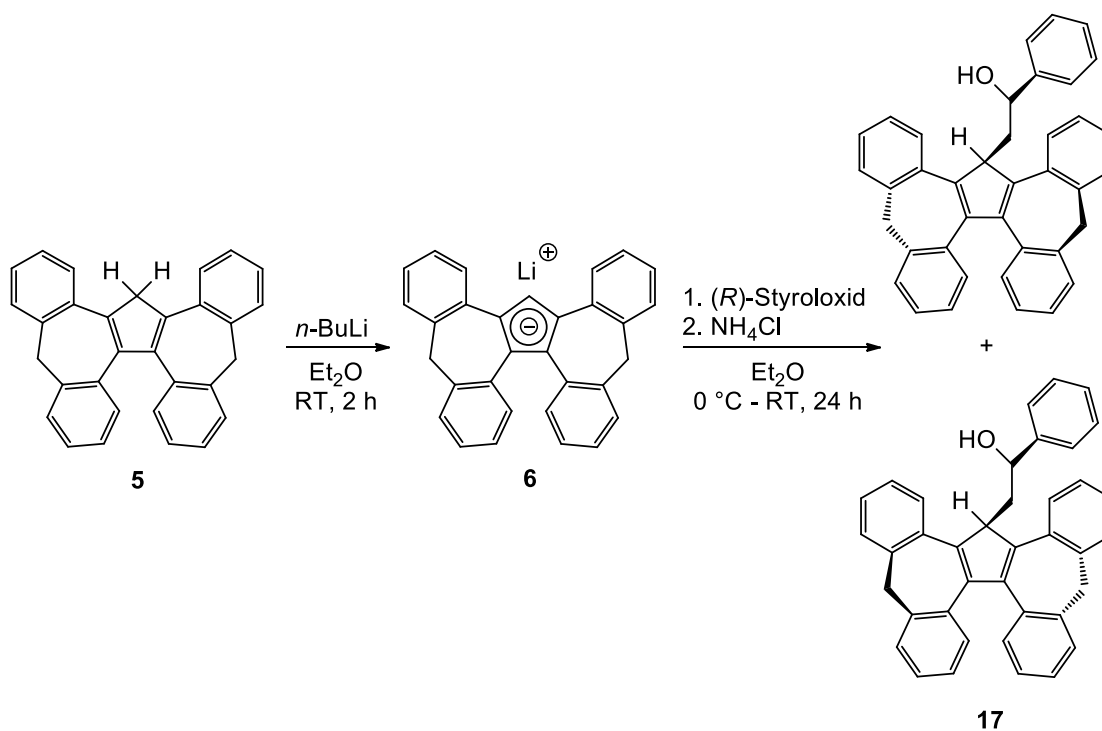
3.5.3.2 Umsetzung mit (*R*)-Styroloxid

Eine alternative Syntheseroute zur Einführung der chiralen Seitenkette ergibt sich aus der Umsetzung des Cp^C-Anions mit (*R*)-Styroloxid. Rieger et al. beschreiben die Darstellung von chiralen Alkoholen ausgehend von Cyclopentadienidderivaten mit enantiomerenreinen Styroloxid.^[119, 120] Die Epoxidöffnung durch Lithiumfluorenid ergab ein Gemisch aus zwei Isomeren im Verhältnis von 3:1, die durch Umkristallisation und Säulenchromatographie getrennt werden konnten (Schema 24).



Schema 24. Synthese des chiralen Fluorenylalkohols nach Rieger et al.

Für die Synthese eines enantiomerenreinen Cp^CH-Derivats wurde das (*R*)-Styroloxid durch das Cp^C-Anion stereoselektiv unter Bildung des chiralen Cp^C-Alkohols **17** geöffnet. Der chirale Cp^CH-Alkohol **17** liegt in Form zweier Diastereomere mit jeweils entgegengesetzter Konfiguration im Ligandrückgrat vor. Die in Schema 25 dargestellte Reaktion wurde in Diethylether bei Raumtemperatur durchgeführt.



Schema 25. Umsetzung von **5** mit (*R*)-Styroloxid zu chiralen Cp^C-Alkohol **17**.

Zunächst wurde $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) in Diethylether suspendiert und durch Zugabe von *n*-Butyllithium deprotoniert. Dabei klarte die Suspension auf und ein Farbumschlag nach orangerot wurde beobachtet. Beides zeigte den Reaktionsfortschritt. Nach beendeter Reaktion, erkennbar an der blassgelben Farbe der Lösung, wurde Verbindung **17** durch langsame Zugabe von Hexan ausgefällt und als blassgelber, feiner Feststoff erhalten. Nach Aufarbeitung wurde das in Abbildung 34 gezeigte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

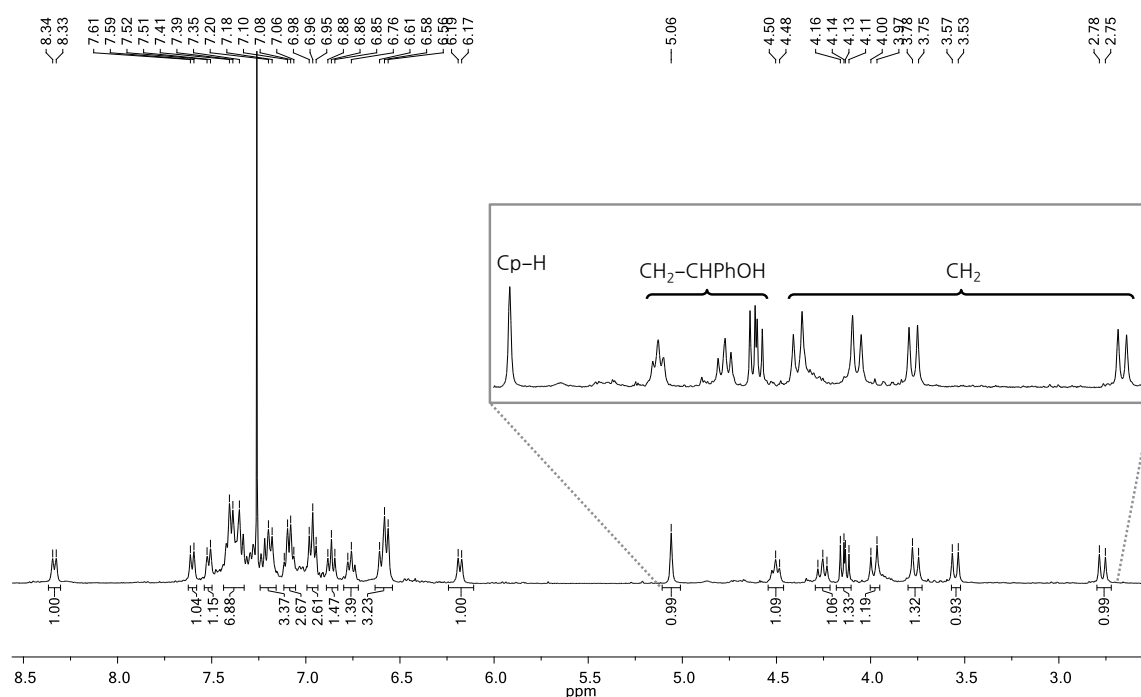


Abbildung 34. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Cp^{C} -Alkohol **17** in $\text{Chloroform-}d_1$.

Wie der einfache Signalsatz in den NMR-Spektren belegt, enthält das Produkt ausschließlich ein Isomer. D. h. die Reaktion verläuft regio- und stereoselektiv. Aus sterischen Gründen ist der nucleophile Angriff des Cp^{C} -Anions auf die unsubstituierte Position des Epoxids günstiger. Jedoch konnte der Alkohol nur in sehr geringer Ausbeute mit mäßiger Reinheit erhalten werden. Ein weiteres Problem bestand darin, die Struktur von **17** mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig zu ermitteln, denn diese Verbindung konnte bislang nicht in kristalliner Form erhalten werden. Somit konnte die absolute Konfiguration des vorliegenden Ligandrückgrats nicht bestimmt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten die Brückenprotonen der Alkoholkette und das Proton am zentralen Fünfring im Bereich von 5.06 und 4.14 ppm auf. Die Methylenprotonen lassen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum anhand des charakteristischen Dublett-Musters und der zugehörigen Kopplungskonstanten schnell

identifizieren. So treten insgesamt vier Dubletts bei 3.98, 3.76, 3.55 und 2.77 ppm mit $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz auf. In Übereinstimmung damit werden im ^{13}C -NMR-Spektrum fünf Signale für die aliphatischen Kohlenstoffatome zwischen 63.0 und 41.4 ppm detektiert (Abbildung 35).

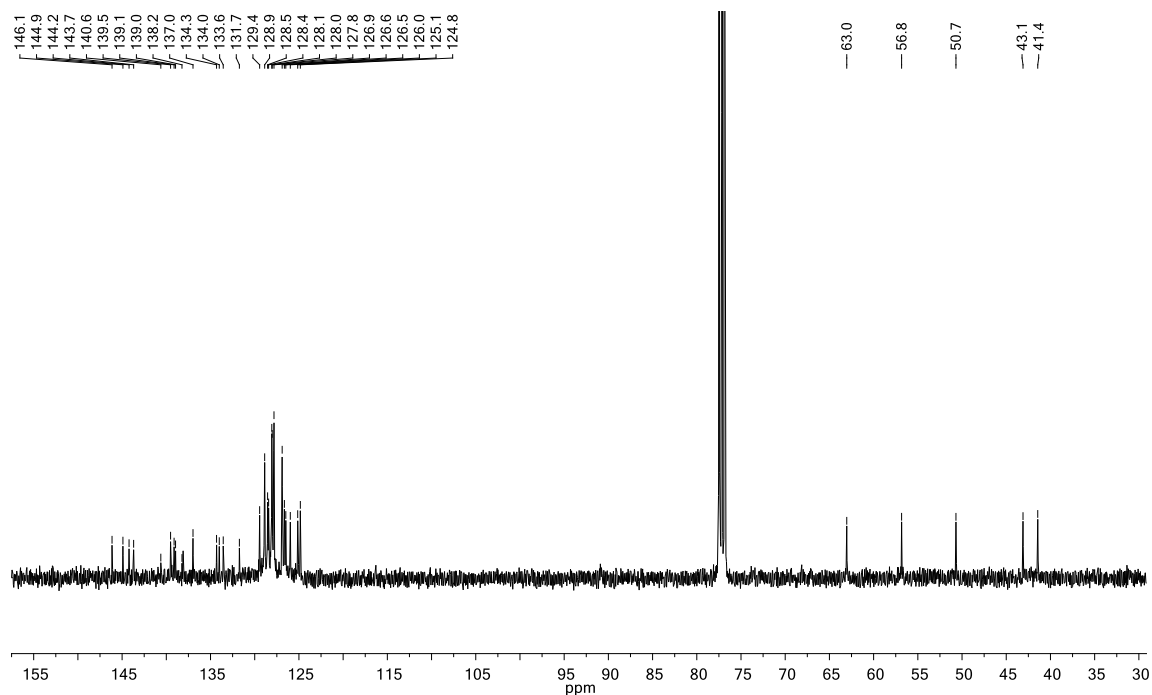


Abbildung 35. ^{13}C -NMR-Spektrum von Cp^{C} -Alkohol 17 in Chloroform- d_1 .

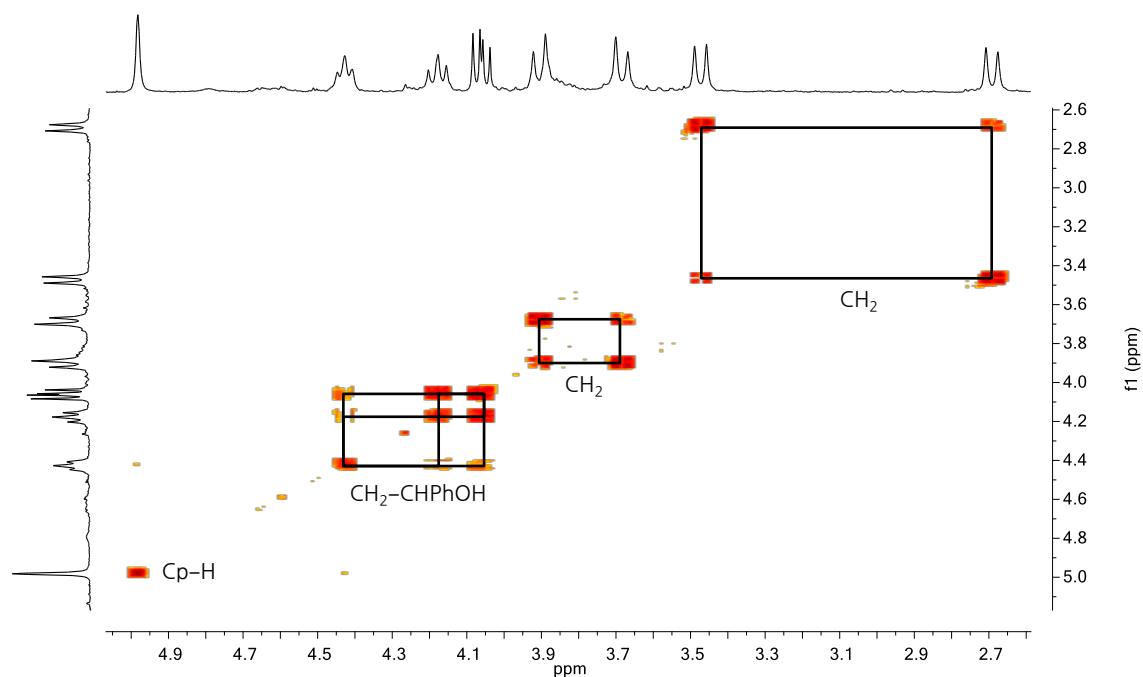


Abbildung 36. Ausschnitt aus dem HH-COSY-NMR-Spektrum von Cp^{C} -Alkohol 17.

Die strukturelle Zuordnung für die Protonresonanzen der eingeführten Alkoholkette erwies sich dagegen als nicht trivial. Für das Singulett bei 5.06 ppm wird keine weitere Kopplung im HH-COSY-Spektrum beobachtet, während das Dublett vom Dublett bei 4.14 ppm und zwei Triplets bei 4.49 und 4.26 ppm miteinander koppeln (Abbildung 36). Die fehlende Kopplung des Signals bei 5.06 ppm zu den benachbarten Protonen schließt die Bildung von Verbindung **17** aus.

Prinzipiell sind auch für Cp^cH (**5**) verschiedene Konstitutionsisomere möglich, wobei bisher stets das Isomer, das zwei Wasserstoffatome am sp³-hybridisierten Fünfringkohlenstoffatom trägt, beobachtet wurde. Das Auftreten des Singuletts bei 5.06 ppm legt die Vermutung nahe, dass hier die in Abbildung 37 dargestellte Verbindung entstanden ist.

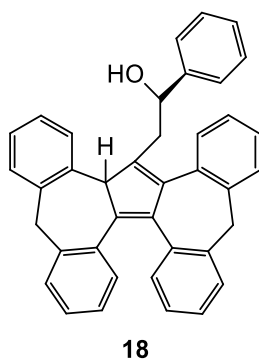


Abbildung 37. Strukturvorschlag für den erhaltenen Alkohol (**18**).

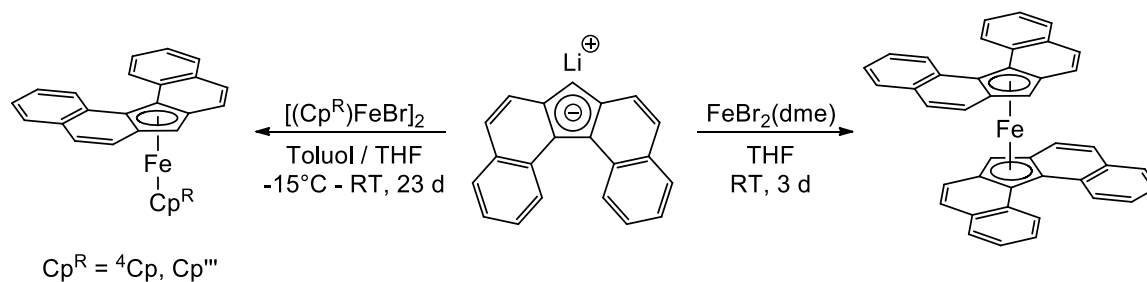
Eine derartige sigmatrope Protonenumlagerung wird in der Literatur für Tetrabenzofluorene berichtet, allerdings verläuft diese Reaktion baseninduziert.^[58] Im Fall von **18** scheint ein sterischer Effekt des Substituenten auf die resultierende Konstitution einen gewissen Einfluss zu haben, so dass es zur Protonenumlagerung kommt. Alternativ wäre auch eine Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom der OH-Gruppe denkbar. Im Fall von **18** ergäbe dies einen stabilen Sechsring, im Fall von **17** einen etwas weniger stabilen Fünfring. In weiterführenden Arbeiten sollte die Theorie einer Wasserstoffbrücke mit quantenchemischen Methoden verifiziert werden. Analytisch konnte dieser naheliegende Strukturvorschlag bisher nicht eindeutig bestätigt werden, da noch keine röntgenstrukturauglichen Kristalle erhalten werden konnten.

3.6 Cp^C-Übergangsmetallkomplexe

In diesem Kapitel werden die ersten Untersuchungen zur Eignung von Cp^CH (5) als Komplexligand vorgestellt. Im Rahmen dieser Dissertation wurden Reaktivitätsstudien von Verbindung 5 und ihren Derivaten sowohl gegenüber Vorstufen mit frühen als auch späten Übergangsmetallen durchgeführt. Cyclopentadienidübergangsmetallkomplexe können auf einfache Weise durch Transmetallierung ausgehend von Übergangsmetallhalogeniden und Cyclopentadieniden dargestellt werden.

3.6.1 Komplexe des Eisens

Erste orientierende Komplexierungsexperimente wurden mit Eisen durchgeführt. Als Vorlage diente die Arbeit von Frank Pammer zur Darstellung von Bis(dibenzofluorene)isen durch Umsetzung von DbfLi mit FeBr₂(dme). Darüber hinaus konnten auch die gemischten Ferrocene (Dbf)Fe(⁴Cp) und (Dbf)Fe(Cp^{'''}) dargestellt werden (Schema 26).^[64] Letztere besitzen neben einer verbesserten Löslichkeit auch eine erhöhte Stabilität im Vergleich zu (Dbf)₂Fe, was durch die sterisch anspruchsvollen und elektronenreichen Alkylcyclopentadienidliganden gegeben ist.

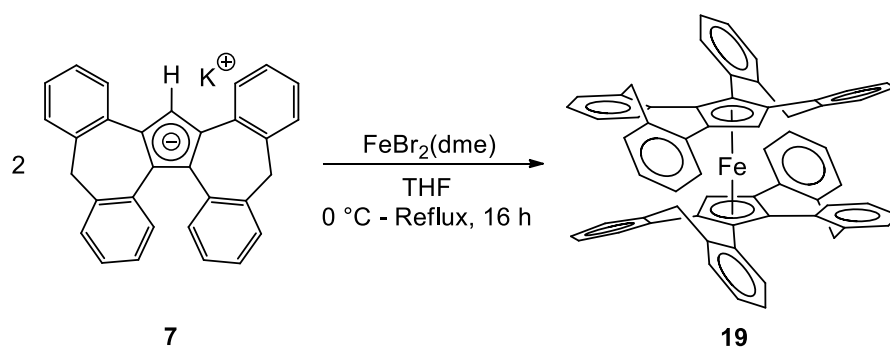


Schema 26. Darstellung von (Dbf)₂Fe und den gemischten Ferrocenen (Dbf)Fe(⁴Cp) und (Dbf)Fe(Cp^{'''}) nach Frank Pammer.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auf diese Weise sowohl homoleptische als auch gemischte Ferrocenderivate hergestellt.

3.6.1.1 (Cp^C)₂Fe

Die ferrocenanalogue Verbindung (Cp^C)₂Fe (**19**) wurde durch Umsetzung von zwei Äquivalenten KCp^C (**7**), welches durch Deprotonierung von Cp^CH (**5**) mit Kaliumhexamethyldisilazid gebildet wurde, mit FeBr₂(dme) in einer Ausbeute von 55% erhalten (Schema 27). Als Lösungsmittel wurde THF verwendet, da sowohl das Alkalisalz als auch die Eisenvorstufe darin gut löslich sind.



Schema 27. Synthese von (Cp^C)₂Fe (**19**).

Der so erhaltene rote Komplex **19** zeigt eine hohe thermische Stabilität, jedoch eine sehr schlechte Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln. Hieraus ergaben sich Schwierigkeiten bei der Abtrennung sowie Reinigung des Produktes. Wegen der Schwerlöslichkeit von **19** konnten kein ¹³C-NMR-spektrum und keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Die Verbindung wurde aber durch ¹H-NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-Massenspektrometrie und Elementaranalyse eindeutig charakterisiert.

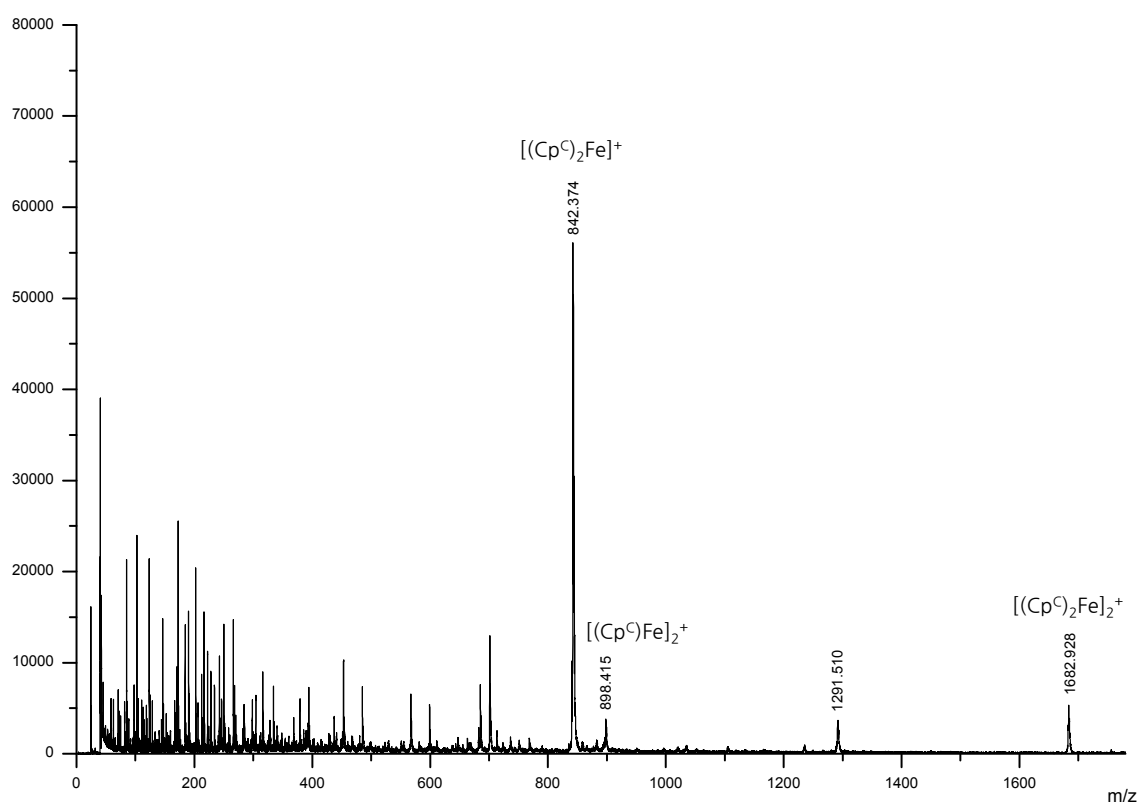


Abbildung 38. MALDI-TOF-MS-Spektrum von $(\text{Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (19); theoretische Masse von $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{Fe} = 842.263$ g/mol.

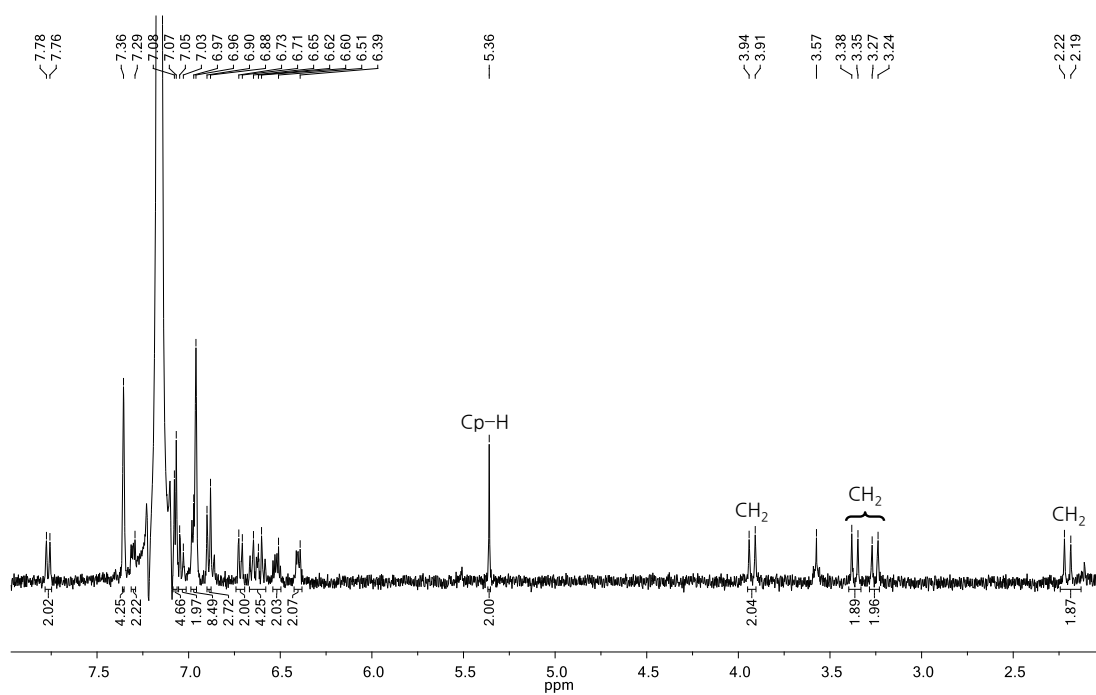


Abbildung 39. ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (19) in Benzol- d_6 .

Das MALDI-TOF-MS-Spektrum von **19** in Abbildung 38 zeigt den erwarteten Molekülpeak von $[(\text{Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}]^+$ bei $m/z = 842.374$. Im oberen Massenbereich werden zusätzlich Signale einer Reihe von Oligomeren detektiert, die während des Ionisierungsprozesses entstehen.

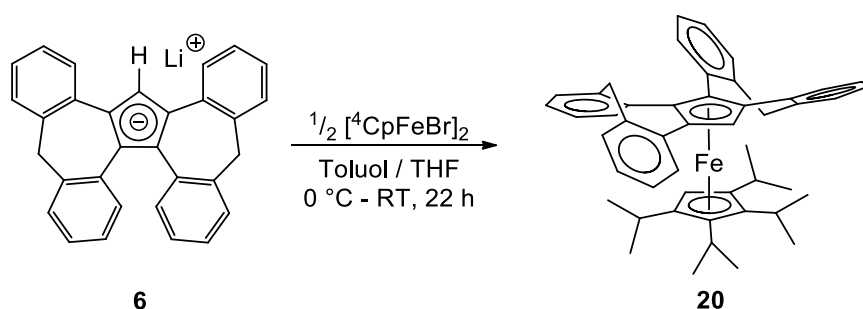
Im ^1H -NMR-Spektrum ist neben den stark überlagerten Signalen im aromatischen Bereich ein charakteristisches Signal bei 5.36 ppm für die zwei Cyclopentadienidprotonen zu beobachten (Abbildung 39). Dieses Signal ist im Vergleich zum freien $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) um 1.00 ppm tieffeldverschoben. Vier Dubletts bei 3.92, 3.36, 3.25 und 2.20 ppm können den Methylenprotonen der Siebenringe zugeordnet werden. Diese sind durch die Koordination an das Eisenzentrum magnetisch nicht mehr äquivalent und spalten sich jeweils zum Dublett mit einer geminalen Kopplung von etwa 13.0 Hz auf. Somit kann für beide Cp^{C} -Liganden eine helicale Struktur mit C_2 -Symmetrie angenommen werden. Da der Komplex $(\text{Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**19**) zwei helical chirale Liganden besitzt, können prinzipiell zwei Diastereomere gebildet werden. Im *rac*-Isomer liegen beide Liganden in der gleichen Stereoisomerie ((M,M) bzw. (P,P)) vor und im *meso*-Isomer in der entgegengesetzten Konfiguration ((M,P) bzw. (P,M)). Der einfache Signalsatz im ^1H -NMR-Spektrum deutet auf die selektive Bildung eines der beiden möglichen Diastereomere hin. Es ist auch denkbar, dass beide Isomere entstehen aber nur eines davon aufgrund der besseren Löslichkeit in Lösung ist.

Der Komplex **19** wurde mittels Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Abhängig von der Temperatur ändert sich die Isomerieverschiebung δ von 0.55 ± 0.02 bei 295 K zu 0.65 ± 0.02 mm/s bei 80 K. Im Gegensatz dazu ist die Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_{\text{Q}} = 2.31 \pm 0.02$ mm/s temperaturunabhängig. Die erhaltenen Daten sind in Übereinstimmung mit den Daten von Ferrocen und Ferrocenderivaten.^[121]

Die Untersuchung elektrochemischer Eigenschaften von **19** mittels Cyclovoltammetrie konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit unter den gegebenen Bedingungen nicht durchgeführt werden.

3.6.1.2 (Cp^C)Fe(⁴Cp)

Um die Löslichkeit zu erhöhen und damit weitere spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen von Ferrocenderivaten des Cp^C-Liganden zu ermöglichen, wurde durch Reaktion des dimeren Eisenkomplexes [⁴CpFeBr]₂ mit zwei Äquivalenten Cp^CLi (**6**) das gemischte Ferrocen (Cp^C)Fe(⁴Cp) (**20**) mit einer Ausbeute von 76% synthetisiert (Schema 28).



Schema 28. Synthese des gemischten Ferrocens (Cp^C)Fe(⁴Cp) (**20**).

Der dunkelrote Komplex **20** ist in Lösungsmitteln wie Chloroform, Aceton und Toluol sehr gut löslich, in Pentan und Diethylether dagegen unlöslich. Sowohl als Feststoff als auch in Lösung ist **20** an Luft stabil. Während die MALDI-TOF-MS-Spektroskopie mit dem erwarteten Massenpeak bei $m/z = 682.388$ eindeutig die Bildung des gewünschten Produktes bestätigt, erwies sich die Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie auf den ersten Blick als schwierig.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **20** in Abbildung 40 zeigt bei Raumtemperatur zwei Signalsätze, woraus folgt, dass hierbei vermutlich zwei Isomere von **20** vorliegen. Das Isomer mit dem höheren Anteil bezogen auf das Integralverhältnis wird im Folgenden als Hauptisomer und das mit geringem Anteil als Nebenisomer bezeichnet. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte durch HH-COSY-NMR-Spektroskopie.

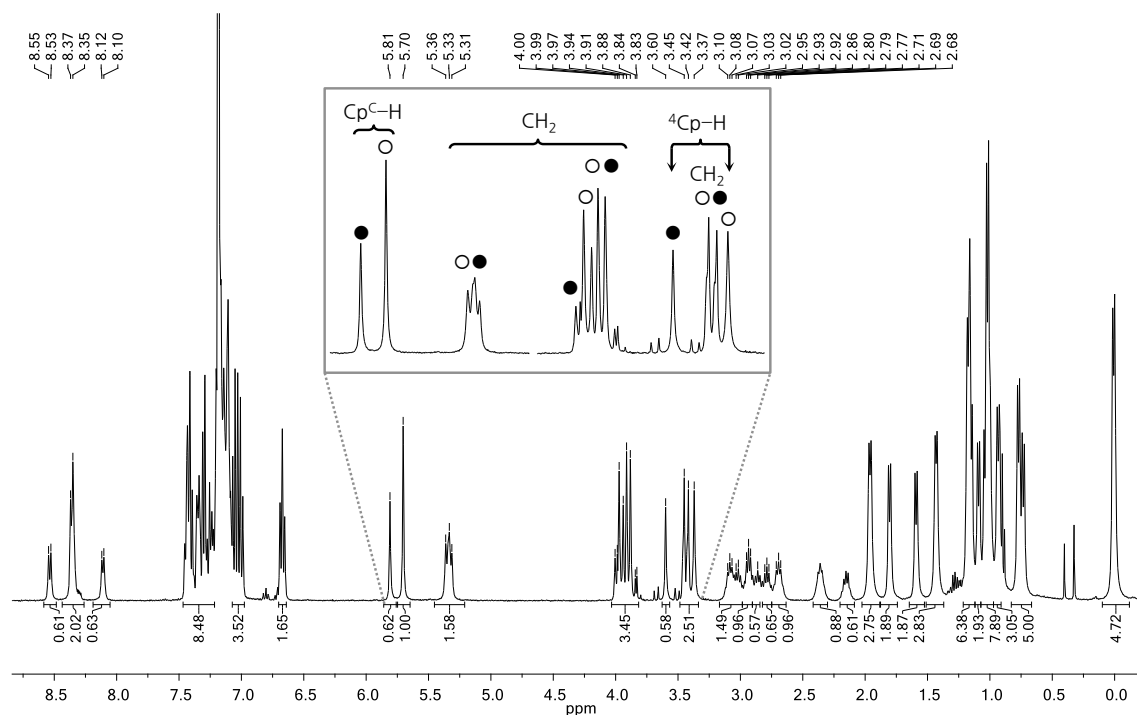


Abbildung 40. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isomerengemisches von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (20) in Chloroform- d_1 . Im Ausschnitt: ○ = Hauptisomer, ● = Nebenisomer.

Im Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sind die jeweilige Signalkaare vergrößert dargestellt. Aus dem Integralverhältnis der Singulets bei 5.81 und 5.70 sowie 3.60 und 3.37 ppm kann ein Isomerenverhältnis von 0.6:1.0 bestimmt werden. Die Singulets bei 5.81 und 5.71 ppm sind den Cyclopentadienidprotonen des Cp^{C} -Liganden der beiden Isomere zuzuordnen. Die Ringprotonen des $\text{}^4\text{Cp}$ -Liganden sind im Vergleich dazu hochfeldverschoben und treten bei 3.60 und 3.37 ppm auf, da sie durch den Ringstrom der benachbarten aromatischen Cp^{C} -Fragmente stark abgeschirmt sind. Während die Auswertung der Vielzahl von aromatischen Signalen mit kaum zu erkennbaren Aufspaltungen nicht möglich war, erscheinen die Signale im aliphatischen Bereich gut separiert. Mittels HH-COSY-Spektroskopie können mehr als vier Signalkaare diastereotoper Methylenprotonen der Cycloheptatrienringe bei 5.33, 3.95 und 3.43 ppm identifiziert werden, deren Integralsumme dem erwarteten Wert von 6.4 entspricht. Bei tieferem Feld zwischen 3.10 und 2.68 ppm resonieren insgesamt acht tertiäre Protonen der Isopropylgruppen, die mit 16 Methylprotonen koppeln. Durch Auswertung des C,H-Korrelationspektrums gelang die Zuordnung der acht Isopropyleinheiten, die jeweils zwei diastereotopere Methylgruppen tragen.

Durch Kristallisation aus Toluol / Pentan konnten Kristalle von **20**, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen, erhalten werden. Verbindung **20** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **20** im Festkörper ist in Abbildung 41 dargestellt.

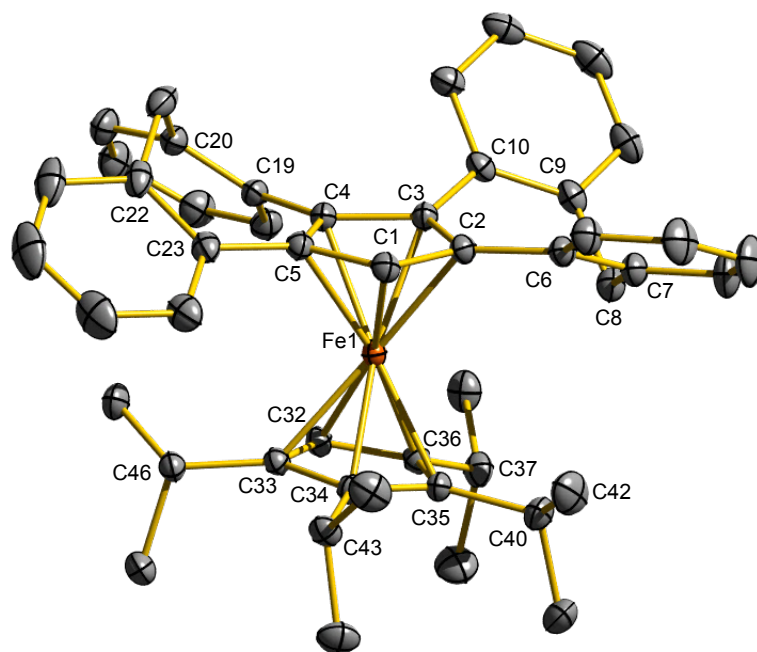


Abbildung 41. Molekülstruktur von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{Cp}^4)$ (**20**) im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1–C1 2.0619(14), Fe1–C2 2.0975(14), Fe1–C3 2.1259(14), Fe1–C4 2.0991(13), Fe1–C5 2.1018(13), Fe1–C32 2.0645(14), Fe1–C33 2.0723(14), Fe1–C34 2.0881(14), Fe1–C35 2.1038(13), Fe1–C36 2.1162(1), C4–C5–C23–C22 $-33.9(2)$, C5–C4–C19–C20 $40.6(2)$, C3–C2–C6–C7 $-34.4(2)$, C2–C3–C10–C9 $43.0(2)$, Ct1–Fe–Ct2 $175.3(2)$, Cp–Cp $6.6(4)$.

Der sterische Anspruch des ${}^4\text{Cp}$ -Liganden führt zu einer insgesamt geringeren Verdrillung des Cp^{C} -Liganden. Vor allem der anellierte Benzolring, der in direkte sterische Wechselwirkung mit den Isopropylgruppen tritt, weist einen signifikant kleineren Diederwinkel (C4–C5–C23–C22) von -33.9° auf im Vergleich zum freien $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) mit dem entsprechenden Winkel von -37.0° . Die beiden Fünfringe stehen annähernd ekliptisch zueinander, die unsubstituierten Kohlenstoffatome sind jedoch um etwa 150° gegeneinander verdreht. Der Winkel zwischen den beiden Fünfringebenen beträgt 6.6° und weicht somit von der erwarteten parallelen Anordnung leicht ab. Dieser Verzerrung entsprechend variieren die Abstände zwischen dem Eisenzentrum und den Ringkohlenstoff-

atomen des ${}^4\text{Cp}$ -Liganden von 2.065 bis 2.116 Å (Mittelwert: 2.089 Å) und bei dem Cp^{C} -Ligand von 2.062 bis 2.216 Å (Mittelwert: 2.097 Å). Da die Mittelwerte nahezu identisch sind, ist anzunehmen, dass die beiden Fe–Cp-Bindungen eine ähnliche Stabilität aufweisen. Die ausgeprägten Unterschiede in den Fe–C_{Cp}-Bindungslängen entstehen durch die starke sterische Wechselwirkung der beiden Liganden. Um die sterische Hinderung mit dem ${}^4\text{Cp}$ -Ligand möglichst gering zu halten ist der Cp^{C} -Ligand so koordiniert, dass die CH₂-Brücke mit C8 in der Spalte zwischen den Isopropylgruppen um C35 und C36 positioniert ist. Diese Isopropylgruppen ragen somit in den vom Cp^{C} -Ligand nicht abgeschirmten Raum. Nur auf diese Weise können die beiden annellierten Benzolringe des Cp^{C} -Liganden den Isopropylgruppen ausweichen. Die DFT-Rechnungen in Kapitel 3.2 bestätigen, dass eine lokale C₂-Symmetrie des Cp^{C} -Liganden energetisch günstiger ist als eine C₅-Symmetrie. Während die anellierten Benzoleinheiten, die über C6, C7 sowie C9, C10 am Siebenring gebunden sind, sterische Wechselwirkung mit dem ${}^4\text{Cp}$ -Liganden weitgehend vermeiden können, sind die Benzolringe des zweiten Flügels (Anellierung über C19, C20 sowie C22, C23) aufgrund der vorgegebenen Ligandsymmetrie in die Richtung des ${}^4\text{Cp}$ -Liganden ausgerichtet. Dadurch ergibt sich die Orientierung der Isopropylgruppe am C33, die in den Hohlraum des Dibenzocyclohepen-Flügels hineinragt.

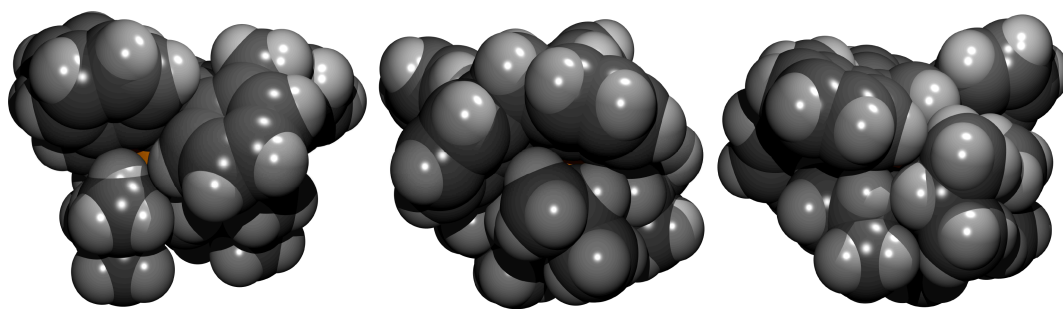


Abbildung 42. Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}({}^4\text{Cp})$ (**20**) im Kalotten-Modell.

Das Kalotten-Modell von **20** in Abbildung 42 spiegelt die sterische Einschränkung im Molekül wider und stützt die Annahme, dass es wohl keine einfache und schnelle Möglichkeit gibt die beiden sperrigen Liganden um ihre Fe-Centroid-Achse zu rotieren. Die Bildung von Rotameren kann daher als Ursache für den zweifachen Signalsatz im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ausgeschlossen werden. Eine weitere Hypothese ist, dass ein zweites stabiles Isomer beispielsweise mit einer unterschiedlichen relativen Orientierung des Cp^{C} - und ${}^4\text{Cp}$ -Liganden zueinander oder der Isopropyleinheiten vorliegt.

Wie auch beim symmetrischen Ferrocenderivat $(\text{Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**19**) wurde $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**) mittels Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Die gemessenen Daten für **20** sind ähnlich zu den Werten, die für **19** gefunden wurden. ($T = 295 \text{ K}$: $\delta = 0.54 \pm 0.02$, $T = 80 \text{ K}$: $\delta = 0.62 \pm 0.02 \text{ mm/s}$; $T = 295$ und 80 K : $\Delta E_{\text{Q}} = 2.44 \pm 0.02 \text{ mm/s}$).

Im Gegensatz zu $(\text{Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**19**), bei dem eine cyclovoltammetrische Untersuchung aufgrund schlechter Löslichkeit nicht möglich war, konnte $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**) auf sein elektrochemisches Verhalten in Lösung hin untersucht werden. Für die cyclovoltammetrischen Messungen (in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Adam Neuba, Universität Paderborn) wurden Dichlormethan- und THF-Lösungen mit $0.1 \text{ M } [\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{PF}_6$ als Elektrolyt verwendet. Ferrocen wurde als interner Standard verwendet, alle Potentiale sind gegen Fc/Fc^+ angegeben.

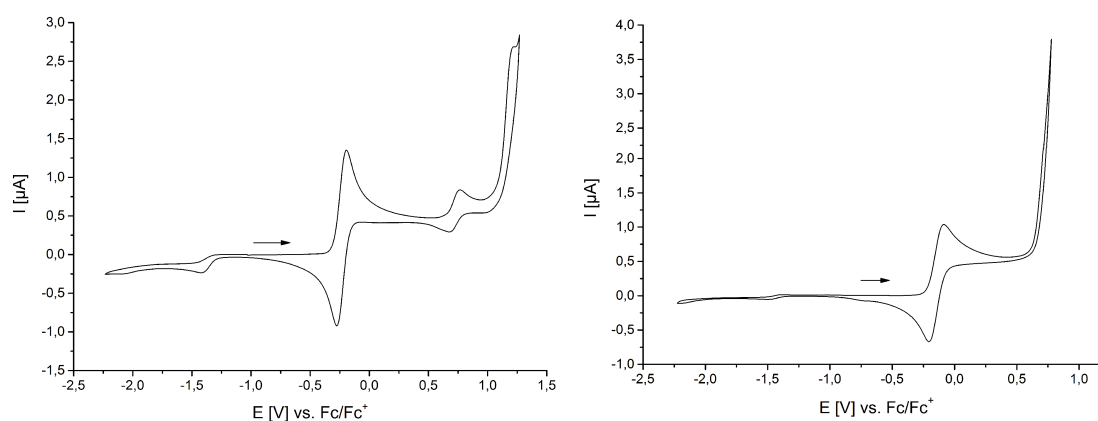


Abbildung 43. Cyclovoltammogramme von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**) in Dichlormethan (links) und THF (rechts) mit $0.1 \text{ M } [(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$ bei einer Scan-Geschwindigkeit von 100 mV/s .

In den beiden Cyclovoltammogrammen von **20** (Abbildung 43) tritt im Potentialbereich von -2.5 bis 1.5 V lediglich eine Redoxwelle auf, welche auf die reversible $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ -Oxidation zurückzuführen ist. Abbildung 44 (links) zeigt das Cyclovoltammogramm (CV) und das korrespondierende Square-Wave-Voltammogramm (SW) der reversiblen Oxidation von **20** zum entsprechenden Ferroceniumkation bei -0.235 V gegen Fc/Fc^+ in Dichlormethan. In THF ist das Oxidationspotential um -0.132 V vs. Fc/Fc^+ verschoben (Abbildung 44, rechts).

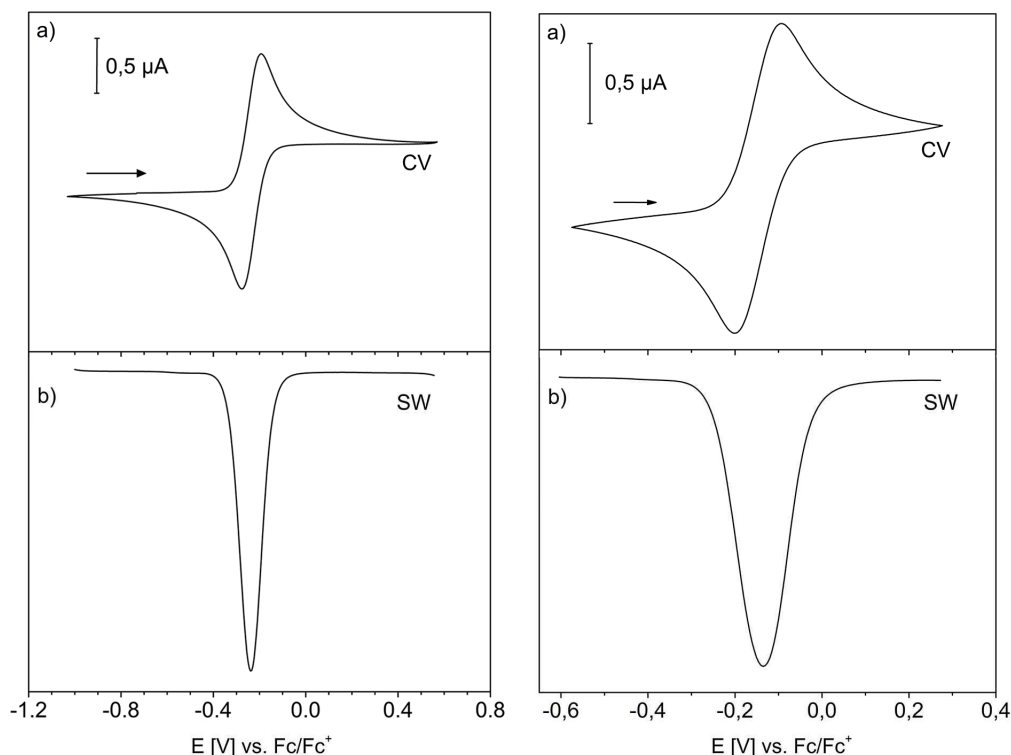


Abbildung 44. Cyclovoltammogramme (a) und Square-Wave-Voltanogramme (b) von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**) in Dichlormethan (links) und THF (rechts) mit 0.1 M $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$. Scan-Geschwindigkeit: 100 mV/s, Square-Wave Frequency: 25 Hz.

Der Differenzbetrag (ΔE) zwischen dem anodischen (E_{pa}) und dem kathodischen Peakpotential (E_{pc}), liegt bei 75 mV bzw. 90 mV in Dichlormethan bzw. THF. Das Verhältnis der Peakströme ($i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}$) ist annähernd gleich 1. Die geringe Peakseparation deutet auf das Vorliegen eines reversiblen Redoxprozesses hin. Das Redoxpotential von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**) liegt zwischen den Werten für $(\text{}^4\text{Cp})_2\text{Fe}$ und Ferrocen und entspricht somit dem eines elektronenreichen Ferrocens.^[122–126]

Um einen weiteren Einblick in das reversible Redoxverhalten zu erhalten, wurden chronoamperometrische Experimente von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**) in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei potentialkontrollierter Oxidation von **20** bei 0.65 V vs. Ag/AgNO₃ werden $n = 0.92 e^-$ pro Molekül übertragen, was einem Einelektronenübergang entspricht.

Die entstandene gelbe Lösung des Oxidationsproduktes $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{Cp})]^+ \mathbf{20}^+$ wurde mittels ESI-MS-Spektroskopie untersucht. Das ESI-MS-Spektrum zeigt ein Signal bei $m/z = 682.325$, welches sich aufgrund des Isotopenmusters dem erwarteten Kation $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{Cp})]^+$ zuordnen lässt.

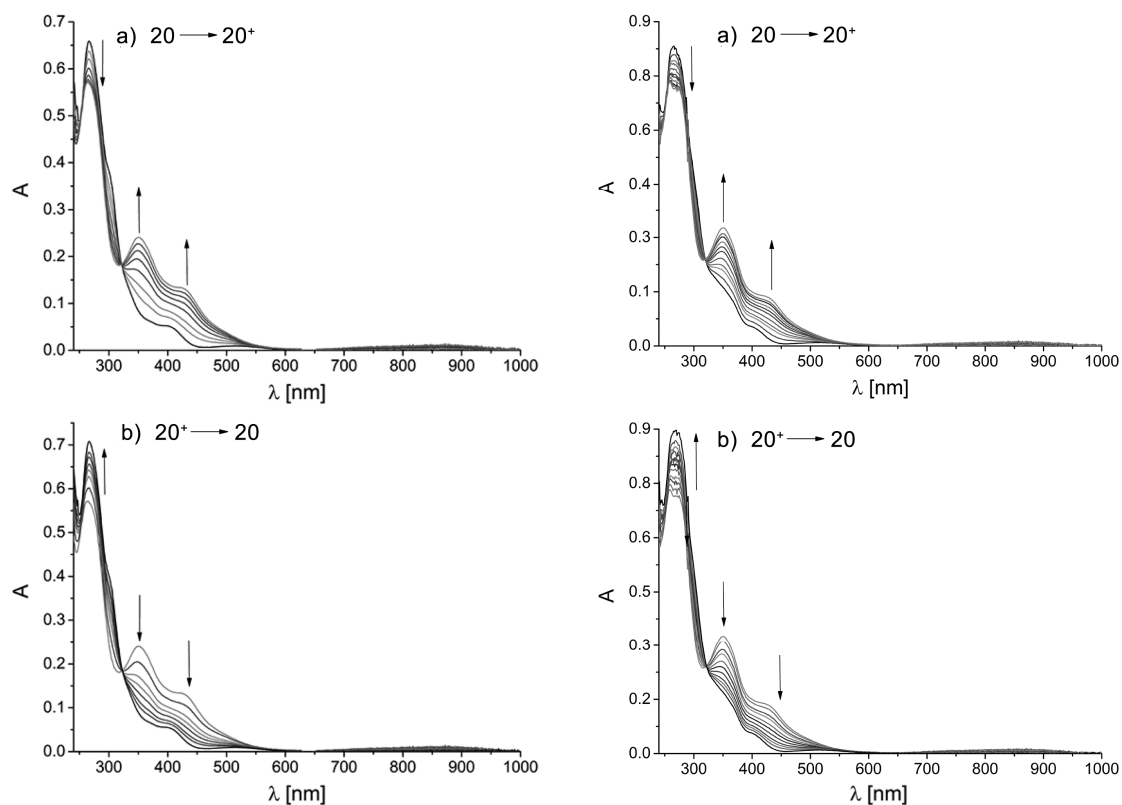
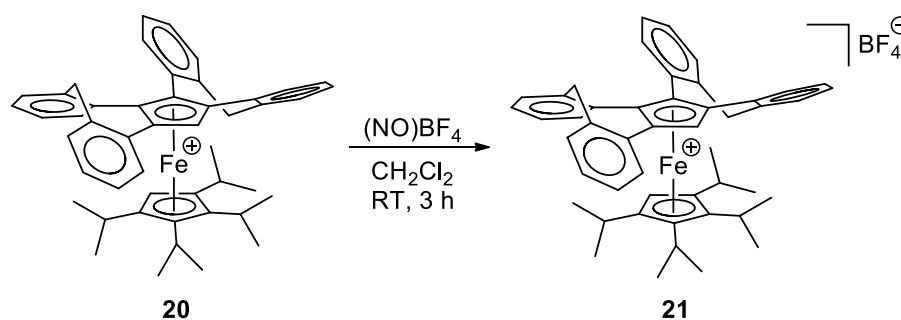


Abbildung 45. UV-VIS-Spektren während der chronoamperometrischen Untersuchung von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{Cp})$ (**20**) in Dichlormethan (links) und THF (rechts) mit 0.2 M $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$.

Abbildung 45 zeigt die UV/VIS-Spektren, die während der elektrochemischen Oxidation und Reduktion von **20** in Dichlormethan sowie THF aufgenommen wurden (Spektroelektrochemie). Im Gegensatz zu **20** treten die charakteristischen und intensiven LMCT-Übergänge für $\mathbf{20}^+$ bei 350 und 430 nm auf. Potentialkontrollierte Reduktion von $\mathbf{20}^+$ bei -0.65 V vs. Ag/AgNO_3 lieferte quantitativ die violett-rote Lösung von Komplex **20**. Das Auftreten isobestischer Punkte deutet darauf hin, dass keine weiteren Zwischenprodukte oder Nebenprodukte am Redoxprozess beteiligt sind.

3.6.1.3 $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})]\text{BF}_4$

Nach den Ergebnissen der spektroelektrochemischen Untersuchungen wurde eine chemische Oxidation von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**) mit $(\text{NO})\text{BF}_4$ in Dichlormethan durchgeführt (Schema 29). Die Farbe der Lösung änderte sich bei der Reaktion von rotviolett zu tief dunkelbraun, von Weitem fast schwarz erscheinend. Das erhaltene Salz ist bei Raumtemperatur luftstabil.



Schema 29. Oxidation von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**) zu $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})]\text{BF}_4$ (**21**).

Die Kristallisation von **21** erfolgte durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung und lieferte für die Röntgenstrukturanalyse taugliche schwarze Kristalle. **21** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen und ein Dichlormethanmolekül pro Produktmolekül in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **21** im Festkörper ist in Abbildung 46 dargestellt.

Auf den ersten Blick fällt auf, dass die relative Anordnung der beiden Liganden mit ihren Substituenten zueinander in $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})]\text{BF}_4$ (**21**) nahezu identisch ist mit der in $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**). Dies spricht für eine große Raumerfüllung durch die sperrigen Liganden, was im Kalotten-Modell in Abbildung 47 gut zu erkennen ist. Die beiden Liganden können durch ihren erheblichen Raumbedarf und daraus resultierende sterische Abstoßung nur die dargestellte Orientierung annehmen.

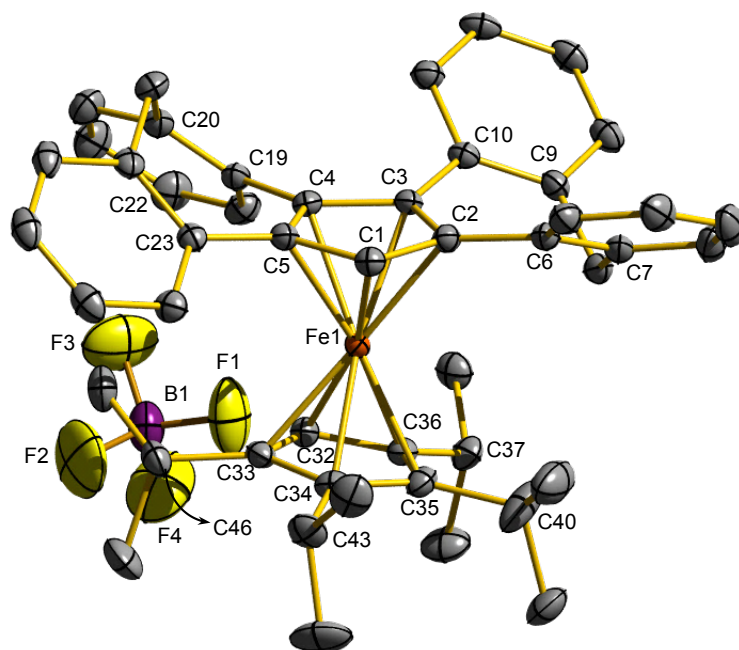


Abbildung 46. Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{4Cp})]\text{BF}_4$ (**21**) im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°]: Fe1–C1 2.075(2), Fe1–C2 2.153(2), Fe1–C3 2.202(2), Fe1–C4 2.161(2), Fe1–C5 2.140(2), Fe1–C3 2.114(2), Fe1–C33 2.102(2), Fe1–C34 2.114(2), Fe1–C35 2.155(3), Fe1–C36 2.186(2), C4–C5–C23–C22 -36.3(4), C5–C4–C19–C20 43.3(3), C3–C2–C6–C7 37.1(3), C2–C3–C10–C9 37.3(3), Ct1–Fe–Ct2 176.7(3), Cp–Cp 7.5(8).

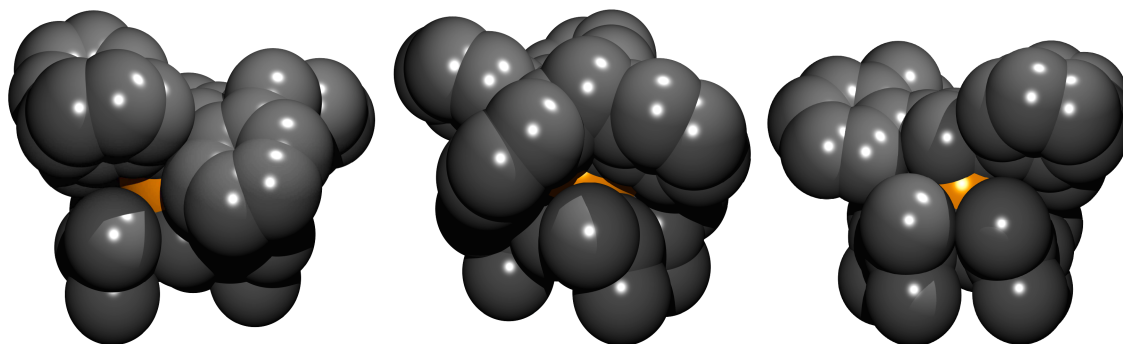


Abbildung 47. Darstellung der Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{4Cp})]\text{BF}_4$ (**21**) als Kalotten-Modell. Das BF_4^- -Anion ist nicht dargestellt.

Durch die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) wird die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem zentralen Kation und dem anionischen Ligand größer. Daraus resultiert eine Verringerung der Fe–C_p-Abstände. Gleichzeitig nimmt die Stärke der Rückbindung vom Eisen zum Ligand ab und dies führt andererseits zu einer Verlängerung der Fe–C-Abstände. Strukturelle Untersuchungen an Ferrocen / Ferrocenium-Paaren aus der Literatur zeigen,

dass es nur kleine Unterschiede der Fe–C_{Cp}-Abstände in Ferrocen und korrespondierenden Ferrocenium gibt, solange die darin erhaltenen (substituierten) Cyclopentadienidliganden nicht zu sehr sterisch anspruchsvoll sind (Tabelle 2).

Tabelle 2. Fe–C_{Cp}-Abstände in substituierten Ferrocenen (Fc) und korrespondierenden Ferroceniumkationen (Fc⁺).

Komplex	Fe–C _{Cp} -Abstände [Å]	
	Fc	Fc ⁺
Cp ₂ Fe ^[127–129]	2.05–2.06	2.06–2.09
(^t BuCp) ₂ Fe ^[130, 131]	2.05–2.06	2.07–2.09
(Cp [*]) ₂ Fe ^[132, 133]	2.05	2.08–2.10
(Ph ₅ Cp) ₂ Fe ^[134]	2.04–2.18	2.13–2.21

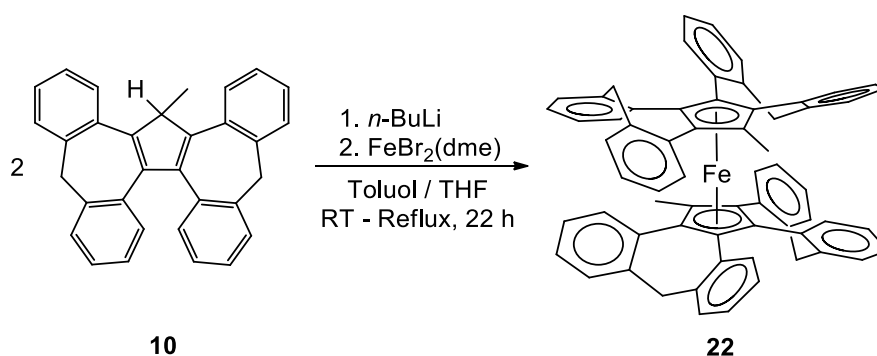
Aufgrund der sterischen Abstoßung sind die Fe–C-Abstände in (Cp^C)Fe(⁴Cp) (**20**) bereits um 0.06 Å länger als im Ferrocen. Dieser Trend wird durch die Oxidation vom Eisen weiter verstärkt. In [(Cp^C)Fe(⁴Cp)]BF₄ (**21**) liegen die Fe–C-Abstände zum ⁴Cp-Ligand im Bereich von 2.102–2.186 Å (Mittelwert: 2.134 Å), während die Abstände zwischen dem Eisenzentrum und den koordinierenden Kohlenstoffatomen des Cp^C-Ligand zwischen 2.075 und 2.202 Å variieren (Mittelwert: 2.146 Å). Es wurde dabei eine Bindungsverlängerung um etwa 0.05 Å durch die Oxidation beobachtet. Nur im Falle des Decaphenylferrocens, das zwei sterisch sehr anspruchsvolle Liganden trägt, ergab sich eine ähnlich starke Abweichung zu den entsprechenden Daten des Ferrocens Cp₂Fe / [Cp₂Fe]⁺.

Die dunkelbraune Farbe von **21** unterscheidet sich zwar vom charakteristischen Blaugrün der meisten bekannten Ferroceniumverbindungen, ist jedoch ähnlich zu der rotbraunen Farbe von Decaphenylferrocenium [(Ph₅Cp)₂Fe]⁺.^[134] Eine derartige Farbänderung wird zwar nicht von der Änderung des Spinzustandes verursacht, bestätigt jedoch einen erhöhten HOMO-LUMO-Abstand aufgrund des stark vergrößerten Fe–C-Bindungsabstandes. Der Low-Spin-Zustand von **21** wurde mittels Mössbauer- und EPR-Spektroskopie untersucht. Es wurde eine für Ferroceniumkation typische, sehr kleine Quadrupolaufspaltung (T = 77/298 K: ΔE_Q = 0.32 ± 0.02 mm s⁻¹) gefunden. Die Isomerieverschiebung zeigt dabei eine geringe Temperaturabhängigkeit (T = 77 K: δ = 0.68 ± 0.02; T = 298 K:

$\delta = 0.56 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$). Die Linienverbreiterung deutet ebenfalls auf den paramagnetischen Low-Spin-Zustand von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})]^+$ (**21**) hin.^[135, 136] In Übereinstimmung dazu zeigt das EPR-Spektrum im X-Band ein gut aufgelöstes Low-Spin-Signal für **21** bei Raumtemperatur ($g_{\parallel} = 3.52 \pm 0.04$ und $g_{\perp} = 1.83 \pm 0.01$). Basierend auf den EPR- und Mösbauer-spektroskopischen Daten lässt sich zusammenfassen, dass **21** einen ${}^2\text{E}_{2g}$ -Grundzustand aufweist.

3.6.1.4 $(\text{MeCp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$

Wie bereits beschrieben, war die Gewinnung von Kristallen des homoleptischen Ferrocenderivats $(\text{Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**19**) aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich. Die Einführung eines Methylsubstituenten in den Liganden sollte zur besseren Löslichkeit des entsprechenden Komplexes führen und somit eine strukturelle Aufklärung erleichtern. Aus dieser Überlegung heraus bot sich an, den zu **19** analogen Methylkomplex **22** zu synthetisieren. Das Methylderivat $\text{MeCp}^{\text{C}}\text{H}$ (**10**) wurde zunächst mit *n*-Butyllithium deprotoniert und durch anschließende Umsetzung mit $\text{FeBr}_2(\text{dme})$ in das homoleptische Ferrocen $(\text{MeCp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**22**) überführt (Schema 30). Im Gegensatz zu **19** weist der tiefrote Komplex eine deutlich bessere Löslichkeit auf und konnte daher durch Kristallisation aus Dichlormethan / Diethylether als reines Produkt in einer Ausbeute von 58% isoliert werden.



Schema 30. Darstellung von $(\text{MeCp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**22**).

Den Erfolg der Reaktion zeigt deutlich das MALDI-TOF-Massenspektrum, in dem der Molekülpeak bei $m/z = 870.412$ als einziges Signal mit der erwarteten Isotopenverteilung auftritt.

Das in Chloroform- d_1 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von Methylferrocen **22** zeigt vier Dubletts bei 4.05, 3.59, 3.32 und 2.21 ppm mit einer Kopplungskonstante von ca. 13 Hz, die den Methylenprotonen der Siebenringe zugeordnet werden können (Abbildung 48). Das Signal bei 3.82 ppm, welches ebenfalls aus einem der Methylenprotonen resultiert, ist stark verbreitert, so dass die charakteristische $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung nicht erkennbar ist. Nicht alle Kopplungskonstanten können bedingt durch die Signalüberlagerung bestimmt werden. Desweiteren werden zwei Singulets von Methylprotonen bei 2.34 und 1.28 ppm beobachtet, wobei das Signal bei 2.32 ppm mit dem Methylsignal von Toluol (2.32 ppm) überlagert vorliegt. Im Aromatenbereich treten mehrere Dubletts und Multipletts von insgesamt 32 aromatischen Protonen auf, die ebenfalls überlagert sind. Es fällt dabei auf, dass es durch die Komplexbildung zu einer im Vergleich zum freien $\text{MeCp}^{\text{C}}\text{H}$ (**10**) stärkeren Separierung der aromatischen Signale kommt. Insbesondere im Bereich 6.00–5.30 ppm treten Signale auf, die sowohl stark separiert als auch deutlich hochfeldverschoben sind, was möglicherweise durch den Ringstrom der Aromateneinheit des zweiten Liganden zu erklären sein könnte.

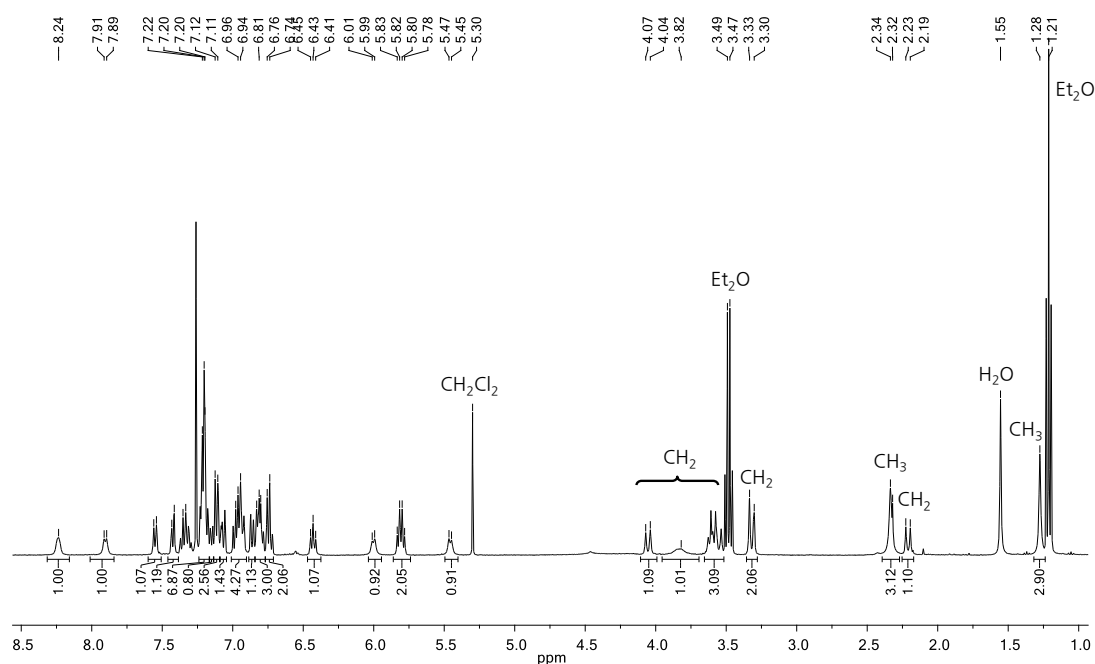


Abbildung 48. ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{MeCp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**22**) in Chloroform- d_1 .

Komplex **22** kristallisiert als rote Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 49 zeigt die Molekülstruktur von **22**, in der die beiden MeCp^{C} -Liganden in unterschiedlicher Konfiguration vorliegen. Der Obere weist die C_2 - und der Untere die C_s -Symmetrie auf. Beide MeCp^{C} -Liganden sind um 142° (Diederwinkel H1–C1–C33–H33) gegeneinander verdreht angeordnet und nehmen somit eine sterisch günstige Orientierung an. Der rechte obere und die rechte untere Flügel liegen fast deckungsgleich übereinander mit der Biegung nach oben, während die anderen übereinander liegenden Flügel voneinander verdreht sind und deren Spitzen in entgegengesetzte Richtungen zeigen.

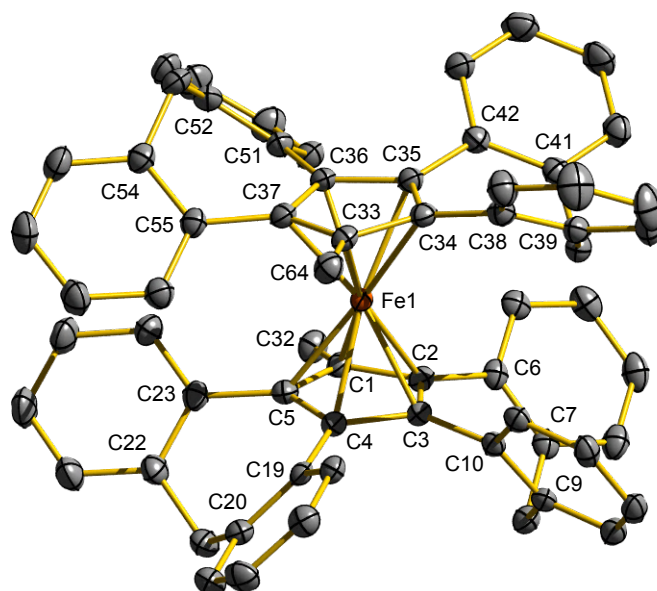


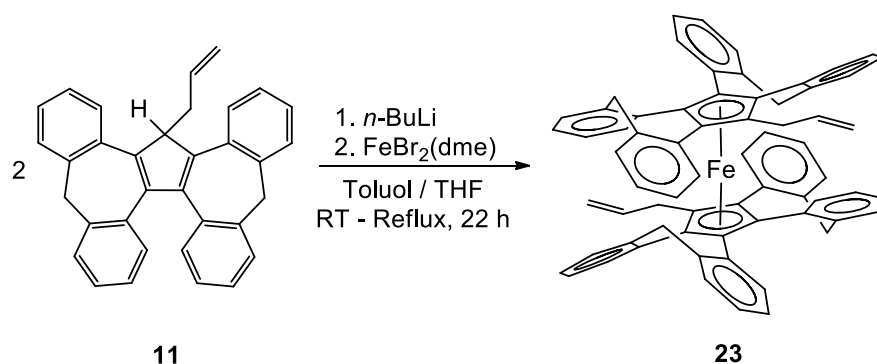
Abbildung 49. Molekülstruktur von $(\text{MeCp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**22**) im Festkörper. Die Wasserstoffatome sowie fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1–Fe1 2.135(2), C2–Fe1 2.129(2), C3–Fe1 2.078(2), C4–Fe1 2.093(2), C5–Fe1 2.100(2), C33–Fe1 2.107(2), C34–Fe1 2.150(2), C35–Fe1 2.107(2), C36–Fe1 2.079(2), C37–Fe1 2.074(2), C1–C32 1.501(2), C36–C37–C55–C54 $-40.2(3)$, C37–C36–C51–C52 $39.8(3)$, C35–C34–C38–C39 $-44.1(3)$, C34–C35–C42–C41 $40.1(3)$, C4–C5–C23–C22 $-43.7(3)$, C5–C4–C19–C20 $38.4(2)$, C3–C2–C6–C7 $44.8(2)$, C2–C3–C10–C9 $-50.9(2)$, Ct1–Fe–Ct2 $176.4(3)$, Cp–Cp $5.4(7)$.

Die beiden Fünfringebenen bilden einen Winkel von 5.4° , der kleiner ist als im gemischten Ferrocen $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{Cp})$ (**20**, $\text{Cp}^{\text{C}}\text{--}\text{Cp}$: 6.6°). Die Abweichung des Winkels zwischen den Centroiden der beiden Liganden und dem Eisenkern (Ct1–Fe–Ct2: 176.4°) vom idealen 180° -Winkel ist ebenfalls weniger ausgeprägter als in **20** (175.3°). Daraus lässt sich

schlussfolgern, dass die Koordination zweier Cp^C-Liganden zu einer geringeren Verzerrung am Metallzentrum führt als im heteroleptischen Ferrocenderivat mit einem sterisch anspruchsvollen ⁴Cp-Ligand. Die Verdrillung im C_s-symmetrischen MeCp^C-Ligand ist mit 44.5° um 3° größer als im C₂-symmetrischen MeCp^C-Ligand. Im Vergleich zum freien Cp^CH (**5**) steigt die Differenz um über 5°. Für den über die C9–C10-Bindung anellierten Benzolring wird mit 50.9° (Diederwinkel C2–C3–C10–C9) sogar die bislang stärkste Verdrillung beobachtet. Die Fe–C_{Cp}-Abstände variieren im oberen Cp^C-Liganden im Bereich 2.074–2.150 Å, im Unteren von 2.078 bis 2.135 Å, wobei Fe–C37 die kürzeste und Fe–C34 die längste Fe–C-Bindung sind. Die Bindungslängendifferenzen sind somit im unteren Cp^C-Liganden mit der C_s-Symmetrie geringer als im oberen mit der C₂-Symmetrie. Die Bindung zwischen C1 und dem Methylkohlenstoffatom ist mit 1.501 Å signifikant kürzer gegenüber der entsprechenden Bindung im MeCp^CH (**10**) mit 1.542 Å. Hervorgerufen wird dies durch die sp²-Hybridisierung des C1-Kohlenstoffatoms.

3.6.1.5 (AllylCp^C)₂Fe

Für die Darstellung von (AllylCp^C)₂Fe (**23**) wurde AllylCp^CH (**11**) analog zum Methylderivat durch *n*-Butyllithium *in situ* deprotoniert und mit FeBr₂(dme) umgesetzt (Schema 31). Der erhaltene rote Feststoff ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich und luft- sowie hydrolysestabil. Trotz mehrmaliger Reinigung durch Kristallisation konnte das Produkt jedoch nicht sauber isoliert werden.



Schema 31. Synthese von (AllylCp^C)₂Fe (**23**).

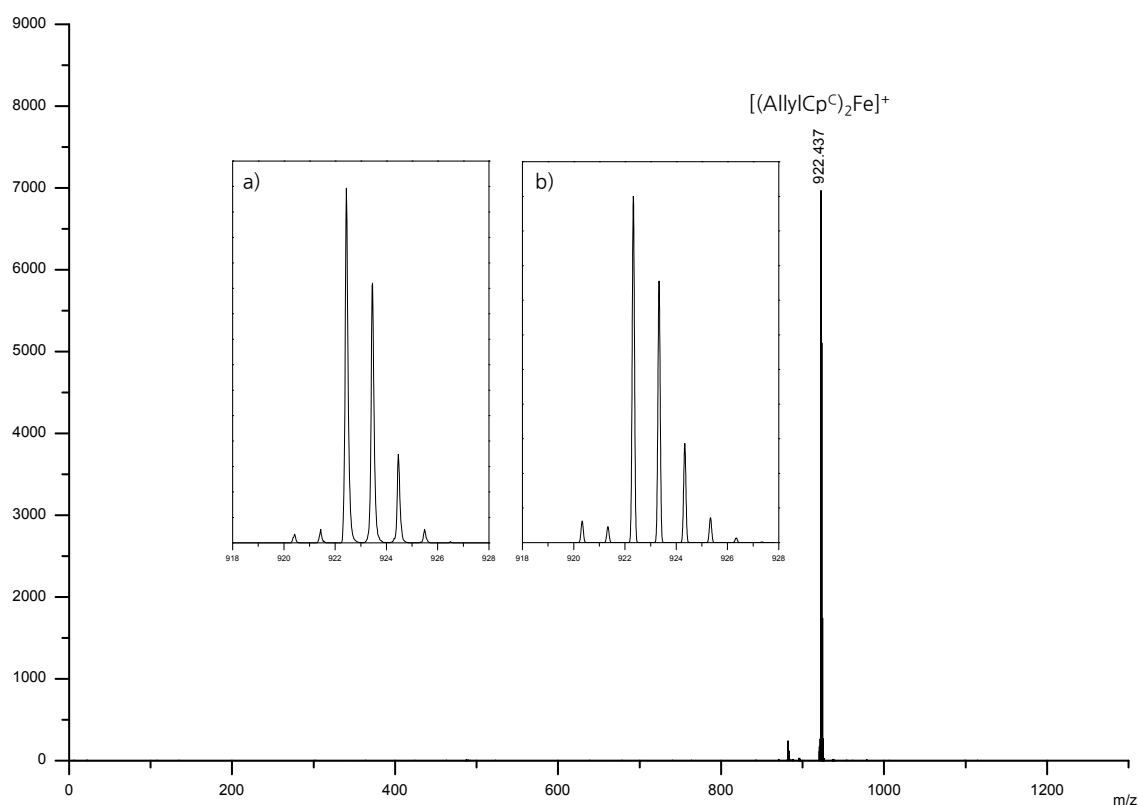


Abbildung 50. MALDI-TOF-MS-Spektrum von $(\text{AllylCp})_2\text{Fe}$ (**23**). Das Isotopenmuster des Molpeaks ($m/z = 922.437$) ist vergrößert dargestellt: a) gemessen; b) simuliert. Theoretische Masse von $\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{Fe} = 922.326$ g/mol.

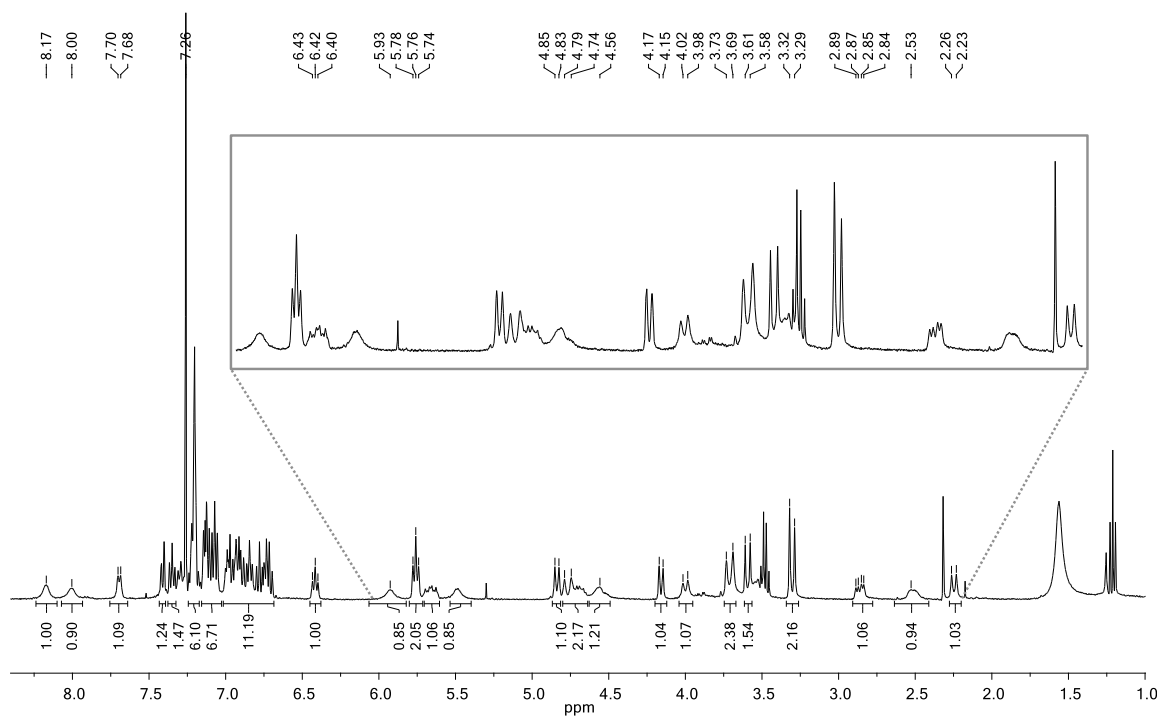


Abbildung 51. ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{AllylCp})_2\text{Fe}$ (**23**) in Chloroform- d_1 .

Die Zielverbindung **23** konnte mittels MALDI-MS-TOF-Massenspektroskopie nachgewiesen werden (Abbildung 50). Im erhaltenen Massenspektrum ist ein intensiver Peak mit $m/z = 922.437$ zu finden, der $[(\text{AllylCp}^{\text{C}})_2\text{Fe}]^+$ entspricht. Das Isotopenmuster des Molekülpeaks bekräftigt die Bildung des Komplexes **23**.

Während das Massenspektrum einen eindeutigen Hinweis auf die Bildung des gewünschten Produktes liefert, gestaltet sich die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums schwierig. Neben mehreren störenden Signalen von Verunreinigungen liegt eine Vielzahl von Signalen stark verbreitert und überlagert vor, so dass eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale nicht möglich ist (Abbildung 51). Aus diesem Grund wird hier auf eine detaillierte Diskussion des ^1H -NMR-Spektrums verzichtet.

3.6.2 Komplexe des Titans

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, sind Titanhalbsandwichkomplexe als Polymerisationskatalysatoren von Bedeutung. Neben dem einfachsten Vertreter dieser Gruppe von Titanverbindungen CpTiCl_3 ^[137] sind entsprechende Komplexe mit alkylierten (Cp^*TiCl_3)^[138] oder auch anellierten Liganden (IndTiCl_3)^[115] bekannt. Weiterhin sind auch Monocyclopentadienidtitanverbindungen in der Literatur zu finden, bei denen die Halogenidoliganden gegen andere Liganden z.B. Alkoxygruppen^[139-141] ausgetauscht wurden (Abbildung 52).

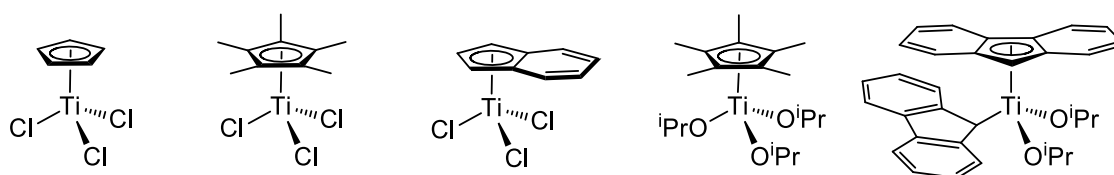
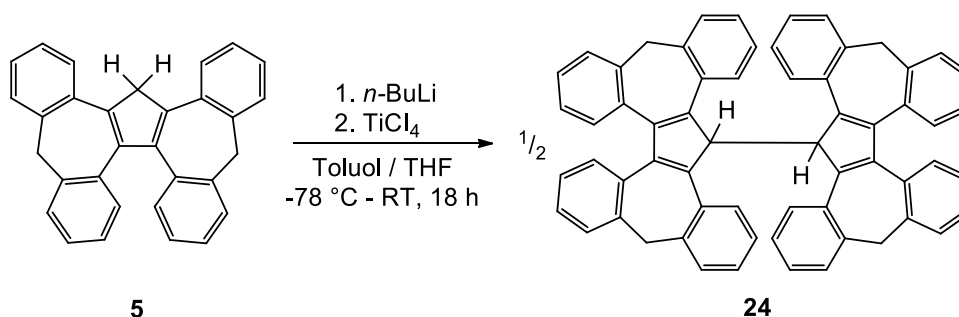


Abbildung 52. In der Literatur beschriebene Titanhalbsandwichkomplexe.

3.6.2.1 Umsetzung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Li}$ mit TiCl_4

Beim Versuch der Darstellung von Cp^{C} -Titankomplexen durch Umsetzung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Li}$ (**6**) mit TiCl_4 bildete sich eine braune Lösung, aus der nach Aufarbeitung ein hellbrauner Feststoff isoliert werden konnte. Die nachfolgenden Charakterisierungen ergaben, dass diese Umsetzung aufgrund des stark Lewis-aciden Titan-tetrachlorids zu einer oxidativen Kupplung des Cp^{C} -Anions unter Bildung des entsprechenden Dimers (Cp^{C}_2) (**24**, Schema 32) führt, welche auch bei niedrigen Temperaturen zu beobachten war.



Schema 32. Bildung des Dimers (Cp^{C}_2) (**24**) durch oxidative Kupplung.

Die Bildung des Dimers $(\text{Cp}^{\text{C}})_2$ (**24**) konnte zunächst durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Aufgrund der beiden chiralen Cp^{C} -Einheiten und der gehinderten Rotation um die C–C-Einfachbindung ist das ^1H -NMR-Spektrum von **24** (Abbildung 53) geprägt durch sehr komplexe und wenig aufgelöste Signale. Dennoch lassen sich drei Signalgruppen für die Methylenprotonen der Cycloheptatrienringe, das Fünfringproton sowie die aromatischen Protonen erkennen. Vier Dubletts sind im Bereich von 4.52–3.69 ppm mit einer geminalen Kupplung von ca. 12 Hz zu erkennen, die vier magnetisch unterschiedlichen Methylenprotonen der Cycloheptatrienringe zugeordnet werden können. Die Protonen an den Fünfringen ergeben ein Singulett bei 3.92 ppm. Die Zuordnung der aromatischen Signale ist aufgrund starker Signalüberlagerung nicht möglich.

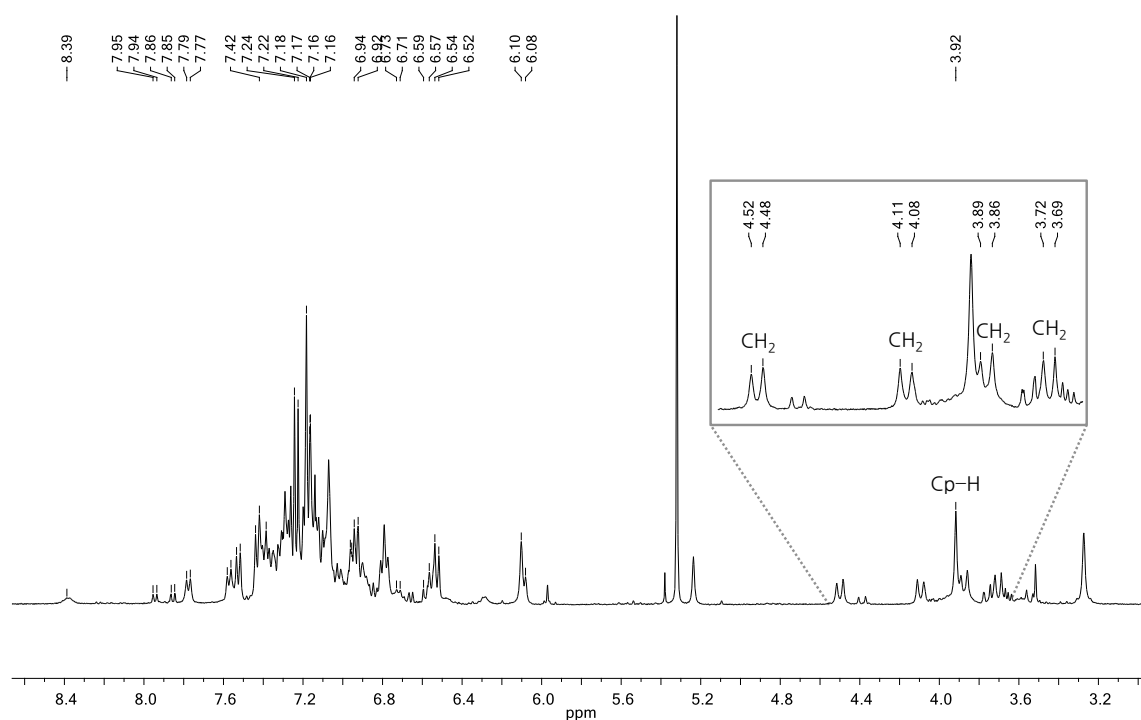


Abbildung 53. ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Cp}^{\text{C}})_2$ (**24**) in Dichlormethan- d_2 .

Zur röntgenkristallographischen Untersuchung geeignete Einkristalle von **24** wurden durch Umkristallisation aus einer gesättigten Toluollösung erhalten. Abbildung 54 zeigt die Molekülstruktur im Festkörper.

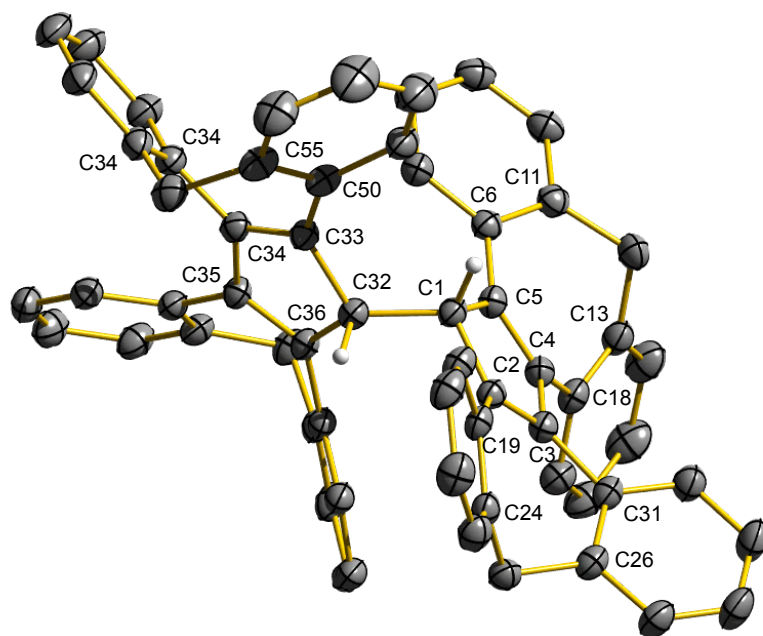


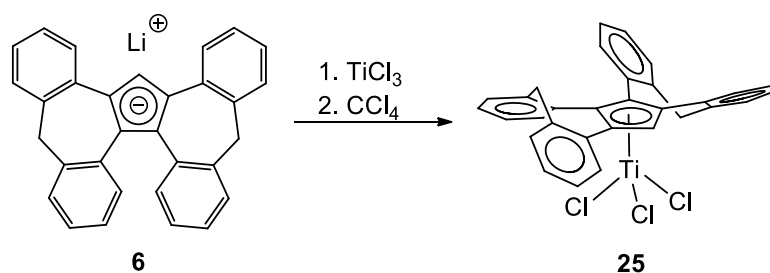
Abbildung 54. Molekülstruktur von $(\text{Cp}^{\text{C}})_2$ (**24**) im Festkörper. Die Wasserstoffatome sowie die fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1–C2 1.522(3), C1–C5 1.521(2), C1–C32 1.575(2), C2–C3 1.366(2), C3–C4 1.473(2), C4–C5 1.365(3), C32–C33 1.522(2), C32–C36 1.517(2), C33–C34 1.358(2), C34–C35 1.475(2), C35–C36 1.362(2), C2–C3–C31–C26 40.1(2), C3–C2–C19–C24 -31.9(3), C5–C4–C18–C13 49.3(2), C4–C5–C6–C11 -25.9(3), C2–C1–C32–C33 141.4(1).

Verbindung **24** kristallisiert in Form farbloser Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Wie in den bereits diskutierten Cp^{C} -haltigen Festkörperstrukturen sind die Dibenzocycloheptenflügel nicht planar, sondern nehmen eine gebogene Form ein. Die hohe sterische Spannung im Molekül führt zu einem langen C1–C32-Abstand von 1.575 Å, der die beiden Cp^{C} -Einheiten miteinander verknüpft. Diese Bindung ist die längste gefundene C–C-Einfachbindung im Molekül und gegenüber einer üblichen C–C-Einfachbindung deutlich länger (Ethan: 1.522 Å).^[51] Aufgrund der sterischen Hinderung wird sogar die normalerweise energetisch günstige intramolekulare π -Stapelung der anellierten Benzolringe aufgehoben. Die Benzoleinheiten nehmen die freien Hohlräume ein, die durch die starre Struktur vorgegeben sind. Die C=C-Abstände in den beiden

Fünfringen (C2–C3: 1.366 und C4–C5: 1.365 Å sowie C33–C34: 1.358 und C35–C36: 1.362 Å) entsprechen den für konjugierte Diene typischen Doppelbindungsängen (in Cyclobutadien: C=C: 1.35 Å)^[143] und korrelieren ebenfalls gut mit denen der Verbindung Cp^CH (**5**, C2–C3: 1.361 und C4–C5: 1.363 Å). Außerdem weisen die beiden Cp^C-Einheiten die entgegengesetzte Chiralität ((*M*)- und (*P*)-Konfiguration) auf. Die die Verdrillung beschreibende Diederwinkel sind mit dem Mittelwert von 36.8 ° gegenüber dem freien Cp^CH (39 °) kleiner, während einer davon jedoch mit 49.3 ° der größte bislang gefundene Diederwinkel in einer Cp^C-Verbindung ist. Dieser Winkel stammt von einem Benzolring, der aufgrund der vorgegebenen Symmetrie dem benachbarten kritischen Benzolring nicht ausreichend ausweichen kann und sich somit derart stark deformiert vorliegt.

Die oxidative Kupplung von Cyclopentadienidanionen unter Dimerisierung ist in der Literatur bekannt. So führte die Umsetzung von Fluorenid mit TiCl₄ zur Bildung des Kupplungsproduktes Difluoren.^[142] Auch seine benzanellierten Homologen Dibenzofluorenid und Tetrabenzofluorenid zeigten gleiche Reaktivität gegenüber TiCl₄.^[64, 58]

Alternativ kann die Darstellung von Cp^CTiCl₃ (**25**) durch Umsetzung von Cp^CLi mit TiCl₃ und anschließende Oxidation mit Tetrachlormethan erreicht werden, wie von Beckhaus et al. berichtet wurde (Schema 33).^[58] Jedoch wurde diese Reaktion im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

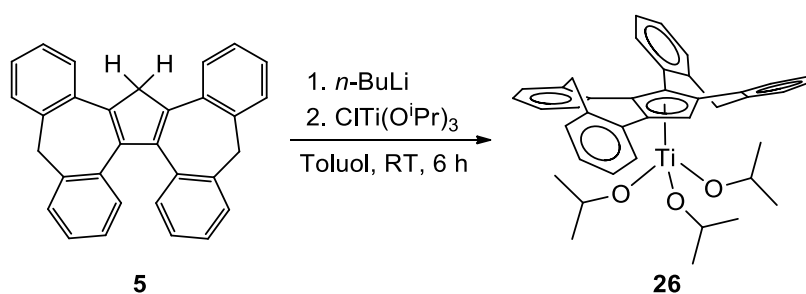


Schema 33. Alternative Synthesemöglichkeit von Cp^CTiCl₃ (**25**).

3.6.2.2 (Cp^C)Ti(OⁱPr)₃

Nach den im vorherigen Kapitel diskutierten Ergebnissen kann für die Darstellung des Titankomplexes nur eine Metallvorstufe mit geringerem Oxidationspotenzial für das Cp^C-Anion ausgewählt werden. Dabei stellen Titanalkoxide geeignete Vorstufen dar, da die Alkoholatoliganden die Elektronendichte am Titanzentrum erhöhen und somit die Redoxreaktion unterdrücken.

Der erste Titanhalbsandwichkomplex (Cp^C)Ti(OiPr)₃ (**26**) wurde durch Umsetzung von ClTi(OiPr)₃ mit Cp^CLi bei Raumtemperatur in trockenem Toluol erhalten (Schema 34). Die Ausbeute dabei beträgt 46% nach Kristallisation. Komplex **26** ist in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Toluol löslich und unter einer inerten Atmosphäre von Stickstoff stabil. Bei Lagerung an Luft findet eine Zersetzung des Komplexes statt.



Schema 34. Synthese von (Cp^C)Ti(OiPr)₃ (**26**).

Im ¹H-NMR-Spektrum von **26** in Benzol-*d*₆ (Abbildung 55) treten zwei Dubletts bei 0.86 und 0.84 ppm für die beiden magnetisch nicht äquivalenten Methylgruppen eines Isopropanolatoliganden auf. Die vier separierten Dubletts bei 5.21, 4.11, 3.75 und 3.55 ppm können den vier Methylenprotonen der Cycloheptatrienringe eindeutig zugeordnet werden. Die Zunahme der Signalanzahl im Gegensatz zu freiem Cp^CH (**5**) lässt sich auf die Aufhebung der C₂-Symmetrie des Cp^C-Liganden durch Koordination an das Titanzentrum und die dadurch entstandene C₁-Symmetrie des Komplexes zurückführen. Dies zeigt auch die Beibehaltung der Chiralität im Cp^C-Liganden zumindest auf der NMR-Zeitskala. Ein schnelles Umklappen der beiden Flügel würde zu einer C_s-Symmetrie der Verbindung **26** führen und es sollten nur zwei Signale für die Methylenprotonen auftreten.

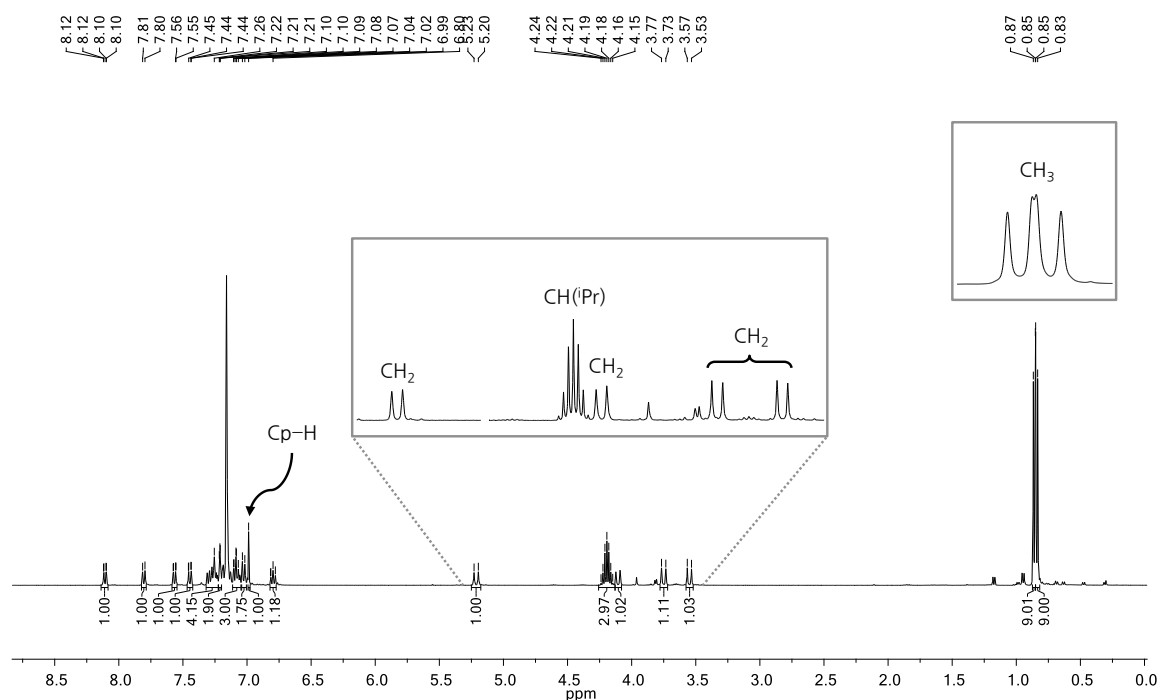


Abbildung 55. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ti}(\text{OiPr})_3$ (**26**) in $\text{Benzol-}d_6$.

Die charakteristische Resonanz des Cyclopentadienidprotons wird als Singulett bei 6.99 ppm im komplexen Aromatenbereich detektiert, wo sich eine Vielzahl von Signalen stark überlagern. Im Vergleich zu den Cyclopentadienidprotonen des Ferrocenderivats $(\text{Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**19**), die bei 5.36 ppm erscheinen, ist dieses Signal signifikant tieffeldverschoben. Dies lässt sich auf die stark Lewis-acide und damit verbundene elektronenziehende Eigenschaft des Titans zurückführen.

Im IR-Spektrum von **26** erscheinen zwei intensive Banden bei 1107 und 1017 cm^{-1} , die mithilfe von Ergebnissen von Guilment et al. der Ti-O-C -Biegeschwingung und der C-O -Streckschwingung zugeordnet werden können.^[144] Die Ti-O -Streckschwingung wird bei 615 cm^{-1} beobachtet. Im sichtbaren Bereich zeigt **26** drei Absorptionsbanden bei 345 , 421 und 551 nm .

Kristallisation von **26** durch Diffusion von Pentan in eine Toluollösung ergab für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle. Komplex **26** kristallisiert als Racemat in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 56 zeigt die Molekülstruktur von **26** im Festkörper.

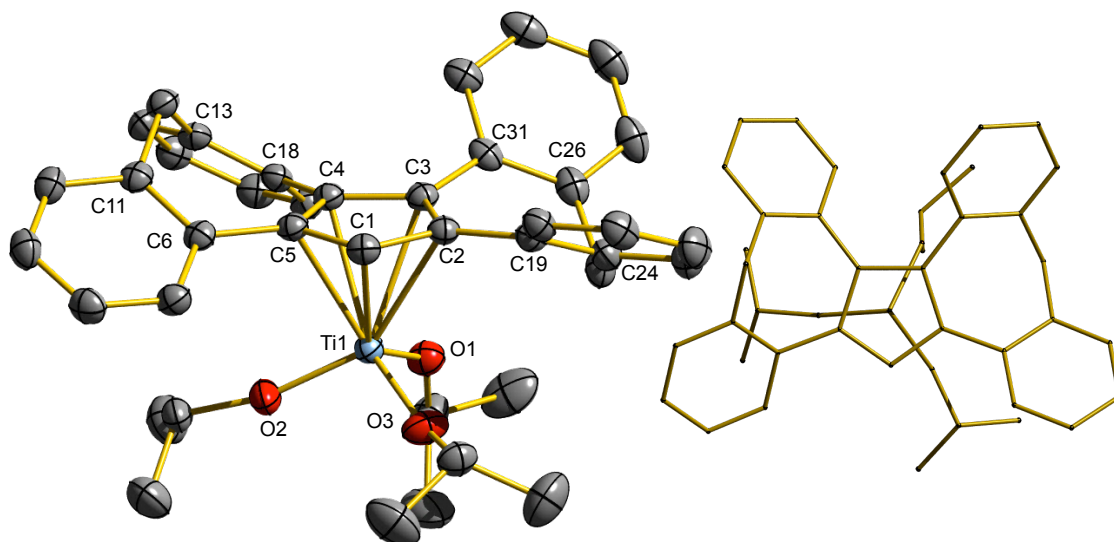


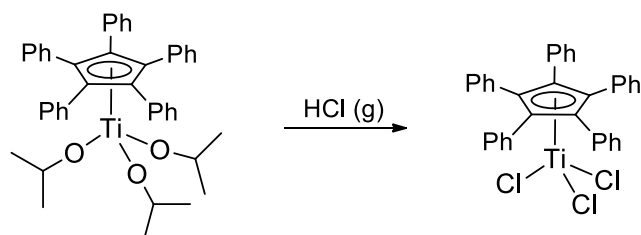
Abbildung 56. Molekülstruktur von $(Cp^C)Ti(OiPr)_3$ (**26**) im Festkörper (rechts) und Blickrichtung senkrecht auf die Ringebene (rechts). Die Wasserstoffatome sowie die fehlgeordnete Isopropanolato-Ligand mit O1 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.4097(13), Ti1–C2 2.4543(13), Ti1–C3 2.4674(13), Ti1–C4 2.4142(13), Ti1–C5 2.4279(13), C5–C4–C18–C13 39.8(2), C4–C5–C6–C11 -33.4(2), C2–C3–C31–C26 39.4(2), C3–C2–C19–C24 -34.3(2), Ti1–O1 1.8306(11), Ti1–O2 1.7735(11), Ti1–O3 1.7974(11), O1–Ti1–O2 103.74(5), O2–Ti1–O3 104.19(6), O1–Ti1–O3 102.92(5).

Das Titanzentrum nimmt eine verzerrt tetraedrische Molekülgeometrie mit drei Isopropanolatoliganden und einem η^5 -koordinierenden Cp^C -Liganden an. Der Abstand zwischen dem Titanatom und dem Centroid des Cp^C -Liganden beträgt 2.1118 Å und ist leicht kürzer als die Ti–Centroid-Abstände in vergleichbaren Titanisopropanolato-komplexen wie $(\eta^5\text{-Flu})(\eta^3\text{-Flu})Ti(OiPr)_2$ (Flu = Fluorenyl, 2.122 Å)^[141] und $(Tbf)Ti(OiPr)_3$ (Tbf = Tetrabenzofluorenid, 2.120 Å).^[58] Die Bindungslängen von Titan zu den einzelnen Fünfringkohlenstoffatomen variieren zwischen 2.410–2.467 Å (Mittelwert: 2.435 Å). Die unterschiedlichen Bindungslängen resultieren hauptsächlich aus der sterischen Wechselwirkung zwischen den Isopropanolatoliganden und den vom Metallzentrum weg und zum Metallzentrum hin ausgerichteten Dibenzocyclohepteneinheiten. Dabei ordnen

sich die Isopropanolatoliganden so an, dass die gesamte sterische Wechselwirkung mit dem Cp^C-Liganden minimiert wird. Erwartungsgemäß breitet sich die Isopropanolatoereinheit mit O3 nahezu parallel zur Ti–C1–H1-Ebene aus, wo die sterische Hinderung am geringsten ist. Die zweite Isopropanolatogruppe mit O2 befindet sich zwischen den beiden Benzolringen der Dibenzocyclohepteneinheit. Das fehlgeordnete Isopropanolat mit O1 zeigt in Richtung des nach oben gerichteten Benzolrings im hinteren Teil des Moleküls. Im Gegensatz zu den beiden anderen Alkoxiden findet sich dieser Ligand in nahezu senkrechter Orientierung zum Fünfring des Cp^C-Liganden, um die sterische Wechselwirkungen zwischen den Liganden weitgehend minimal zu halten. Beim Vergleich der Bindungswinkel wird ein bemerkenswert großer Unterschied in den Ti–O–C-Winkeln festgestellt. Der fehlgeordnete Isopropanolatoligand mit 137.9 ° (Ti–O1–C32) und 133.6 ° (Ti–O1–C32A) weist die kleineren Winkel auf als die anderen Liganden mit 166.3 ° (Ti–O2–C35) und 153.1 ° (Ti–O3–C38), was auf eine schwächere π -Donierung von O1 zum Titanzentrum und ferner auf eine erhöhte negative Ladungsakkumulation am Kohlenstoffatom in *trans*-Position zu O1 zurückgeführt werden kann.^[145–147] Dieser Befund stimmt mit der Tatsache überein, dass die Ti–O1-Bindung die längste aller Ti–O-Bindungen im Molekül ist.

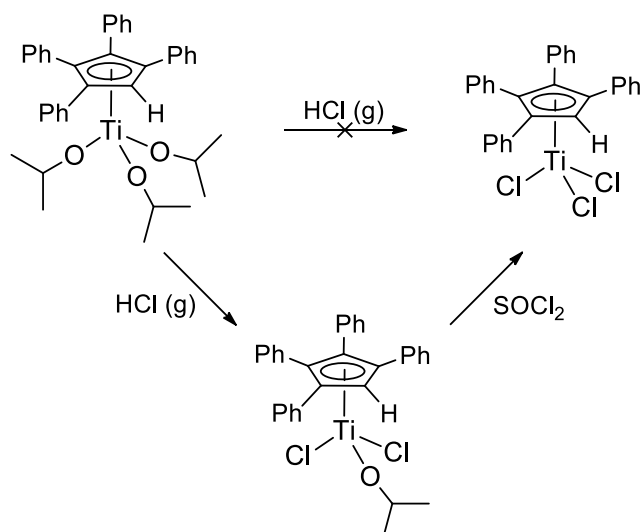
3.6.2.3 (Cp^C)TiI₂(OⁱPr)

In der Literatur sind nur wenige Berichte über den Austausch der Isopropanolatoliganden gegen Chloridoliganden in Titankomplexen funktionalisierter Cyclopentadienidderivate zu finden. Bislang ist noch keine Veröffentlichung über den Zugang zu Titankomplexen mit anderen Halogenidoliganden durch Ligandenaustausch bekannt. 1936 veröffentlichten Wardlaw et al. die Umesterung von Titanestern mit Essigsäurechlorid zu TiCl₄ und gemischten Titanalkoxidchloriden.^[148, 149] Von Jousseume et al. wurde die Darstellung von (C₅Me₄Ar)TiCl₃ durch Umsetzung von (C₅Me₄Ar)Ti(OⁱPr)₃ mit Me₂SiCl₂ berichtet.^[150] Rausch et al. beschrieben die Bildung von (Ph₅Cp)TiCl₃ durch die direkte Behandlung von (Ph₅Cp)Ti(OⁱPr)₃ mit Chlorwasserstoff in siedendem Toluol (Schema 35).^[151]



Schema 35. Darstellung von $(\text{Ph}_5\text{Cp})\text{TiCl}_3$ durch Ligandaustausch nach Rausch et al.

Die analoge Reaktion mit $(\text{Ph}_4\text{Cp})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ergab jedoch überraschenderweise unter partiellen Ligandenaustausch den Dichloridoisopropanolatokomplex $(\text{Ph}_4\text{Cp})\text{TiCl}_2(\text{O}^i\text{Pr})$, der anschließend durch Umsetzung mit Thionylchlorid in den entsprechenden Trichloridokomplex $(\text{Ph}_4\text{Cp})\text{TiCl}_3$ überführt werden konnte (Schema 36).

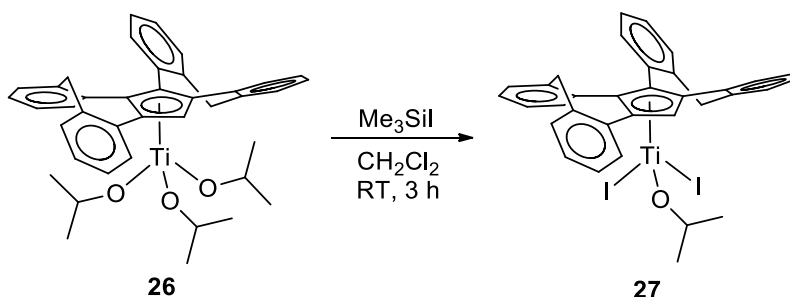


Schema 36. Bildung von $(\text{Ph}_4\text{Cp})\text{TiCl}_3$ nach Rausch et al.

Einer der sperrigen Isopropanolatoliganden sitzt bei $(\text{Ph}_4\text{Cp})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ sterisch geschützt in der Lücke, wenn nur vier Phenylgruppen am Cyclopentadienidkern gebunden sind. Diese räumliche Anordnung zeigt sich auch in Verbindung $(\text{Cp}^c)\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (**26**). Die Phenylgruppen sind hierbei paarweise durch Methylengruppen verknüpft. Es schien daher interessant, das Reaktivitätsverhalten von **26** gegenüber Trimethylsilyliodid zu untersuchen. Es war bereits bekannt, dass Trimethylsilyliodid leicht mit Alkoholen bzw. Alkoxiden zu Silylethern (Me_3SiOR) reagiert.

Bei der Reaktion von $(\text{Cp}^c)\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (**26**) mit einem Überschuß von fünf Äquivalenten Trimethylsilyliodid in trockenem Dichlormethan änderte sich die Farbe der Lösung in wenigen Minuten von gelb nach dunkelrot. Nach der Aufarbeitung und Kristallisation

wurde der luftstabile Titankomplex $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{TiI}_2(\text{O}^i\text{Pr})$ (**27**) in einer Ausbeute von 66% erhalten (Schema 37). Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Rausch et al.^[151] konnten nur zwei der drei Isopropanolatoliganden gegen Iodoliganden ausgetauscht werden.



Schema 37. Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{TiI}_2(\text{O}^i\text{Pr})$ (**27**).

Das ^1H -NMR-Spektrum des Iodokomplexes **27** in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur zeigt teilweise verbreiterte Signale zwischen 8.20 und 7.70 ppm (Abbildung 57). Die vier Methylenprotonen der Cycloheptatrienringe können dennoch im Bereich von 3.33–5.96 ppm separat identifiziert werden, wobei eines davon als breites Signal auftritt.

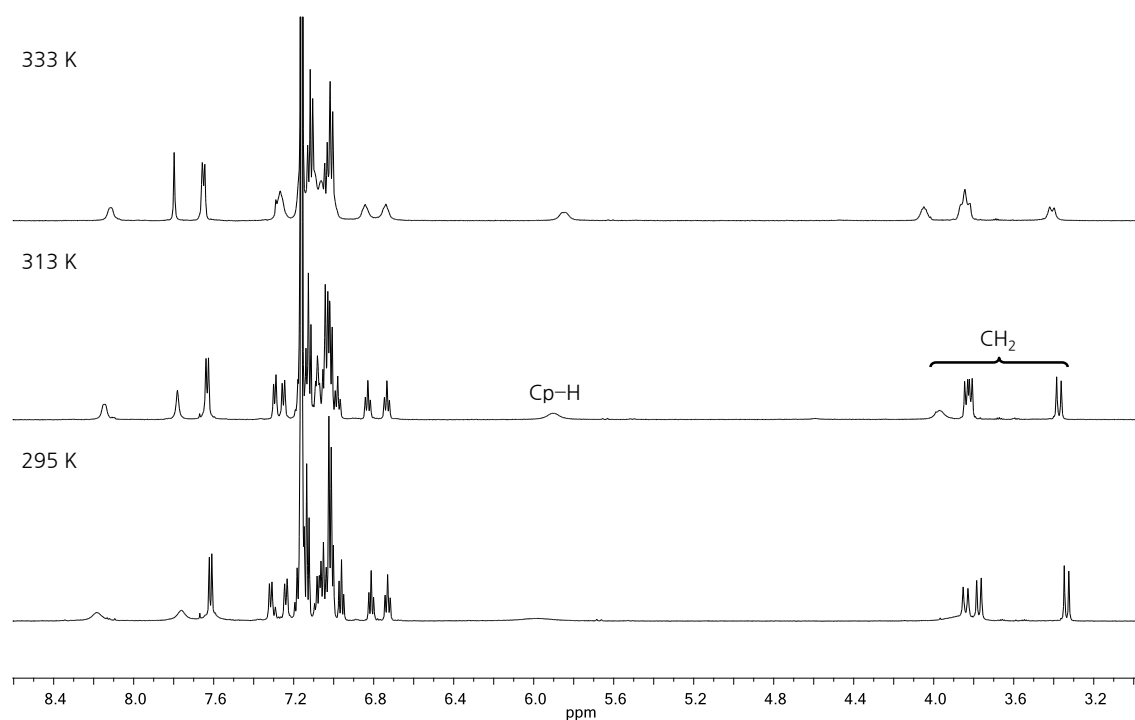


Abbildung 57. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{TiI}_2(\text{O}^i\text{Pr})$ (**27**) in Benzol- d_6 .

Bei 313 K liegen alle Signale separiert vor, so dass die Signalverbreiterung bei Raumtemperatur auf die dynamischen Prozesse innerhalb des Komplexes schließen lässt, die langsam relativ zur NMR-Zeitskala sind. Dies kann am Signal des Cyclopentadienidprotons bei 5.90 ppm gut verfolgt werden, welches bei Raumtemperatur fast am Koaleszenzpunkt ist. Es gibt mehrere mögliche Erklärungen, wie Verbindung **27** einem dynamischen Prozess unterliegen kann. Die beiden fluktuierenden Dibenzocyclohepten-Flügel können zur Racemisierung des Komplexes führen. Alternativ ist eine Drehung des $\text{TiI}_2(\text{O}^i\text{Pr})$ -Fragments um die Cp-Ti-Bindung möglich. Da nur eins der vier Dubletts von magnetisch nicht äquivalenten Methylenprotonen verbreitert auftritt, kann das Umklappen des Cp^{C} -Liganden ausgeschlossen werden. In diesem Fall würde eine Verbreiterung aller vier CH_2 -Resonanzen auftreten. Als weiteres starkes Argument für die Rotation um die Cp-Ti-Bindung bei Raumtemperatur ist anzuführen, dass nur ein Teil der aromatischen Resonanzen verbreitert erscheint.

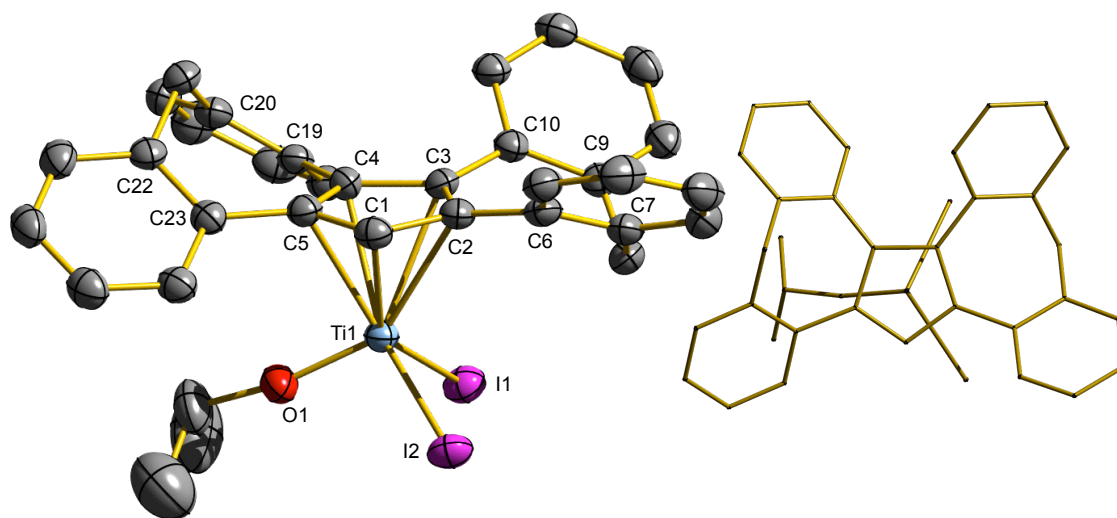


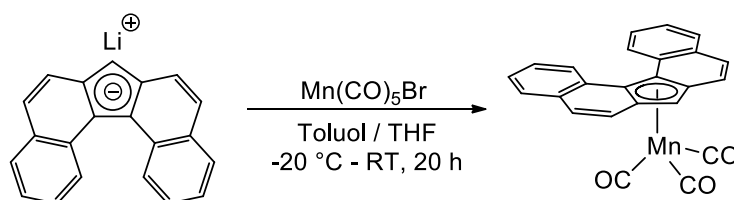
Abbildung 58. Molekülstruktur von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{TiI}_2(\text{O}^i\text{Pr})$ (**27**) im Festkörper (links) und Ansicht von oben auf den Fünfring (rechts). Die Wasserstoffatome sowie die Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ti1–C1 2.352(4), Ti1–C2 2.455(4), Ti1–C3 2.456(4), Ti1–C4 2.368(4), Ti1–C5 2.368(4), C5–C4–C19–C20 36.6(6), C4–C5–C23–C22 -38.4(6), C2–C3–C10–C9 38.3(6), C3–C2–C6–C7 -38.4(6), Ti1–O1 1.728(3), Ti1–I1 2.6751(7), Ti1–I2 2.6608(7), O1–Ti1–I1 96.97(10), I1–Ti1–I2 101.63(2), O1–Ti1–I2 102.12(10).

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Toluollösung wurden Kristalle von **27** in Form von dunkelvioletten Plättchen erhalten. Die erwartete Molekülstruktur von **27** konnte durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 58, links). Wie $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (**26**), kristallisiert **27** auch als Racemat in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Der Abstand zwischen dem Titanatom und dem Centroid des Cp^{C} -Liganden ist mit 2.066 \AA ähnlich groß wie in anderen strukturell verwandten Titanhalogenidokomplexen (CpTiCl_3 : 2.01 \AA ^[152]; IndTiCl_3 : 2.032 \AA ^[115]), jedoch um etwa 0.05 \AA kürzer als der von **26**. Gleichzeitig wird eine signifikante Bindungslängenvariation zwischen dem Titanatom und den Kohlenstoffatomen des Fünfrings beobachtet (maximal 0.103 \AA). Die Ti–I-Bindungslängen von 2.675 bzw. 2.661 \AA sind mit denen von TiI_4 vergleichbar (2.61 \AA).^[153] Aus der Ansicht von senkrecht oben (Abbildung 58, rechts) ist deutlich zu erkennen, dass die ausgewählte Ausrichtung der Iodo- und des Isopropanolatoliganden die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Isopropanolatoliganden und dem Dibenzocyclohepten minimiert. Der Isopropanolatoligand befindet sich dementsprechend in einer sterisch günstigen Position unterhalb der Dibenzocyclohepteneinheit mit der nach oben zeigenden Methylengruppe. Der Ti–O1–C32-Winkel von 167.8° spricht für starke $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem p-Orbital des Sauerstoffatoms und den d-Orbitalen des Titans, die gleichzeitig durch den eher schwachen π -Donorcharakter des Iodoliganden hervorgebracht werden.

Im IR-Spektrum von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{TiI}_2(\text{O}^i\text{Pr})$ (**27**) tritt die Ti–O–C-Biegeschwingung bei 1121 cm^{-1} auf. Die C–O-Streckschwingung wird bei 1043 cm^{-1} und die Ti–O-Streckschwingung bei 615 cm^{-1} beobachtet. Diese Werte liegen im Bereich der von **26**. Im sichtbaren Bereich zeigt **27** eine intensive Absorption bei 349 nm .

3.6.3 Komplexe des Mangans

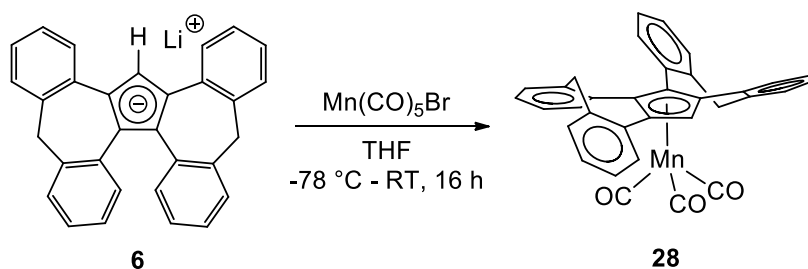
Zur weitgehenden Untersuchung der Koordinationschemie des Cp^{C} -Liganden bietet sich das Element Mangan an, da eine Reihe von Manganhalbsandwichkomplexen seit längerem literaturbekannt ist. Neben dem unsubstituierten Derivat Tricarbonylcyclopentadienylmangan $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ^[154, 155] sind auch Mangancarbonylkomplexe benzanellierter Cyclopentadienidderivate wie z.B. $(\text{Ind})\text{Mn}(\text{CO})_3$ ^[17, 156-159] und $(\text{Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3$ ^[160-162] in Literatur beschrieben. Die Darstellung von $(\text{Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$ durch Umsetzung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Li}$ mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ in THF unter Abspaltung von zwei Carbonylliganden verlief ebenfalls erfolgreich (Schema 38).^[68] Daher sollte es auch möglich sein, eine analoge Umsetzung mit $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) durchzuführen.



Schema 38. Darstellung von $(\text{Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$ nach Frank Pammer.

In Anlehnung an die Synthesevorschrift von Frank Pammer wurde zunächst versucht, den Mangankomplex **28** durch Zugabe von *in situ* mit *n*-Butyllithium generierten $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Li}$ (**6**) in Toluol zu einer Lösung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ in THF bei Raumtemperatur zu synthetisieren. Nach Aufarbeitung wurde ein roter Feststoff isoliert, der jedoch mittels NMR-Spektroskopie als $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) identifiziert wurde.

Daraufhin wurde in einem weiteren Experiment das Lithiumsalz **6** zunächst durch Filtration isoliert und anschließend als THF-Lösung mit der entsprechenden Manganvorstufe zur Reaktion gebracht. Die vorhergehende Isolierung des Lithiumsalzes **6** und Durchführung der Reaktion in reiner THF-Lösung erwiesen sich für eine erfolgreiche Umsetzung als notwendig (Schema 39). Vermutlich ist die mögliche Nebenreaktion auf das restliche, nicht umgesetzte *n*-Butyllithium zurückzuführen, da bei Mangancarbonylkomplexen der Angriff des Kohlenstoffnukleophils sowohl am Cyclopentadienring als auch an einem der Carbonylliganden stattfinden kann.^[163]



Schema 39. Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Mn(CO)}_3$ (**28**).

Nach der Abtrennung des ausgefallenen Lithiumbromids wurde die Lösungsmittelmenge reduziert und durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Toluollösung konnte **28** in reiner Form isoliert werden. Der erhaltene Mangankomplex **28** zeigt gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, jedoch geringe Stabilität sowohl im festen als auch im gelösten Zustand.

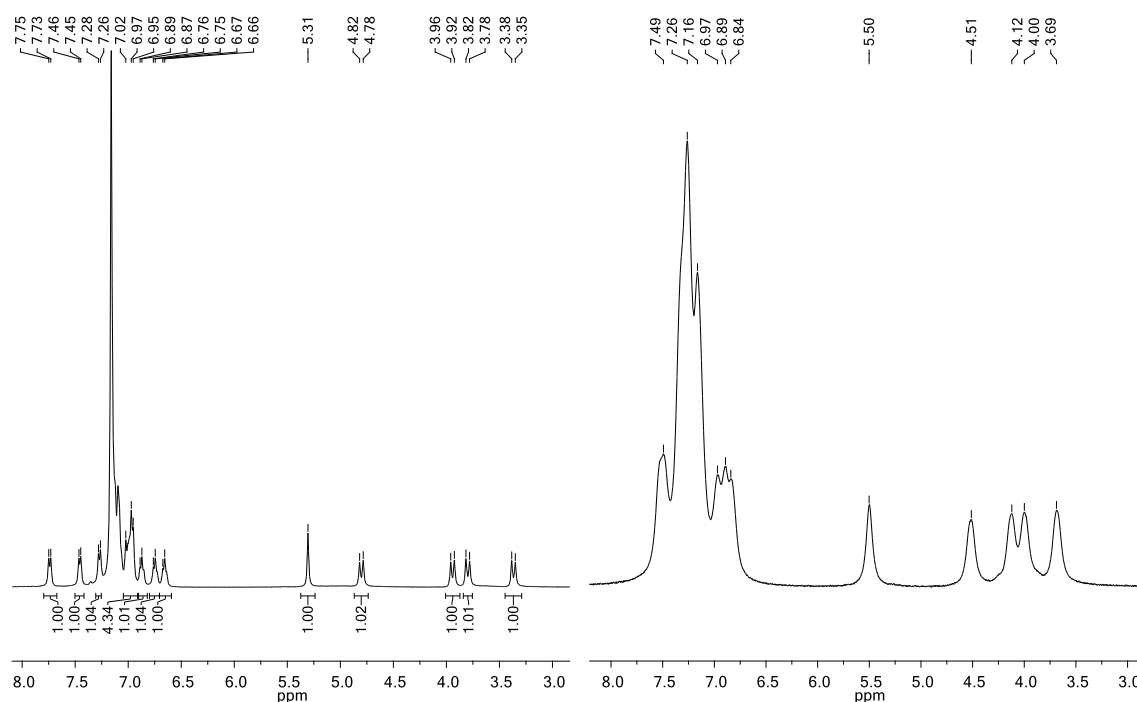


Abbildung 59. Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Mn(CO)}_3$ (**28**) in Benzol- d_6 (links) und in Chloroform- d_1 (rechts).

Die geringe Stabilität von **28** spiegelt sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wider. Das unmittelbar nach der Isolierung des Komplexes aufgenommene Spektrum in Benzol- d_6 zeigt eine schwache Linienverbreiterung (Abbildung 59, links). Obwohl die Lagerung und das Umfüllen des isolierten Komplexes unter Inertgas erfolgten, wurde nach wenigen Stunden

eine deutlich stärkere Verbreiterung der Signale beobachtet (Abbildung 59, rechts). Vermutlich handelt es sich hierbei um paramagnetische Mangans und bereits geringe Menge davon führt zu einer sichtbaren Linienverbreiterung. Aus diesem Grund wurde auf eine ^{13}C -NMR-spektroskopische Messung verzichtet, da die erforderliche Messzeit zu lang gewesen wäre. Trotzdem konnte anhand der vorhandenen Daten die Bildung des gewünschten Produktes nachgewiesen werden. Das koordinierte Mangan beeinflusst vorwiegend die Resonanzen der aliphatischen Protonen des Cp^{C} -Liganden. Das Cyclopentadienidproton wird als Singulett bei 5.31 ppm in Benzol- d_6 detektiert, die gemessene chemische Verschiebung ist mit den für $(\text{Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (5.65 ppm)^[161] und $(\text{Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (5.62 ppm)^[68] in Chloroform- d_1 vergleichbar. Die vier gut separierten Dubletts der Methylenprotonen der Cycloheptatrienringe treten zwischen 4.82 und 3.35 ppm auf. Die verbreiterten Signale des Cp^{C} -Liganden im Aromatenbereich überlagern mit dem Lösungsmittelsignal und konnten daher nicht ausgewertet werden.

Das IR-Spektrum von **28** im Feststoff zeigt neben den aromatischen Gerüstschwingungen im Fingerprint-Bereich intensive Carbonylbanden bei 2011 und 1922 cm^{-1} , die auf die lokale C_{3v} -Symmetrie des $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragments zurückzuführen sind. Die Lage dieser Banden gibt dabei Auskunft über die Stärke der Rückbindung vom Metallzentrum und damit über die Elektronendichte am Metallatom. Da der Cp^{C} -Ligand im Vergleich zu unsubstituierten Cyclopentadienidligand als elektronenreicher Ligand stärkere Donorfähigkeit besitzt, sind die Banden der CO-Valenzschwingung im Vergleich zu $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (in Benzol: 2025 und 1930 cm^{-1})^[164] zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Toluollösung von **28** lieferte rote Prismen in der monoklinen Raumgruppe $\text{C}2/c$ mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **28** ist in Abbildung 60 dargestellt.

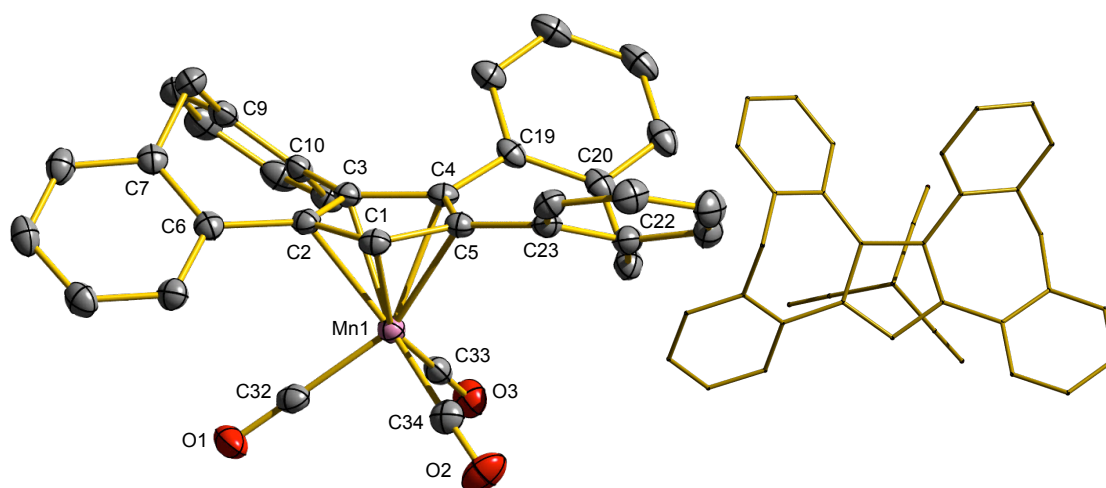
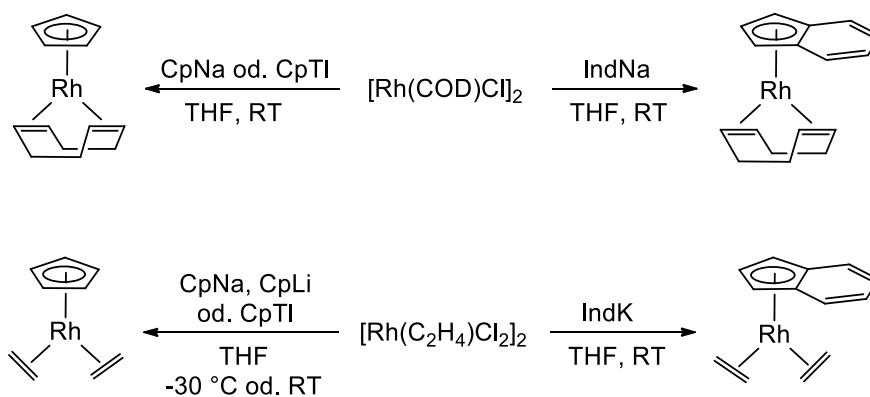


Abbildung 60. Molekülstruktur von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**28**) im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1–C1 2.1362(16), Mn1–C2 2.1910(15), Mn1–C3 2.1798(16), Mn1–C4 2.1833(15), Mn1–C5 2.1561(16), C2–C3–C10–C9 43.1(3), C3–C2–C6–C7 -38.8(3), C5–C4–C19–C20 40.4(3), C4–C5–C23–C22 -34.3(3), Mn1–C32 1.8114(18), Mn1–C33 1.7935(18), Mn1–C34 1.7882(18), Mn1–C32–O1 178.78(16), Mn1–C33–O2 177.48(16), Mn1–C34–O3 179.01(18), C34–Mn1–C33 89.93(8), C34–Mn1–C32 91.31(8), C33–Mn1–C32 90.82(7).

Im Festkörper liegt $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**28**) in einer Klavierstuhl-Konformation vor, in der das Manganzentrum vom Cp^{C} -Liganden η^5 -gebunden und von drei Carbonylliganden umgeben ist. Die Abstände der Kohlenstoffatome des Cyclopentadienidrings variieren zwischen 2.136 und 2.191 Å, wobei der kürzeste Abstand für die Mn–C1-Bindung zu finden ist. Dadurch liegt das Manganzentrum nicht exakt in der Mitte des Fünfrings, sondern ist in Richtung auf C1 verschoben. Der Mittelwert der Diederwinkel, die die Verdrillung der Dibenzocyclohepteneinheit beschreiben, ist mit 38.9° fast so groß wie in $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**). Abbildung 55 (rechts) zeigt eine Ansicht entlang der Achse, die durch die Mitte des Fünfrings und des Manganatoms verläuft. Die Anordnung der drei Carbonylliganden im Bezug zum Fünfring ist sehr ähnlich zu der von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$. Die Abstände zwischen dem Manganatom und den Carbonylkohlenstoffatomen reichen von 1.788 bis 1.811 Å und liegen damit im ähnlichen Bereich von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (1.79–1.81 Å).^[165] Die Kohlenstoffatome der Carbonylliganden bilden eine trigonale Ebene um das Manganzentrum, jedoch ohne eine definierte Symmetrie.

3.6.4 Komplexe der Gruppe 9

Für Anwendungen in der Katalyse sind Halbsandwichkomplexe der späten, elektronenreichen Übergangsmetalle wie Rhodium und Iridium in den Oxidationsstufen +I und +III von besonderem Interesse. Abhängig von der Oxidationsstufe kann die Synthese von Rhodium- und Iridiumverbindungen auf verschiedenen Wegen erfolgen: Allgemein lassen sich die entsprechenden Halbsandwichkomplexe durch Salzmetathesereaktionen der Cyclopentadienidverbindungen der Hauptgruppenelemente mit geeigneten dimeren Vorstufen des Typs $[LM(\mu^2\text{-Cl})_2]_2$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) darstellen, wobei als Neutralliganden L Kohlenmonoxid, Ethylen oder 1,5-Cyclooctadien dienen (Schema 40). So reagiert $[M(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit Natriumcyclopentadienid zu $[\text{CpM}(\text{COD})]$.^[166, 167] Die analogen Indenidkomplexe $[\text{IndM}(\text{COD})]$ sind ebenfalls literaturbekannt.^[168] Diese 18VE-Komplexe zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus und können durch Sublimation oder Säulenchromatographie gereinigt werden. Anstelle von Cyclooctadienliganden können auch Ethenliganden am Metall koordiniert sein. So lassen sich durch die Verwendung von $[M(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}]_2$ Bisethylenkomplexe $[\text{CpM}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ sowie $[\text{IndM}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ darstellen.^[169–171]

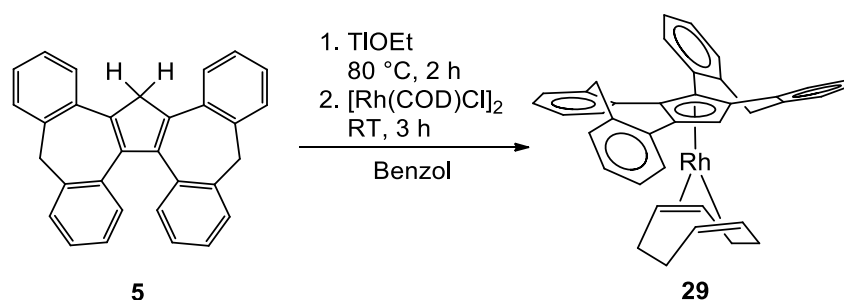


Schema 40. Darstellung von Rh(I)-Alkenkomplexen mit Cyclopentadienid- und Indenidliganden.

Obwohl die meisten literaturbekannten Vorschriften den Einsatz von Alkalisalzen beschreiben, erwiesen sich Thalliumverbindungen als vielversprechende Cyclopentadienidtransferreagenzien. Die hohe Empfindlichkeit der Cyclopentadienidalkalimetallverbindungen gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff ist bei den Thalliumverbindungen deutlich reduziert. Die Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Tl}$ (**8**) wurden bereits im Kapitel 3.4.3 beschrieben.

3.6.4.1 (Cp^C)Rh(COD)

Die Darstellung von (Cp^C)Rh(COD) (**29**) gelang durch Reaktion von Cp^CTI (**8**) mit [(COD)RhCl₂]₂. Als Lösungsmittel wurde Benzol gewählt, da die Verwendung von Toluol zur Zersetzung des Thalliumcyclopentadienid führen kann (Schema 41).^[172, 173] Nach Umkristallisation wurde der Rhodiumkomplex **29** in Form gelber Kristalle erhalten, welche luft- und hydrolysestabil sind. Auch in Lösung zeigte die Verbindung keine Zersetzung.



Schema 41. Synthese von (Cp^C)Rh(COD) (**29**).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **29** ist in Abbildung 61 dargestellt. Das Signal des Protons am Fünfring des Cp^C-Liganden ergibt ein Singulett bei 5.58 ppm. Die Signale der Methylenprotonen erscheinen als vier Dubletts bei 5.75, 4.19, 4.10 und 3.55 ppm mit einer geminalen Kupplung von 12.3–13.3 Hz. Dabei fällt auf, dass die Dubletts über einen weiten Verschiebungsbereich auftreten. Eines der vier Methylenprotonen ist sehr weit tieffeldverschoben und weist mit 5.75 ppm die höchste chemische Verschiebung dieser Signalgruppe für eine Cp^C-Verbindung auf, die wir bislang finden konnten. Bei tieferem Feld ab 6.65 ppm werden Signale der aromatischen Cp^C-Protonen beobachtet. Für die Wasserstoffatome des Cyclooctadienliganden werden sechs Multipletts identifiziert. Die Methylenprotonen erscheinen zwischen 2.10 und 1.61 ppm und die olefinischen Protonen bei 4.00 und 3.04 ppm mit einem Integral von je zwei. Diese Werte stimmen gut mit literatubekanntem Daten der CpRh(COD)-Systeme überein.^[166, 168]

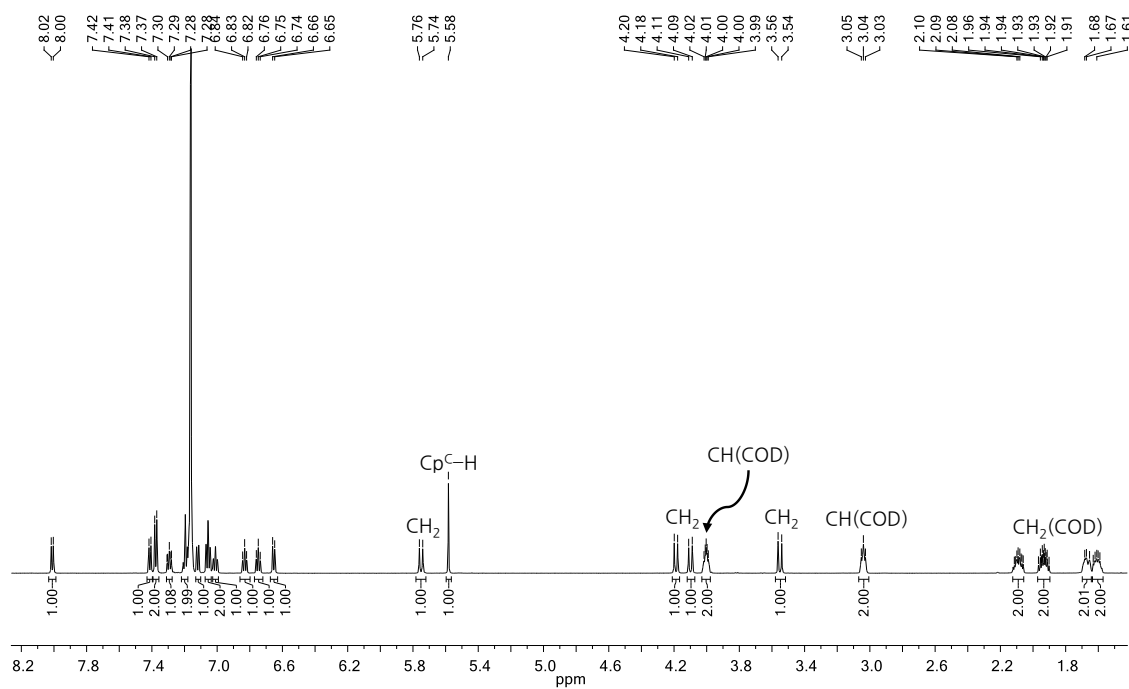


Abbildung 61. ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{COD})$ (**29**) in Chloroform- d_1 .

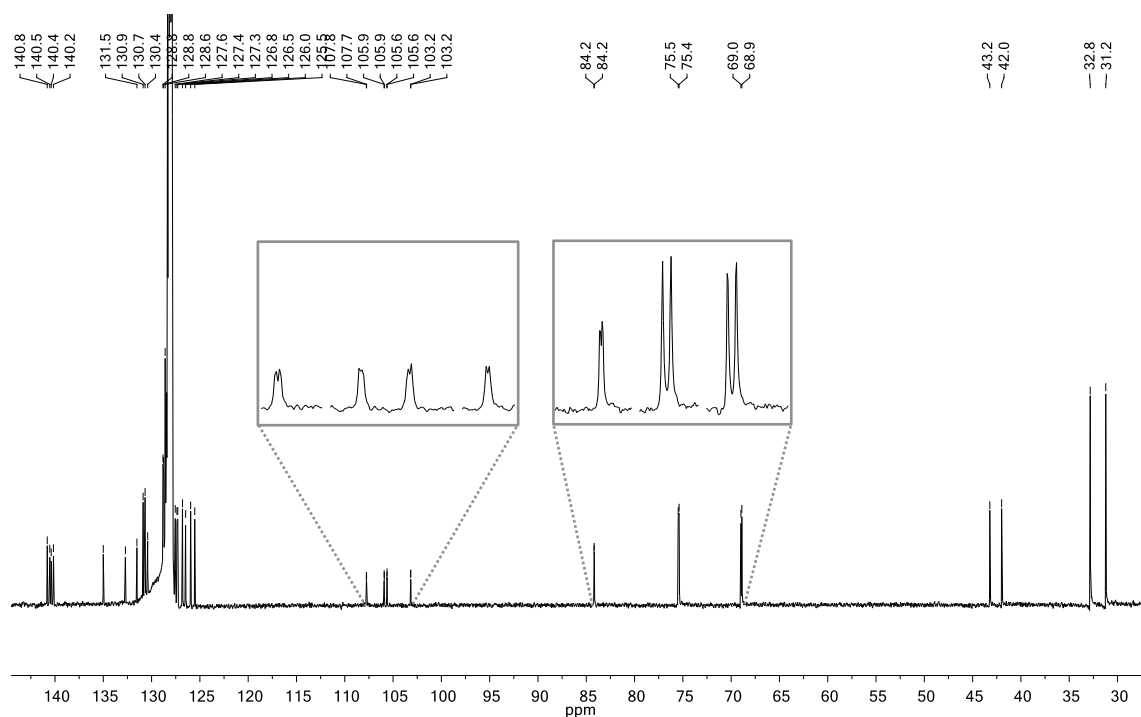


Abbildung 62. ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{COD})$ (**29**) in Chloroform- d_1 . Die Signale der am Rhodium gebundenen Kohlenstoffatome sind vergrößert dargestellt.

Aufgrund des Kernspins von $I = \frac{1}{2}$ koppelt ^{103}Rh mit den gebundenen Kohlenstoffatomen des Cp^{C} -Fünfrings und des Cyclooctadienliganden. So sind insgesamt sieben Dubletts im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen (Abbildung 62). Alle Cp^{C} -Kohlenstoffatome sind infolge der η^5 -Koordination hochfeldverschoben. Die quaternären Kohlenstoffatome des Cp^{C} -Liganden treten bei 107.8, 105.9, 105.6 und 103.2 ppm als Dubletts auf und das C1-Atom wird bei 84.2 ppm mit einer Kopplungskonstante von 3.7 Hz detektiert. Die olefinischen Kohlenstoffatome des Cyclooctadienliganden erscheinen als zwei Dubletts bei 75.4 und 68.9 ppm mit deutlich größeren Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{RhC}} = 13.7$ und 14.2 Hz.

Die Gewinnung der für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle von **29** erfolgte durch Kristallisation aus Benzol / Pentan bei Raumtemperatur. Die Rhodiumverbindung **29** kristallisiert unter diesen Bedingungen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 63). Zu jedem Molekül gehört noch ein halbes Benzolmolekül.

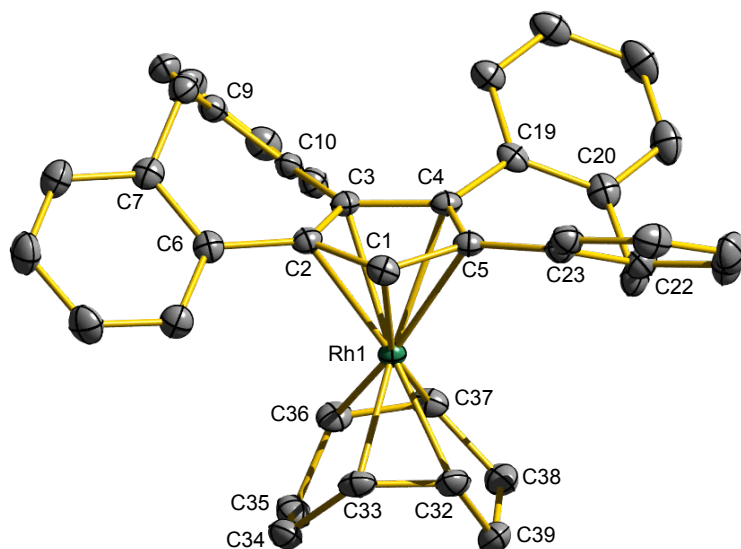
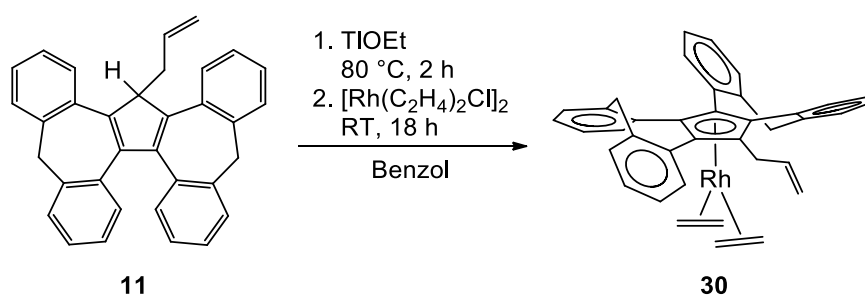


Abbildung 63. Molekülstruktur von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{COD})$ (**29**) im Festkörper. Die Wasserstoffatome sowie das Lösungsmittelmolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Rh1–C1 2.2101(19), Rh1–C2 2.2979(19), Rh1–C3 2.2815(19), Rh1–C4 2.3126(19), Rh1–C5 2.2957(19), Rh1–C32 2.127(2), Rh1–C33 2.116(2), Rh1–C36 2.129(2), Rh1–C37 2.133(2), Rh1–Ct 1.924(2), C32–C33 1.415(3), C36–C37 1.408(3), C2–C3–C10–C9 42.8(3), C3–C2–C6–C7 -39.4(3), C5–C4–C19–C20 37.7(3), C4–C5–C23–C22 -35.5(3).

Die Ebene, die durch die vier π -koordinierten Kohlenstoffatome des Cyclooctadienliganden aufgespannt wird, steht mit einem Winkel von nur 3° nahezu parallel zur Cyclopentadienidringebene. Die strukturellen Parameter der Rhodiumcyclopentadienideinheit korrelieren gut mit den bei vergleichbaren Cyclopentadienidkomplexen gefundenen Werten. Der Cp^{C} -Ligand ist erwartungsgemäß über den Cyclopentadienidring η^5 an das Metallzentrum mit einem Rh–Ct-Abstand von 1.924 \AA koordiniert. Die Bindungsabstände zwischen dem Rhodiumatom und den Zentren der olefinischen Doppelbindungen des Cyclooctadienliganden sind mit ca. 2 \AA im Einklang mit den Werten vergleichbarer Rhodiumverbindungen.^[174, 175] Der Cp^{C} -Ligand scheint keine großen sterischen Einschränkungen durch den Cyclooctadienliganden zu erfahren. Der mittlere Diederwinkel, der die Verdrillung der Flügel im Ligand beschreibt, ist ungefähr so groß wie im freien $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (5).

3.6.4.2 (Allyl Cp^{C})Rh(C_2H_4)₂

In Analogie zur Cyclooctadienverbindung **29** wurde der Rhodiumbisethenkomplex **30** ausgehend von $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]_2$ und dem Allylderivat (**11**) synthetisiert (Schema 42). Nach der Aufarbeitung blieb wenig eines rotbraunen Feststoffes zurück, der mit Hilfe der NMR-Spektroskopie als das gewünschte Produkt identifiziert werden konnte. Allerdings gelang eine weitere Aufreinigung der Verbindung durch Kristallisation nicht.



Schema 42. Synthese von (Allyl Cp^{C})Rh(C_2H_4)₂ (**30**).

Aufgrund der geringen Ausbeute und Reinheit des Produktes konnte keine vollständige Charakterisierung erfolgen. Jedoch konnte durch ^1H -NMR-Spektroskopie die Bildung des Produkts **30** eindeutig bestätigt werden (Abbildung 64).

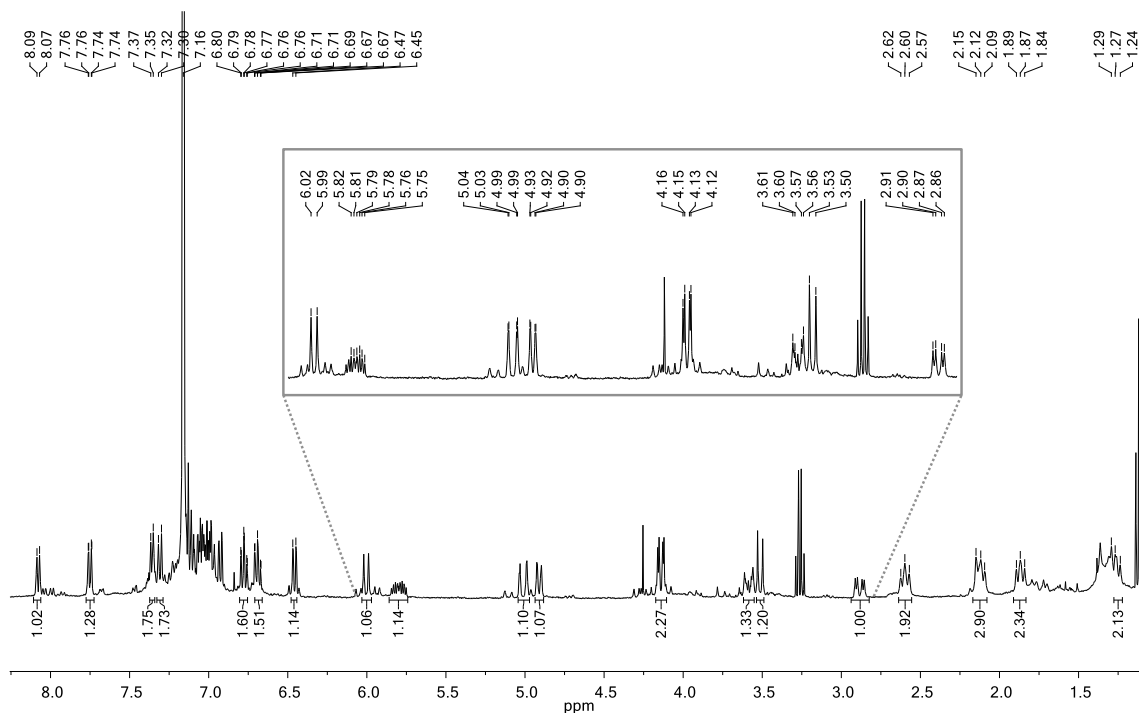


Abbildung 64. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\text{AllylCp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**30**) in $\text{Benzol-}d_6$.

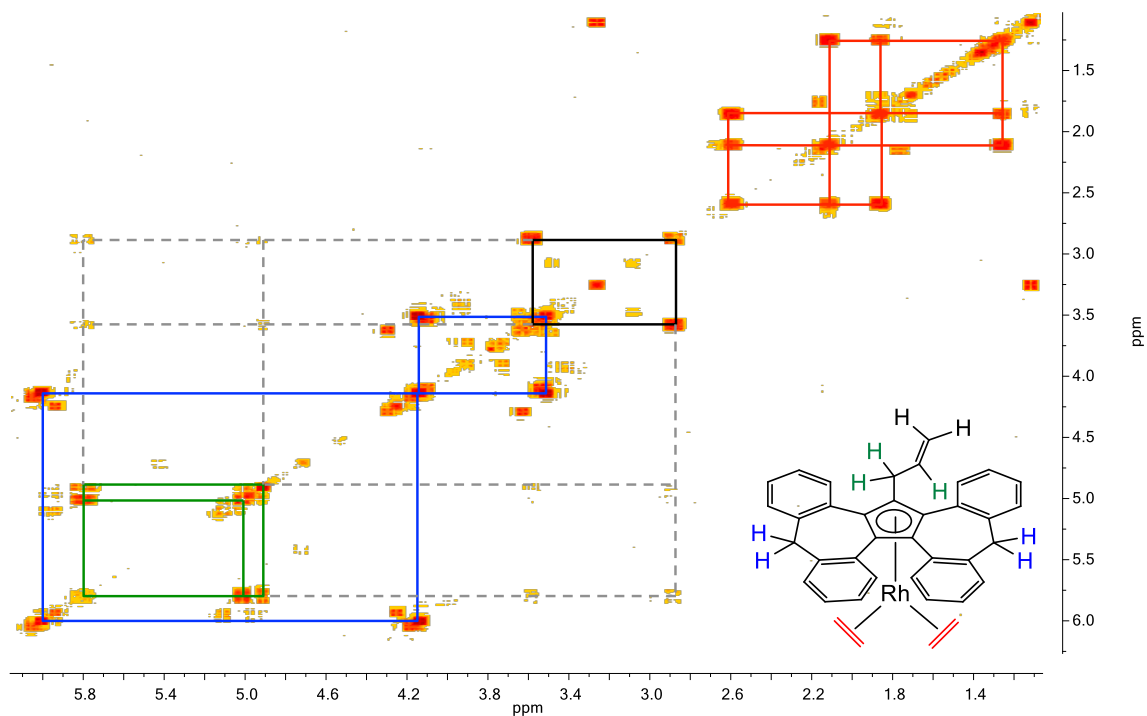
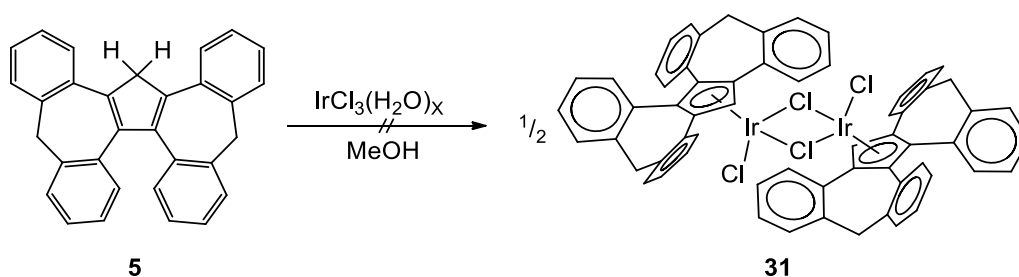


Abbildung 65. HH-COSY-NMR -Spektrum von $(\text{AllylCp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**30**).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **30** ergeben die Protonen der Ethenliganden vier Multipletts bei 2.60, 2.12, 1.87 und 1.26 ppm, die jedoch aufgrund noch vorliegender Verunreinigungen mit störenden Signalen stark überlagert sind. Dennoch liegen diese Werte für eine Rhodiumbisetheneinheit in einem akzeptablen Bereich (in $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$: zwei Multipletts bei 2.97 und 1.08 ppm).^[176] Die terminalen Protonen der Allylgruppe des Cp^{C} -Liganden treten bei 3.59 und 2.88 ppm in Resonanz auf, während die restlichen Allylprotonen bei tieferem Feld bei 5.80, 5.01 und 4.91 ppm detektiert werden. Die Signale der Allylgruppe unterscheiden sich dabei im Vergleich zum freien Allylderivat **11** nur geringfügig in ihren chemischen Verschiebungen. Die Methylenprotonen des Cp^{C} -Liganden sind bei 6.00, 4.15, 4.14 und 3.51 ppm zu finden, was die Koordination des Liganden nahe legt.

3.6.4.3 Versuche zur Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{IrCl}_2]_2$

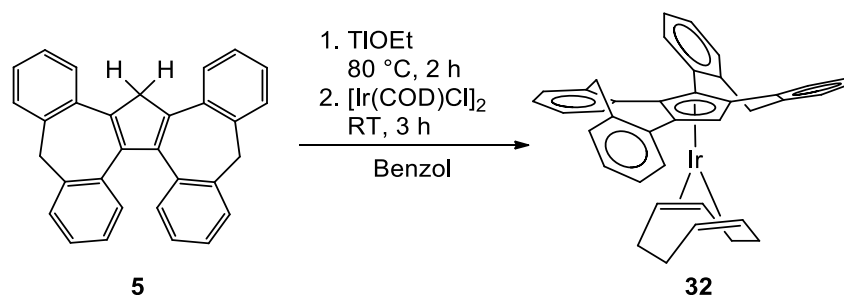
Das wohl bekannteste Beispiel einer Cyclopentadieniridium(III)-Verbindung ist das $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ -Dimer, welches als vielfältig einsetzbare Vorstufe zur Synthese wichtiger Katalysatoren dient. Das Dimer ist durch Erhitzen des dreiwertigen Iridiumchlorids und einem Überschuss an Pentamethylcyclopentadien in Methanol zugänglich.^[177-179] Die entsprechende Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{IrCl}_2]_2$ ausgehend von $\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ führte jedoch nicht zu Zielverbindung **31** (Schema 43). Auch die Variation des Lösungsmittels sowie die Verlängerung der Reaktionszeit blieben ohne Erfolg. Möglicherweise führt das verbleibende Proton am Fünfring des Cp^{C} -Liganden zu Nebenreaktionen.



Schema 43. Durchgeführte Versuche zur Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{IrCl}_2]_2$ (**31**).

3.6.4.4 (Cp^C)Ir(COD)

Nachdem die Komplexierungsversuche mit Iridiumchlorid erfolglos verliefen, wurde die zum Rhodiumkomplex **26** analoge Iridiumverbindung (Cp^C)Ir(COD) (**32**) ausgehend von [Ir(COD)Cl]₂ synthetisiert. Dabei ist die Synthesestrategie der für Rh(I)-Komplexe sehr ähnlich. Als Iridiumvorstufe wurde das dimere [(COD)IrCl₂]₂ eingesetzt (Schema 44).



Schema 44. Synthese von (Cp^C)Ir(COD) (**32**).

Iridium ist zwar das schwerere Elementhomologe des Rhodiums, besitzt jedoch aufgrund der Lanthanidenkontraktion^[180] einen ähnlichen Ionenradius wie Rhodium (Rh³⁺: 0.805, Ir³⁺: 0.820 Å).^[181] Daher werden nur geringe Unterschiede bezüglich Reaktivität und Stabilität entsprechender Komplexverbindungen erwartet.

Die Ausbeute ist trotz verlängerter Reaktionszeit geringer als die des Rhodiumkomplexes **29**. Der Iridiumkomplex **32** unterscheidet sich in seiner Farbe deutlich vom analogen gelben Rhodiumkomplex. Während die anderen vergleichbaren CpIr(Dien)-Verbindungen farblos bis gelb sind, besitzt **32** eine pinke Farbe (Cp[']Ir(COD): farblos (Cp['] = Methylcyclopentadienid),^[182] CpIr(COD): farblos,^[183] IndIr(COD): gelb^[184]).

Insgesamt sind aus den ^1H -NMR-Daten nur wenige Unterschiede zwischen **32** und dem analogen Rhodiumkomplex **29** zu erkennen. Die Werte korrelieren ebenfalls gut mit denen von anderen Iridiumkomplexen mit substituierten Cyclopentadienidliganden.^[183, 184] Die charakteristischen Resonanzen von **29** und **32** werden in Tabelle 3 zusammengefasst und gegenübergestellt.

Tabelle 3. Vergleich der ^1H -NMR-Daten von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ir}(\text{COD})$ (**29**) und $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{COD})$ (**32**).

		δ [ppm]	
		$(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ir}(\text{COD})$	$(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{COD})$
^1H -NMR*	$\text{C}(\text{Cp}^{\text{C}})\text{-H}$, s	5.62	5.58
	CH_2 , d	5.48, 4.14, 4.12, 3.50	5.75, 4.19, 4.10, 3.55
	$\text{CH}(\text{COD})$, m	3.92, 3.01	4.00, 3.04
	$\text{CH}_2(\text{COD})$, m	2.09, 1.87, 1.71, 1.57	2.09, 1.93, 1.67, 1.61
^{13}C -NMR*	$\text{C}(\text{Cp}^{\text{C}})\text{-H}$	80.7	84.2**
	$\text{C}(\text{Cp}^{\text{C}})$	102.8, 102.0, 99.7, 98.1	107.8, 105.9, 105.6, 103.2**
	CH_2	43.1, 41.7	43.2, 42.0
	$\text{CH}(\text{COD})$	58.6, 52.6	75.4, 68.9**
	$\text{CH}_2(\text{COD})$	34.2, 32.7	32.8, 31.2

* in Benzol- d_6

** als Dublett

Ein signifikanter Unterschied wird bei den olefinischen Kohlenstoffatomen des Cyclooctadienliganden beobachtet, die im Gegensatz zu **29** deutlich hochfeldverschoben bei 58.6 und 52.6 ppm auftreten. Dies deutet auf eine stärkere η^5 -Koordination zum Metallzentrum hin. Im Gegensatz zur analogen Rhodiumverbindung **29** liegt bei **32** eine stärkere Rückbindung vom Metall in antibindende Orbitale des Cyclooctadienliganden vor, welche die Elektronendichte am Olefin erhöht und so die Hochfeldverschiebung der olefinischen Kohlenstoffsignale bewirkt. Daher sind Iridiumolefinkomplexe oftmals stabiler als analoge Rhodiumverbindungen.

Nach Kristallisation aus Benzol / Pentan wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, pinkfarbene Kristalle von **32** erhalten. Der Iridiumkomplex **32** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Zelle enthält zusätzlich ein halbes Benzolmolekül pro Formeleinheit (Abbildung 66).

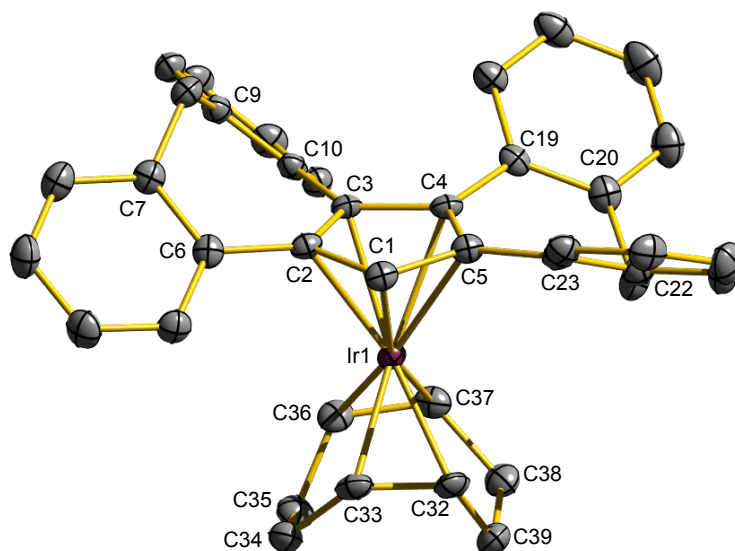
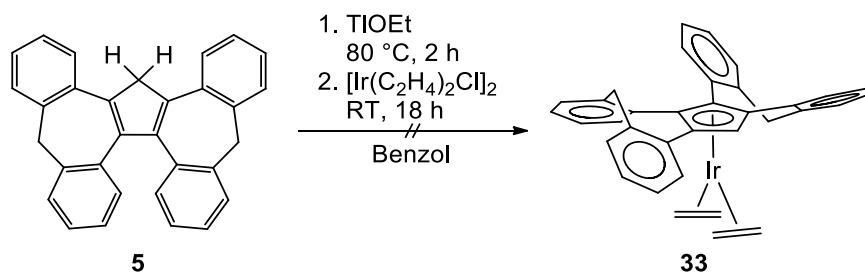


Abbildung 66. Molekülstruktur von **32** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sowie das Lösungsmittelmolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir1–C1 2.208(3), Ir1–C2 2.275(3), Ir1–C3 2.269(3), Ir1–C4 2.308(3), Ir1–C5 2.297(3), Ir1–Ct 1.913(2), Ir1–C32 2.125(3), Ir1–C33 2.117(3), Ir1–C36 2.123(3), Ir1–C37 2.135(3), C32–C33 1.441(4), C(36)–C(37) 1.432(4), C2–C3–C10–C9 42.4(4), C3–C2–C6–C7 -38.9(4), C5–C4–C19–C20 37.8(4), C4–C5–C23–C22 -34.8(4).

Die Molekülstruktur von **32** steht in enger struktureller Verwandtschaft zu **29**. Der Cp^{C} -Ligand ist erwartungsgemäß über den Cyclopentadienidring η^5 an das Metallzentrum mit einem Ir–Ct-Abstand von 1.913 Å koordiniert. Die Bindungsabstände des Iridiumatoms zu den Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienidrings liegen zwischen 2.208 und 2.308 Å, die Abstände zu den π -gebundenen Kohlenstoffatomen der Neutralliganden sind etwas kürzer (2.117–2.135 Å). Die Doppelbindungen der Cyclooctadienliganden liegen mit 1.441 und 1.432 Å zwischen den Werten für die C–C-Einfachbindung (1.596 Å) und die C=C-Doppelbindung (1.343 Å) im freien Cyclooctadien.^[185] Im Vergleich zum analogen Rhodiumkomplex **29** sind die C=C-Bindungen deutlich aufgeweitet (in **29**: 1.415 und 1.408 Å), was auf die stärkere π -Rückbindung des Iridiums zurückzuführen ist. Dies

entspricht genau der Erwartung, die sich aus der NMR-spektroskopischen Auswertung ergibt. Die restlichen Abstände sind vergleichbar zu denen von (Ind)Ir(COD).^[186]

Die Darstellung eines Iridiumbisethenkomplex **33** gelang nicht (Schema 45). In den aufgereinigten Produkten wurde lediglich das freie Cp^CH (**5**) via ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.



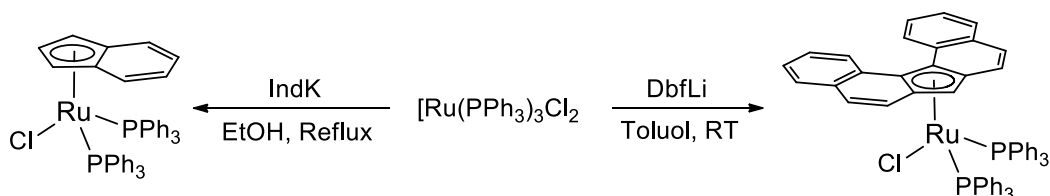
Schema 45. Synthese von (Cp^C)Ir(C₂H₄)₂ (**33**).

Die Synthese wurde nicht weiter verfolgt und dadurch besteht hier Optimierungsbedarf. Für zukünftige Arbeiten sollte diese Reaktion unter veränderten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Ebenso kann versucht werden, den Cp^C-Iridiumkomplex **32** durch vorsichtige Oxidation mit Br₂ oder I₂ in einen dimeren Iridium(III)komplex des Typs [(Cp^C)IrX₂]₂ zu überführen.

3.6.5 Komplexe des Rutheniums

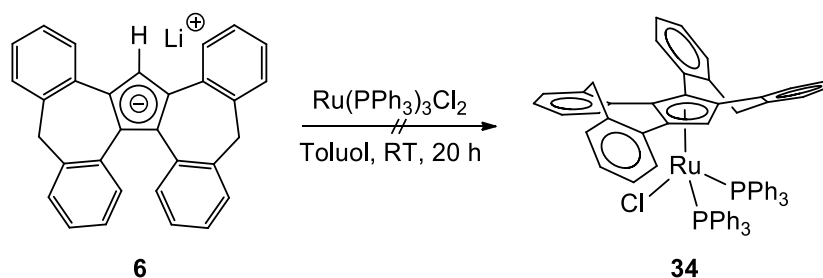
3.6.5.1 Versuche zur Synthese von $(Cp^C)Ru(PPh_3)_2Cl$

In der Literatur finden sich Halbsandwichkomplexe des Rutheniums mit Cyclopentadieniden und Indeniden, wohingegen der analoge Fluorenylkomplex bislang nicht bekannt ist. Die Darstellung von $CpRu(PPh_3)_2Cl$ erfolgt durch einstufige Reaktion von dreiwertigem Rutheniumchlorid mit Triphenylphosphan und einem Überschuss von Cyclopentadien in Ethanol.^[188] Eine alternative Synthesemöglichkeit ist die Umsetzung von Thalliumcyclopentadienid mit $Ru(PPh_3)_3Cl_2$,^[188] welches aus Ruthenium(III)chlorid und Triphenylphosphan erhalten werden kann.^[189] Die Synthese von $IndRu(PPh_3)_2Cl$ verläuft ähnlich unter Verwendung von $Ru(PPh_3)_3Cl_2$. Jedoch wurde hier anstelle der Thalliumverbindung das entsprechende Kaliumindenid eingesetzt (Schema 46).^[190] Diese Rutheniumverbindungen eröffnen dabei aufgrund der leicht modifizierbaren anderen Liganden umfangreiche Möglichkeiten zum weiteren Komplexdesign. So können in einem weiteren Schritt Verbindungen wie beispielsweise Isonitril-^[191], Isocyanato- und Isothiocyanatoliganden^[192] durch Austausch eingebracht werden.



Schema 46. Synthese von $IndRu(PPh_3)_2Cl$ und $DbfRu(PPh_3)_2Cl$.

Der analoge Dbf-Komplex konnte ebenfalls ausgehend von $DbfLi$ und $Ru(PPh_3)_3Cl_2$ in befriedigender Ausbeute erhalten werden.^[186] Die Übertragung dieser Reaktion auf den Cp^C -Ligand erschien daher zunächst erfolgversprechend, jedoch gelang der Zugang zu einem Cp^C -Ru-Komplex auf diesem Weg nicht (Schema 47).

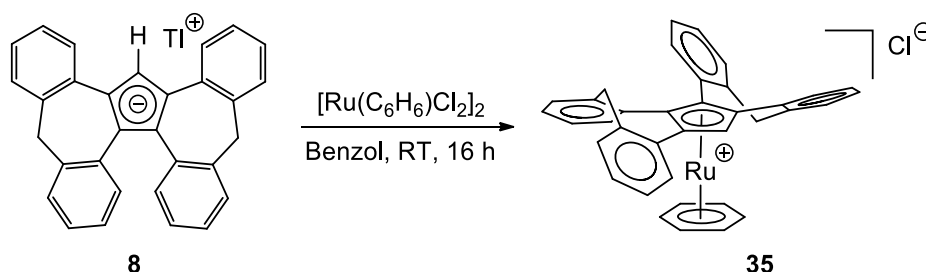


Schema 47. Versuchte Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2)$ (**34**).

Die anfangs braun gefärbte Suspension wandelte sich nach einigen Stunden zu einer tiefrot gefärbten Suspension. Nach der Aufarbeitung wurden durch fraktionierte Kristallisation tiefrote Kristalle isoliert, die jedoch NMR-spektroskopisch als freies $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) identifiziert wurde. Vermutlich konnte wegen der sterischen Abstoßung zwischen dem $\text{Cp}^{\text{C}-}$ und den Phosphanliganden keine Komplexbildung beobachtet werden.

3.6.5.2 $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}$

Neben den in Kapitel 3.6.5.1 vorgestellten Rutheniumkomplexen sind auch kationische Rutheniumarenkomplexe vielseitige Ausgangsverbindungen für weitere Modifikationen. Die Synthese von $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ wurde erstmals 1972 von Zelonka und Barid berichtet.^[193] Sie verwendeten Thalliumcyclopentadienid als Cyclopentadienidüberträger. Als Metallvorstufe wurde dabei der dimere Komplex $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ eingesetzt, der aus RuCl_3 und Cyclohexadien zugänglich ist.^[194, 195] Cramer et al. berichteten über eine analoge Synthese ausgehend von chiralen Binaphthylcyclopentadienidliganden.^[196] Mit dieser Strategie wurde nun der entsprechende Cp^{C} -Rutheniumkomplex **35** synthetisiert (Schema 48).



Schema 48. Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{Cl}$ (**35**).

Der Erfolg der Reaktion zeigte sich zunächst im MALDI-TOF-MS-Spektrum. Das Massenspektrum von **35** in Abbildung 67 enthält ein Signal für das Molekülkation

$[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ ($m/z = 573.087$) und bestätigt somit die Bildung des gewünschten Produktes. Daneben wird die homoleptische Ruthenocenverbindung $[(\text{Cp}^{\text{C}})_2\text{Ru}]^+$ bei $m/z = 889.259$ mit kleinerer Intensität detektiert. Sie ist vermutlich während der Komplexierungsreaktion entstanden.

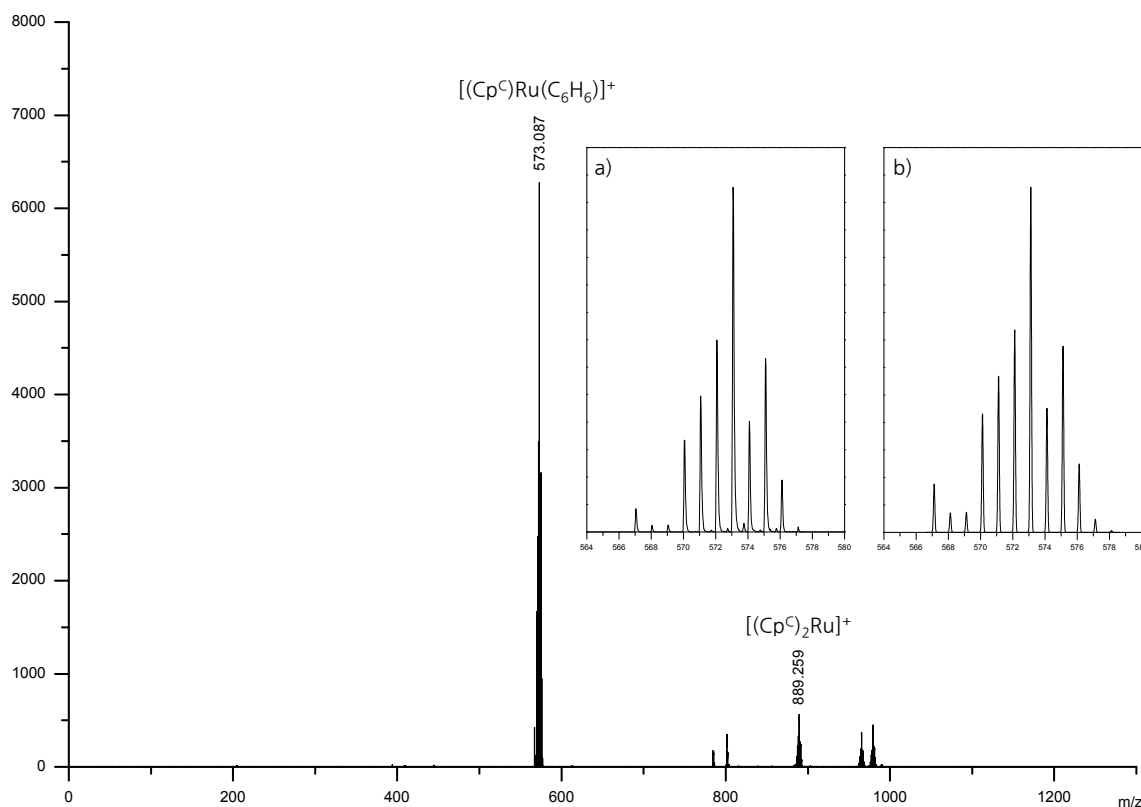


Abbildung 67. MALDI-TOF-MS-Spektrum von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}$ (**34**). Das Isotopenmuster des Molpeaks ($m/z = 573.087$) ist vergrößert dargestellt: a) gemessen; b) simuliert. Theoretische Masse von $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{Ru} = 573.119$ g/mol.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **35** (Abbildung 68) werden die vier erwarteten Signale der Methylenprotonen im Bereich von 4.49 bis 3.75 ppm detektiert. Das Ringproton des Cp^{C} -Liganden tritt als Singulett bei 7.04 ppm in Resonanz und ist gegenüber dem freien $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (5, 4.25 ppm, CDCl_3) deutlich zu tieferem Feld verschoben. Ein weiterer Beweis für die Bildung des kationischen Arenkomplexes ist das Signal des koordinierten Benzols bei 6.14 ppm, welches im Vergleich zu freiem Benzol (7.23 ppm) um etwa 1 ppm zu hohem Feld verschoben ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 69) erscheinen die Signale für die Methylengruppen bei 42.6 und 41.1 ppm und zwischen 102.3 und 97.2 ppm Signale für die quaternären Ringkohlenstoffatome des Cp^{C} -Liganden. Das C1-Atom tritt bei 79.3 ppm auf. Die

Ringkohlenstoffatome des koordinierten Benzolliganden werden als ein Peak mit hoher Intensität bei 90.3 ppm beobachtet.

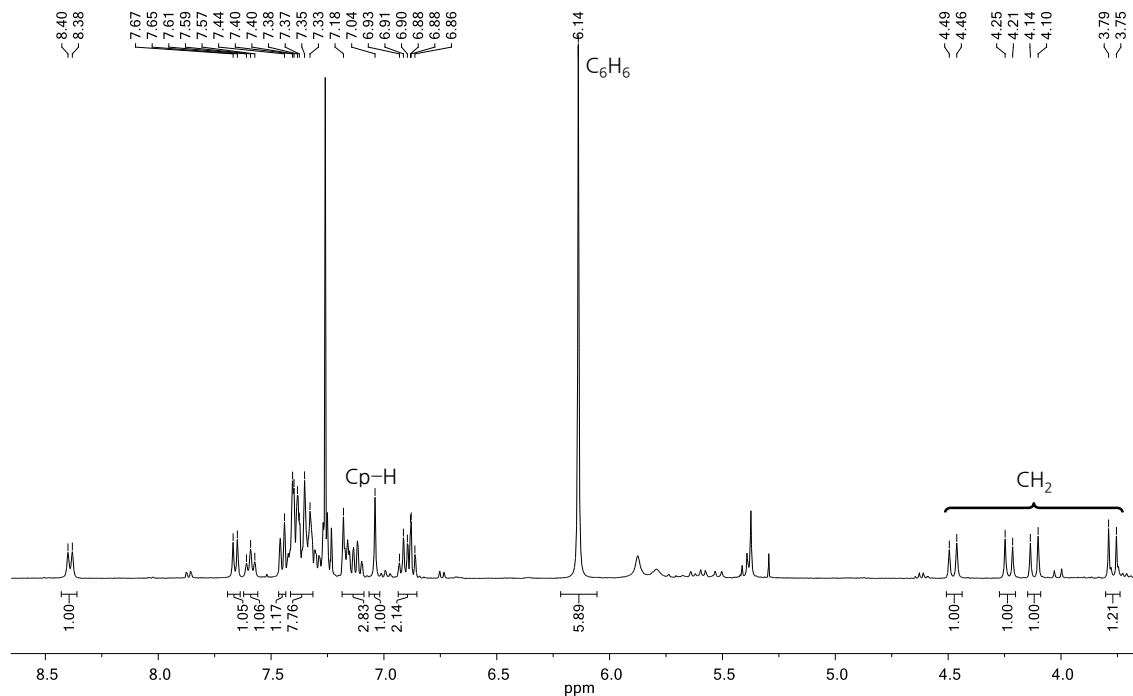


Abbildung 68. ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}$ (**34**) in Chloroform- d_1 .

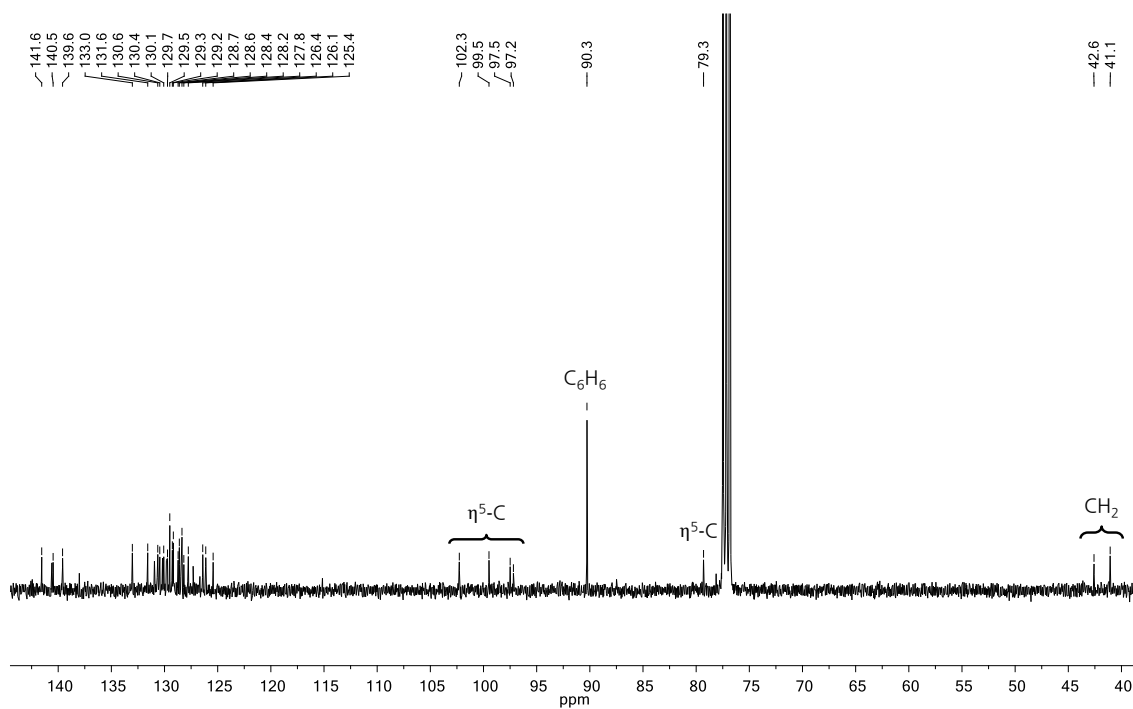


Abbildung 69. ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}$ (**34**) in Chloroform- d_1 .

Da trotz der erfolgreichen Umsetzung die Ausbeute und die Reinheit des erhaltenen Komplexes gering waren, wurde die Reaktion in einem größeren Maßstab unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Nach der Aufarbeitung wurde eine tiefrot gefärbte, sehr gut kristallisierende Verbindung isoliert, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurde. Die erhaltene Molekülstruktur ergab statt des erwarteten Rutheniumkomplexes das bislang nicht bekannte Keton. OCp^{C} (**35**) kristallisiert in Form roter Plättchen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Im Festkörper ordnen sich die Moleküle in säulenförmiger Aggregation an, in der beide Enantiomere vorliegen (Abbildung 70).

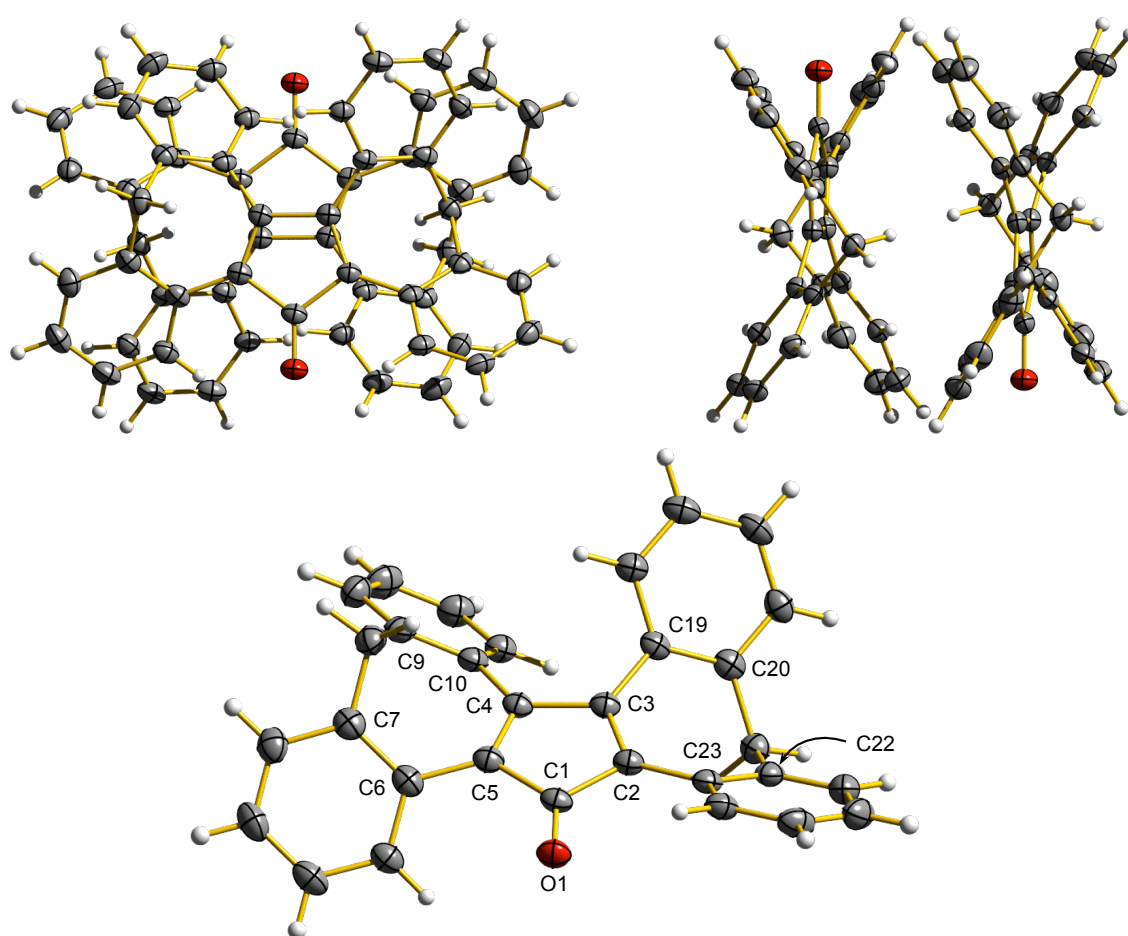
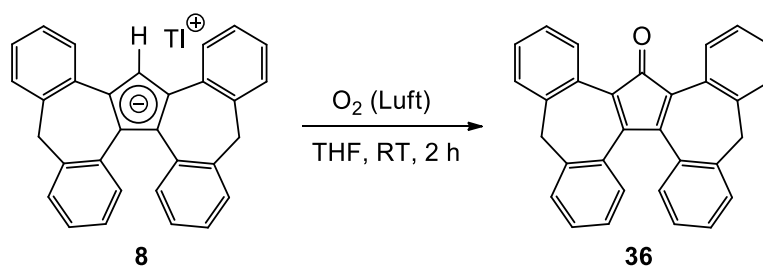


Abbildung 70. Molekülstruktur von OCp^{C} (**35**) im Festkörper (unten), Stapelung im Festkörper (oben links und rechts). Charakteristische Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°]: C1–C2 1.5052(19), C2–C3 1.359(2), C3–C4 1.510(2), C4–C5 1.362(2), C1–C5 1.504(2), C1–O1 1.2172(17), C2–C3–C10–C9 40.7(2), C3–C2–C6–C7 -36.4(2), C5–C4–C19–C20 40.9(2), C4–C5–C23–C22 -35.7(2).

Über eine ähnliche Reaktion mit substituierten Cyclopentadienidderivaten wurde 1993 von Sitzmann et al. berichtet.^[197] Die chemische oder elektrochemische Oxidation von 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadienid (${}^5\text{Cp}$) ergab das entsprechende Radikal, welches in Gegenwart von Luftsauerstoff zum Tetraisopropylcyclopentadienon umgesetzt wurde. Die Bildung des Oxidationsproduktes wurde mittels Massenspektroskopie bestätigt. Von den anderen, vierfach arylierten Cyclopentadienidderivaten ist eine solche Umsetzung ebenfalls bekannt, allerdings mit mäßigen Ausbeuten.^[198-201] Strukturell noch näher verwandt zu $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) ist das Tetrabenzofluoren, bei dem auch eine derartige Reaktivität festgestellt wurde. Ramage et al. beschrieben die Umsetzung des Tetrabenzofluorens zum entsprechenden Keton in Gegenwart von Natriumhydroxid oder Natriumethoxid in THF unter aeroben Bedingungen.^[202]

Um die Nebenproduktbildung besser nachvollziehen zu können, wurde eine Lösung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Tl}$ (**8**) in THF mit Luftsauerstoff umgesetzt. So bildete sich nach wenigen Stunden quantitativ das tiefrote Keton OCp^{C} (**36**, Schema 49).



Schema 49. Synthese von OCp^{C} (**36**).

Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Ketons **36** ist in Abbildung 71 gezeigt. Erwartungsgemäß liefern die vier Methylenprotonen der Cycloheptatrienringe zwei Dubletts bei 4.02 und 3.77 ppm. Die bislang bei substituierten Derivaten und Metallkomplexen auftretende Separierung der aromatischen Signale zeigt sich auch hier. So liegen die aromatischen Protonen in vier Signalgruppen vor, wobei das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei 7.88 ppm auftritt.

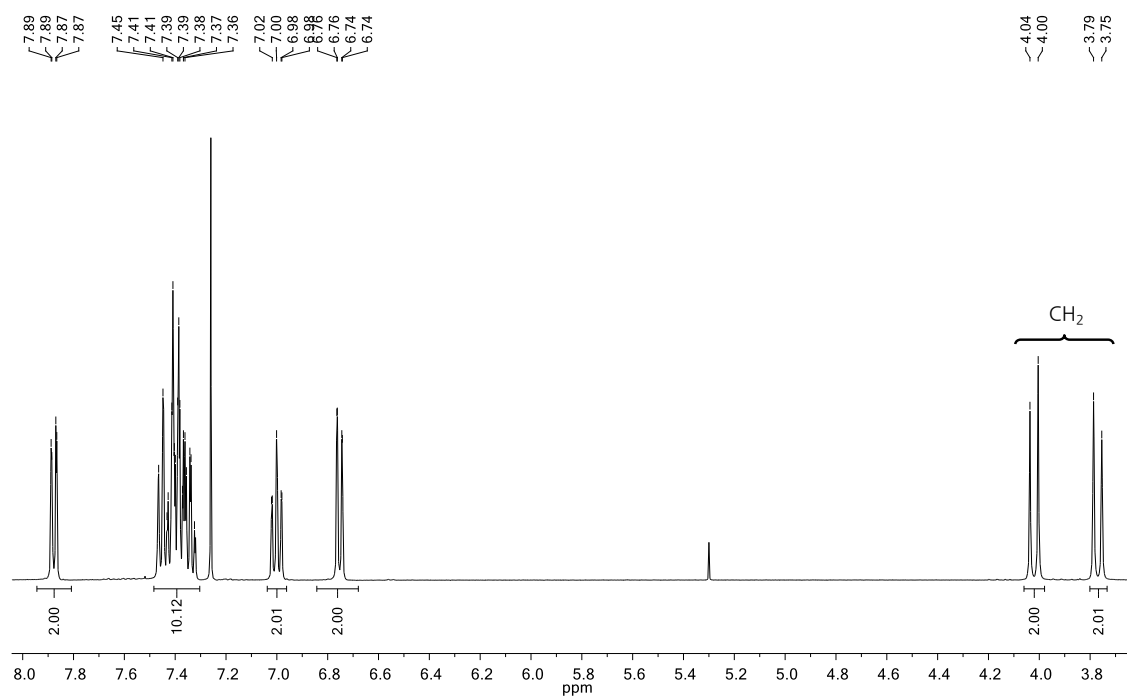


Abbildung 71. ¹H-NMR-Spektrum von OCp^C (**36**) in Chloroform-*d*₁.

Im IR-Spektrum von **36** dominiert neben den scharfen Banden der aromatischen Gerüstschwingungen bei 742 und 720 cm⁻¹ eine breite und intensive C=O-Valenzschwingungsbande bei 1699 cm⁻¹.

3.6.6 Komplexierung mit weiteren Metallen

Die Darstellung einer Reihe von Cp^c-Komplexen lieferte vielversprechende Daten zu den Koordinationseigenschaften dieses Liganden. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigten, dass Cp^c hervorragend als elektronenreicher Cyclopentadienidligand für die Koordination an unterschiedliche Metalle geeignet ist. Daher sollte die Synthese weiterer katalytisch interessanter Übergangsmetallkomplexe angestrebt werden. Im Zuge dieser Arbeit wurden weitere Komplexierungsversuche mit Cobalt(I) und Zirkonium(IV) durchgeführt.

Es ist eine Vielzahl von Cyclopentadienidcobaltkomplexen in der Literatur zu finden, wobei eine Variation von verschiedenen Neutralliganden möglich ist (Abbildung 72).^[203–205]

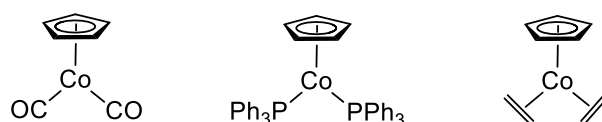
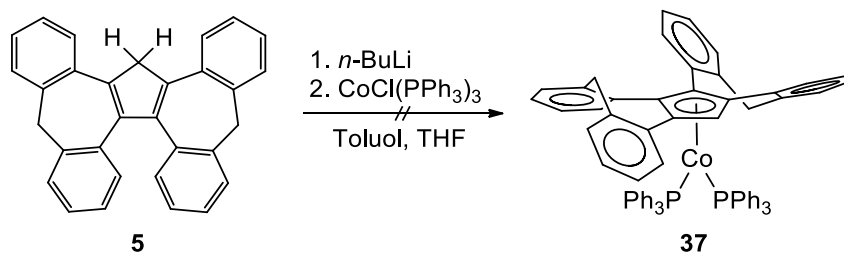


Abbildung 72. Literaturbekannte Cyclopentadienidcobalt-Halbsandwichkomplexe.

Die Synthese des Cp^c-Cobaltkomplexes erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschrift.^[206]

Als Cobalt-Precursor kam CoCl(PPh₃)₃ zum Einsatz. Die Umsetzung erfolgte mit Cp^cLi (**6**) bei Raumtemperatur in Toluol und THF (Schema 50).

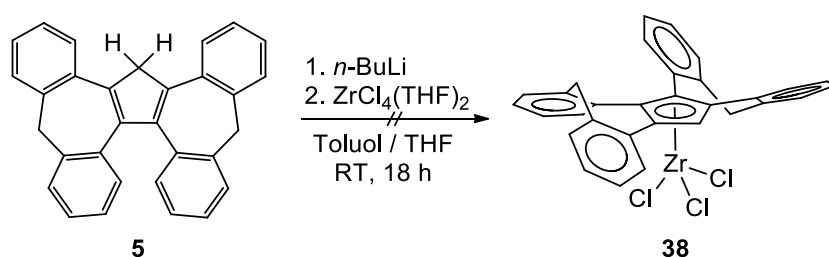


Schema 50. Versuche zur Darstellung von (Cp^c)Co(PPh₃)₂ (**37**).

Nach Zugabe von *in situ* generierten Cp^cLi zu einer Lösung von CoCl(PPh₃)₃ in THF färbte sich die Lösung dunkelrot. Nach dem Einengen der Lösung blieb ein dunkelroter Feststoff zurück. Leider konnte trotz mehrerer Versuche unter Variation der Reaktionstemperatur und -dauer kein gewünschtes Produkt erhalten werden. Auch bei Verwendung von Cp^cK (**7**) und Cp^cTl (**8**) als Transferreagenzien zeigte sich hierbei keine Umsetzung. Da nur das Edukt wieder isoliert werden konnte, wurde diese Reaktion nicht mehr weiter verfolgt.

Aufbauend auf in Kapitel 3.6.2 vorgestellten Titaniumkomplexen wurden in dieser Arbeit Versuche zur Darstellung von Cp^C-Zirkoniumkomplexen unternommen.

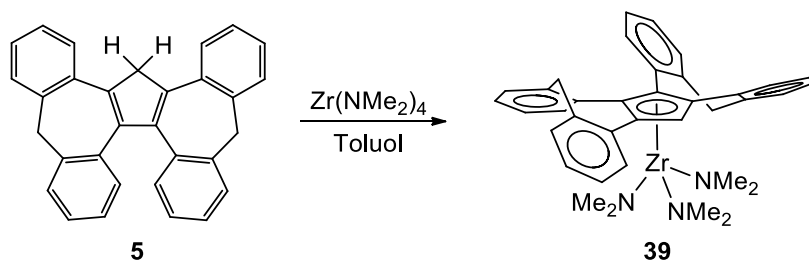
Zirkoniumtetrachlorid sollte ein geringeres Oxidationspotential als Titantetrachlorid besitzen, so dass die Bildung des Dimers durch oxidative Kupplung des Cp^C-Anions unterdrückt werden sollte. Schema 51 zeigt die durchgeführte Umsetzung in Anlehnung an die Synthesevorschrift von CpZrCl₃.^[207] Hier bewährt sich der Einsatz des THF-Addukts des Zirkoniumchlorids ZrCl₄(THF)₂, da dieses im Vergleich zu ZrCl₄ besser löslich ist.^[208]



Schema 51. Versuche zur Darstellung von (Cp^C)ZrCl₃ (38).

Die Umsetzung des *in situ* generierten Cp^CLi mit ZrCl₄(THF)₂ führte zur Bildung eines beige Niederschlags. Es ließ sich jedoch NMR-spektroskopisch kein gewünschter Komplex nachweisen. Somit waren Versuche bisher nicht erfolgreich, Cp^C-Komplexe mit Zirkonium zu erhalten.

Die weiterführende Diplomarbeit von Florian Närig beschäftigte sich ebenfalls mit der Darstellung von Cp^C-Komplexen der Gruppe 4, wobei die Isolierung eines Cp^C-Zirkoniumkomplexes ausgehend von Zr(NMe₂)₄^[209] erfolgreich verlief (Schema 52). Da das koordinierte Amin als interne Base fungiert, kann bei der Reaktion auf Deprotonierung durch externe Base verzichtet werden.



Schema 52. Darstellung des Cp^C-Komplexes ausgehend von Zr(NMe₂)₄ nach Florian Närig.

3.7 Vergleich ausgewählter Struktur- und NMR-Daten

Die vorgestellten Untersuchungen mittels Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie erlauben einen direkten Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Cp^{C} -Verbindungen. Ein wichtiger Parameter bezüglich der Strukturdaten sind die Diederwinkel, mit deren Hilfe die Verdrillung im Ligandrückgrat abgeschätzt werden kann. Dabei werden die Winkel durch die beteiligte Kohlenstoffatome bestimmt, die den zentralen Fünfring und die jeweils benachbarte Benzoleinheit angrenzen (Abbildung 73). Jeder dieser Winkel beschreibt die Verdrehung des jeweiligen Benzolrings im Bezug zum Fünfring. Nachfolgend werden die ausgewählten Diederwinkel in Tabelle 4 zusammengefasst.

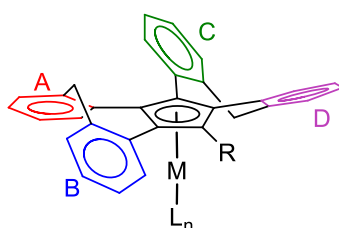


Abbildung 73. Diederwinkel im Cp^{C} -Rückgrat.

Die Methyl- und Allylderivate zeigen aufgrund des sterischen Anspruchs der Substituenten eine höhere Verzerrung als die unsubstituierte Verbindung $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$. Im Dimer $(\text{Cp}^{\text{C}})_2$ ist der Diederwinkel mit 49.3° der größte bislang in einer Cp^{C} -Verbindung gefundene Wert. Dies ist jedoch plausibel, da in $(\text{Cp}^{\text{C}})_2$ mit massiven sterischen Wechselwirkungen der Dibenzocyclohepteneinheiten zu rechnen ist.

Im Vergleich zum freien Ligand $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ zeigt $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Ti}$ eine verringerte Verdrillung. Die Werte werden noch kleiner, wenn ein Übergangsmetallfragment koordiniert wird. Betragsmäßig liegen die Werte zwischen 33.4° und 44.1° . Dies erfolgt zum einen durch Ladungsdelokalisation, die den Cp^{C} -Fünfring in die Planarität zwingt, zum anderen durch Wechselwirkung mit den z.T. sterisch anspruchsvollen Liganden am Metall.

Tabelle 4. Charakteristische Diederwinkel in Cp^C-Verbindungen aus Kristallstrukturdaten.

Verbindung	A [°]	B [°]	C [°]	D [°]
Cp ^C H	43.4(2)	-34.8(2)	40.6(2)	-37.0(2)
Cp ^C Tl	42.3(5)	-37.4(6)	37.1(6)	-35.7(6)
MeCp ^{C*}	43.1(2)	-39.7(2)	-	-
AllylCp ^C	44.7(3)	-40.0(3)	45.1(3)	-41.1(3)
(Cp ^C) ₂ **	40.1(2)	-31.9(3)	49.3(2)	-25.9(3)
(Cp ^C)=O	40.7(2)	-36.4(2)	40.9(2)	-35.7(2)
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
(Cp ^C)Fe(⁴ Cp)	40.6(2)	-33.9(2)	43.0(3)	-34.4(2)
[(Cp ^C)Fe(⁴ Cp)]BF ₄	43.4(3)	-36.3(4)	37.3(3)	-37.1(3)
(MeCp ^C) ₂ Fe***	39.8(3)	-40.2(3)	40.1(3)	-44.1(3)
(Cp ^C)Ti(O ⁱ Pr) ₃	39.8(2)	-33.4(2)	39.4(2)	-34.3(2)
(Cp ^C)TiI ₂ (O ⁱ Pr)	36.6(6)	-38.4(6)	38.3(6)	-38.4(6)
(Cp ^C)Mn(CO) ₃	42.1(3)	-38.8(3)	40.4(3)	-34.3(3)
(Cp ^C)Rh(COD)	42.8(3)	-39.4(3)	37.7(3)	-35.5(3)
(Cp ^C)Ir(COD)	42.4(4)	-38.9(4)	37.8(4)	-34.8(4)

* in C_{2v}-Symmetrie, der Hälfte zur asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur entsprechend

** Cp^C-Einheit mit der größeren Verdrillung

***Ligand in C₂-Symmetrie

In Tabelle 5 sind charakteristische ¹H-NMR-Daten der Cp^C-Verbindungen aufgeführt. Die Messungen wurden überwiegend in Chloroform-*d*₁, teilweise auch in Dichlormethan-*d*₂, Benzol-*d*₆ und DMSO-*d*₆ durchgeführt. Dabei zeigen die erhaltenen Daten starke Lösungsmittelabhängigkeit, was an der Referenzverbindung Cp^CH deutlich erkennbar ist. Die Signallage des Fünfringprotons von Cp^CH variiert zwischen 4.53 und 3.87 ppm je nach verwendeten Lösungsmitteln. Die Bildung der Koordinationsverbindungen zeigt sich durch die charakteristischen Signale der Methylenprotonen mit vier deutlich ausgeweiteten Dubletts, die sich teilweise sogar um über 2 ppm voneinander unterscheiden. Im Falle der Derivatisierung und Komplexierung wird ein deutlich tieffeldverschobenes Signal einer aromatischen CH-Einheit ab 7.77 ppm beobachtet, welches bezüglich der chemischen Verschiebung deutlich von anderen aromatischen Signalen unterscheidet. Dies lässt sich auf einen verstärkten Ringstrom zurückzuführen, was zu verminderter Abschirmung eines der Ringprotonen führt. Die Tieffeldverschiebung dieses Signals stellte ein weiteres Indiz für eine

erfolgreiche Derivatisierung oder Komplexierung dar. In allen untersuchten Übergangsmetallkomplexen tritt für die Resonanz des Cp-Protons eine Verschiebung zu tieferem Feld gegenüber der Verbindung Cp^CH auf, wie es für eine Metallkoordination zu erwarten ist.

Tabelle 5. Charakteristische ¹H-NMR-Daten von Cp^C-Verbindungen.

Verbindung	δ [ppm]			
	Cp-H	CH ₂	Ar-H*	LM
Cp ^C H	4.36	3.99, 3.79	7.56 (2H)	CD ₂ Cl ₂
	4.25	3.89, 3.72	7.45 (2H)	CDCl ₃
	3.87	3.74, 3.70	7.18 (2H)	C ₆ D ₆
	4.53	4.08, 3.65	7.68 (2H)	DMSO-d ₆
Cp ^C Tl	6.55	3.86, 3.78	7.53 (2H)	DMSO-d ₆
MeCp ^C	4.40	3.95, 3.91, 3.74, 3.74	8.00	CD ₂ Cl ₂
AllylCp ^C	4.54	3.93, 3.92, 3.79, 3.78	7.94	CDCl ₃
BzCp ^C	4.72	3.95, 3.80, 3.61, 2.86	8.23	CDCl ₃
TMSCp ^C	-	3.96, 3.90, 3.74, 3.74	7.80	CD ₂ Cl ₂
(HOR)Cp ^C	-	3.98, 3.76, 3.55, 2.77	8.34	CDCl ₃
(Cp ^C) ₂	-	4.50, 4.09, 3.88, 3.70	7.78	CD ₂ Cl ₂
(Cp ^C)=O	-	4.02, 3.77	7.88 (2H)	CDCl ₃
(Cp ^C) ₂ Fe	5.36	3.92, 3.36, 3.25, 2.20	7.77	C ₆ D ₆
(MeCp ^C) ₂ Fe	-	4.05, 3.59, 3.32, 2.21	8.24	CDCl ₃
(AllylCp ^C) ₂ Fe	-	4.00, 3.59, 3.30, 2.25	8.17	CDCl ₃
(Cp ^C)Fe(⁴ Cp)	5.78	4.03, 3.97, 3.52, 3.51	8.44	CDCl ₃
(Cp ^C)Ti(O ⁱ Pr) ₃	6.99	5.21, 4.11, 3.75, 3.55	8.11	C ₆ D ₆
(Cp ^C)TiI ₂ (O ⁱ Pr)	5.97	3.84, 3.77, 3.34	8.18	C ₆ D ₆
(Cp ^C)Mn(CO) ₃	5.41	4.90, 4.04, 3.90, 3.47	7.84	CDCl ₃
(Cp ^C)Rh(COD)	5.58	5.75, 4.19, 4.10, 3.55	8.01	C ₆ D ₆
(Cp ^C)Ir(COD)	5.61	5.48, 4.14, 4.12, 3.50	7.91	C ₆ D ₆
(Cp ^C)Ru(C ₆ H ₆)Cl	7.04	4.48, 4.23, 4.12, 3.77	8.39	CDCl ₃

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden neue intrinsisch chirale Cyclopentadienidliganden synthetisiert und ihre Anwendung in Übergangsmetallkomplexen untersucht.

Aus vorangegangenen Arbeiten zeigte sich, dass Dibenzo[*c,g*]fluorenid als 1,1'-Binaphthylderivat eine helical verzerrte Struktur und dadurch eine axiale Chiralität besitzt. Darüber hinaus können dieser Verbindung aufgrund des speziellen Anellierungsmusters elektronische Eigenschaften zugeordnet werden, die in etwa zwischen dem Cyclopentadienid- und dem Fluorenidliganden liegen. Im Dibenzofluorenid findet man eine Lokalisation des aromatischen Systems im zentralen Fünfring und den terminalen Benzolringen, während die Aromatizität in den inneren Sechsringen abnimmt. So konnte dieser Ligand von Frank Pammer mit zahlreichen Übergangsmetallkationen zu stabilen Komplexen umgesetzt werden. Jedoch ergaben DFT-Berechnungen eine niedrige Racemisierungsbarriere von 18.8 kJ/mol, dass der Einsatz von Dibenzofluorenid in asymmetrischen Katalysereaktionen nicht in Betracht gezogen werden kann.

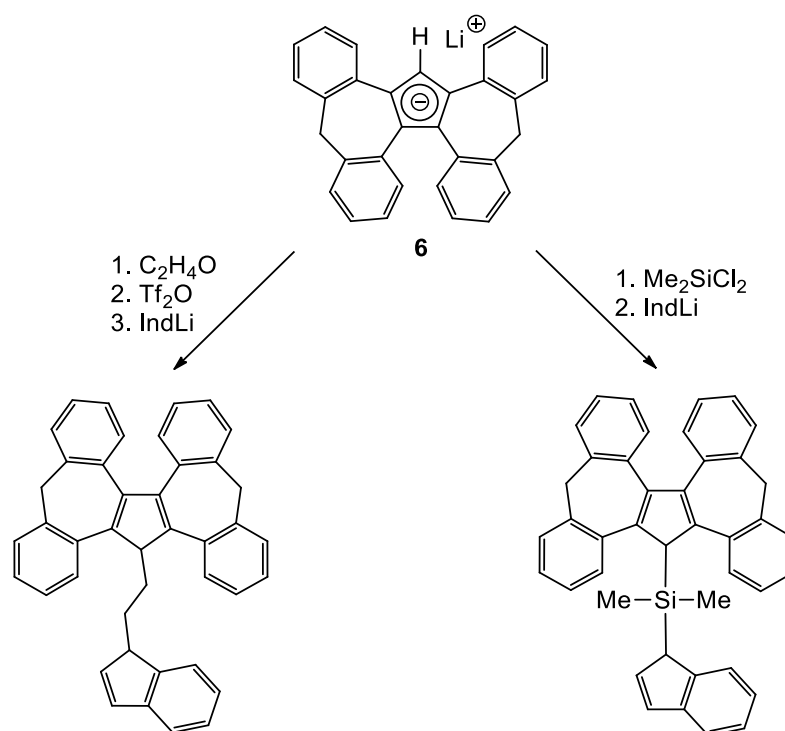
Aus diesen Erkenntnissen wurden Liganden konzipiert, deren Racemisierungsbarriere höher sind. Dies erfolgt über den Einbau von flexiblen Siebenringstrukturen in das Rückgrat, was eine Erhöhung der sterischen Hinderung hervorruft und dadurch eine deutlich höhere Racemisierungsbarriere von 83 kJ/mol (DFT-Rechnung) ergibt. Cp^C zeichnet sich somit durch hohe Konfigurationsstabilität aus und hat daher das Potenzial, als chiraler Komplexligand in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden zu können. Ein weiterer Vorteil der vierfach anellierten Grundstruktur im Vergleich zu Dibenzofluorenid liegt in der stärkeren M–L-Bindung, da hier der sich auf die Komplexstabilität negativ auswirkende Indenyleffekt nicht auftritt.

Die auf Vorarbeiten von Christian Schulz basierende Synthese von Cp^CH (**5**) konnte erfolgreich weitergeführt und in der Ausbeute verbessert werden (Gesamtausbeute: 64%). Dabei ist die Kupplung der Grignard-Verbindungen die größte synthetische Herausforderung, da diese mit Nebenreaktionen verbunden ist. Jedoch konnte der entsprechende Alkohol **4** durch veränderte Reaktionsbedingungen in deutlich höheren Ausbeuten und kürzeren Reaktionszeiten erhalten werden.

Durch Deprotonierung mit Basen lassen sich ionische Verbindungen von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (5) darstellen, die als Cp^{C} -Transferreagenzien für nachstehende Komplexierungsreaktionen dienen. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Ti}$ (8) ergab, dass diese Verbindung im Festkörper einen stark ionischen Charakter und eine dimere Struktur aufweist.

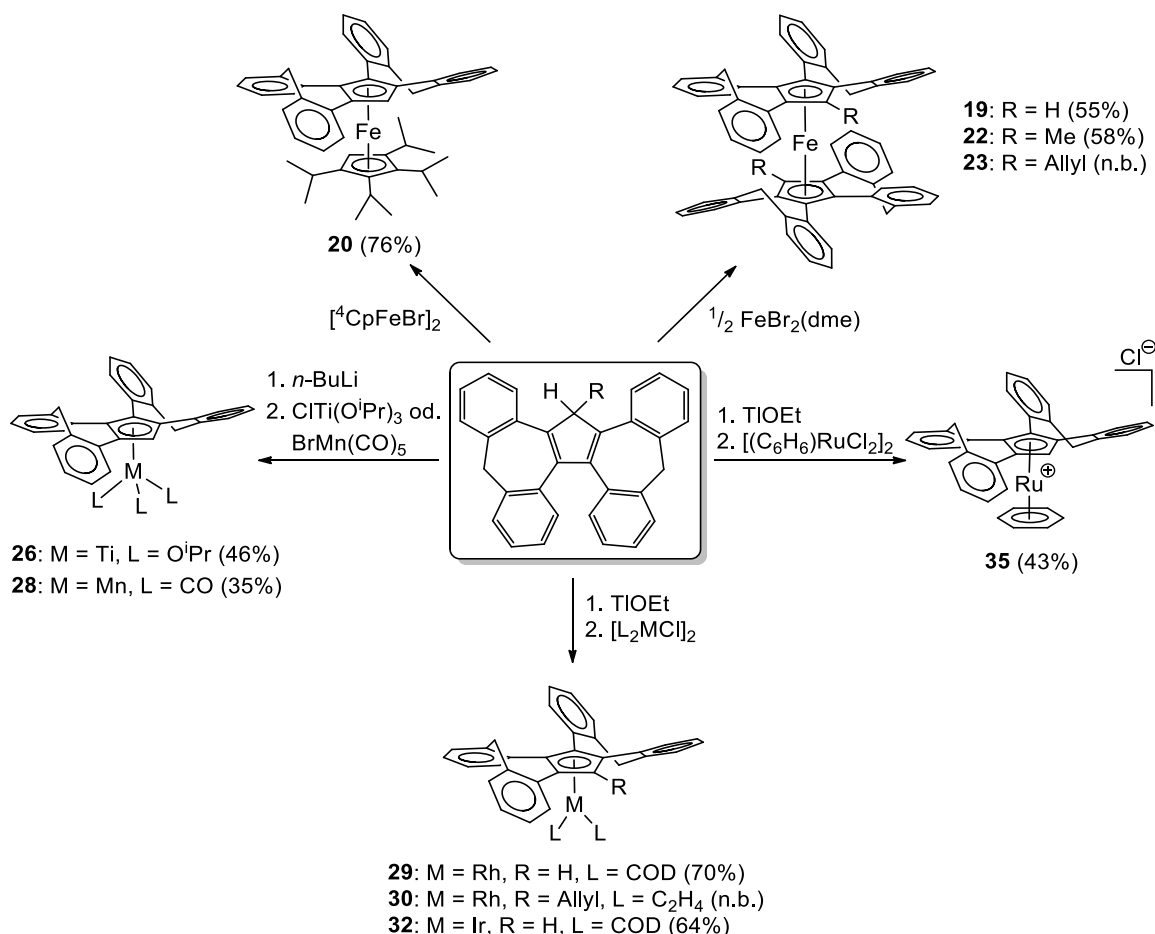
$\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (5) lässt sich in einfacher Weise modifizieren, um so das Spektrum an Cp^{C} -Liganden zu erweitern. Durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit einem reaktiven Elektrophil konnte eine Reihe von weiteren Derivaten dargestellt werden. Sowohl das Methyl- als auch das Allylderivat konnten strukturell charakterisiert werden. Beide substituierten Liganden wurden später erfolgreich für die Komplexsynthese eingesetzt.

Eine interessante Derivatisierung ist die Verknüpfung von zwei Cp^{C} -Einheiten über eine aliphatische Brücke. Die Bildung des Dimers $(\text{Cp}^{\text{C}})_2$ erfolgte durch die oxidative Kupplung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Li}$ (6) mit TiCl_4 . Diese bringt Verbindungen hervor, die Vorstufen von potenziellen Liganden für sterisch anspruchsvolle *ansa*-Metallocene sein können. Hierbei kann die Verbrückung auf unterschiedliche Weise z.B. durch Methylen-, Ethylen- oder Silylenbrücke erfolgen (Schema 53).



Schema 53. Darstellung von ethylen- (links) und dimethylsilylenverbrückten (rechts) *ansa*- Cp^{C} -Liganden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde weiterhin eine Reihe von Komplexen sowohl mit frühen (Titan) als auch späten Übergangsmetallen (Eisen, Ruthenium, Rhodium und Iridium) mit Cp^{C} -Liganden dargestellt (Schema 54).



Schema 54. Darstellung verschiedener Cp^{C} -Übergangsmetallkomplexe.

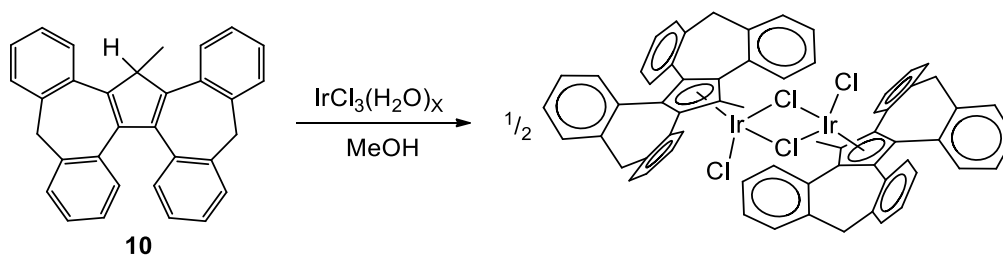
Ausgehend von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) gelang die Synthese der zum Ferrocen analogen Verbindung $(\text{Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**19**). Das gemischte Ferrocen $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**) ist im Gegensatz zu **19** gut löslich, so dass die Charakterisierung auf elektrochemische und röntgenkristallographische Untersuchungen sowie auf ^{13}C -NMR-Spektroskopie erweitert und ergänzt werden konnte. Die cyclovoltammetrische Untersuchung ergab, dass die Oxidation zum entsprechenden Ferroceniumkation über einen reversiblen Einelektronenprozess abläuft, wobei das Redoxpotential vergleichbar ist mit dem eines elektronenreichen Ferrocenderivats.

Durch chemische Oxidation von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**) konnte ebenfalls das stabile Ferroceniumkation $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})]\text{BF}_4$ (**21**) erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse strukturell untersucht werden. Weiterhin gelang die Darstellung der homoleptischen

Ferrocenderivate ($\text{MeCp}^{\text{C}}\text{)}_2\text{Fe}$ (**22**) und $(\text{AllylCp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**23**), die eine deutlich bessere Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln aufweisen als $(\text{Cp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**19**).

Ausgehend von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Li}$ (**6**) und $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ konnte der Cp^{C} -Titanhalbsandwichkomplex $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (**26**) synthetisiert werden. Ein interessantes Ergebnis lieferte zudem die Umsetzung von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (**26**) mit einem Überschuss von Me_3SiI , die zum Ligandenaustausch unter Bildung von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{TiI}_2(\text{O}^i\text{Pr})$ (**27**) führte. Die direkte Darstellung des Zirkoniumhalbsandwichkomplexes aus $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Li}$ (**6**) und $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ gelang nicht. Bei Verwendung von $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ als Metallhalogenid war der Manganhalbsandwichkomplex $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**28**) zugänglich. Alle drei Halbsandwichkomplexe wurden strukturell charakterisiert.

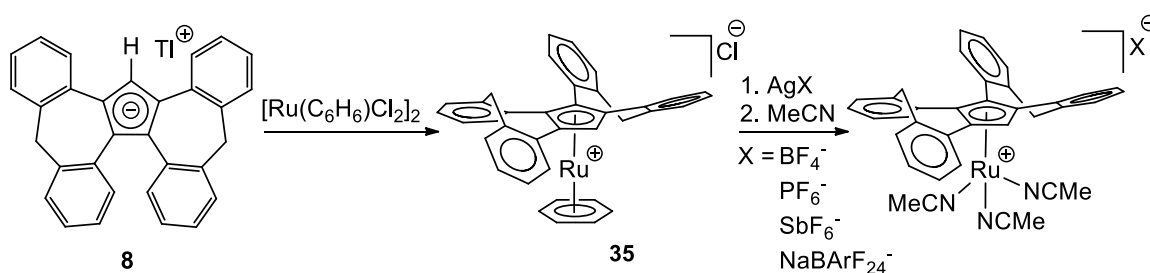
Im einem weiteren Teil dieser Arbeit konnten Cp^{C} -Komplexe später, elektronenreicher Übergangsmetalle ausgehend von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Ti}$ (**8**) und $[(\text{COD})\text{MCl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) synthetisiert werden. Von beiden Komplexen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Sie sind isostrukturell und weisen annähernd gleiche Bindungsabstände sowie -winkel auf. Für die Darstellung des dimeren Iridiumkomplexes $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{IrCl}_2]_2$ aus $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**) wurde die Reaktion mit $\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ in siedendem Methanol durchgeführt. Jedoch konnte hierbei keine Umsetzung beobachtet werden. Aufgrund des am Cyclopentadienidring verbleibenden Protons ist diese Umsetzung offenbar mit Nebenreaktionen behaftet. In zukünftigen Arbeiten sollte diese Reaktion mit dem Methylderivat $\text{MeCp}^{\text{C}}\text{H}$ (**11**) durchgeführt werden, welches nach der Deprotonierung kein Proton mehr am Fünfring besitzt (Schema 55).



Schema 55. Synthese des dimeren Cp^{C} -Iridiumkomplexes $[(\text{MeCp}^{\text{C}})\text{IrCl}_2]_2$ ausgehend von $\text{MeCp}^{\text{C}}\text{H}$ (**10**).

Die Darstellung des Rutheniumhalbsandwichkomplexes $(Cp^C)RuCl(PPh_3)_2$ war bislang erfolglos. Das schwerwiegende Problem liegt vermutlich in der erheblichen sterischen Wechselwirkung zwischen dem Cp^C - und den Phosphanliganden. Bereits im analogen Dibenzofluorenidkomplex wurde gezeigt, dass das Dibenzofluorenidgerüst einen hohen sterischen Druck auf die Phosphanliganden ausübt und sogar selbst eine massive Deformation erfährt.^[210] Das Problem der Sterik liegt vermutlich auch in der misslungenen Darstellung des Cobaltkomplexes $(Cp^C)Co(PPh_3)_2$ vor. Es ist in Zukunft wichtig, Metallvorstufen mit sterisch weniger anspruchsvollen Neutralliganden einzusetzen.

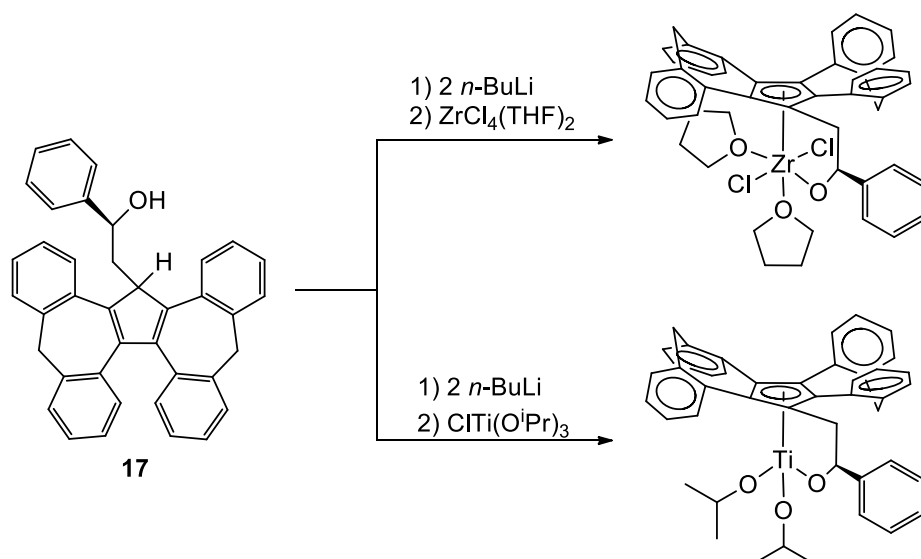
Der im Zuge dieser Arbeit erhaltene Cp^C -Rutheniumarenkomplex $[(Cp^C)Ru(C_6H_6)]Cl$ (**35**) eröffnet eine interessante Folgechemie. So kann in einem weiteren Schritt das Chloridanion durch andere Gegenionen und der Benzolligand durch Acetonitrilliganden ausgetauscht werden (Schema 56).^[211] Jedoch ist die Optimierung der Synthese und die Strukturaufklärung des Komplexes noch eine Herausforderung. Dies sollte in weiterführenden Arbeiten verfolgt werden.



Schema 56. Darstellung von Cp^C -Rutheniumarenkomplexen und weitere Modifikationsmöglichkeiten.

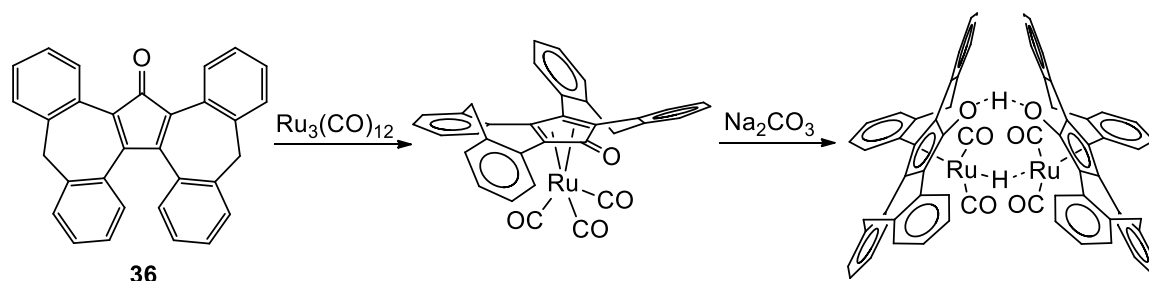
Für die Synthese von diastereomeren Cp^C -Verbindungen wurde ein weiteres Chiralitätszentrum durch die stereoselektive Öffnung von enantiomerenreinem Styroloxid am Cp^C -Grundgerüst eingeführt. Bisher konnte nicht ausreichend geklärt werden, in welcher Konstitution und Konfiguration der Alkohol **17** vorliegt. Eine Röntgenstrukturanalyse würde bei der Strukturaufklärung Abhilfe schaffen. Jedoch war es bisher nicht möglich, röntgenstrukturtaugliche Kristalle zu erhalten. Durch die direkte weitere Umsetzung dieser Verbindung mit geeigneten Metallvorstufen wird es möglich sein, diastereomere Kristalle zu erhalten und somit die Konfiguration des chiralen Alkohols zu bestimmen. In weiterführenden Arbeiten kann der chirale Alkohol **17** nach der

Deprotonierung mit zwei Äquivalenten von *n*-Butyllithium die Komplexierung mit geeigneten Metallvorstufen eingehen. Dabei stellen Verbindungen mit Elementen der Gruppe 4 als harte Lewis-Säuren denkbare Metallvorstufen dar (Schema 57).



Schema 57. Synthese von Komplexen mit Zirkonium und Titan ausgehend vom Diastereomerenmisch des Cp^CH-Derivats **17**.

Durch Reaktion von Cp^CTl (**8**) mit Luft in THF wurde quantitativ das Keton OCp^C (**36**) erhalten, das eine interessante Ausgangsverbindung für weitere Folgechemie darstellt (Schema 58). Hier ist ein alternativer η⁴-Bindungsmodus des Cp^C-Fragments möglich. Analoge Reaktivität ist von einigen substituierten Cyclopentadienonderivaten bekannt.^[212, 213] So kann die Verwendung des zu OCp^C (**36**) strukturell nah verwandten 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadienons für die Darstellung von Rutheniumkomplexen des Shvo-Katalysator-Typs als Motivation dienen.^[214]



Schema 58. Darstellung von Rutheniumkomplexen des Shvo-Katalysator-Typs mit OCp^C (**36**).

Insgesamt konnte mit der vorliegenden Arbeit Cp^C als chiraler Komplexligand in der Organometallchemie etabliert werden. Außerdem wurde ein Syntheseweg zur Darstellung verschiedener Cp^CH-Derivate erarbeitet. Sowohl bei den freien Liganden als auch bei den Übergangsmetallkomplexen ergaben NMR-Untersuchungen keinerlei Anzeichen für eine rasche Racemisierung. In zukünftigen Arbeiten sollten die dargestellten Übergangsmetallkomplexe im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität bei verschiedenen Reaktionen z.B. Polymerisations- und Hydrierreaktionen untersucht werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Informationen

5.1.1 Arbeitstechnik und Materialien

Alle Reaktionen wurden, soweit erforderlich, unter einer inerten Atmosphäre von trockenem Stickstoff und unter Verwendung von Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch unter Ölpumpenvakuum (10^{-3} mbar) ausgeheizt und mit Stickstoff begast. Kommerziell erhältliche Chemikalien und Lösungsmittel wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt, andernfalls getrocknet. Die Trocknung der Lösungsmittel Dichlormethan, Diethylether, Pentan und Toluol erfolgte in einer Lösungsmitteltrocknungsanlage MB SPS der Firma MBraun. Alle anderen Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.^[215] Zum Entgasen wurde für mindestens 30 min ein Argonstrom durch die Lösungsmittel geleitet. Für die Filtration unter Schutzgasatmosphäre wurden Edelstahltransferkanülen mit Teflonband fixierten Glasfasermikrofilter der Firma Whatman verwendet. Die Reinigung über Kieselgel wurde mit einem MPLC-Gerät des Typs Combi Flash Rf200 der Firma Teledyne Isco durchgeführt. Dazu wurden die vorgepackten Säulen RediSep® des selben Herstellers verwendet.

5.1.2 Instrumentelle Analytik

Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf folgenden FT-NMR-Spektrometern aufgenommen: Bruker AVANCE DPX 200 (^1H : 200 MHz, ^{13}C : 50 MHz), Bruker AVANCE DPX 400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz), Bruker AVANCE DPX 600 (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 151 MHz). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in Einheiten [ppm] der δ -Skala relativ zum jeweiligen Lösungsmittel als internem Standard. Die Bearbeitung und Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm MestReNova 6.0 der Firma Mestrelab Research S.L.

Elementaranalyse

Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff und Wasserstoff wurde in der Analytikabteilung der organischen Chemie von Frau Birgit Dusch und Frau Jana Ellmer mit einem Elementaranalysator EA 2400 CHN der Firma PerkinElmer durchgeführt.

Infrarot-Spektroskopie

Die Messung von KBr-Presslingen erfolgte auf einem Spectrum Two FT-IR Spektrometer der Firma PerkinElmer. Die ATR-IR-Messungen wurden auf einem Spektrometer FT-ATR IR 100 mit einem diamond-coated ZnSe ATR Zelle durchgeführt.

MALDI-TOF-Massenspektroskopie

Die MALDI-TOF-massenspektroskopischen Messungen wurden von Herrn Björn Schäfer an einem MALDI-TOF-Spektrometer Ultraflex TOF/TOF der Firma Bruker durchgeführt. Als Matrix wurde 2,5-Dihydroxybenzoesäure verwendet.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Dr. Yu Sun an einem Röntgendiffraktometer des Typs Oxford Diffraction Gemini S Ultra durchgeführt.

UV-VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem Avantes AvaSpec-2048L Spectrometer in Dichlormethan aufgenommen.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektren wurden von Tatjana Wall (Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Gehards, Physikalische Chemie) mit dem Gerät Fluorolog 3-22 von der Firma Horiba Jobin-Yvon aufgenommen.

Cyclo- und Square-Wave-Voltammetrie

Die Cyclo- und Square-Wave-Voltammogramme wurden von Dr. Adam Neuba (Universität Paderborn) mit einem PAR101-Potentiometer der Firma Metrohm in Dichlormethan bzw. in THF bei Raumtemperatur aufgenommen.

ESR-Spektroskopie

Die Messungen der ESR-Spektren wurden von Prof. Dr. Antonio Pierik mit einem EPR X-band-Spektrometer ELEXSYS E580 mit einem Hohlraum-Resonator des Typs ER4102ST der Firma Bruker durchgeführt. Die Probe wurde in sauerstofffreien THF (0.1 M) gelöst und anschließend in einem Quarzglasrohr Ilmasil PN gefroren.

Mössbauer-Spektroskopie

Die Mössbauer-Spektren wurden von Herrn Hendrik Auerbach (Arbeitsgruppe Prof. Dr. V. Schönemann, Fachbereich Physik) mit einem konventionellen Spektrometer im Modus konstanter Beschleunigung gemessen. Für die Temperaturregulierung wurde ein Durchfluß-Kryostat Optistat^{DN} der Firma Oxford Instruments verwendet. Isomerieverschiebungen δ sind relativ zu α -Fe bei der Raumtemperatur angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit einem least-squares-Fit und dem Programm Lorentzian line shapes.

5.2 Synthesevorschriften

Bei Verbindungen, die Dibenzosubereron als Strukturelement enthalten, entspricht die Nummerierung der Atome der von der IUPAC empfohlenen Nomenklatur. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird jedoch für die Bezeichnung des Cp^CH-Grundgerüsts folgendes Schema (Abbildung 74) verwendet, indem die Substituenten fortlaufend nummeriert sind.

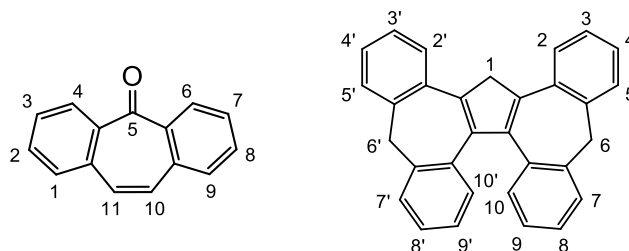
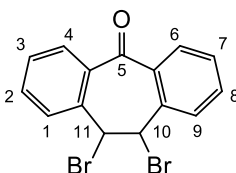


Abbildung 74. Nummerierung von Dibenzosubereron mit der IUPAC-Nomenklatur (links); geänderte Nomenklatur für Cp^CH (5, rechts).

5.2.1 10,11-Dibromo-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]-[7]annulen-5-on (**1**)



Eine Lösung von Brom (32.7 g, 233 mmol) in 100 mL Chloroform wurde tropfenweise zu einer Lösung von 5-Dibenzosubereron (43.4 g, 204 mmol) in 200 mL gegeben, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die Reaktionsmischung wurde 1.5 h bei RT gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit 100 mL Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

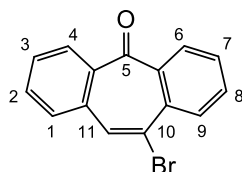
Ausbeute: 69.0 g (188 mmol, 92%)

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆): δ 8.06 (dd, ³J_{HH} = 7.8, 1.1 Hz, H₄+H₆, 2H), 7.71–7.61 (m, H₂+H₃+H₇+H₈, 4H), 7.57 (ddd, ³J_{HH} = 7.9, 7.0, 1.7 Hz, H₁+H₉, 2H), 6.20 (s, H₁₀+H₁₁, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-*d*₆): δ 192.2 (C₅), 138.8, 138.4, 133.8 (C₄+C₆), 132.2 (C₃+C₇), 132.0 (C₂+C₈), 130.4 (C₁+C₉), 53.9 (C₁₀+C₁₁) ppm.

Elementaranalyse	C ₁₅ H ₁₀ Br ₂ O (366.05)		
	berechnet:	C: 49.22%	H: 2.75%
	gefunden:	C: 49.36%	H: 2.88%

5.2.2 Synthese von 10-Bromo-5*H*-dibenzo[*a,d*][7]annulen-5-on (**2**)



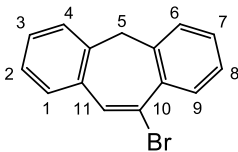
Zu einer Lösung von Kaliumhydroxid (27.1 g, 483 mmol) in 600 mL Methanol wurde **1** (58.9 g, 161 mmol) gegeben und 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde zunächst mit Wasser gewaschen, dann erneut in 200 mL Chloroform aufgenommen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 45.7 g (160 mmol, >99%)

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆): δ 8.16 (dd, ³J_{HH} = 8.1, 0.7 Hz, H9, 1H), 7.95 (s, H11, 1H), 7.91–7.84 (m, H4+H6, 2H), 7.80–7.74 (m, H1, 1H), 7.74–7.59 (m, 4H, H2+H3+H7+H8)) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-*d*₆): δ 194.6 (C5), 140.4, 139.9, 135.4, 133.8, 133.7, 132.9, 132.8, 131.6, 131.2, 130.9, 130.4, 129.6, 129.2, 125.4 (C11) ppm.

Elementaranalyse	C ₁₅ H ₉ BrO (285.14)		
	berechnet:	C: 63.18%	H: 3.18%
	gefunden:	C: 63.31%	H: 3.30%

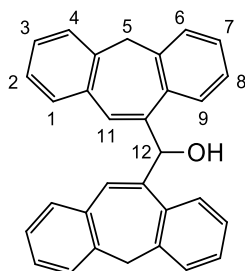
5.2.3 Synthese von 10-Bromo-5*H*-dibenzo[*a,d*][7]annulen (**3**)

LiAlH₄ (3.98 g, 105 mmol) wurde in 200 mL trockenen Diethylether vorgelegt. AlCl₃ (14.0 g, 105 mmol) wurde portionsweise in 150 mL trockenen Diethylether gelöst und unter Rühren zur Vorlage getropft. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. **2** (30.0 g, 105 mmol) wurde in 150 mL trockenen THF gelöst und unter Rühren innerhalb 20 min bei 0 °C zum LiAlH₄/AlCl₃-Gemisch gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Unter Eiskühlung wurde vorsichtig 200 mL Wasser zur erhaltenen gelbgrünen Suspension gegeben. Das so erhaltene Gemisch wurde dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **3** als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 26.3 g (97.0 mmol, 92%)

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆): δ 7.81–7.75 (m, H1+H11, 2H), 7.41–7.27 (m, 6H), 7.22 (td, ³J_{HH} = 7.5, ³J_{HH} = 1.4 Hz, H4, 1H), 3.76 (s, H5, 2H). ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-*d*₆): δ 140.4, 139.5, 135.7, 135.3, 135.0, 130.9, 130.0, 129.8, 128.6, 128.4, 128.3, 127.2, 127.1, 125.1 (C11), 41.3 (C5) ppm.

5.2.4 Synthese von bis(5*H*-dibenzo[*a,d*][7]annulen-10-yl)methanol (**4**)

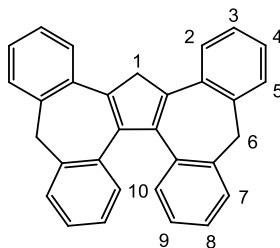
Magnesiumspäne (0.91 g, 37.3 mmol) wurden mit wenig Iod vorgelegt und mit 5 mL trockenem THF überschichtet. **3** (10.0 g, 37.0 mmol) wurde in 30 mL trockenem THF gelöst und langsam zur Vorlage getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei RT gerührt. Ethylformiat (1.37 g, 18.5 mmol) wurde in 10 mL trockenem THF gelöst und langsam zur Vorlage getropft. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei RT gerührt. Zu der entstandenen tiefroten Reaktionsmischung wurden 50 mL Salzsäure (2M) unter Eisbadkühlung gegeben und anschließend 30 min bei RT gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.20 g (18.5 mmol, 81%)

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*₁): breite Resonanzen aufgrund der gehinderten Rotation, δ 7.67–7.05 (mehrere m, Ar-H, 18H), 6.21 (s, H₁₂, 1H), 3.62–2.44 (m, 2 x H₅, 4H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*₁): δ 143.8, 143.5, 138.9, 138.6, 137.7, 136.0, 135.6, 134.1, 133.7, 132.4, 130.3, 129.2, 128.8, 128.4, 127.9, 127.7, 127.6, 127.4, 127.3, 127.1, 126.8, 126.7, 126.5, 126.3, 126.2, 126.1, 58.0 (C₁₂), 42.8 (C₅), 42.3 (C₅) ppm.

Elementaranalyse	C ₃₁ H ₂₄ O (412.52)	
berechnet:	C: 90.26%	H: 5.86%
gefunden:	C: 90.13%	H: 6.06%

5.2.5 Synthese von Cp^CH (5)

Zu einer Suspension von 4 (9.58 g, 23.2 mmol) in 100 mL trockenem Dichlormethan wurde Trifluoressigsäure (18.5 g, 162 mmol) gegeben, wobei sich die Farbe der Suspension von beige zu dunkelrot änderte. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden langsam 150 mL gesättigte NaHCO₃-Lösung zugegeben. Die wässrige Phase wurden getrennt und zweimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde 5 als blassrosafarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.69 g (22.0 mmol, 95%)

¹H-NMR (400 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 7.56 (dd, ³J_{HH} = 7.4, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar-H, 2H), 7.45 (dd, ³J_{HH} = 10.3, ⁴J_{HH} = 4.3 Hz, Ar-H, 4H), 7.37–7.20 (m, Ar-H, 6H), 6.98–6.92 (m, Ar-H, 2H), 6.87 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, Ar-H, 2H), 4.36 (s, H1, 2H), 3.99 (d, ²J_{HH} = 12.8 Hz, H6, 2H), 3.79 (d, ³J_{HH} = 12.7 Hz, H6, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 143.2, 143.1, 139.2, 139.2, 134.6, 133.1, 129.1, 128.6, 128.4, 128.3, 127.7, 127.6, 127.0, 125.5, 44.9 (C1), 42.2 (C6) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, Benzol-*d*₆): δ 7.27–6.87 (mehrere m, Ar-H, 14H), 6.69 (td, ³J_{HH} = 7.6, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, Ar-H, 2H), 3.87 (s, H1, 2H), 3.74 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, H6, 2H), 3.70 (d, ²J_{HH} = 12.8 Hz, H6, 2H) ppm.

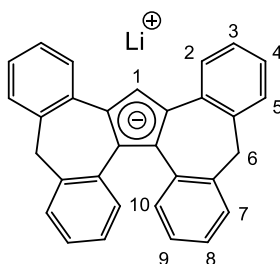
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Benzol-*d*₆): δ 143.2, 143.0, 139.5, 138.8, 134.6, 133.1, 129.4, 128.1, 127.7, 127.6, 126.6, 125.4, 44.6 (C1), 42.2 (C6) ppm.

Elementaranalyse C₃₁H₂₂ (394.52)

berechnet: C: 94.38% H: 5.62%

gefunden: C: 94.73% H: 5.80%

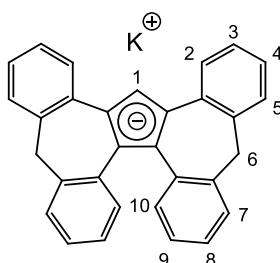
5.2.6 Synthese von Cp^CLi (**6**)



Zu einer Lösung von **5** (1.00 g, 2.53 mmol) in 20 mL trockenem Toluol wurde *n*-Butyllithium (1.01 mL einer 2.5 M Lösung in *n*-Hexan, 2.53 mmol) gegeben, wobei sich die Lösung sofort gelb färbte und ein Niederschlag ausfiel. Nach 2 h wurde der Feststoff über eine P4-Fritte abgetrennt, mit 5 mL trockenem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene blassgelbe Feststoff wurde ohne weitere Aufreinigung und Analytik in den nächsten Reaktionen eingesetzt.

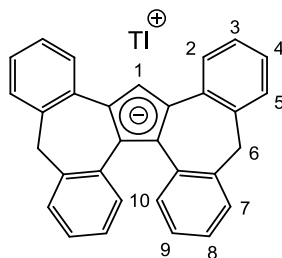
Ausbeute: 0.99 g (2.47 mmol, 98%)

5.2.7 Synthese von Cp^CK (**7**)



Zu einer Lösung von **5** (1.00 g, 2.53 mmol) in 20 mL trockenem Toluol wurde eine Lösung von Kaliumhexamethyldisilazid (0.53 g, 2.53 mmol) in 10 mL trockenem Toluol gegeben, wobei sich die Lösung sofort tiefrot färbte und ein Niederschlag ausfiel. Nach 2 h wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Der erhaltene tiefrote Feststoff wurde ohne weitere Aufreinigung und Analytik in den nächsten Reaktionen eingesetzt.

Ausbeute: 1.08 g (2.50 mmol, 99%)

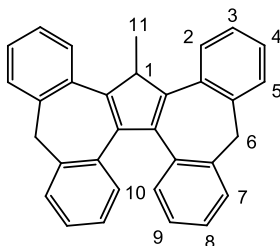
5.2.8 Synthese von Cp^cTi (**8**)

Eine Lösung von Thalliumethanolat (277 mg, 1,11 mmol) in 2 mL trockenem Benzol wurde zu einer Lösung von Cp^cH (**5**, 398 mg, 1,01 mmol) in 6 mL Benzol gegeben, wobei sich die Lösung von rosa zu orange färbte. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 80 °C unter Lichtschutz erhitzt. Nach Abkühlen wurde ein gelber Feststoff erhalten, der über eine P4-Umkehrfritte abfiltriert und mehrmals mit Benzol gewaschen wurde. Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus THF wurde das Produkt in Form gelber Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 588 mg (0,98 mmol, 97%)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 7.53 (dd, ³J_{HH} = 7.6, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, Ar-H, 2H), 7.30 (dd, ³J_{HH} = 9.7, 7.6 Hz, Ar-H, 4H), 7.11 (td, ³J_{HH} = 7.5, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, Ar-H, 2H), 7.07–6.98 (m, Ar-H, 4H), 6.88 (td, ³J_{HH} = 7.3, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, Ar-H, 2H), 6.76 (td, ³J_{HH} = 7.6, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, Ar-H, 2H), 6.55 (s, H1, 1H), 3.86 (d, ²J_{HH} = 12.3 Hz, H6, 2H), 3.78 (d, ²J_{HH} = 12.4 Hz, H6, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ 137.4, 137.3, 137.2, 136.8, 130.3, 127.2, 127.2, 127.1, 125.8, 125.5, 124.6, 123.7, 123.0, 120.2, 106.0 (C1), 42.1 (C6), 39.5 (C6) ppm.

5.2.9 Synthese von MeCp^cH (**10**)

Cp^cH (**5**, 790 mg, 2.00 mmol) wurde in 20 mL trockenem Toluol gelöst und n-Butyllithium (0.80 mL einer 2.5 M Lösung in n-Hexan, 2.00 mmol) zugegeben. Das ausgefallene Cp^cLi wurde durch Zugabe von 1 mL THF wieder in Lösung gebracht. Die orangefarbene Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und langsam Methyljodid (284 mg, 2.00 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zunächst für 1 h bei 0 °C, dann weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende wurde eine orangefarbene Lösung mit einem farblosen Feststoff erhalten. 30 mL Wasser wurden zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 20 mL Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt aus Dichlormethan / Diethylether umkristallisiert, wobei das Produkt als orangefarbene Kristalle erhalten wurde.

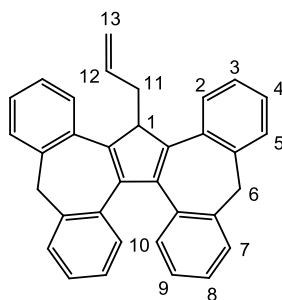
Ausbeute: 623 mg (1.53 mmol, 76%)

¹H-NMR (400 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 8.00 (dd, ³J_{HH} = 7.7, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, Ar-H, 1H), 7.51–7.13 (m, Ar-H, 11H), 6.95 (td, ³J_{HH} = 7.8, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, Ar-H, 1H), 6.86 (t, ³J_{HH} = 8.5 Hz, Ar-H, 2H), 6.70 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, Ar-H, 1H), 4.40 (q, ³J_{HH} = 7.4 Hz, H1, 1H), 3.95 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, H6, 1H), 3.91 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, H6, 1H), 3.74 (d, ²J_{HH} = 12.6 Hz, H6, 1H), 3.74 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, H6, 1H), 1.80 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, H11, 3H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 150.2, 147.1, 143.1, 141.3, 140.8, 140.5, 140.4, 139.8, 135.3, 133.3, 133.0, 132.6, 129.3, 129.3, 128.7, 128.6, 128.5, 128.3, 128.3, 128.1, 127.5, 127.0, 126.9, 126.6, 126.2, 125.4, 125.3, 51.3 (C1), 42.3 (C6), 42.1 (C6), 19.4 (C11) ppm.

Elementaranalyse für C₃₂H₂₄ (408.53)

berechnet:	C: 94.08%	H: 5.92%
gefunden:	C: 93.08%	H: 5.93%

5.2.10 Synthese von AllylCp^CH (**11**)

Cp^CH (**5**, 790 mg, 2.00 mmol) wurde in 20 mL trockenem Toluol gelöst und *n*-Butyllithium (0.80 mL einer 2.5 M Lösung in *n*-Hexan, 2.00 mmol) zugegeben. Das ausgefallene Cp^CLi (**6**) wurde durch Zugabe von 1 mL THF wieder in Lösung gebracht. Die orangefarbene Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und langsam Allylbromid (242 mg, 2.00 mmol) zugegeben. Nach 16 h wurden 30 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase wurde dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 20 mL Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt aus Dichlormethan / Ethanol umkristallisiert, wobei das Produkt in Form von pinkfarbenen Kristallen erhalten wurde.

Ausbeute: 1.97 g (4.53 mmol, 60%)

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*₁): δ 7.97–7.90 (m, Ar-H, 1H), 7.49–7.43 (m, Ar-H, 2H), 7.43–7.28 (m, Ar-H, 7H), 7.24 (dtd, ³J_{HH} = 10.0, 7.5, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, Ar-H, 2H), 7.00–6.83 (m, Ar-H, 3H), 6.72 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, Ar-H, 1H), 5.57 (ddt, ³J_{HH} = 16.8, 10.4, 6.4 Hz, H12, 1H), 4.94–4.85 (m, H13, 2H), 4.54 (dd, ³J_{HH} = 5.8, 3.1 Hz, H1, 1H), 3.93 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, H6, 1H), 3.92 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, H6, 1H), 3.79 (d, ²J_{HH} = 12.5 Hz, H6, 1H), 3.78 (d, ²J_{HH} = 12.6 Hz, H6, 1H), 3.57 (dt, ²J_{HH} = 14.7, ³J_{HH} = 5.9 Hz, H11, 1H), 2.81 (ddd, ²J_{HH} = 15.1 Hz, ³J_{HH} = 7.6, ⁴J_{HH} = 2.9 Hz, H11, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*₁): δ 146.9, 144.7, 143.6, 141.7, 140.9, 140.4, 139.8, 139.6, 134.9, 133.2 (C12), 132.6, 132.2, 129.20, 129.1, 128.3, 128.2, 127.9, 127.8, 127.1, 126.5, 126.4, 125.7, 125.0, 124.9, 117.3 (C13), 55.4 (C1), 42.2 (C6), 42.0 (C6), 35.0 (C11) ppm.

Elementaranalyse für $C_{34}H_{26}$ (434.57)

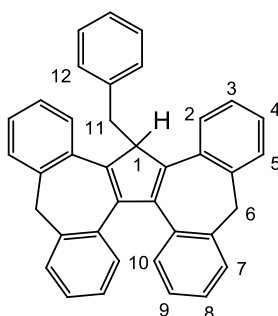
berechnet: C: 93.97 % H: 6.03 %

$C_{34}H_{26} \cdot 0.1 CH_2Cl_2$ (443.06)

berechnet: C: 92.44 % H: 5.96 %

gefunden: C: 92.73 % H: 5.99 %

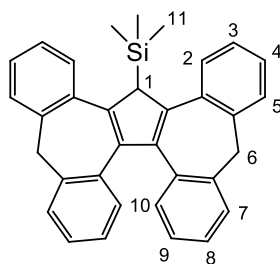
5.2.11 Synthese von $BzCp^C H$ (**12**)



Zu einer Lösung von $Cp^C H$ (**5**, 198 mg, 0.50 mmol) wurde *n*-Butyllithium (0.20 mL einer 2.5 M Lösung in *n*-Hexan, 0.50 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1 mL trockenes THF und Benzylbromid (85.5 mg, 0.50 mmol) bei 0 °C zugegeben. Nach 16 h wurden 30 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase wurde zweimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: nicht bestimmbar, da zu gering.

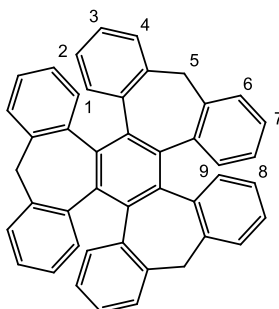
1H -NMR (400 MHz, Dichlormethan- d_2): δ 8.31–8.25 (m, Ar-H, 1H), 7.00–6.92 (m, Ar-H, 3H), 6.84–6.66 (m, Ar-H, 4H), 6.60 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, Ar-H, 1H), 6.39 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, Ar-H, 1H), 4.72 (t, $^3J_{HH} = 4.4$ Hz, H1, 1H), 4.30–4.21 (m, H11, 1H), 3.95 (d, $^2J_{HH} = 12.9$ Hz, H6, 1H), 3.80 (d, $^2J_{HH} = 12.7$ Hz, H6, 1H), 3.61 (d, $^2J_{HH} = 12.8$ Hz, H6, 1H), 3.36–3.29 (m, H11, 1H), 2.86 (d, $^2J_{HH} = 12.7$ Hz, H6, 1H) ppm.

5.2.12 Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**13**)

Zu einer Lösung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**, 395 mg, 1.00 mmol) in 10 mL trockenem THF wurde *n*-Butyllithium (0.40 mL einer 2.5 M Lösung in *n*-Hexan, 1.00 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde Chlortrimethylsilan (109 mg, 1.00 mmol) zugegeben. Nach 16 h wurden 10 mL gesättigte NH_4Cl -Lösung gegeben und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein orangefarbenes Öl erhalten. Die säulenchromatographische Aufreinigung mit Hexan / Ethylacetat lieferte das Produkt als hellroten Feststoff.

Ausbeute: nicht bestimmbar, da noch Verunreinigung mit enthalten sind.

^1H -NMR (400 MHz, Dichlormethan- d_2): δ 7.85–7.76 (m, Ar-H, 1H), 7.47–7.19 (m, Ar-H, 11H), 6.97–6.91 (m, Ar-H, 1H), 6.90–6.81 (m, Ar-H, 2H), 6.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, Ar-H, 1H), 3.96 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, H6, 1H), 3.90 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, H6, 1H), 3.74 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, H6, 2H), -0.03 (s, H11, 9H) ppm.

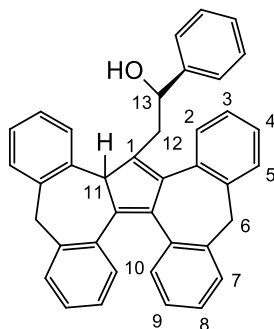
5.2.13 Bildung des Trimers (**16**)

Eine Lösung von **3** (4.00 g, 14.0 mmol) in 20 mL trockenem THF wurde unter starkem Rühren innerhalb von 20 min zu einer Mischung von Magnesiumspänen (0.37 g, 15.0 mmol) in 5 mL THF getropft. Das Gemisch wurde zur Vollständigkeit der Reaktion über Nacht gerührt. Nachfolgend wurde eine Lösung von (S)-Naproxenylmethylester (1.73 g, 7.10 mmol) in 10 mL THF innerhalb von 20 min zur Vorlage getropft, worauf sich die Reaktionsmischung von grün zu braun verfärbte. Nach 20 h wurden 30 mL 2 M HCl zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen zweimal mit H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der verbliebene braune, harzartige Feststoff wurde mit Aceton gewaschen und es blieb ein farbloser Feststoff zurück. Anschließend wurde dieser in 30 mL Dichlormethan suspendiert und Trifluoressigsäure (3.35 g, 50 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit 60 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurde ein brauner, harzartiger Feststoff erhalten. Das Rohprodukt wurde in Diethylether gelöst durch langsames Abdampfen als beiger Feststoff umgewandelt.

Ausbeute: nicht bestimmbar, da zu gering.

¹H-NMR (400 MHz, Dichlormethan-*d*₂) δ 7.87 (dd, ³J_{HH} = 7.5, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, Ar-H, 3H), 7.53–7.45 (m, 2H), 7.45–7.35 (m, Ar-H, 6H), 7.32–7.24 (m, Ar-H, 6H), 7.07 (td, ³J_{HH} = 7.7, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, Ar-H, 3H), 4.04 (d, ²J_{HH} = 13.2 Hz, H5, 3H), 3.89 (d, ²J_{HH} = 13.2 Hz, H5, 1H) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, Dichlormethan-*d*₂) δ 151.3, 138.8, 137.8, 130.7, 129.6, 129.1, 129.0, 128.8, 128.6, 128.2, 127.2, 126.3, 126.0, 122.9, 41.9 (C5) ppm.

5.2.14 Synthese von (EtPhOH)Cp^CH (**18**)

n-Butyllithium (0.40 mL einer 2.5 M Lösung in *n*-Hexan, 1.00 mmol) wurde zu einer Suspension von Cp^CH (**5**, 395 mg, 1.00 mmol) in 10 mL trockenem Diethylether bei Raumtemperatur gegeben, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. (*R*)-Styroloxid (0.12 g, 1.00 mmol) wurde bei 0 °C langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 16 h gerührt. Nach Zugabe von 10 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung wurde die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Toluol gelöst und aus Hexan umgefällt, wobei das Produkt als gelber Feststoff erhalten wurde.

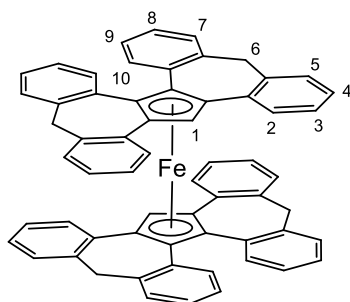
Ausbeute: 0.21 g (0.41 mmol, 41%)

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*₁): δ 8.34 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, Ar-H, 1H), 7.60 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, Ar-H, 1H), 7.52 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, Ar-H, 1H), 7.44–7.32 (m, Ar-H, 6H), 7.25–7.15 (m, Ar-H, 3H), 7.09 (dd, ³J_{HH} = 13.5, 6.9 Hz, Ar-H, 2H), 6.96 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, Ar-H, 2H), 6.86 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, Ar-H, 1H), 6.77 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, Ar-H, 1H), 6.58 (t, ³J_{HH} = Ar-H, 3H), 6.18 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, Ar-H, 1H), 5.06 (s, H11, 1H), 4.49 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H13, 1H), 4.26 (t, ³J_{HH} = 9.6 Hz, H12, 1H), 4.14 (dd, ³J_{HH} = 10.6, 7.7 Hz, H12, 1H), 3.98 (d, ²J_{HH} = 12.9 Hz, H6, 1H), 3.76 (d, ³J_{HH} = 13.0 Hz, H6, 1H), 3.55 (d, ³J_{HH} = 12.7 Hz, H6, 1H), 2.77 (d, ³J_{HH} = 12.8 Hz, H6, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*₁): δ 146.1, 144.9, 144.2, 143.7, 140.6, 139.5, 139.1, 139.0, 138.2, 137.0, 134.3, 134.0, 133.6, 131.7, 129.4, 128.9, 128.5, 128.4, 128.1, 128.0, 127.8, 126.9, 126.6, 126.5, 126.0, 125.1, 124.8, 63.0 (C12), 56.8 (C11), 50.7 (13), 43.1 (C6), 41.4 (C6) ppm.

Elementaranalyse	C ₃₉ H ₃₀ O (514.65)		
	berechnet:	C: 90.66%	H: 6.24%
	gefunden:	C: 89.11%	H: 6.28%

5.2.15 Synthese von (Cp^c)₂Fe (**19**)



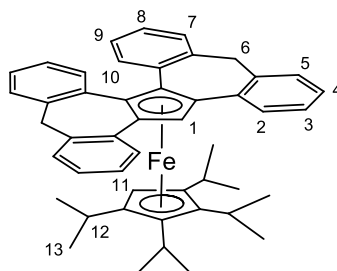
Eine Lösung von Cp^cH (**5**, 395 mg, 1.00 mmol) wurde in 10 mL trockenem Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Kaliumhexamethyldisilazid (231 mg, 1.00 mmol) wurde in 5 mL trockenem Toluol gelöst und zur Vorlage gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbliebene, rote Rückstand in 15 mL in trockenem THF gelöst. FeBr₂(dme) (153 mg, 0.50 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 14 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt zunächst zweimal mit je 20 mL 2 M HCl-Lösung, dann zweimal mit je 30 mL Wasser und anschließend mit 30 mL Ethylacetat gewaschen. **19** wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 230 mg (0.27 mmol, 55%)

¹H-NMR (400 MHz, Benzol-*d*₆): δ 7.77 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 7.32–6.60 (mehrere m, Ar-H, 34H, teilweise von Signalen des Lösungsmittels überlagert), 5.36 (s, H1, 2H), 3.92 (d, ²J_{HH} = 13.4 Hz, H6, 2H), 3.36 (d, ²J_{HH} = 13.5 Hz, H6, 2H), 3.25 (d, ²J_{HH} = 12.9 Hz, H6, 2H), 2.20 (d, ²J_{HH} = 13.8 Hz, H6, 2H) ppm.

MALDI-TOF MS: m/z 842.374 [M]⁺, berechnet: 842.264.

Elementaranalyse	C ₆₂ H ₄₂ Fe (842.86)		
	berechnet:	C: 88.35%	H: 5.02%
	gefunden:	C: 87.02%	H, 5.22%

5.2.16 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**)

Zu einer Lösung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**, 395 mg, 1.00 mmol) in 10 mL trockenem Toluol wurde *n*-Butyllithium (1.01 mL einer 2.5 M Lösung in *n*-Hexan, 2.53 mmol) gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde 1 mL trockenes THF zugegeben, um den entstandenen Feststoff in Lösung zu bringen. Die so erhaltene Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von $[\text{}^4\text{CpFeBr}]_2$ in 2 mL trockenem Toluol und 2 mL trockenem THF innerhalb 20 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mehrmals mit Pentan gewaschen, mit Toluol extrahiert und über Kieselgel filtriert. Durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan konnten tiefrote Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 260 mg (0.38 mmol, 76%)

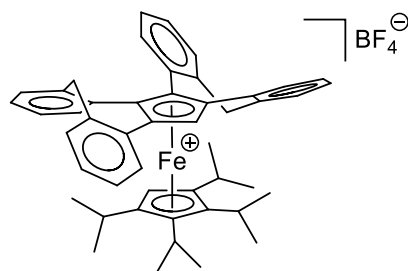
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d_1 , zwei Isomere im Verhältnis von 0.6:1.0): δ 8.62–6.73 (mehrere m, Ar-H), 5.89, 5.78 (2 x s, 0.6:1.0, 2 x H1, 1H), 5.44–5.39 (m, 2 x H6, 1H), 4.08–3.99 (m, 4 x H6, 2H), 3.68, 3.45 (2 x s, 0.6:1.0, H11, 1H), 3.51 (2 x d, 2 x H6, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, 1H), 3.15, 3.09, 3.02, 2.90, 2.84, 2.75, 2.46, 2.25 (8 x sept, 8 x H12, 4H), 2.06, 1.82, 1.68, 1.50, 1.25, 1.23, 1.17, 1.12–1.09, 0.84, 0.81, 0.08, 0.08 (11 x d, 1 x m, 16 x H13, 24H) ppm.

MALDI-TOF MS: m/z 682.388 $[\text{M}]^+$, berechnet: 682.326.

Elementaranalyse $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{Fe}$ (682.77)

berechnet: C: 84.44% H: 7.38%

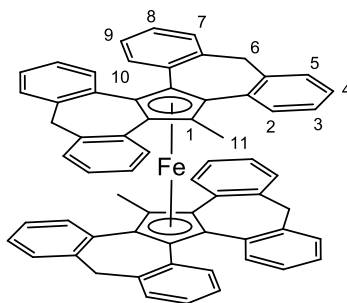
gefunden: C: 84.67% H: 7.23%

5.2.17 Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})]\text{BF}_4$ (**21**)

Zu einer Lösung von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ (**20**, 110 mg, 0.16 mmol) in 10 mL trockenen Dichlormethan wurde $(\text{NO})\text{BF}_4$ (30.8 mg, 0.26 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Dichlormethan / Diethylether umkristallisiert und es wurden dunkelbraune, fast schwarze Kristalle von **21** erhalten.

Ausbeute: 102 mg (0.13 mmol, 82%)

Elementaranalyse	$\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{BF}_4\text{Fe}$ (769.58)
gefunden:	C: 74.92% H: 6.55%
	$\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{BF}_4\text{Fe} \cdot 0.7 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (829.00)
berechnet:	C: 70.56% H: 6.25%
gefunden:	C: 70.52% H: 6.22%

5.2.18 Synthese von (MeCp^C)₂Fe (**22**)

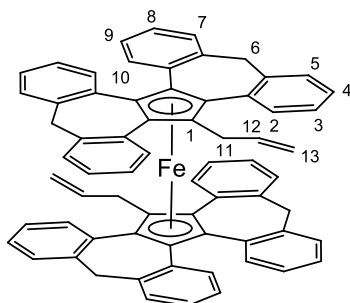
MeCp^CH (**10**, 409 mg, 1.00 mmol) wurde in 10 mL trockenem THF gelöst und *n*-Butyllithium (0.40 mL einer 2.5 M Lösung in *n*-Hexan, 1.00 mmol) zugegeben, wobei sich die Lösung von orange nach gelbbraun verfärbte. Nach 2 h wurde FeBr₂(dme) (153 mg, 0.50 mmol) zur Lösung gegeben und die Reaktionsmischung zunächst 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Zur Aufreinigung wurde der Rückstand in Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Diethylether in Form roter Plättchen umkristallisiert, die für Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 251 mg (0.29 mmol, 58%)

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*₁): δ 8.24 (s, Ar-H, 1H), 7.90 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, Ar-H, 1H), 7.55 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, Ar-H, 1H), 7.42 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, Ar-H, 1H), 7.40–7.29 (m, Ar-H, 2H), 7.24–7.05 (m, Ar-H, 11H), 7.02–6.70 (m, Ar-H, 10H), 6.43 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, Ar-H, 1H), 6.00 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, Ar-H, 1H), 5.81 (2 x d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, Ar-H, 2H), 5.46 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, Ar-H, 1H), 4.05 (d, ²J_{HH} = 13.1 Hz, H6, 1H), 3.82 (s, H6, 1H), 3.59 (d, ²J_{HH} = 13.1 Hz, H6, 3H), 3.32 (d, ²J_{HH} = 13.2 Hz, H6, 2H), 2.34 (s, H11, 3H), 2.21 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, H6, 1H), 1.28 (s, H11, 3H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*₁): δ 130.9, 129.7, 128.9, 128.0, 127.8, 127.5, 127.4, 127.2, 127.0, 126.7, 126.6, 126.4, 126.3, 126.1, 126.00, 125.9, 125.8, 125.5, 125.4, 125.3, 124.6, 124.5, 124.4, 42.1 (C6), 42.1 (C6), 41.7 (C6), 41.5 (C6), 15.1 (C11), 10.8 (C11) ppm.

MALDI-TOF MS: *m/z* 870.412 [M]⁺, berechnet: 870.295.

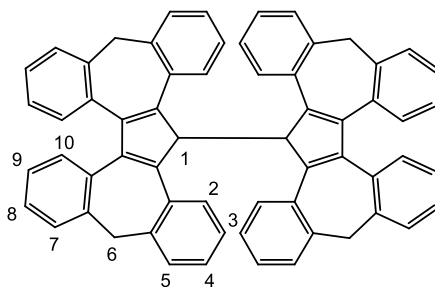
5.2.19 Synthese von $(\text{AllylCp}^{\text{C}})_2\text{Fe}$ (**23**)

AllylCp^CH (**11**, 196 mg, 0.45 mmol) wurde in 6 mL trockenem THF gelöst und *n*-Butyllithium (0.18 mL einer 2.5 M Lösung in *n*-Hexan, 0.45 mmol) zugegeben, wobei sich die Lösung von rosa nach rotbraun verfärbte. Nach 2 h wurde FeBr₂(dme) (69.2 mg, 0.23 mmol) zur Lösung gegeben und die Reaktionsmischung zunächst 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Zur Aufreinigung wurde der Rückstand in Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Diethylether in Form dunkelroter Kristalle umkristallisiert, die jedoch aufgrund mangelnder Qualität nicht für Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: nicht bestimmt, da noch Verunreinigungen enthalten sind.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*₁): δ 8.17 (br, Ar-H, 1H), 8.00 (br, Ar-H, 1H), 7.69 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, Ar-H, 1H), 7.41 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, Ar-H, 1H), 7.34 (dd, ³J_{HH} = 13.3, 6.0 Hz, Ar-H, 1H), 7.17–6.68 (mehrere m, Ar-H), 6.42 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, Ar-H, 1H), 5.93 (br, 1H), 5.76 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, Ar-H, 2H), 5.71–5.58 (m, 1H), 5.48 (br, 1H), 4.84 (d, ³J_{HH} = 10.4 Hz, 1H), 4.80 – 4.64 (m, 2H), 4.56 (s, 1H), 4.16 (d, ³J_{HH} = 10.1 Hz, 1H), 4.00 (d, ²J_{HH} = 12.4 Hz, H6, 1H), 3.71 (d, ²J_{HH} = 17.1 Hz, 2H), 3.59 (d, ²J_{HH} = 13.1 Hz, H6, 1H), 3.30 (d, ²J_{HH} = 12.9 Hz, H6, 2H), 2.86 (dd, ³J_{HH} = 14.3, 6.3 Hz, 1H), 2.53 (s, 1H), 2.25 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, H6, 1H).

MALDI-TOF MS: m/z 922.437 [M]⁺, berechnet: 922.326.

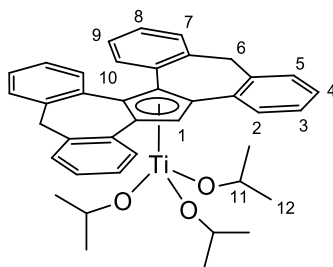
5.2.20 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})_2$ (**24**)

Zu einer Lösung von **5** (393 mg, 1.00 mmol) in 10 mL trockenem Toluol wurde *n*-Butyllithium (0.40 mL einer 2.5 M Lösung in *n*-Hexan, 1.00 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 5 mL trockenes THF zugegeben, um den entstandenen Feststoff wieder in Lösung zu bringen. Anschließend wurde Titan(IV)tetrachlorid (190 mg, 1.00 mmol) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise zugegeben. Unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch für weitere 16 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Abdampfen einer gesättigten Toluollösung erhalten.

Ausbeute: 264 mg (0.36 mmol, 36%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Dichlormethan- d_2): δ 7.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, Ar-H, 1H), 7.59–6.46 (mehrere m, Ar-H), 4.50 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.7\text{ Hz}$, H6, 1H), 4.09 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.9\text{ Hz}$, H6, 1H), 3.92 (s, H1, 2H), 3.88 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.9\text{ Hz}$, H6, 1H), 3.70 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.5\text{ Hz}$, H6, 1H) ppm.

Elementaranalyse	$\text{C}_{62}\text{H}_{42}$ (787.02)		
	berechnet:	C: 94.62%	H: 5.38%
	$\text{C}_{62}\text{H}_{42} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ (971.27)		
	berechnet:	C: 93.98%	H: 6.02%
	gefunden:	C: 94.02%	H: 6.05%

5.2.21 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (**26**)

Zu einer Lösung von **5** (395 mg, 1.00 mmol) in 10 mL trockenem Toluol wurde *n*-Butyllithium (0.40 mL einer 2.5 M Lösung in *n*-Hexan, 1.00 mmol) gegeben, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Chlorotriisopropoxytitan (274 mg, 1.00 mmol) zugegeben. Nach 4 h wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Toluollösung als gelbe Kristalle umkristallisiert, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 285 mg (0.46 mmol, 46%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6): δ 8.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, Ar-H, 1H), 7.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, Ar-H, 1H), 7.57 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, Ar-H, 1H), 7.45 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, Ar-H, 1H), 7.32–7.22 (m, Ar-H, 4H), 7.22–7.17 (m, Ar-H, 3H), 7.11–7.05 (m, Ar-H, 3H), 6.99 (s, H1, 1H), 6.80 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$, $^4J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, Ar-H, 1H), 5.21 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, 1H), 4.19 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, H11, 3H), 4.11 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, H6, 1H), 3.75 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, H6, 1H), 3.55 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, H6, 1H), 0.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, H12, 9H), 0.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, H12, 9H) ppm.

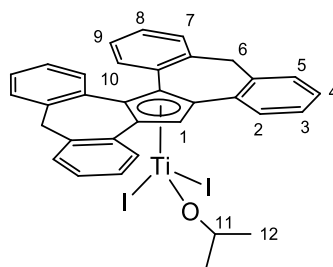
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Benzol- d_6): δ 143.2, 143.0, 140.9, 139.5, 138.9, 134.6, 133.1, 129.4, 128.2, 127.9, 127.7, 127.6, 126.7, 125.6, 125.4, 77.9 (C11), 44.6 (C6), 42.3 (C6), 26.8 (C12), 25.8 (C12), 25.6 (C12), 25.5 (C12) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3060 (m), 3026 (m), 2974 (m), 2951 (m), 1601 (w), 1494 (m), 1443 (m), 1366 (w), 1329 (w), 1162 (w), 1107 (s), 1017 (s), 762 (s), 735 (s), 615 (m), 465 (w) cm^{-1} .

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ 345, 421, 551 nm.

Elementaranalyse	$C_{40}H_{42}O_3Ti$ (618.64)		
berechnet:	C: 77.66%	H: 6.84%	
gefunden:	C: 77.85%	H: 6.77%	

5.2.22 Synthese von $(Cp^C)TiI_2(O^iPr)$ (**27**)



$(Cp^C)Ti(O^iPr)_3$ (**26**, 230 mg, 0.37 mmol) wurde in 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und Trimethylsilyliodid (447 mg, 2.23 mmol) zugegeben. Die Farbe der Lösung änderte sich dabei von gelb nach tiefrot. Nachdem die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Toluol gelöst. Durch langsame Diffusion von Pentan kristallisierte **27** in Form dunkelvioletter Plättchen, die ein Lösungsmittelmolekül pro Formeleinheit enthalten.

Ausbeute: 186 mg (0.25 mmol, 66%)

1H -NMR (600 MHz, Benzol- d_6): δ 8.18 (br, Ar-H, 1H), 7.76 (br, Ar-H, 1H), 7.61 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, Ar-H, 3H), 7.31 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, Ar-H, 1H), 7.24 (d, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, Ar-H, 1H), 7.15–6.92 (m, Ar-H, 18H), 6.83–6.79 (m, Ar-H, 1H), 6.75–6.71 (m, Ar-H, 1H), 5.96 (br, H1, 1H), 3.84 (d, $^2J_{HH} = 14.1$ Hz, H6, 3H), 3.77 (d, $^2J_{HH} = 13.5$ Hz, H6, 1H), 3.33 (d, $^2J_{HH} = 13.5$ Hz, H6, 1H), 0.91 (br, H12, 3H), 0.60 (br, H12, 3H) ppm.

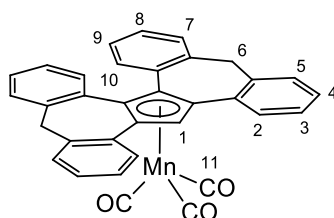
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, Benzol- d_6): δ 141.0, 140.0, 139.9, 139.4, 137.9, 131.6, 131.2, 130.8, 130.4, 130.2, 129.7, 129.5, 129.3, 129.2, 129.1, 128.7, 128.6, 128.1, 127.1, 126.9, 126.1, 125.7, 125.6, 88.5 (C11), 45.1 (C6), 41.2 (C6), 23.8 (C12) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3057 (s), 3020 (s), 2945 (s), 2890 (s), 2872 (m), 2826 (m), 1482 (s), 1422 (s), 1121 (s), 1043 (s), 941 (m), 745 (s), 615 (s), 534 (s), 457 (s) cm^{-1} .

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ 349 nm.

Elementaranalyse	$C_{34}H_{28}I_2OTi$ (754.27)	
	berechnet:	C: 54.14% H: 3.74%
	$C_{34}H_{28}I_2OTi \cdot 0.45 C_7H_8$	
	berechnet:	C: 56.07% H: 4.00%
	gefunden:	C: 56.05% H: 4.15%

5.2.23 Synthese von $(Cp^C)Mn(CO)_3$ (**28**)



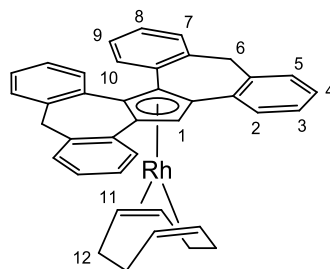
Cp^C Li (**6**, 601 mg, 1.50 mmol) wurde in 20 ml trockenem THF gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. $BrMn(CO)_3$ (421 mg, 1.5 mmol) wurde ebenfalls in 10 mL trockenem THF gelöst und tropfenweise zur Vorlage gegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach Umkristallisation aus Toluol/Pentan wurden pinkfarbene Kristalle von **28** erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 279 mg (0.52 mmol, 35%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6): δ 7.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, Ar-H, 1H), 7.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, Ar-H, 1H), 7.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, Ar-H, 1H), 7.06–6.92 (m, Ar-H, 4H), 6.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, Ar-H, 1H), 6.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, Ar-H, 1H), 6.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, Ar-H, 1H), 5.31 (s, H1, 1H), 4.80 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, H6, 1H), 3.94 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, H6, 1H), 3.80 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, H6, 1H), 3.37 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, H6, 1H) ppm.

Elementaranalyse	$C_{34}H_{21}MnO_3$ (532.48)	
	berechnet:	C: 76.69% H: 3.98%
	gefunden:	C: 76.21% H: 4.13%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 2011, 1922 cm^{-1} .

5.2.24 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{COD})$ (**29**)

Zu einer Lösung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**, 98.6 mg, 0.25 mmol) in 3 mL trockenem Benzol wurde eine Lösung von Thalliummethanolat (70.0 mg, 0.28 mmol) in 1 mL trockenem Benzol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 80 °C unter Lichtausschluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden weitere 2 mL trockene Benzol und $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (61.6 mg, 0.13 mmol) gegeben. Nach 3 h wurde der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und das braune Filtrat eingengt. Durch Überschichten mit Pentan konnte das Produkt als gelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 53.0 mg (0.09 mmol, 70%)

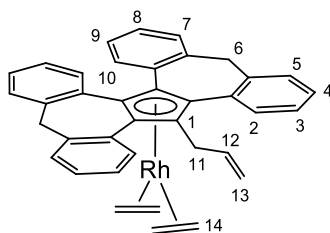
^1H -NMR (600 MHz, Benzol- d_6): δ 8.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, Ar-H, 1H), 7.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, Ar-H, 1H), 7.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, Ar-H, 2H), 7.33–7.26 (m, Ar-H, 1H), 7.22–7.17 (m, Ar-H, 2H), 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, Ar-H, 1H), 7.08–7.03 (m, Ar-H, 2H), 7.03–6.99 (m, Ar-H, 1H), 6.83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, Ar-H, 1H), 6.75 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, Ar-H, 1H), 6.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, Ar-H, 1H), 5.75 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, H6, 1H), 5.58 (s, H1, 1H), 4.19 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, H6, 1H), 4.10 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, H6, 1H), 4.04–3.94 (m, H11, 2H), 3.55 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, H6, 1H), 3.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H11, 2H), 2.13–2.04 (m, H12, 2H), 1.93 (ddt, $^2J_{\text{HH}} = 13.9$, $^3J_{\text{HH}} = 10.6, 7.0$ Hz, H12, 2H), 1.72–1.64 (m, H12, 2H), 1.64–1.56 (m, H12, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, Benzol- d_6): δ 140.8, 140.5, 140.4, 140.16, 135.0, 132.7, 131.5, 130.9, 130.7, 130.4, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.4, 128.1, 128.0, 127.6, 127.4, 127.3, 126.8, 126.5, 126.0, 125.5, 107.8 (d, $J_{\text{RhC}} = 3.3$ Hz), 105.9 (d, $J_{\text{RhC}} = 1.8$ Hz), 105.6 (d, $J_{\text{RhC}} = 2.3$ Hz), 103.2 (d, $J_{\text{RhC}} = 2.1$ Hz), 84.2 (d, $J_{\text{RhC}} = 3.7$ Hz, C1), 75.4 (d, $J_{\text{RhC}} = 13.7$ Hz, C11), 68.9 (d, $J_{\text{RhC}} = 14.2$ Hz, C11), 43.22 (C6), 42.00 (C6), 32.83 (C12), 31.22 (C12) ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{Rh}$ (604.58)

berechnet: C: 77.48% H: 5.50%

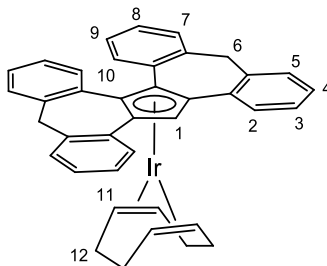
gefunden: C: 77.51% H: 5.66%

5.2.25 Synthese von $(\text{AllylCp}^{\text{C}})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**30**)

Zu einer Lösung von $\text{AllylCp}^{\text{C}}\text{H}$ (**11**, 113 mg, 0.26 mmol) in 5 mL trockenem Benzol wurde eine Lösung von Thalliumethanolat (70.0 mg, 0.28 mmol) in 1 mL trockenem Benzol gegeben und 2 h bei 80 °C unter Lichtausschluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden weitere 2 mL Benzol und $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ (50.6 mg, 0.13 mmol) zur Vorlage gegeben. Die Reaktionsmischung wurde zunächst 18 h bei Raumtemperatur gerührt und danach 1 h unter Rückfluss erhitzt. Es wurde eine gelbbraune Lösung mit einem schwarzen Feststoff erhalten. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol extrahiert und das Filtrat auf wenige Milliliter reduziert. Durch langsame Diffusion von Pentan konnte das Produkt als brauner Feststoff erhalten werden. Umkristallisation aus Dichlormethan / Diethylether lieferte ebenfalls einen braunen Feststoff.

Ausbeute: nicht bestimmbar, da Verunreinigungen enthalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6): δ 8.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, Ar-H, 1H), 7.75 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, Ar-H, 1H), 7.36 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, Ar-H, 1H), 7.31 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, Ar-H, 1H), 7.13–6.89 (mehrere m, Ar-H, 8H), 6.93 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, Ar-H, 1H), 6.78 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, Ar-H, 1H), 6.69 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, Ar-H, 1H), 6.46 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, Ar-H, 1H), 6.00 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, H6, 1H), 5.80 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$, 10.1, 5.5, 4.4 Hz, H12, 1H), 5.01 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H11, 1H), 4.91 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H11, 1H), 4.14 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, H6, 1H), 3.59 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 17.1$, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, H13, 1H), 3.51 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, H6, 1H), 2.88 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 17.2$, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, H13, 1H), 2.60 (t, $^3J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, H14, 2H), 2.17–2.09 (m, H14, 2H), 1.91–1.83 (m, H14, 2H), 1.27–1.23 (m, H14, 2H) ppm.

5.2.26 Synthese von (Cp^C)Ir(COD) (**32**)

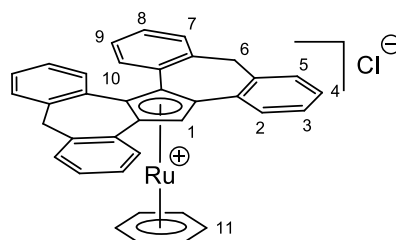
Cp^CIr (**8**, 130 mg, 0.22 mmol) wurde in 10 mL trockenem Benzol vorgelegt. [Ir(COD)Cl]₂ (72.9 mg, 0.11 mmol) und weitere 5 mL trockene Benzol wurden zugegeben und die Reaktionsmischung unter Lichtausschluss 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert und das tiefrote Filtrat eingengt. Durch Überschichten mit Pentan konnte das Produkt als rote Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 48.0 mg (0.07 mmol, 64%)

¹H-NMR (400 MHz, Benzol-*d*₆): δ 7.91 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, Ar-H, 1H), 7.38 (dd, ³J_{HH} = 7.7, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, Ar-H, 1H), 7.32 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, Ar-H, 2H), 7.26–7.21 (m, Ar-H, 1H), 7.14–7.09 (m, Ar-H, 4H), 7.06–6.95 (m, Ar-H, 3H), 6.83 (d, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, Ar-H, 1H), 6.72 (d, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, Ar-H, 1H), 6.63 (dd, ³J_{HH} = 7.8, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, Ar-H, 1H), 5.62 (s, H1, 1H), 5.48 (d, ²J_{HH} = 12.3 Hz, H6, 1H), 4.14 (d, ²J_{HH} = 13.2 Hz, H6, 1H), 4.12 (d, ²J_{HH} = 12.3 Hz, H6, 1H), 3.92 (td, ³J_{HH} = 7.9, 3.2 Hz, H11, 2H), 3.50 (d, ²J_{HH} = 13.3 Hz, H6, 1H), 3.01 (td, ³J_{HH} = 7.6, 2.4 Hz, H11, 2H), 2.16–2.01 (m, H12, 2H), 1.87 (ddt, ³J_{HH} = 13.9, 11.1, 6.9 Hz, H12, 2H), 1.76–1.65 (m, H12, 2H), 1.57 (dtd, ³J_{HH} = 10.6, 7.4, 3.2 Hz, H12, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Benzol-*d*₆): δ 141.8, 141.5, 141.4, 140.8, 134.9, 132.0, 130.7, 130.6, 130.5, 129.4, 129.3, 128.8, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 127.5, 127.0, 126.6, 126.2, 125.7, 102.75, 102.0, 99.7, 98.1, 80.7 (C1), 58.6 (C11), 52.6 (C11), 43.1 (C6), 41.7 (C6), 34.2 (C12), 32.7 (C12) ppm.

Elementaranalyse	C ₃₉ H ₃₃ Ir (693.91)	
	berechnet:	C: 67.51% H: 4.79%
	gefunden:	C: 67.97% H: 4.80%

5.2.27 Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{Cl}$ (**35**)

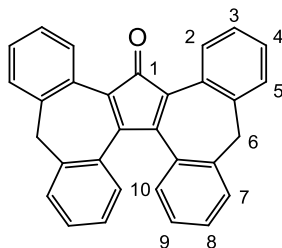
$\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**5**, 39.5 mg, 0.10 mmol) wurde in 2 mL trockenem Benzol gelöst und eine Lösung von Thalliummethanolat (25.5 mg, 0.10 mmol) in 0.5 mL trockenem Benzol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 80 °C unter Lichtausschluss erhitzt. Nach Abkühlen wurden $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}]_2$ (25.0 mg, 0.05 mmol) und weitere 2 mL trockene Benzol zugegeben und das Reaktionsgemisch 18 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Umkristallisation aus Dichlormethan / Pentan lieferte **35** als dunkelbraunen Feststoff.

Ausbeute: 13.0 mg (0.02 mmol, 43%)

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d_1): δ 8.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, Ar-H, 1H), 7.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, Ar-H, 1H), 7.59 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, Ar-H, 1H), 7.46–7.30 (m, Ar-H, 9H), 7.20–7.07 (m, Ar-H, 2H), 7.04 (s, H1, 1H), 6.95–6.84 (m, Ar-H, 2H), 6.14 (s, H11, 6H), 4.48 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, H6, 1H), 4.23 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, H6, 1H), 4.12 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, H6, 1H), 3.77 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz, H6, 1H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Chloroform- d_1): δ 141.6, 140.5, 139.6, 133.0, 131.6, 130.6, 130.5, 130.1, 129.7, 129.5, 129.3, 129.2, 128.7, 128.6, 128.4, 128.2, 127.8, 126.4, 126.1, 125.4, 102.3, 99.5, 97.5, 90.3, 79.3, 42.6 (C6), 41.1 (C6) ppm.

MALDI-TOF MS: m/z 573.087 $[\text{M}]^+$, berechnet: 573.119.

5.2.28 Synthese von OCp^c (**36**)

Cp^cTl (**8**, 2.00 g, 3.35 mmol) wurde in 100 mL trockenem THF gelöst und unter Luftatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbte sich innerhalb von ca. 3 min von orange zu tiefrot. Nach 2 h wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand wurde in 100 mL Dichlormethan aufgenommen. Die so erhaltene Suspension wurde zunächst zweimal mit je 30 mL verd. HCl und anschließend mit 30 mL verd. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan / Diethylether konnte **36** als tiefrote Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 1.35 g (3.30 mmol, 99%)

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*₁): δ 7.88 (dd, ³J_{HH} = 7.6, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, Ar-H, 2H), 7.54–7.31 (m, Ar-H, 10H), 7.00 (td, ³J_{HH} = 7.8, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, Ar-H, 2H), 6.75 (dd, ³J_{HH} = 7.8, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, Ar-H, 2H), 4.02 (d, ²J_{HH} = 13.0 Hz, H6, 2H), 3.77 (d, ²J_{HH} = 12.9 Hz, H6, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*₁): δ 199.4 (C1), 152.8, 140.1, 139.4, 130.8, 130.7, 129.4, 129.3, 129.1, 128.8, 127.7, 127.6, 126.7, 126.5, 125.0, 42.2 (C6) ppm.

Elementaranalyse C₃₁H₂₀O (408.49)

berechnet: C: 91.15% H: 4.93%

gefunden: C: 90.04% H: 5.12%

6 Literaturverzeichnis

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039–1040.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [3] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 377–379.
- [4] G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6146–6147.
- [5] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 263–272.
- [6] N. J. Long, *Metallocenes: An introduction to sandwich complexes*, Blackwell Sciences, London **1998**.
- [7] J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1992**, 160, 97–145.
- [8] L. DeVries, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1838.
- [9] P. Jutzi, R. Dickbreder, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1750–1754.
- [10] P. L. Pauson, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1955**, 9, 391–414.
- [11] P. L. Pauson, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2024–2026.
- [12] E. O. Fischer, D. Seus, *Z. Naturforsch.* **1953**, 8b, 694.
- [13] E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* **1959**, 4, 156–158.
- [14] E. Samuel, R. Setton, *J. Organometal. Chem.* **1965**, 4, 156–158.
- [15] H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 323–329.
- [16] A. J. Hart-Davis, C. White, R. J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 441–446.
- [17] M. E. Rerek, L.-N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1208–1209.
- [18] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233–247.
- [19] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 9, 1413–1418.
- [20] B. M. Trost, R. J. Kuliawec, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3039–3042.
- [21] B. M. Trost, R. J. Kuliawec, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2027–2036.
- [22] Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7400–7402.
- [23] K. P. C. Vollhardt, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 4996–4998.
- [24] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 539–556.
- [25] A. Borrini, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, G. Serra, *J. Mol. Catal.* **1985**, 30, 181–195.

- [26] L. Orian, J. N. P. van Stralen, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2007**, *26*, 3816–3830.
- [27] C. E. Garrett, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1370–1371.
- [28] T. B. Marder, D. C. Roe, D. Milstein, *Organometallics* **1988**, *7*, 1451–1453.
- [29] Y. Miyake, E. Isomura, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 836–837.
- [30] R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965–994.
- [31] A. H. Hoveyda, J. P. Morken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1262–1284.
- [32] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389–5393.
- [33] G. Wagner, R. Herrmann, *Central Chiral Ferrocene Derivatives. In Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science*; A. Togni, T. Hayashi, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1995**.
- [34] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405–6406.
- [35] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062–4066.
- [36] S. D. Pastor, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2333–2334.
- [37] R. G. Arrayas, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7674–7715.
- [38] *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis*; Dai, L.-X.; Hou, X.-L., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2010**.
- [39] H.-U. Blaser, W. Chen, F. Camponovo, A. Togni, Chiral 1,2-disubstituted ferrocenediphosphines for asymmetric catalysis. In *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*; Štěpnička, P., Ed. John Wiley and Sons: Chichester, **2008**, 205–235.
- [40] a) H.-U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler, M. Thommen, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1240–1250; b) R. Imwinkelried, *Chimica* **1997**, *51*, 300–302.
- [41] W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, F. Freidanck, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *112*, 37–42.
- [42] S. L. Colletti, R. L. Halterman, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3513–3516.
- [43] B. Ye, N. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 636–639.
- [44] C. G. Newton, D. Kossler, N. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3935–3941.
- [45] B. Ye, P. A. Donets, N. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 507–511.
- [46] B. Ye, N. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7896–7899.
- [47] B. Ye, N. Cramer, *Synlett* **2015**, *26*, 1490–1495.

- [48] T. J. Katz, J. Pesti, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 346–347.
- [49] H. Oyama, M. Akiyama, K. Nakano, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3654–3657.
- [50] M. Akiyama, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1–6.
- [51] F. A. Carey, R. J. Sundberg, „*Advanced Organic Chemistry*“, Springer Science Business Media, New York, 5. Edition, **2007**.
- [52] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [53] E. Clar, „*The Aromatic Sextet*“, Wiley, London, **1972**.
- [54] V. Cadierno, J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 147–205.
- [55] M. J. Calhorda, C. C. Romão, L. F. Veiros, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 868–875.
- [56] L. F. Veiros *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 221–232.
- [57] M. Matzner, S. Glazer-Tarasiejska, R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1960**, *69*, 551–557.
- [58] K. Schröder, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, R. Beckhaus, S. Wichmann, J. Schellenberg, *Organometallics* **2006**, *25*, 3824–3836.
- [59] K. Schröder, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, W. P. Kretschmer, A. Lützen, *Organometallics* **2008**, *27*, 1859–1868.
- [60] F. Pammer, Y. Sun, D. Weismann, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1265–1270.
- [61] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [62] C. May, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, **2009**.
- [63] R. H. Martin, *J. Chem. Soc.* **1941**, 679–685.
- [64] F. Pammer, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, **2009**.
- [65] M. Seki, S. Yamada, T. Kuroda, R. Imashiro, T. Shimizu, *Synthesis* **2000**, 1677–1680.
- [66] R. Weitzenböck, A. Klingler, *Monatsh. Chem.* **1918**, *39*, 315–323.
- [67] M. Gingras, G. Félix, Romain Peresutti, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1007–1050.
- [68] F. Pammer, Y. Sun, C. May, G. Wolmershäuser, H. Kelm, H.-J. Krüger, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1270–1273.
- [69] L. Meca, D. Řeha, Z. Havlas, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5677–5680.

- [70] R. H. Janke, G. Haufe, E. U. Würthwein, J. H. Borkent, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6031–6035.
- [71] Frank Pammer, Diplomarbeit, Technische Universität, Kaiserslautern, **2006**.
- [72] F. Pammer, Y. Sun, M. Pagels, D. Weismann, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3271–3274.
- [73] F. Pammer, Y. Sun, W. R. Thiel, *Organometallics* **2008**, *27*, 1015–1018.
- [74] F. Pammer, Y. Sun, M. Sieger, J. Fiedler, B. Sarkar, W. R. Thiel, *Organometallics* **2010**, *29*, 6165–6168.
- [75] F. Pammer, Y. Sun, W. R. Thiel, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 205–210.
- [76] M. S. Newman, W. B. Lutz, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3420–3421.
- [77] M. S. Newman, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4765–4770.
- [78] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Jr. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, **2013**.
- [79] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [80] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [81] A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [82] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *37*, 785–789.
- [83] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [84] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [85] J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016–5021.
- [86] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Jr. Binning, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104–6113.

- [87] A. Hjelmencrantz, A. Friberg, U. Berg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 7, 1293–1300.
- [88] C. Schulz, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, **2013**.
- [89] R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 136, 1–5.
- [90] J. H. Rupard, T. De Paulis, A. Janowsky, H. E. Smith, *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 2261–2268.
- [91] S. T. Phillips, T. De Paulis, J. R. Neergaard, B. M. Baron, B. W. Siegel, P. Seeman, H. H. M. Van Tol, H.-C. Guan, H. E. Smith, *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 708–714.
- [92] A. B. Bayrak, F. Bayrakçeken, P. C. Sevinç, İ. Ş. Karaaslan, *Spectrochim. Acta A*, **2007**, 67, 582–585.
- [93] J. Thiele, *Ber. D. Chem. Ges.* **1901**, 34, 68.
- [94] a) G. Wilkinson, J. G. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4281–4284;
b) G. Wilkinson, *Org. Synth.* **1956**, 36, 31.
- [95] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255–6256.
- [96] M. Könemann, G. Erker, M. Grehl, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11215–11219.
- [97] R. Fierro, M. D. Rausch, G. S. Herrmann, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 11–17.
- [98] W. Kaminsky, R. Engehausen, J. Kopf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2273–2275.
- [99] R. Vianello, Z. B. Maksić, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3571–3580.
- [100] R. Kuhn, D. Rewicki, *J. Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 704, 9–14.
- [101] A. F. Neto, A. D. L. Borges, J. Miller, V. A. Darin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1997**, 27, 1299–1314.
- [102] R. D. Pike, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* **2006**.
- [103] D. Morcos, W. Tikkanen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 15–18.
- [104] G. B. Deacon, A. J. Koplick, T. D. Tuong, *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 517–525.
- [105] A. C. Esqueda, S. Conejero, C. Maya, E. Carmona, *Organometallics* **2010**, 29, 5481–5489.
- [106] H. Schumann, C. Janiak, H. Khani, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 347–355.
- [107] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 207.
- [108] H. Meister, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 533–534.
- [109] F. A. Cotton, L. T. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 269–273.

- [110] H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, C57–C60.
- [111] Baihua Ye, Dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Schweiz, **2015**.
- [112] H. Schmidbauer, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893–904.
- [113] H. Schmidbauer, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 402–403.
- [114] G. H. Llinas, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 37–40.
- [115] T. E. Ready, O. R. Day, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, M.D. *Macromolecules* **1993**, 26, 5822–5823.
- [116] E. J. Thomas, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Organometallics* **2000**, 19, 5744–5749.
- [117] G. Xu, D. Cheng, *Macromolecules* **2000**, 33, 2825–2831.
- [118] K. Cocq, V. Maraval, N. Saaffon-Merceron, A. Saquet, C. Poidevin, C. Lepetit, R. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2703–2706.
- [119] B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 420, C17–C20.
- [120] B. Rieger, M. Steimann, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2373–2377.
- [121] R. H. Herber, I. Nowik, Y. Matsuo, M. Toganoh, Y. Kuninobu, E. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5629–5635.
- [122] H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 203–214.
- [123] D. J. Burkey, M. L. Hays, R. E. Duderstadt, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1997**, 16, 1465–1475.
- [124] V. Quindt, D. Saurenz, O. Schmitt, M. Schar, T. Dezember, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 376–384.
- [125] D. W. Slocum, C. R. Ernst, *Adv. Organomet. Chem.* **1972**, 10, 79–114.
- [126] W. F. Little, C. N. Reilley, J. D. Johnson, A. P. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1382–1386.
- [127] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 1741–1745.
- [128] P. Seller, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 2020–2032.
- [129] S. Scholz, M. Scheibitz, F. Schödel, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 3323–3329.
- [130] C. A. Morrison, S. F. Bone, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, S. Parsons, R. A. Coxall, S. Fraser, J. A. S. Howell, P. C. Yates, N. Fey, *Organometallics* **2001**, 20, 2309–2320.
- [131] M. Herberhold, Y.-X. Cheng, G.-X. Jin, W. Z. Milius, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55B, 814–820.

- [132] A. M. Makal, D. Plazuk, J. Zakrzewski, B. Misterkiewicz, K. Wozniak, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4046–4059.
- [133] J. Pickardt, H. Schumann, R. Mohtachemi, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 39–41.
- [134] H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pickardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1731–1733.
- [135] Y. Ochi, M. Suzuki, T. Imaoka, M. Murata, H. Nishihara, Y. Einaga, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5061–5069.
- [136] T. Birchall, I. Drummond, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 399–401.
- [137] R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4211–4214.
- [138] H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Tatsumi, K. Lee, A. Nakamura, J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, *Organometallics*, **1989**, *8*, 105–119.
- [139] M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5671–5675.
- [140] A. Kucht, H. Kucht, S. Barry, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1993**, *12*, 3075–3078.
- [141] S. Y. Knjazhanski, G. Cadenas, M. Garcia, C. M. Pérez, I. E. Nifantév, I. Kashulin, P. V. Ivchenko, K. A. Lyssenko, *Organometallics* **2002**, *21*, 3094–3099.
- [142] C. Fritze, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 41–45.
- [143] N. L. Allinger, *Organische Chemie*, Walter de Gruyter, **1980**.
- [144] J. Guilment, O. Poncelet, J. Rigola, S. Truchet, *Vibr. Spectr.* **1996**, *11*, 37–49.
- [145] U. Thewalt, W. Nuding, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 127–130.,
- [146] J. C. Huffman, K. G. Moloy, J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3009–3014.
- [147] V. Varga, I. Cisarova, R. Gyepes, M. Horacek, J. Kubista, K. Mach, *Organometallics* **2009**, *28*, 1748–1757.
- [148] J. S. Jennings, W. Wardlaw, W. J. R. Way, *J. Chem. Soc.* **1936**, 637–640.
- [149] D. C. Bradley, D. C. Hancock, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc. A* **1952**, 2773–2778.
- [150] S. Ahmad, S. S. Dey, B. Jousseume, T. Toupance, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 457–462.
- [151] S. Barry, A. Kucht, H. Kucht, M. D. Rausch, *J. Organometal. Chem.* **1995**, 489, 195–199.
- [152] L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics* **1984**, *3*, 18–20.
- [153] E. G. M. Tornqvist, W. F. Libby, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1792–1796.
- [154] E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1954**, *9b*, 618–619.

- [155] J. F. Cordes, D. Neubauer, *Z. Naturforsch.* **1962**, *17b*, 791–793.
- [156] R. B. King, A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 527–533.
- [157] L. N. Ji, M. E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics* **1984**, *3*, 740–745.
- [158] N. S. Crossley, J. C. Green, A. Nagy, G. Stringer, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1989**, 2139–2147.
- [159] S. Lee, S. Lovelace, N. J. Cooper, *Organometallics* **1995**, *14*, 1974–1982.
- [160] P. M. Treichel, J. W. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 688–689.
- [161] P. M. Treichel, J. W. Johnson, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 749–753.
- [162] A. Decken, A. J. MacKay, M. J. Brown, F. Bottomley, *Organometallics* **2002**, *21*, 2006–2009.
- [163] C. P. Casey, C. J. Czerwinski, R. K. Hayashi, *Organometallics* **1996**, *15*, 4362–4365.
- [164] H. P. Fritz, E. F. Paulus, *Z. Naturforsch.* **1963**, *18b*, 435–438.
- [165] A. F. Berndt, R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 118–123.
- [166] S. M. Nelson, M. Sloan, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2195–2201.
- [167] J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735–4741.
- [168] K. Abdulla, B. L. Booth, C. Stacey, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 103–114.
- [169] P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 962–972.
- [170] A. Borrini, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, G. Serra, *J. Mol. Catal.* **1985**, *30*, 181–189.
- [171] C. N. Garon, D. I. McIsaac, C. M. Vogels, A. Decken, I. D. Williams, C. Kleeberg, T. B. Marder, S. A. Westcott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 1624–1631.
- [172] B. Ye, N. Cramer *Science* **2012**, *338*, 504–506.
- [173] B. Ye, N. Cramer *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 636–639.
- [174] X. You-Feng, S. Yan, P. Zhen, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 823–832.
- [175] C. Herrmann, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics*, **2008**, *27*, 2328–2336.
- [176] S. T. Belt, S. B. Duckett, D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *Organometallics* **1989**, *8*, 748–759.
- [177] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970–5977.
- [178] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228–234.
- [179] T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300–1308.

- [180] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin-New York, 6. Auflage, **1990**, 173.
- [181] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin-New York, **2007**, 2003–2004.
- [182] K. V. Zherikova, N. B. Morozova, I. A. Baidina, *Zh. Strukt. Khim.* **2009**, *50*, 591–594.
- [183] S. D. Robinson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4997–5001.
- [184] J. S. Merola, R. T. Kacmarcik, *Organometallics* **1989**, *8*, 778–84.
- [185] A. A. Chamkin, A. M. Finogenova, Y. V. Nelyubina, J. Laskova, A. R. Kudinov, D. A. Loginov, *Mendeleev Commun.* **2013**, *22*, 192–193.
- [186] F. Pammer, Y. Sun, W. R. Thiel, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 205–210.
- [187] M. I. Bruce, N. J. Windsor, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 1601–1604.
- [188] T. Blackmore, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2376–2382.
- [189] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945–956.
- [190] L. A. Oro, M. A. Ciriano, M. Campo, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 117–131.
- [191] G. J. Baird, S. G. Davies, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 215–221.
- [192] T. Wilczewski, M. Bocheńska, J. F. Biernat, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 87–96.
- [193] A. Zelonka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 383–389.
- [194] G. Winkhaus, H. Singer, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 487–491.
- [195] R. A. Zelonka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, C43–C46.
- [196] D. Kossler, N. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12478–12481.
- [197] H. Sitzmann, H. Bock, R. Boese, T. Dezember, Z. Havlas, W. Kaim, M. Moscherosch, L. Zanathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12003–12009.
- [198] M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, M. Okitsu, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4287–4290.
- [199] P. Löser, A. Winzenburg, R. Faust, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9413–9415.
- [200] S. Greenfield, K. Mackenzie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1986**, *2*, 1651–1666.
- [201] L. Mehr, E. I. Becker, P. E. Spörri, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1144–989.
- [202] J. K. Dutton, J. H. Knox, X. Radisson, H. J. Ritchie, R. Ramage, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2581–2587.
- [203] P. V. Rinze, J. Lorberth, H. Nöth, B. Stutte, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 399–403.
- [204] K. P. C. Vollhardt, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4996–4998.
- [205] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 716–717.

- [206] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 189–200.
- [207] B. H. Chang, R. H. Grubbs, C. H. Brubaker, *J. Org. Chem.* **1985**, 280, 365–376.
- [208] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 135–140.
- [209] Y. Shi, C. Cao, A. L. Odom, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 275–281.
- [210] F. Pammer, Y. Sun, W. R. Thiel, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 374, 205–210.
- [211] D. Kossler, N. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 12478–12481.
- [212] E. Haak, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 17, 2815–2824.
- [213] E. Haak, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5, 788–792.
- [214] Y. Shvo, D. Czarkie, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, C25–C28.
- [215] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, „*Purification of laboratory chemicals*“, Butterworth-Heinemann, 5. Auflage, **2003**.

7 Anhang

7.1 Kristallstrukturdaten

Folgende Definition gelten für alle aufgeführten Kristallstrukturen:

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

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

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

n = number of reflections

p = number of parameters

7.1.1 Kristallstrukturdaten von Cp^cTl (**8**)

Identification code	16213o	
Empirical formula	C ₃₅ H ₂₉ OTl	
Formula weight	669.95	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 9.3049(1) Å	a = 90°.
	b = 22.6791(3) Å	b = 97.914(1)°.
	c = 12.3997(2) Å	g = 90°.
Volume	2591.75(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.717 Mg/m ³	
Absorption coefficient	12.172 mm ⁻¹	
F(000)	1312	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.230 x 0.195 x 0.124 mm ³	
Theta range for data collection	3.898 to 62.715°.	
Index ranges	-8<=h<=10, -25<=k<=25, -14<=l<=13	
Reflections collected	15298	
Independent reflections	4136 [R(int) = 0.0318]	
Completeness to theta = 62.715°	99.4 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.424 and 0.224	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4136 / 0 / 334	
Goodness-of-fit on F ²	1.151	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0560	
R indices (all data)	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0640	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.786 and -0.995 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 16213o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.2 Kristallstrukturdaten von MeCp^C (10)

Identification code	1468o	
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₄	
Formula weight	408.51	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	C222 ₁	
Unit cell dimensions	a = 5.7002(1) Å	a = 90°.
	b = 18.6196(5) Å	b = 90°.
	c = 20.5548(5) Å	g = 90°.
Volume	2181.59(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.244 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.530 mm ⁻¹	
F(000)	864	
Crystal colour and habit	Orange plate	
Crystal size	0.46 x 0.27 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	4.30 to 62.66°.	
Index ranges	-6<=h<=6, -14<=k<=21, -23<=l<=20	
Reflections collected	6734	
Independent reflections	1751 [R(int) = 0.0214]	
Completeness to theta = 62.66°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.71995	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1751 / 0 / 151	
Goodness-of-fit on F ²	1.093	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0699	
R indices (all data)	R1 = 0.0273, wR2 = 0.0700	
Absolute structure parameter	-1.1(18)	
Largest diff. peak and hole	0.120 and -0.126 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1468o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The methyl- group was disordered about special position.

7.1.3 Kristallstrukturdaten von AllylCp^c (11)

Identification code	1504o	
Empirical formula	C ₃₅ H ₂₈ Cl ₂	
Formula weight	519.47	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 14.3915(4) Å	a = 90°.
	b = 11.0183(3) Å	b = 109.412(3)°.
	c = 17.8794(5) Å	g = 90°.
Volume	2673.97(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.290 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.340 mm ⁻¹	
F(000)	1088	
Crystal colour and habit	Pink plate	
Crystal size	0.376 x 0.246 x 0.057 mm ³	
Theta range for data collection	3.435 to 62.710°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	10154	
Independent reflections	4275 [R(int) = 0.0199]	
Completeness to theta = 62.710°	99.5 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.870 and 0.572	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4275 / 0 / 334	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0509, wR2 = 0.1336	
R indices (all data)	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1360	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.644 and -0.786 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1504o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.4 Kristallstrukturdaten von (Cp^C)Fe(⁴Cp) (**20**)

Identification code	14274o	
Empirical formula	C ₄₈ H ₅₀ Fe	
Formula weight	682.73	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.3380(3) Å	a = 103.627(3)°.
	b = 13.3024(4) Å	b = 90.852(2)°.
	c = 13.4816(4) Å	g = 95.177(2)°.
Volume	1793.20(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.264 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.454 mm ⁻¹	
F(000)	728	
Crystal colour and habit	Red prism	
Crystal size	0.320 x 0.250 x 0.220 mm ³	
Theta range for data collection	2.837 to 32.498°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	21279	
Independent reflections	11624 [R(int) = 0.0306]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.91746	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11624 / 0 / 450	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0423, wR2 = 0.1030	
R indices (all data)	R1 = 0.0559, wR2 = 0.1107	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.554 and -0.432 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 14274o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.5 Kristallstrukturdaten von $[(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})]\text{BF}_4$ (**21**)

Identification code	15150o	
Empirical formula	$\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{BCl}_2\text{F}_4\text{Fe}$	
Formula weight	854.46	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 13.2995(3)$ Å	$a = 90^\circ$.
	$b = 21.6161(5)$ Å	$b = 92.379(2)^\circ$.
	$c = 14.5263(3)$ Å	$g = 90^\circ$.
Volume	$4172.47(16)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.360 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.542 mm ⁻¹	
F(000)	1788	
Crystal colour and habit	Yellow plate	
Crystal size	$0.541 \times 0.195 \times 0.077$ mm ³	
Theta range for data collection	2.774 to 32.524° .	
Index ranges	$-19 \leq h \leq 20$, $-30 \leq k \leq 32$, $-21 \leq l \leq 17$	
Reflections collected	27887	
Independent reflections	13669 [R(int) = 0.0420]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.960 and 0.868	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13669 / 0 / 522	
Goodness-of-fit on F ²	1.022	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1523	
R indices (all data)	R1 = 0.1034, wR2 = 0.1693	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.571 and -1.190 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 15150o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.6 Kristallstrukturdaten von (MeCp^C)₂Fe (**22**)

Identification code	1614o	
Empirical formula	C ₆₄ H ₄₆ Fe	
Formula weight	870.86	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.1728(2) Å b = 23.4029(4) Å c = 21.5840(4) Å	a = 90°. b = 93.150(2)°. g = 90°.
Volume	5130.80(16) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.127 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.634 mm ⁻¹	
F(000)	1824	
Crystal colour and habit	Red plate	
Crystal size	0.186 x 0.169 x 0.062 mm ³	
Theta range for data collection	3.778 to 62.809°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 11, -26 ≤ k ≤ 26, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	20719	
Independent reflections	8185 [R(int) = 0.0392]	
Completeness to theta = 62.809°	99.1 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.988 and 0.969	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8185 / 0 / 588	
Goodness-of-fit on F ²	1.055	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0886	
R indices (all data)	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0913	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.247 and -0.313 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1614o.

The target molecule was co-crystallized with several severely disordered / partially occupied solvents, such as DME / Et₂O / CH₂Cl₂, which could not be satisfactorily located and refined. To get a better understanding of the main structure, the SQUEEZE process integrated in PLATON was applied. Detailed information has also been posted in the final CIF file. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The obtained crystal in the solution was proved by ¹H-NMR to be diamagnetic.

7.1.7 Kristallstrukturdaten von (Cp^C)₂ (24)

Identification code	1546o	
Empirical formula	C ₆₂ H ₄₂	
Formula weight	786.95	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 40.8076(9) Å	a = 90°.
	b = 12.2212(2) Å	b = 118.431(2)°.
	c = 26.9236(4) Å	g = 90°.
Volume	11807.8(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	0.885 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.379 mm ⁻¹	
F(000)	3312	
Crystal colour and habit	Colorless needle	
Crystal size	0.224 x 0.176 x 0.162 mm ³	
Theta range for data collection	3.734 to 62.687°.	
Index ranges	-46<=h<=45, -14<=k<=14, -22<=l<=30	
Reflections collected	32806	
Independent reflections	9438 [R(int) = 0.0331]	
Completeness to theta = 62.687°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.83938	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9438 / 0 / 559	
Goodness-of-fit on F ²	1.095	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1218	
R indices (all data)	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1265	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.247 and -0.203 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1546o.

The target molecule was co-crystallized with lots of toluene molecules, most of which were severely disordered. To get a better understanding of the main structure, SQUEEZE process integrated in PLATON was used. And the detailed information has been posted in the final CIF file.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.8 Kristallstrukturdaten von (Cp^CTi(OⁱPr)₃) (26)

Identification code	1550o	
Empirical formula	C ₄₀ H ₄₂ O ₃ Ti	
Formula weight	618.63	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.0203(4) Å	a = 103.470(4)°.
	b = 12.5831(5) Å	b = 101.548(3)°.
	c = 15.0995(6) Å	g = 109.273(4)°.
Volume	1666.20(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.233 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.453 mm ⁻¹	
F(000)	656	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.390 x 0.250 x 0.140 mm ³	
Theta range for data collection	3.933 to 62.796°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	11814	
Independent reflections	5310 [R(int) = 0.0178]	
Completeness to theta = 62.796°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.71354	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5310 / 54 / 411	
Goodness-of-fit on F ²	1.066	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0850	
R indices (all data)	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0856	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.258 and -0.349 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1550o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.9 Kristallstrukturdaten von (Cp^C)TiI₂(OⁱPr) (**27**)

Identification code	1615o	
Empirical formula	C ₄₁ H ₃₆ I ₂ O ₂ Ti	
Formula weight	846.40	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.6856(6) Å	a = 93.882(4)°.
	b = 11.9425(6) Å	b = 93.603(4)°.
	c = 13.8079(8) Å	g = 115.760(5)°.
Volume	1722.33(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.632 Mg/m ³	
Absorption coefficient	16.410 mm ⁻¹	
F(000)	836	
Crystal colour and habit	Violet plate	
Crystal size	0.391 x 0.312 x 0.159 mm ³	
Theta range for data collection	4.133 to 63.046°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -13<=k<=10, -15<=l<=15	
Reflections collected	11510	
Independent reflections	5485 [R(int) = 0.0490]	
Completeness to theta = 63.046°	98.2 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.166 and 0.015	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5485 / 288 / 474	
Goodness-of-fit on F ²	1.081	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1013	
R indices (all data)	R1 = 0.0424, wR2 = 0.1033	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.000 and -1.058 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1615o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.10 Kristallstrukturdaten von $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**28**)

Identification code	15190o	
Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{MnO}_3$	
Formula weight	532.45	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$C2/c$	
Unit cell dimensions	$a = 25.6977(7)$ Å	$a = 90^\circ$.
	$b = 10.4220(2)$ Å	$b = 125.108(4)^\circ$.
	$c = 21.9837(10)$ Å	$g = 90^\circ$.
Volume	$4816.5(3)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.469 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.747 mm ⁻¹	
F(000)	2192	
Crystal colour and habit	Red prism	
Crystal size	0.606 x 0.464 x 0.282 mm ³	
Theta range for data collection	4.206 to 62.708°.	
Index ranges	$-29 \leq h \leq 23$, $-11 \leq k \leq 12$, $-22 \leq l \leq 25$	
Reflections collected	15870	
Independent reflections	3836 [R(int) = 0.0207]	
Completeness to theta = 62.708°	99.4 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.470 and 0.233	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3836 / 0 / 343	
Goodness-of-fit on F ²	1.056	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0743	
R indices (all data)	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0748	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.228 and -0.472 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 15190o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.11 Kristallstrukturdaten von (Cp^C)Rh(COD) (**29**)

Identification code	16100o	
Empirical formula	C ₄₂ H ₃₆ Rh	
Formula weight	643.62	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 17.7536(3) Å	a = 90°.
	b = 8.5102(2) Å	b = 93.444(2)°.
	c = 19.5748(4) Å	g = 90°.
Volume	2952.15(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.448 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.891 mm ⁻¹	
F(000)	1332	
Crystal colour and habit	Yellow plate	
Crystal size	0.264 x 0.248 x 0.079 mm ³	
Theta range for data collection	3.265 to 62.702°.	
Index ranges	-19<=h<=20, -6<=k<=9, -22<=l<=22	
Reflections collected	21802	
Independent reflections	4724 [R(int) = 0.0267]	
Completeness to theta = 62.702°	99.7 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.719 and 0.390	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4724 / 0 / 388	
Goodness-of-fit on F ²	1.040	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0230, wR2 = 0.0572	
R indices (all data)	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0578	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.502 and -0.551 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 16100o.

One target molecule co-crystallized with half benzene. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.12 Kristallstrukturdaten von (Cp^C)Ir(COD) (**32**)

Identification code	16206o	
Empirical formula	C ₄₂ H ₃₆ Ir	
Formula weight	732.91	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 17.7231(2) Å	a = 90°.
	b = 8.5404(1) Å	b = 93.536(1)°.
	c = 19.5631(2) Å	g = 90°.
Volume	2955.48(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.647 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.960 mm ⁻¹	
F(000)	1460	
Crystal colour and habit	Pink plate	
Crystal size	0.287 x 0.270 x 0.141 mm ³	
Theta range for data collection	3.266 to 62.760°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -9 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	20487	
Independent reflections	4729 [R(int) = 0.0281]	
Completeness to theta = 62.760°	99.7 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.461 and 0.190	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4729 / 0 / 388	
Goodness-of-fit on F ²	1.123	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0201, wR2 = 0.0482	
R indices (all data)	R1 = 0.0206, wR2 = 0.0485	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.507 and -1.075 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 16206o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.13 Kristallstrukturdaten von OCp^c (35)

Identification code	16250o	
Empirical formula	C ₃₁ H ₂₀ O	
Formula weight	408.47	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.9319(6) Å	a = 73.256(6)°.
	b = 9.8790(6) Å	b = 81.130(6)°.
	c = 12.6924(9) Å	g = 75.499(5)°.
Volume	1034.23(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.312 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.600 mm ⁻¹	
F(000)	428	
Crystal colour and habit	Red plate	
Crystal size	0.414 x 0.292 x 0.069 mm ³	
Theta range for data collection	3.651 to 62.772°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	6273	
Independent reflections	3289 [R(int) = 0.0240]	
Completeness to theta = 62.772°	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.64899	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3289 / 0 / 289	
Goodness-of-fit on F ²	1.110	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0955	
R indices (all data)	R1 = 0.0412, wR2 = 0.1075	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.193 and -0.250 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 16250o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.2 DFT-Rechnungen

7.2.1 Energien von Cp^cH

C₂ symmetric form: 5(C₂)

#N B3LYP/6-311G* Opt Freq Test FChk

SCF Done: E(RB3LYP) = -1194.80978348 A.U. after 1 cycles

Low frequencies --- -6.1467 -0.0008 -0.0006 -0.0002 3.0220 3.9779

Zero-point correction=	0.431085 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.453137
Thermal correction to Enthalpy=	0.454081
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.380844
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1194.378698
Sum of electronic and thermal Energies=	-1194.356647
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1194.355702
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1194.428939

C_s symmetric form: 5(C_s)

#N B3LYP/6-311G* Opt Freq Test FChk

SCF Done: E(RB3LYP) = -1194.79552860 A.U. after 1 cycles

Low frequencies --- -7.2190 -4.8824 -0.0007 -0.0004 0.0008 5.5528

Zero-point correction=	0.430883 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.452992
Thermal correction to Enthalpy=	0.453936
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.379875
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1194.364645
Sum of electronic and thermal Energies=	-1194.342536
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1194.341592
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1194.415653

transition state: TS-5

#N B3LYP/6-311G* Opt(QST2) Freq Test FChk

SCF Done: E(RB3LYP) = -1194.77883930 A.U. after 1 cycles

Low frequencies --- -77.5088 -2.6302 -0.0012 -0.0006 -0.0003 1.4123

Zero-point correction=	0.430932 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.452356
Thermal correction to Enthalpy=	0.453300
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.381481
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1194.347908
Sum of electronic and thermal Energies=	-1194.326484

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1194.325539
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1194.397358

7.2.2 Energien von Cp^c

C₂ symmetric form: 5⁻(C₂)

#N B3LYP/6-311G* Opt Freq Test FChk

SCF Done: E(RB3LYP) = -1194.26957077 A.U. after 1 cycles

Low frequencies --- -2.1460 -0.0007 0.0003 0.0005 2.2426 6.3692

Zero-point correction= 0.416560 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.438408
 Thermal correction to Enthalpy= 0.439352
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.366745
 Sum of electronic and zero-point Energies= -1193.853011
 Sum of electronic and thermal Energies= -1193.831163
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1193.830218
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1193.902826

C_s symmetric form: 5⁻(C_s)

#N B3LYP/6-311G* Opt Freq Test FChk

SCF Done: E(RB3LYP) = -1194.25506293 A.U. after 1 cycles

Low frequencies --- -6.6076 -3.2269 0.0001 0.0004 0.0008 3.1786

Zero-point correction= 0.416445 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.438381
 Thermal correction to Enthalpy= 0.439325
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.365790
 Sum of electronic and zero-point Energies= -1193.838618
 Sum of electronic and thermal Energies= -1193.816682
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1193.815738
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1193.889273

transition state: TS-5⁻

#N B3LYP/6-311G* Opt(QST2) Freq Test FChk

SCF Done: E(RB3LYP) = -1194.23724180 A.U. after 1 cycles

Low frequencies --- -107.4448 -4.1848 -0.0007 -0.0006 -0.0004 3.6377

Zero-point correction= 0.415968 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.437414
 Thermal correction to Enthalpy= 0.438358
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.366315

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1193.821274
Sum of electronic and thermal Energies=	-1193.799828
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1193.798884
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1193.870927

7.2.3 Energien von (Cp^C)Fe(Cp)

C₂ symmetric form: A(C₂)

#N B3LYP/6-311G* Opt Freq Test FChk

SCF Done: E(RB3LYP) = -2651.52041279 A.U. after 1 cycles

Low frequencies --- -8.6415 -5.2070 -4.1466 -0.0018 0.0024 0.0030

Zero-point correction=	0.506925 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.534054
Thermal correction to Enthalpy=	0.534999
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.451327
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2651.013488
Sum of electronic and thermal Energies=	-2650.986358
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2650.985414
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2651.069086

C_s symmetric form: B(C_s)

#N B3LYP/6-311G* Opt Freq Test FChk

SCF Done: E(RB3LYP) = -2651.51325985 A.U. after 1 cycles

Low frequencies --- -4.2306 -0.0024 -0.0021 -0.0013 6.0630 9.2227

Zero-point correction=	0.506642 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.533847
Thermal correction to Enthalpy=	0.534791
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.450167
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2651.006618
Sum of electronic and thermal Energies=	-2650.979413
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2650.978469
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2651.063093

C_s symmetric form: C(C_s)

#N B3LYP/6-311G* Opt Freq Test FChk

SCF Done: E(RB3LYP) = -2651.50032332 A.U. after 1 cycles

Low frequencies --- -4.6645 -0.0037 0.0026 0.0041 4.3129 7.4714

Zero-point correction=	0.507154 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.534222

Thermal correction to Enthalpy=	0.535166
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.451912
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2650.993170
Sum of electronic and thermal Energies=	-2650.966101
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2650.965157
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2651.048412

transition state: TS-AB

#N B3LYP/6-311G* Opt(QST2) Freq Test FChk

SCF Done: E(RB3LYP) = -2651.48861194 A.U. after 1 cycles

Low frequencies --- -65.9604 -6.3854 0.0002 0.0039 0.0042 5.4673

Zero-point correction=	0.506394 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.532970
Thermal correction to Enthalpy=	0.533914
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.451296
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2650.982218
Sum of electronic and thermal Energies=	-2650.955642
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2650.954698
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2651.037316

8 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name | Jae-Yeon Chung

Akademischer Werdegang und Schulausbildung

12/2013 – 04/2017	Technische Universität Kaiserslautern, Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel: „Neue <i>intrinsisch chirale Cyclopentadienidliganden und ihre Übergangsmetallkomplexe</i> “
04/2008 – 10/2013	Technische Universität Kaiserslautern, Diplomstudium Chemie Vertiefungsrichtung Katalyse, Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel: „ <i>Synthese funktionalisierter Phosphane durch cäsiumfluoridkatalysierte P-C-Kupplung</i> “
08/2005 – 03/2008	Paul-von-Denis Gymnasium Schifferstadt, Allgemeine Hochschulreife
08/2001 – 06/2005	Paul-von-Denis Realschule Schifferstadt
03/1994 – 03/2001	Grund- und Mittelschule in Seoul