

Ein- und mehrkernige Chrom-, Molybdän- und Wolfram- Komplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden

vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation

D 386



vorgelegt von

Dipl.-Chem. Igor Smytschkow

Betreuer der Arbeit: apl. Prof. Dr. H. Sitzmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24. September 2019

1. Berichterstatter: apl. Prof. Dr. H. Sitzmann

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

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2016 bis Juli 2019 unter der Betreuung von apl. Professor Dr. Helmut Sitzmann im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24.09.2019

Dekan: Prof. Dr. W. R. Thiel

Promotionskommission

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg

1. Berichterstatter: apl. Prof. Dr. H. Sitzmann

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

für meine Familie

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit lässt sich in drei Themengebiete unterteilen. Jedes davon kann durch ein Übergangsmetall der sechsten Nebengruppe repräsentiert werden. Ein Vertreter der sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden wurde stets als Hilfsligand verwendet. Mehr als 40 Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit sperrigen Cyclopentadienyl-Liganden konnten im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und untersucht werden. Die meisten Strukturmodelle konnten dabei röntgenkristallographisch aufgeklärt werden.

Mit dem synthetisch und sterisch besonders aufwändigen Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden konnten allein sieben Chromkomplexe hergestellt und charakterisiert werden. Eine sehr hohe Reaktivität der Ausgangsverbindungen der Form $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$ mit $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{**}}$ und ^5Cp gegenüber Nucleophilen zeigte sich in Umsetzungen mit Natrium-cyclopentadieniden, Natrium-bis(trimethylsilyl)amid, einem *N*-heterocyclischen Carben, unterschiedlichen Natriumphenolaten, Natriumphenylacetylid, unterschiedlichen Grignard-Reagenzien, Lithiumaluminiumhydrid, Natriumazid und Kaliumcyanid. Gemischt substituierte Pentaalkyl-Chromocene $[\text{Cp}^{\text{**}}\text{CrCp}^{\text{**}}]$ und $[\text{Cp}^{\text{**}}\text{CrCp}]$ mit unterschiedlich substituierten Hilfsliganden konnten erfolgreich synthetisiert werden. Mit sperrigen Nucleophilen oder mit einem sperrigen *N*-heterocyclischen Carbenliganden wurden die Einkernkomplexe $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{CrYL}]$ mit der Kombination aus einem anionischen Liganden Y und einem neutralen Donorliganden L ($Y/L = \text{Br}/\text{NHC}$, CH_3/NHC , $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2/\text{THF}$ und $\text{O}(\text{tBu})_2\text{C}_6\text{H}_3/\text{THF}$) gebildet. Die Umsetzungen der Chrom(II)-Ausgangsverbindungen mit Phenolato-Liganden lieferten Produkte mit unterschiedlichen Strukturmodellen je nach Sperrigkeit der Substituenten am aromatischen Sechsering des eingesetzten Liganden. Dabei konnte neben dem Einkernkomplex $[\text{Cp}^{\text{**}}\text{Cr}(\text{O}(\text{tBu})_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})]$ eine Zweikernverbindung $[\text{Cp}^{\text{**}}\text{Cr}(\mu\text{-OPh})_2]$ isoliert und kristallographisch aufgeklärt werden. Die $\mu, \eta^1: \eta^2$ -Koordination der Phenylacetylido-Brücken des Zweikernkomplexes $[\text{Cp}^{\text{**}}\text{Cr}(\mu, \eta^1: \eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]$ konnte mittels Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Die Umsetzungen der Bromido-verbrückten Ausgangsverbindungen mit Me- oder Ph-MgX erfolgten unter Bildung entsprechender Zweikernkomplexe mit Alkyl- oder Aryl-Brückenliganden. Beim Einsatz von Et- oder *i*Pr-MgX gelang durch eine β -H-Eliminierung ein Zugang zu einer Hydrido-Spezies des Chroms mit der Form $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{Cr}(\mu\text{-H})_2]$ mit $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{**}}$ und ^5Cp . Die Vierkernkomplexe $[\text{Cp}^{\text{**}}\text{Cr}(\mu\text{-X})_4]$ entstanden mit dem linear verbrückenden Cyanid oder mit Tetrahydridoaluminat als Nucleophil. $[(\text{Cp}^{\text{**}}\text{Cr})_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrBr})]$ wurde durch eine Umsetzung mit Azid unter Abspaltung von Distickstoff erhalten.

Ein Vertreter der Molybdän-Komplexe mit Acetato-Brücken $[\text{Cp}^{\text{**}}\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2]$ konnte erhalten und anschließend mit Trimethylbromsilan weiter umgesetzt werden. Eine Oxidation der

Metallzentren zu Molybdän(III) anstelle eines Austausches der verbrückenden Acetato-Liganden wurde dabei beobachtet.

Wolfram-Komplexe der Form $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ mit $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{''}}$, $\text{Cr}^{\text{''}}$, ${}^2_3\text{Cp}$ und ${}^4\text{Cp}$ wurden zunächst ausgehend von $\text{W}(\text{CO})_6$ synthetisiert und anschließend mit PCl_5 und PBr_5 halogeniert. Die isolierten Komplexe $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{WCl}_4]$ und $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{WBr}_4]$ mit $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{''}}$, $\text{Cr}^{\text{''}}$, ${}^2_3\text{Cp}$ und ${}^4\text{Cp}$ konnten in guten Ausbeuten erhalten werden. Anschließende Reduktionen mit Mangan lieferten Zweikernkomplexe des Wolframs mit verbrückenden Halogenido-Liganden $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ und $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ mit $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{''}}$, $\text{Cr}^{\text{''}}$ und ${}^4\text{Cp}$. Neben $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})]_2$ konnte durch Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_3]$ auch ein Vertreter der „semibridging“-Komplexe, $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{W}(\text{CO})_2]_2$, erhalten werden.

Abstract

The present work can be divided into three main subjects. Each of them can be represented by one element from the group six transition metals. A representative of the bulky alkylcyclopentadienyl ligands was always used as a spectator ligand. More than forty complexes of chromium, molybdenum or tungsten with bulky cyclopentadienyl ligands could be synthesized and characterized. Most of the structural motifs could be revealed by X-ray crystallography.

With the synthetically and sterically especially demanding penta-isopropyl cyclopentadienyl ligand alone seven chromium complexes could be synthesized and characterized. A very high reactivity of the $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$ starting compounds with $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{ip}}$ and ${}^5\text{Cp}$ towards nucleophiles became apparent in reactions with sodium cyclopentadienides, sodium bis(trimethylsilyl)amide, an *N*-heterocyclic carbene, different sodium phenolates, sodium phenylacetylide, different Grignard reagents, lithium aluminium hydride, sodium azide and potassium cyanide. Mixed substituted pentaalkyl chromocenes $[\text{Cp}^{\text{ip}}\text{CrCp}^{\text{ip}}]$ and $[\text{Cp}^{\text{ip}}\text{CrCp}]$ with mixed substituted ligands could be successfully synthesized. The mononuclear complexes $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{CrYL}]$ with the combination of an anionic ligand Y and a neutral donor ligand L (Y/L = Br/NHC, CH_3/NHC , $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2/\text{THF}$ and $\text{O}(\text{tBu})_2\text{C}_6\text{H}_3/\text{THF}$) were formed with bulky nucleophiles or with a bulky *N*-heterocyclic carbene ligand. The reactions of the chromium(II) starting compounds with phenolato ligands yielded products with different structural motifs depending on the bulk of the substituents on the aromatic six-membered ring of the ligand used. In addition to the monomeric complex $[\text{Cp}^{\text{ip}}\text{Cr}(\text{O}(\text{tBu})_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})]$, dimeric $[\text{Cp}^{\text{ip}}\text{Cr}(\mu\text{-OPh})_2]$ could be isolated and crystallographically determined. The $\mu, \eta^1:\eta^2$ -coordination of the acetylide bridges of the dimeric complex $[\text{Cp}^{\text{ip}}\text{Cr}(\mu, \eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]$ could be demonstrated by X-ray structure analysis. The reactions of the bromido-bridged starting compounds with Me- or Ph-MgX proceeded with formation of the corresponding dimers with alkyl or aryl bridging ligands. By using Et- or *i*Pr-MgX the chromium hydride species $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{Cr}(\mu\text{-H})_2]$ with $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{ip}}$ and ${}^5\text{Cp}$ could be accessed by β -H-elimination. Tetrameric complexes of chromium with bulky cyclopentadienyl ligands $[\text{Cp}^{\text{ip}}\text{Cr}(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-AlH}_4)]_4$, $[(\text{Cp}^{\text{ip}}\text{Cr})_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrBr})]$ and $[\text{Cp}^{\text{ip}}\text{Cr}(\mu\text{-CN})_4]$ could be isolated from the reactions of bromide bridged starting compounds with LiAlH_4 , NaN_3 , or KCN.

A representative of the molybdenum complexes with acetate bridges $[\text{Cp}^{\text{ip}}\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2]$ could be obtained and further reacted with trimethylsilyl bromide. An oxidation of the metal centers to molybdenum(III) instead of an exchange of the bridging acetate ligands could be observed.

The tungsten complexes $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ with $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{ip}}$, Cr^{ip} , ${}^2_3\text{Cp}$ and ${}^4\text{Cp}$ were synthesized from $\text{W}(\text{CO})_6$ and then treated with PCl_5 and PBr_5 . The ensuing complexes

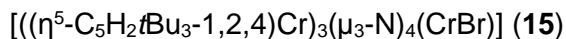
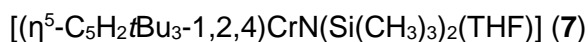
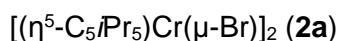
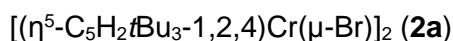
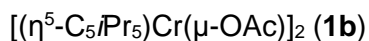
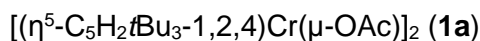
$[\text{R}^{\text{Cp}}\text{WCl}_4]$ and $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{WBr}_4]$ with $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{''}}, \text{Cr}^{\text{'''}}$, ${}^2_3\text{Cp}$ and ${}^4\text{Cp}$ could be obtained in good yields. Subsequent reductions with manganese powder provided dimeric complexes of tungsten with bridging halides $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ and $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ with $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{''}}, \text{Cr}^{\text{'''}}$ and ${}^4\text{Cp}$. In addition to $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})]_2$, the reduction of $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_3]$ with different equivalents of potassium also afforded a representative of the semibridging complexes, $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{W}(\text{CO})_2]_2$.

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden bereits in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

Publikationen:

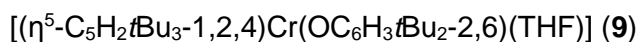
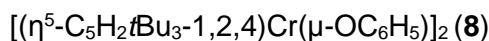
1. „Paramagnetic Chromium(II) Complexes and Chromium(IV) Nitrides with Bulky Alkylcyclopentadienyl Ligands“, W. Gidt, I. Smytschkow, Y. Sun, J. Langer, T. Böttcher, D. Kratzert, J. Klingele, B. Oelkers, H. Sitzmann, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, 2018, 4472–4480. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission (Wiley, 25.06.2019).

Komplexe:



2. „Chromium(III) and Chromium(II) Phenolate Complexes with Bulky Alkylcyclopentadienyl Ligands“, I. Smytschkow, W. Gidt, C. Kunz, Y. Sun, J. Langer, B. Oelkers, T. Böttcher, H. Sitzmann, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2019**, 2019, 2742–2749. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission (Wiley, 25.06.2019).

Komplexe:



Vortrag:

1. „Chromkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden“, I. Smytschkow,
6. Promovierendenseminar, 02.04.2019, TU Kaiserslautern.

Posterpräsentationen:

1. „Reduction of 1,3-di-tert-butylcyclopentadienyl halides of Niobium, Tantalum and Tungsten“, I. Smytschkow, Y. Sun, H. Sitzmann, 15th Ferrocene Colloquium, Mainz, **2017**.
2. „Mono- and Dinuclear Half Sandwich Complexes of Tungsten“, I. Smytschkow, Y. Sun, J. Langer, B. Oelkers, H. Sitzmann, 16th Ferrocene Colloquium, Berlin, **2018**.
3. „Chromium(II) complexes with bulky alkylcyclopentadienyl ligands“, I. Smytschkow, Y. Sun, J. Langer, T. Böttcher, H. Sitzmann, 17th Ferrocene Colloquium, Rostock, **2019**.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
Vorbemerkungen.....	X
Verbindungsverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung.....	13
3 Chromkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden.....	15
3.1 Ausgangsverbindungen	15
3.1.1 $[(^R\text{Cp})\text{Cr}(\mu\text{-OAc})_2]$ mit $^R\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ und ^5Cp	17
3.1.2 $[(^R\text{Cp})\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$ mit $^R\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ und ^5Cp	24
3.2 Chromocene	30
3.2.1 $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{CrCp}^{\text{''}}]$	32
3.2.2 $[\text{}^5\text{CpCrCp}]$	38
3.3 Halbsandwichkomplexe des Chroms mit <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen	44
3.3.1 $[\text{}^R\text{CpCrBrNHC}]$ mit $^R\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ und ^5Cp	45
3.3.2 $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{CrMeNHC}]$	52
3.4 Halbsandwichkomplex des Chroms mit dem Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden.....	57
3.4.1 $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Cr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{THF})]$	58
3.5 Ein- und Zweikernkomplexe des Chroms mit Phenolat-Liganden	63
3.5.1 $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Cr}(\mu\text{-OPh})_2]$	64
3.5.2 $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Cr}(\text{O}(\text{tBu})_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})]$	71
3.6 Phenylacetylido-verbrückter Zweikernkomplex des Chroms	77
3.6.1 $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Cr}(\mu, \eta^1: \eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]$	77
3.7 Methyl-verbrückte Zweikernkomplexe des Chroms.....	83
3.7.1 $[(^R\text{Cp})\text{Cr}(\mu\text{-Me})_2]$ mit $^R\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ und ^5Cp	84
3.8 Phenyl-verbrückte Zweikernkomplexe des Chroms	95
3.8.1 $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Cr}(\mu\text{-Ph})_2]$	96

3.8.2	$[(^5\text{CpCr})_2(\mu\text{-Ph})(\mu\text{-H})]$	103
3.9	Hyrido-verbrückte Mehrkernkomplexe des Chroms	110
3.9.1	$[(^R\text{Cp})\text{Cr}(\mu\text{-H})]_2$ mit $^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ und ^5Cp	111
3.9.2	$[\text{Cp}''\text{Cr}(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-AlH}_4)]_4$	122
3.10	Weitere Vierkernkomplexe des Chroms	130
3.10.1	$[(\text{Cp}''\text{Cr})_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrBr})]$	131
3.10.2	$[\text{Cp}''\text{Cr}(\mu\text{-CN})]_4$	137
4	Molybdänkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden	141
4.1	Acetato-verbrückte Zweikernkomplexe des Molybdäns	142
4.1.1	$[\text{Cp}''\text{Mo}(\mu\text{-OAc})]_2$	142
4.1.2	$[(\text{Cp}''\text{Mo})_2(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-OAc})]$	153
5	Wolframkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden	162
5.1	Ausgangsverbindungen	162
5.1.1	$[^R\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ mit $^R\text{Cp} = \text{Cp}'', \text{Cp}''', ^4\text{Cp}$ und ^2_3Cp	163
5.1.2	$[^R\text{CpWCl}_4]$ mit $^R\text{Cp} = \text{Cp}'', \text{Cp}''', ^4\text{Cp}$ und ^2_3Cp	171
5.1.3	$[^R\text{CpWBr}_4]$ mit $^R\text{Cp} = \text{Cp}'', \text{Cp}''', ^4\text{Cp}$ und ^2_3Cp	179
5.1.4	$[\text{Cp}''\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_3]$	185
5.2	Reduktion von Ausgangsverbindungen	190
5.2.1	$[\text{Cp}''\text{W}(\mu\text{-X})_2]_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$	192
5.2.2	$[\text{Cp}'''\text{W}(\mu\text{-X})_2]_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$	202
5.2.3	$[^4\text{CpW}(\mu\text{-X})_2]_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$	215
5.2.4	$[\text{Cp}''\text{W}(\text{CO})_3\text{I}]$	222
5.2.5	$[\text{Cp}''\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})]_2$	229
5.2.6	$[\text{Cp}''\text{W}(\text{CO})_2]_2$	237
5.3	Orientierende Experimente zur Darstellung von Komplexen mit Cyclopentadienyl- Wolfram-Fragmenten	246
5.3.1	$[^R\text{CpW}]_n$ mit $^R\text{Cp} = \text{Cp}'', \text{Cp}''', ^4\text{Cp}$ und $n = 2, 3, 4$ usw.	246
6	Zusammenfassung und Ausblick	250
7	Experimenteller Teil	260
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken und analytische Methoden	260

7.1.1	Kernresonanzspektroskopie	260
7.1.2	Elementaranalyse	261
7.1.3	Infrarotspektroskopie	261
7.1.4	Kristallstrukturanalyse.....	261
7.1.5	Schmelzpunktbestimmung.....	262
7.1.6	Gaschromatographie	262
7.1.7	ESI-Massenspektrometrie.....	262
7.2	Synthesevorschriften	263
7.2.1	Bis[(μ -acetato)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)].....	263
7.2.2	Bis[(μ -acetato)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]	264
7.2.3	Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]	265
7.2.4	Bis[(μ -bromido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]	266
7.2.5	[(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]	267
7.2.6	[(Penta-isopropyl-cyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)chrom(II)].....	268
7.2.7	Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)chrom(II)]	269
7.2.8	Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]	270
7.2.9	[Methyl(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)chrom(II)]	271
7.2.10	Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)tetrahydrofuran	272
7.2.11	Bis[(μ -phenolato)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)].....	273
7.2.12	(1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)(2,6-di- <i>tert</i> -butylphenolato)(tetrahydrofuran)	274
7.2.13	Bis[(μ -phenylacetylido)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)].....	275
7.2.14	Bis[(μ -methyl)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)].....	276
7.2.15	Bis[(μ -methyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)].....	277
7.2.16	Bis[(μ -phenyl)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)].....	278
7.2.17	(μ -Hydrido)(μ -phenyl)bis[(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]	279

7.2.18	Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)].....	280
7.2.19	Bis[(μ -hydrido)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]	281
7.2.20	Tetrakis[(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chromtetrahydridoaluminat] ...	282
7.2.21	Tris((1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chrom)(bromidochrom)tetra(μ_3 -nitrid)	283
7.2.22	Tetrakis[(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)chromcyanid]	284
7.2.23	Bis[(μ -acetato)(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)molybdän(II)]	285
7.2.24	Tricarbonylmethyl(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram.....	286
7.2.25	Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram	287
7.2.26	Tricarbonylmethyl(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram	288
7.2.27	Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram	289
7.2.28	Tetrachlorido(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram.....	290
7.2.29	Tetrachlorido(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram.....	291
7.2.30	Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram	292
7.2.31	Tetrachlorido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram	293
7.2.32	Tetrabromido(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram	294
7.2.33	Tetrabromido(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram	295
7.2.34	Tetrabromido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram	296
7.2.35	Tetrabromido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram.....	297
7.2.36	Dicarbonyl(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid.....	298
7.2.37	Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)].....	299
7.2.38	Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]	300
7.2.39	Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]	301
7.2.40	Bis[(μ -dibromido)(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]	302
7.2.41	Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]	303
7.2.42	Bis[(μ -dibromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)].....	304
7.2.43	Tricarbonyl(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)iodid	305
7.2.44	Bis[(μ -iodido)dicarbonyl(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)]	306
7.2.45	Bis[dicarbonyl(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)wolfram].....	307

7.2.46	Reduktion von Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)-wolfram(III)]	308
7.2.47	Reduktion von Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)-wolfram(III)]	309
7.2.48	Reduktion von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-wolfram(III)]	310
8	Literaturverzeichnis	311
9	Anhang.....	321
9.1	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$^5\text{CpCr}(\mu\text{-OAc})_2$] (1b)	321
9.2	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{CrCp}^{\text{**}}$] (3)	322
9.3	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$^5\text{CpCrCp}$] (4)	323
9.4	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{CrBrNHC}$] (5a).....	324
9.5	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$^5\text{CpCrBrNHC}$] (5b)	325
9.6	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{CrMeNHC}$] (6)	326
9.7	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{THF})$] (7).....	327
9.8	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu\text{-OPh})_2$] (8).....	328
9.9	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\text{O}(t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})$] (9).....	329
9.10	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu, \eta^1: \eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})_2$] (10)	330
9.11	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu\text{-Me})_2$] (11a)	331
9.12	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$^5\text{CpCr}(\mu\text{-Me})_2$] (11b)	332
9.13	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu\text{-Ph})_2$] (12a)	333
9.14	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$(^5\text{CpCr})_2(\mu\text{-Ph})(\mu\text{-H})$] (12b)	334
9.15	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu\text{-H})_2$] (13a)	335
9.16	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$^5\text{CpCr}(\mu\text{-H})_2$] (13b)	336
9.17	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-AlH}_4)_4$] (14)	337
9.18	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr})_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrBr})$] (15).....	338
9.19	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu\text{-CN})_4$] (16).....	339
9.20	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{**}}\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2$] (17)	340
9.21	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$(\text{Cp}^{\text{**}}\text{Mo})_2(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-OAc})$] (18).....	341
9.22	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [$\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$] (19b).....	342

9.23 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{}^2_3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (19d)	343
9.24 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{}^4\text{CpWCl}_4]$ (20c)	344
9.25 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{}^2_3\text{CpWCl}_4]$ (20d)	345
9.26 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}'''\text{WBr}_4]$ (21b)	346
9.27 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{}^4\text{CpWBr}_4]$ (21c)	347
9.28 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}'''\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (23a)	348
9.29 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}'''\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (23b)	350
9.30 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}'''\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (24b)	351
9.31 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}'''\text{W}(\text{CO})_3\text{I}]$ (25)	352
9.32 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}'''\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})]_2$ (26)	353
9.33 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}'''\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (27)	354
Danksagung	355
Lebenslauf	356
Eidesstattliche Erklärung	357

Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalent(-e)
AO	Atomorbital
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl-
C ₆ D ₆	Benzol- <i>d</i> ₆
cent	Zentroid
Cp	Cyclopentadienyl-
Cp*	Pentamethyl-cyclopentadienyl-
¹ Cp	Isopropyl-cyclopentadienyl-
⁴ Cp	1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl-
⁵ Cp	Pentaisopropyl-cyclopentadienyl-
² ₃ Cp	1,2-Diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl-
Cp''	1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl-
Cp'''	1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl-
COSY	Correlation Spectroscopy
DCM	Dichlormethan
ESI	Electrospray Ionisation
Et	Ethyl-
Et ₂ O	Diethylether
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Ind	Indenyl-
LM	Lösungsmittel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Abkürzungsverzeichnis

M	Metall
mbar	Millibar
Me	Methyl-
Mes	Mesityl-
min	Minuten
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
Nu	Nucleophil
OAc	Acetat
OPh	Phenolat
Ph	Phenyl-
<i>i</i> Pr	Isopropyl-
plane	Ebene
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
RSA	Röntgenstrukturanalyse
T	Temperatur
t	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl-
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
VE	Valenzelektron
X	Halogen

IR

Infrared

br

breit

m

medium

s

strong

vs

very strong

w

weak

NMR

Nuclear Magnetic Resonance

br

breit

d

Dublett

δ

chemische Verschiebung

Hz

Hertz

J

Kopplungskonstante

m

Multipllett

Mult.

Multiplizität

ppm

parts per million

s

Singulett

sept

Septett

t

Tripllett

HWB, $\Delta_{V_{1/2}}$

Halbwertsbreite

Vorbemerkungen

In der vorliegenden Arbeit werden die Verbindungen fortlaufend mit Zahlen **1, 2, 3, ...** usw. durchnummeriert. Analoge Komplexe mit unterschiedlichen Cyclopentadienyl-Liganden werden zusätzlich mit einem kleinen Buchstaben nach der Verbindungsnummer gekennzeichnet. Dabei werden die 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Komplexe des Chroms mit **a** und Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Komplexe mit **b** gekennzeichnet. Bei den Wolfram-Komplexen steht **a** für 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-, **b** für 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-, **c** für 1,2,3,4-Tetra-isopropyl-cyclopentadienyl- und **d** für 1,2-Diisopropyl-3,4,5-trimethylcyclopentadienyl-Derivate. Die literaturbekannten Verbindungen werden bei der Durchnummerierung nicht berücksichtigt.

Verbindungsverzeichnis

$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu\text{-OAc})_2]$	1a	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	19a
$[\text{}^5\text{CpCr}(\mu\text{-OAc})_2]$	1b	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	19b
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$	2a	$[\text{}^4\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	19c
$[\text{}^5\text{CpCr}(\mu\text{-Br})_2]$	2b	$[\text{}^2_3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	19d
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{CrCp}^{\text{**}}]$	3	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{WCl}_4]$	20a
$[\text{}^5\text{CpCrCp}]$	4	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{WCl}_4]$	20b
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{CrBrNHC}]$	5a	$[\text{}^4\text{CpWCl}_4]$	20c
$[\text{}^5\text{CpCrBrNHC}]$	5b	$[\text{}^2_3\text{CpWCl}_4]$	20d
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{CrMeNHC}]$	6	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{WBr}_4]$	21a
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{THF})]$	7	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{WBr}_4]$	21b
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu\text{-OPh})_2]$	8	$[\text{}^4\text{CpWBr}_4]$	21c
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\text{O}(\text{tBu})_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})]$	9	$[\text{}^2_3\text{CpWBr}_4]$	21d
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu, \eta^1: \eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]$	10	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_3]$	22
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu\text{-Me})_2]$	11a	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2]$	23a
$[\text{}^5\text{CpCr}(\mu\text{-Me})_2]$	11b	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2]$	23b
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu\text{-Ph})_2]$	12a	$[\text{}^4\text{CpW}(\mu\text{-Cl})_2]_2]$	23c
$[\text{}^5\text{CpCr}]_2(\mu\text{-Ph})(\mu\text{-H})]$	12b	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2]$	24a
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu\text{-H})_2]$	13a	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2]$	24b
$[\text{}^5\text{CpCr}(\mu\text{-H})_2]$	13b	$[\text{}^4\text{CpW}(\mu\text{-Br})_2]_2]$	24c
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-AlH}_4)_4]$	14	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}(\text{CO})_3\text{I}]$	25
$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr})_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrBr})]$	15	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})_2]$	26
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Cr}(\mu\text{-CN})_4]$	16	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}(\text{CO})_2]_2]$	27
$[\text{Cp}^{\text{**}}\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2]$	17	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}]_n$ mit $n = 2, 3, \dots$	28a
$[(\text{Cp}^{\text{**}}\text{Mo})_2(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-OAc})]$	18	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{W}]_n$ mit $n = 2, 3, \dots$	28b
		$[\text{}^4\text{CpW}]_n$ mit $n = 2, 3, \dots$	28c

1 Einleitung

Eine sehr einfache Art der Darstellung einer Bindung zwischen zwei Atomen und die Theorie über das Bestreben jedes Atoms eine Edelgaskonfiguration zu erreichen, existiert seit über 100 Jahren. Die ersten Beiträge zu diesen Theorien lieferte 1916 der US-amerikanische Physikochemiker *G. N. Lewis*, der eine hervorragende, ausbaufähige Grundlage zum Verständnis einer chemischen Bindung hervorbrachte.^[1] Die Strichformeln, die in heutiger Zeit weltweit zur Darstellung der Bindungen verwendet werden, tragen seinen Namen und werden Lewis-Formeln oder Valenzstrichformeln genannt. Die bahnbrechende Entwicklung der Quantenmechanik führte zu den ersten Modellen der Atome, Moleküle und Bindungen mit fortgeschrittenen Methoden.^[2-5] Die Beschreibung einer chemischen Bindung auf der Grundlage theoretischer Berechnungen wurde zu einer Herausforderung. Zur heutigen Zeit ist eine Diskussion der Bindungsverhältnisse in einem Molekül ohne die Fortschritte der Quantenmechanik undenkbar. Bei den Atombindungen in ungewöhnlichen Molekülen treten immer noch Fragen auf, bei denen theoretische Berechnungen keine eindeutige Beschreibung der Bindungssituation leisten können. Zu solchen Fällen gehören einige Chrom-Komplexe mit einer sehr kurzen Bindung zwischen den Metallzentren und das eigentliche Cr₂-Molekül selbst.^[6-10]

Chrom ist das erste Element der sechsten Nebengruppe und weist die [Ar]3d⁵4s¹ Elektronenkonfiguration auf. Da sechs Elektronen in den Orbitalen ungepaart vorliegen, wurde seit Langem vermutet, dass dieses Übergangsmetall in der Lage sei, eine sehr starke und auch eine sehr kurze Chrom-Chrom-Bindung auszubilden. Dieses Verhalten stellte zunächst eine große Herausforderung für die Forscher dar und wurde über die letzten fünfzig Jahre sehr intensiv untersucht. Dabei konnten zahlreiche Beispiele an Verbindungen dargestellt werden, die eine sehr kurze Metall-Metall-Bindung aufweisen. Einige Beispiele davon werden im Laufe der Einleitung diskutiert.

Wie bereits erwähnt, besitzen entsprechende Zweikernkomplexe des Chroms extrem kurze Metall-Metall-Abstände. Dabei handelt es sich meistens um eine formale Vierfach- oder Fünffachbindung, die durch eine geschickte Auswahl an Liganden in den Komplexsystemen realisiert werden können. Die Oxidationsstufen der Metallzentren liegen bei diesen Beispielen in den meisten Fällen zwischen 0 und +II. Je nach Oxidationszahl und Bindungsordnung ändert sich der Atomradius. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 einige Ergebnisse theoretischer Berechnungen der kovalenten Atomradien für unterschiedliche Bindungsverhältnisse zwischen den Chrom-Atomen aufgelistet. Neben dem kovalenten Radius von Chrom, der von *Cordero et al.*^[11] aus kristallographischen Daten abgeleitet wurde, werden durch Rechnungen ermittelte nicht bindende Cr-Atomradien nach *Clementi et al.*^[12] und intermetallische Abstände

der Chrom-Atome bei unterschiedlichen Koordinationszahlen^[13] gezeigt. Die theoretisch berechneten Werte für die Radien der Chrom-Zentren, die eine kovalente Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung aufweisen, wurden von *Pyykkö et al.* mitgeteilt (Tabelle 1).^[14–16] Alle Daten stellen jedoch eine ungefähre Richtlinie zum Vergleich dar. Je nach Art und Zusammensetzung des Liganden können hierbei unterschiedliche elektronische und sterische Einflüsse den Metall-Metall-Abstand verkürzen oder verlängern. Ebenso spielen die Anzahl der Liganden und die tatsächliche Oxidationsstufe der Chrom-Atome eine wichtige Rolle.

Tabelle 1: Radien der Chrom-Atome.

Radius	Größe [Å]
nicht bindend, berechnet nach <i>Clementi et al.</i> ^[12]	1.66
kovalent, nach <i>Cordero et al.</i> ^[11]	1.39
metallisch ^[13]	1.249 (KZ 8), 1.29 (KZ 12)
kovalent, einfachgebunden ^[14]	1.22
kovalent, zweifachgebunden ^[15]	1.11
kovalent, dreifachgebunden ^[16]	1.03

Bei der Diskussion und Beschreibung einer Vierfachbindung zwischen zwei Chrom-Zentren werden im Rahmen dieser Arbeit die Komplexe der Form $\text{Cr}_2(\mu\text{-L})_4$ betrachtet. Die Metallzentren, die sich in der Oxidationsstufe +II befinden, weisen jeweils vier ungepaarten Elektronen auf. Bei der Veranschaulichung der $(\sigma^2)(\pi^4)(\delta^2)$ -Vierfachbindung werden ausschließlich 3d-Orbitale der Metallzentren betrachtet.^[17,18] Es wird davon ausgegangen, dass die Liganden der $\text{Cr}_2(\mu\text{-L})_4$ -Systeme exakt auf x- und y-Achsen liegen, während sich die Metallzentren im jeweiligen Ursprung des Koordinatensystems befinden. Die $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale sind aus der Diskussion im Falle einer vorliegenden Vierfachbindung ausgeschlossen. Diese können zwar einen geringen Anteil zur Metall-Metall-Bindung beitragen, sind jedoch hauptsächlich an der Bindung der Metallzentren mit den Liganden beteiligt. Eine formale 2-Zentren-8-Elektronen-Bindung resultiert aus einer Kombination der d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} und d_{xy} -Orbitale beider Chrom-Zentren, die eine geeignete Symmetrie aufweisen. Dabei liegt die Bindungsachse der Atome auf der z-Achse des Koordinatensystems. Die Linearkombination beider d_{z^2} -Atomorbitale ergibt ein zweifach besetztes Molekülorbital, welches die σ -Bindung zwischen den Metallzentren darstellt. An der Ausbildung zweier π -Bindungen sind die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale beteiligt. Zwei bindende π -Molekülorbitale werden dabei durch vier Elektronen besetzt. Die Metall-Metall- δ -Bindung wird aufgrund einer räumlichen Nähe der Chrom-Zentren ermöglicht und entsteht durch die Kombination der d_{xy} -Orbitale. Das dabei resultierende

Molekülorbital ist zweifach besetzt. Die bindenden und antibindenden δ -Molekülorbitale liegen in den meisten Fällen sehr nah beieinander, wodurch eine Anregung eines Elektrons aus dem bindenden δ -MO leicht erfolgen kann. Nach dem Hückel-Konzept ist die MO-Energie proportional zum Grad der Überlappung einzelner AO.^[18] Im gezeigten Fall ist die Überlappung der Molekülorbitale der σ -Bindung größer als die der π -Bindungen. δ -Orbitale besitzen somit den geringsten Grad der Überlappung. Somit resultieren beispielhaft die entsprechenden energetischen Lagen einzelner Molekülorbitale. Eine schematische Darstellung einer Vierfachbindung mit dazugehörigen Kombinationen der 3d-Orbitale der Chromzentren ist in Abbildung 1 sehen.

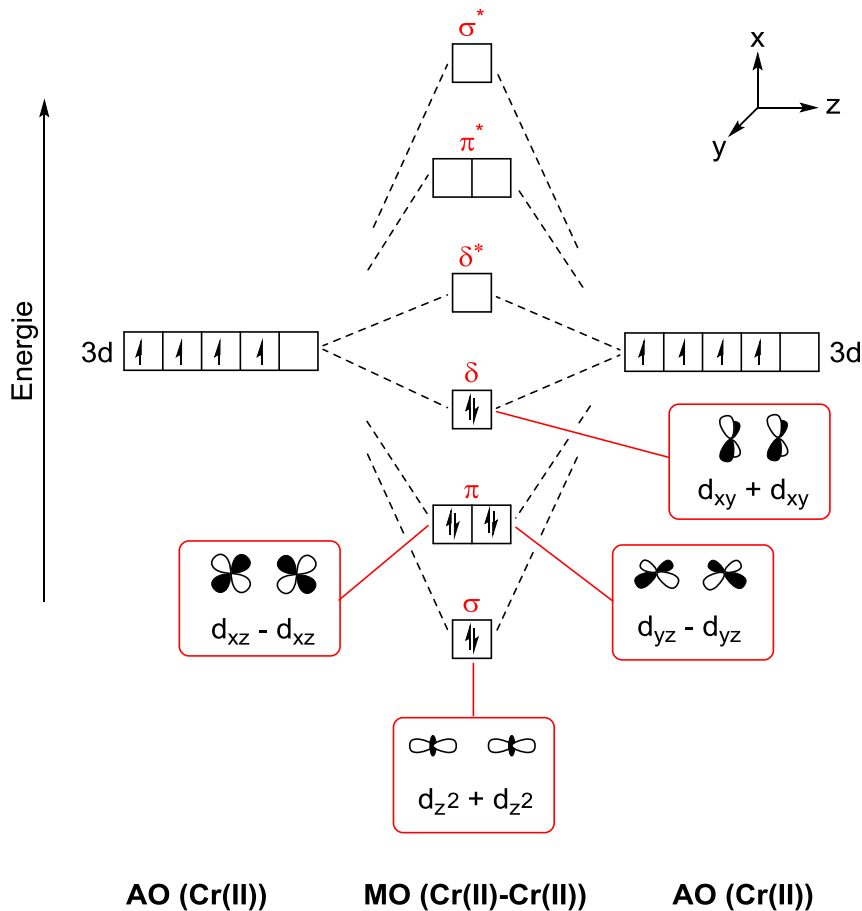


Abbildung 1: MO-Diagramm einer Vierfachbindung zwischen zwei Chrom-Atomen.^[17-19]

Bei der Veranschaulichung einer $(\sigma^2)(\pi^4)(\delta^4)$ -Fünffachbindung in einem Chrom-Zweikernkomplex werden analog zur Vierfachbindung ebenfalls nur 3d-Orbitale der Metallzentren betrachtet.^[17,20,21] Eine formale 2-Zentren-10-Elektronen-Bindung kann dabei nur in dem Fall entstehen, wenn sich die Metallzentren in einer Oxidationsstufe +I befinden und somit jeweils fünf Elektronen pro Chrom-Zentrum besitzen. Um dies zu erreichen müssen zwei Brückenliganden entfernt werden, wobei die $\text{Cr}_2(\mu\text{-L})_2$ - oder auch Cr_2L_2 -Systeme entstehen. Die resultierende Anordnung der Liganden um das jeweilige Metallzentrum erlaubt

nun die $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale bei der Betrachtung der Bindung zu berücksichtigen. Analog zur Vierfachbindung bilden die d_{z^2} -Atomorbitale die σ -Bindung zwischen den Metallzentren aus. Zwei π -Bindungen resultieren aus der jeweiligen Kombination der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale. Die Metall-Metall- δ -Bindungen werden durch d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale ausgebildet. Jedes der fünf bindenden Molekülorbitale wird mit zwei Elektronen besetzt, woraus eine formale Bindungsordnung von fünf resultiert. Wie bereits erwähnt, kann an dieser Stelle die Energie einzelner Molekülorbitale nur qualitativ abgeschätzt werden. Eine schematische Darstellung einer Fünffachbindung ist in der Abbildung 2 zu sehen.

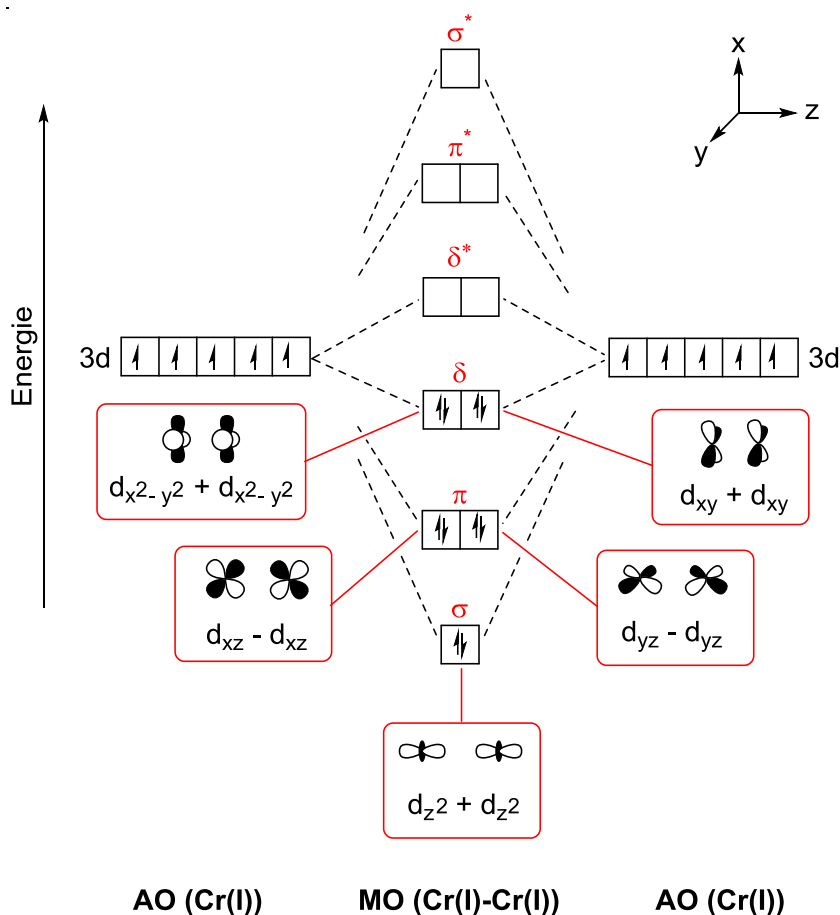


Abbildung 2: MO-Diagramm einer Fünffachbindung zwischen zwei Chrom-Atomen.^[20,21]

Zahlreiche Komplexe mit einer Vierfachbindung zwischen den Chrom-Zentren weisen die in Abbildung 3 gezeigte Form auf. Die Metallionen liegen in einer Oxidationsstufe +II vor und sind durch vier Liganden zusätzlich miteinander verbrückt. Die Brückenliganden können sowohl gleiche als auch unterschiedliche Motive aufweisen. In vielen Fällen ähnelt das Strukturmotiv der Literaturbeispiele dem wasserfreien Chromacetat-Dimer. Dieses zählt zu einer der am längsten bekannten Verbindungen, bei denen eine sehr kurze Bindung zwischen den Metallzentren gefunden wurde. Aus der Historie der Charakterisierung des Chrom(II)acetats

berichtet Kapitel 3.1. Eine große Anzahl an Chrom-Zweikernkomplexen mit Acetato- oder Carboxylato-Liganden wird in folgenden Literaturstellen^[18,22] ausführlich behandelt.

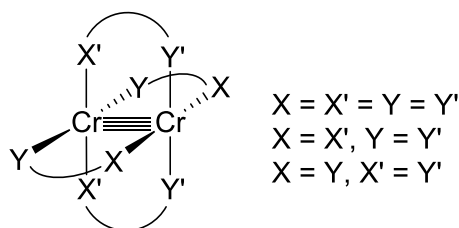


Abbildung 3: Form der Chrom-Komplexe mit einer Vierfachbindung.

Am Ende der 70er Anfang 80er Jahre konnten *Cotton et al.* eine Vielzahl an zweikernigen Chrom-Komplexen mit sehr kurzen Bindungen zwischen den Chrom-Atomen präsentieren. Ausgehend vom wasserfreien Chrom(II)-Acetat wurden die Acetato-Liganden durch unterschiedliche bidentate Liganden ausgetauscht, wobei die direkte Metall-Metall-Bindung weiterhin erhalten werden konnte. Die elektronischen und sterischen Effekte der eingesetzten Liganden bewirkten eine Verkürzung der Metall-Metall-Bindung in den entsprechenden Komplexen. Ein Vertreter der Aminopyridinato-Komplexe des Chroms ist in Abbildung 4 zu sehen und besitzt einen Metall-Metall-Abstand von 1.870(3) Å.^[23] Der Oxopyridinato-Chrom(II)-Komplex, der vier N- und O- koordinierende Liganden besitzt, weist einen Abstand von 1.889(1) Å zwischen den Metallzentren auf.^[24] Beide Komplexe zeigen bei Austausch der Liganden eine Verkürzung der Cr-Cr-Bindung um etwa 0.4 Å im Vergleich zum wasserfreien Chrom(II)Acetat.^[25]

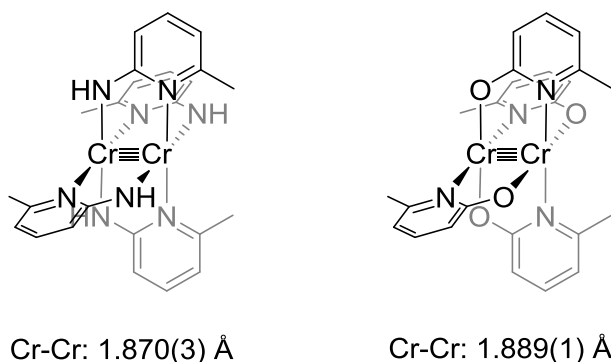


Abbildung 4: Chrom-Komplexe nach *Cotton et al.* (links^[23] und rechts^[24]).

Auf der Suche nach weiteren Vertretern der Chrom-Komplexe mit sehr kurzen Metall-Metall-Bindungen wurde die Klasse der zweikernigen Tetracarboxamidato-Verbindungen von *Cotton et al.* präsentiert (Abbildung 5). Ein bemerkenswerter Unterschied der Cr-Cr-Bindung

konnte im Vergleich zu verwandten Tetracarboxylato-Komplexen verzeichnet werden. Eins der isolierten Derivate konnte dabei eine Bindung von $1.873(4) \text{ \AA}$ ^[26,27] aufweisen, die vom Autor als superkurz mit einer Größe von $\leq 1.90 \text{ \AA}$ bezeichnet wurde. Die kürzeste Cr-Cr-Bindung wies der Komplex jedoch nicht auf.

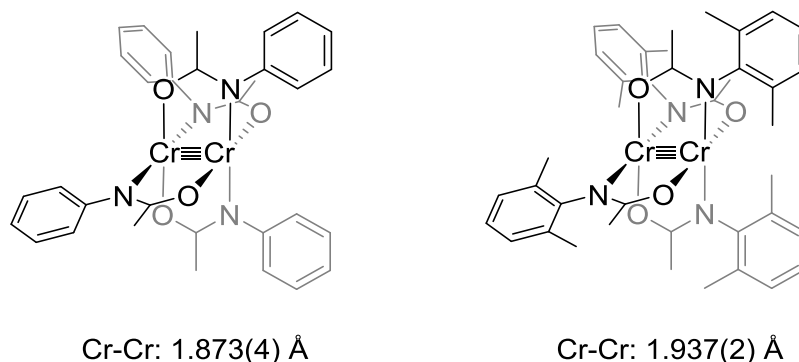


Abbildung 5: Chrom-Komplexe nach *Cotton et al.* (links^[26,27] und rechts^[28]).

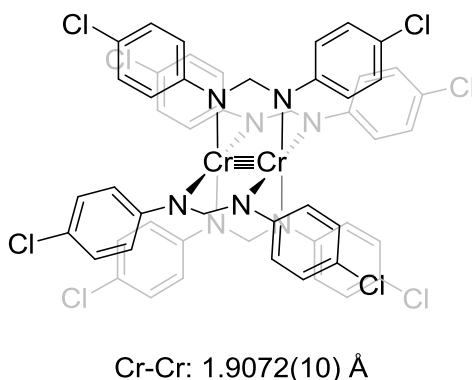


Abbildung 6: Chrom-Komplex nach *Carlson-Day et al.*^[29]

Weitere Vertreter der Chrom(II)-Zweikernkomplexe mit direkten Metallbindungen wurden ausgehend von Chrom(II)chlorid und metallierten Formamidinato- (*Carlson-Day et al.*,^[29] Abbildung 6) und Guanidinato-Liganden (*Cotton et al.*,^[30,31] Abbildung 7) hergestellt. Obwohl in beiden Fällen die Ausgangsverbindungen keine Chrom-Chrom-Bindung aufwiesen, wurde diese während der Synthese gebildet und lag im Bereich zwischen 1.85 und 1.91 \AA für die gezeigten Komplexe.

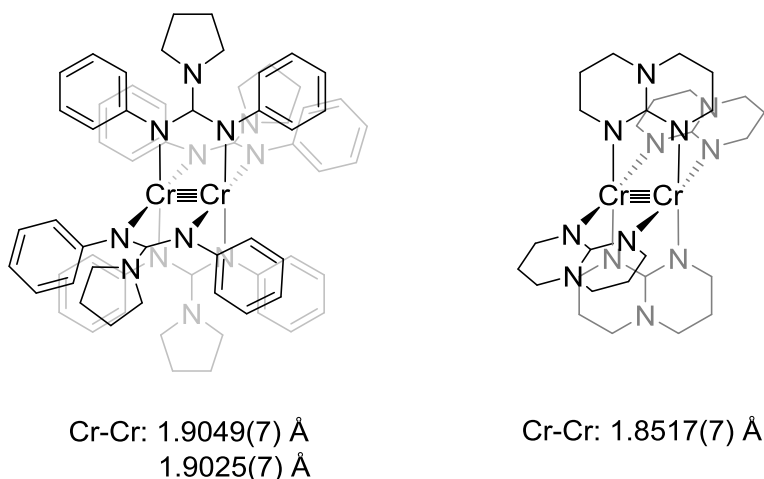


Abbildung 7: Chrom-Komplexe nach *Cotton et al.* (links^[30] und rechts^[31]).

Der Komplex Tetrakis(2-methoxy-5-methylphenyl)dichrom mit einer Metall-Metall-Bindung von 1.828(2) Å^[32] zählte über eine Zeitspanne von fast 30 Jahren zu einer der Verbindungen mit dem kürzesten Chrom-Chrom-Abstand in einem Molekül, das kristallographisch untersucht werden konnte (Abbildung 8). Dieser Abstand war eindeutig kürzer als alle davor beobachteten Bindungen zwischen den Chrom-Zentren. Der Rekord hielt dabei bis 2007. Die Komplexe mit den Alkoxyphenyl-Liganden wurden nach erprobter Syntheseroute von *Cotton et al.* dargestellt. Die Acetato-Liganden der Chrom(II)acetat-Ausgangsverbindung konnten dabei entweder vollständig oder partiell substituiert werden.

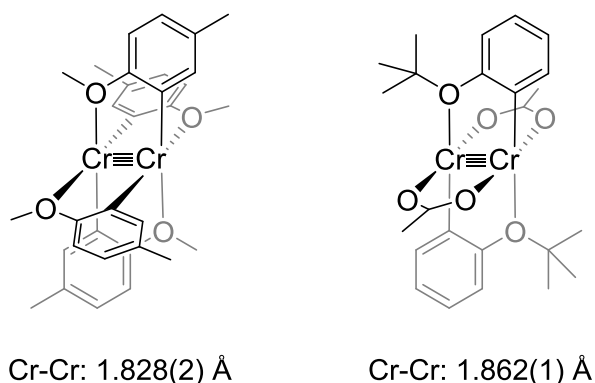


Abbildung 8: Chrom-Komplexe nach *Cotton et al.* (links^[32] und rechts^[33]).

Wie bereits erwähnt, muss die Anzahl der Liganden, die sich an den Chrom-Atomen in einem Molekül befinden, für eine Fünffachbindung reduziert werden. Durch Reduktion einer entsprechenden Vorstufe gelang 2005 *Power et al.* die Darstellung des ersten Komplexes mit einer formalen Fünffachbindung zwischen den Metallzentren (Abbildung 9, links).^[34] Die

Chrom-Chrom-Bindung beträgt 1.8351(4) Å und war etwas länger als die bisher kürzeste Bindung im Tetrakis(2-methoxy-5-methylphenyl)dichrom.^[32] Im Unterschied zu allen davor gezeigten Komplexen, weist der Komplex nach *Power et al.* keine vier verbrückenden Liganden zwischen den Metallzentren auf. Die beiden Chrom-Atome befinden sich in einer Oxidationsstufe +I. Neben einer direkten Bindung des *ipso*-Kohlenstoff-Atoms des mittleren aromatischen Ringes zu einem der Metallzentren kommt es zu einer zusätzlichen schwächeren Koordination des *ipso*-Kohlenstoff-Atoms des seitlichen Diisopropylphenyl-Restes zum zweiten Chrom-Kation. *Power et al.* präsentierte 2007 eine Abfolge von Derivaten seines Komplexes, wobei sterische Einflüsse im Zusammenspiel mit den elektronischen Einflüssen der eingeführten Gruppen miteinander verglichen wurden.^[35] Es konnte gezeigt werden, dass ab einem gewissen Grad an Sperrigkeit der Liganden eine Bildung von Zweikernkomplexen unterdrückt wird und das Vorliegen der Verbindungen in einer monomeren Form bevorzugt wird.^[36] Jedoch ist die Verwendung der sperrigen Liganden ebenfalls notwendig, um die Metallzentren näher zueinander zu bringen.

Durch eine geschickte Wahl an Liganden gelang *Theopold et al.* eine weitere Verkürzung der Cr-Cr-Bindung zu 1.8028(9) Å.^[37] Diese Bindungslänge stellte im Jahre 2007 einen neuen Rekord auf und zählte somit nicht nur zur kürzesten Bindung zwischen zwei Chrom-Zentren, sondern auch zur kürzesten Metall-Metall-Bindung in einem metallorganischen Molekül überhaupt. Die Fünffachbindung des Komplexes wurde in der gleichen Publikation mit theoretischen Berechnungen belegt (Abbildung 9, rechts). Der neue Rekord stimulierte die Suche nach noch kürzeren Bindungen zwischen zwei Chrom-Atomen.

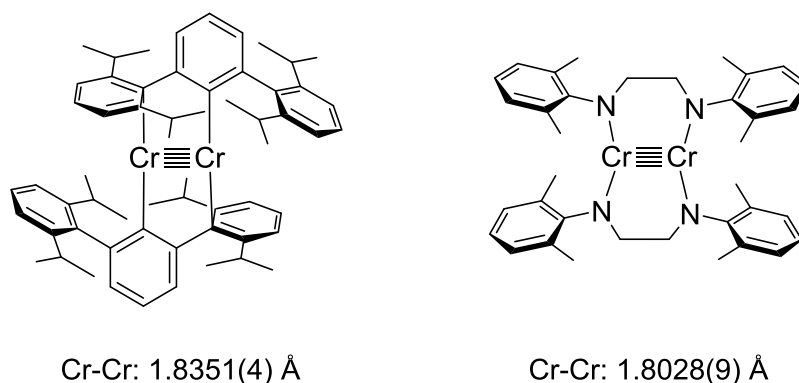
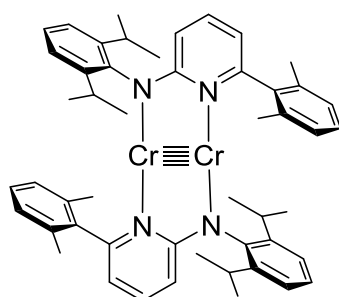


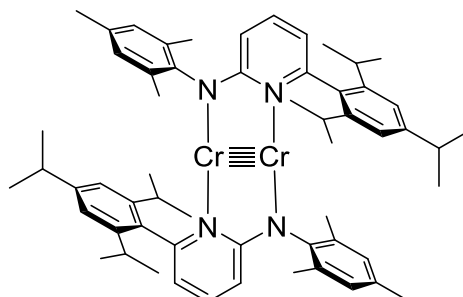
Abbildung 9: Chrom-Komplexe nach *Power et al.*^[34] (links) und *Theopold et al.*^[37] (rechts).

Knapp ein Jahr später zeigten *Kempe et al.* einen Zweikernkomplex, in dem die Chrom-Atome nur noch 1.749(2) Å^[38] voneinander entfernt sind (Abbildung 10, rechts). Die Metallzentren liegen dabei fünffachgebunden vor und werden zusätzlich durch zwei bidentate N-Liganden stabilisiert. Die Zielverbindung konnte durch Reduktion mit Kaliumgraphit dargestellt werden, wobei sowohl entsprechende Chrom(II)-, als auch Chrom(III)-Ausgangsverbindungen

verwendet werden konnten. Ein weiterer Vertreter der Komplexe mit sehr kurzen Chrom-Chrom-Bindungen wurde 2009 ebenfalls von *Kempe et al.* präsentiert (Abbildung 10, links). Dieser besitzt einen ähnlichen Cr-Cr-Abstand von 1.750(1) Å.^[39]



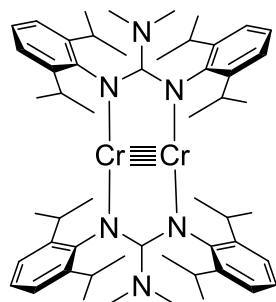
Cr-Cr: 1.750(1) Å



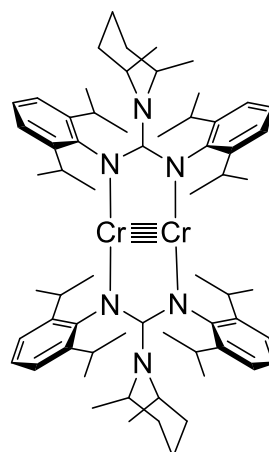
Cr-Cr: 1.749(2) Å

Abbildung 10: Chrom-Komplexe nach *Kempe et al.* (links^[39] und rechts^[38]).

Eine Verkürzung der Chrom-Chrom-Fünffachbindung um weitere 0.02 Å konnte 2009 von *Kempe et al.* erfolgreich erzielt werden^[40] (Abbildung 11, links). Unter Verwendung modifizierter Guanidinato-Liganden, die im Rückgrat einen sterischen Rest aufweisen, konnte eine Bindungslänge von 1.7293(12) Å zwischen den Metallzentren erreicht werden. Die Aufgabe der sperrigen Gruppe am nicht koordinierten N-Atom besteht darin, einen Druck auf die seitlichen Diisopropylphenylsubstituenten des Guanidinato-Liganden auszuüben und dadurch die Chrom-Atome näher zueinander zu bringen.



Cr-Cr: 1.7293(12) Å



Cr-Cr: 1.7056(12) Å

Abbildung 11: Chrom-Komplexe nach *Kempe et al.* (links^[40] und rechts^[41]).

Die bis zum heutigen Tage kürzeste Chrom-Chrom-Bindung in einem Molekül, das kristallographisch untersucht werden konnte, liegt bei 1.7056(12) Å und wurde von *Kempe et al.* 2013 publiziert^[41] (Abbildung 11, rechts). Durch eine leichte Erhöhung des sterischen Aufwandes des mittleren Restes am Guanidinato-Liganden im Vergleich zum vorherigen Literaturbeispiel konnte der (Aryl)N-C-N(Aryl)-Winkel noch weiter verkleinert und in der Folge der Abstand zwischen den beiden Chrom-Atomen noch weiter verringert werden. Bei der Synthese des Komplexes zeigten sich die Grenzen dieses Konzepts in der Bildung von Koordinationsisomeren.

Neben den extrem kurzen Bindungen der Chrom-Atome in den metallorganischen Komplexen konnte 1983 die Bindungslänge zwischen den Metall-Atomen im Cr₂-Molekül mithilfe der laserinduzierten Fluoreszenz-Spektroskopie gemessen werden.^[6] *Bondybey* und *English* konnten dabei einen Chrom-Chrom-Abstand von 1.6788 Å^[6] ermitteln. Dieser Abstand ist um etwa 0.02 Å kleiner als die bisher kürzeste Bindung zwischen den Chrom-Atomen, wobei es sich beim ligandfreien Cr₂-Molekül nicht um einen isolierbaren Komplex handelt. Das Cr₂-Molekül ist schon lange Gegenstand theoretischer Berechnungen. Zahlreiche quantenmechanische Berechnungen zu den Bindungsabständen im Cr₂-Molekül zeigen übereinstimmende oder auch abweichende Werte für die Bindungslänge.^[8-10] Hypothetisch müssen für die Ausbildung einer Sechsfachbindung im Cr₂-Molekül zusätzlich zu den 3d-Orbitalen noch die 4s-Orbitale der Metallzentren miteinbezogen werden. Alle sechs Orbitale des jeweiligen Chrom-Atoms müssen dabei nicht nur ungepaarte Elektronen besitzen, sondern eine geeignete Symmetrie aufweisen und auch frei zur Verfügung stehen. Im Vergleich zur Fünffachbindung in einem Chrom-Komplex (Abbildung 2) kommt es zusätzlich zur Ausbildung einer zweiten Metall-Metall-σ-Bindung durch die Linearkombination der beiden 4s-Orbitale. Jedes der 3d- und 4s- Orbitale bevorzugt einen bestimmten Abstand zueinander. Die Größe der Chrom-Chrom-Bindung resultiert dabei durch die optimale räumliche Anpassung aller Molekülorbitale.

Auf dem Gebiet der unterschiedlichen Verbindungsklassen des Chroms mit Cyclopentadienyl-Liganden finden sich Beispiele mit einer direkten Chrom-Chrom-Wechselwirkung. Die entsprechenden Komplexe besitzen dabei Bindungsabstände, die über 2.1 Å liegen (Abbildung 12).^[42-46] Cr-Cr-Abstände zu weiteren Halogenido-, oder Alkyl-verbrückten Komplexen werden im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit mit entsprechenden Verweisen gezeigt und diskutiert. Eine ausführliche Diskussion über zahlreiche metallorganische Verbindungen des Chroms und weiterer Metallzentren ist in Literaturstelle^[22] zu finden.

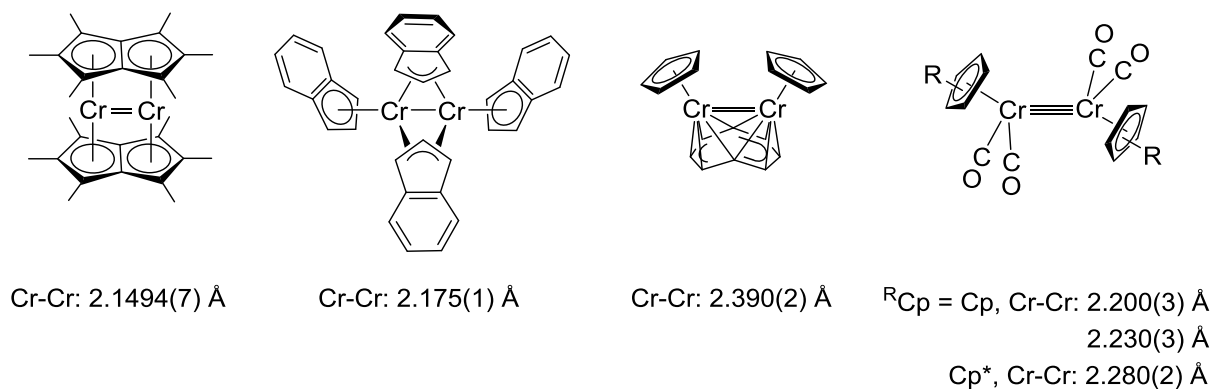


Abbildung 12: Chrom-Komplexe von links nach rechts: 1.) nach *Ashley et al.*,^[42]
 2.) nach *Heinemann et al.*,^[43] 3.) nach *Elschenbroich et al.*,^[44]
 4.) nach *Curtis und Butler* (Cp-Derivat)^[45] und nach *Potenza et al.* (Cp*-Derivat)^[46].

Einen Überblick über die diskutierten Beispiele mit dazugehörigen Chrom-Chrom-Bindungsgrößen liefert Abbildung 13. Dabei werden die Abstände nach deren Größe angeordnet. Da im Rahmen dieser Arbeit eine große Anzahl an Verbindungen unterschiedlicher Strukturtypen dargestellt wurde, werden immer am Anfang des entsprechenden Kapitels eine kurze Einleitung mit literaturbekannten Beispielen gezeigt. Dabei werden unter anderem Komplexe eines ähnlichem Strukturmotivs auch mit unterschiedlichen Metallzentren diskutiert.

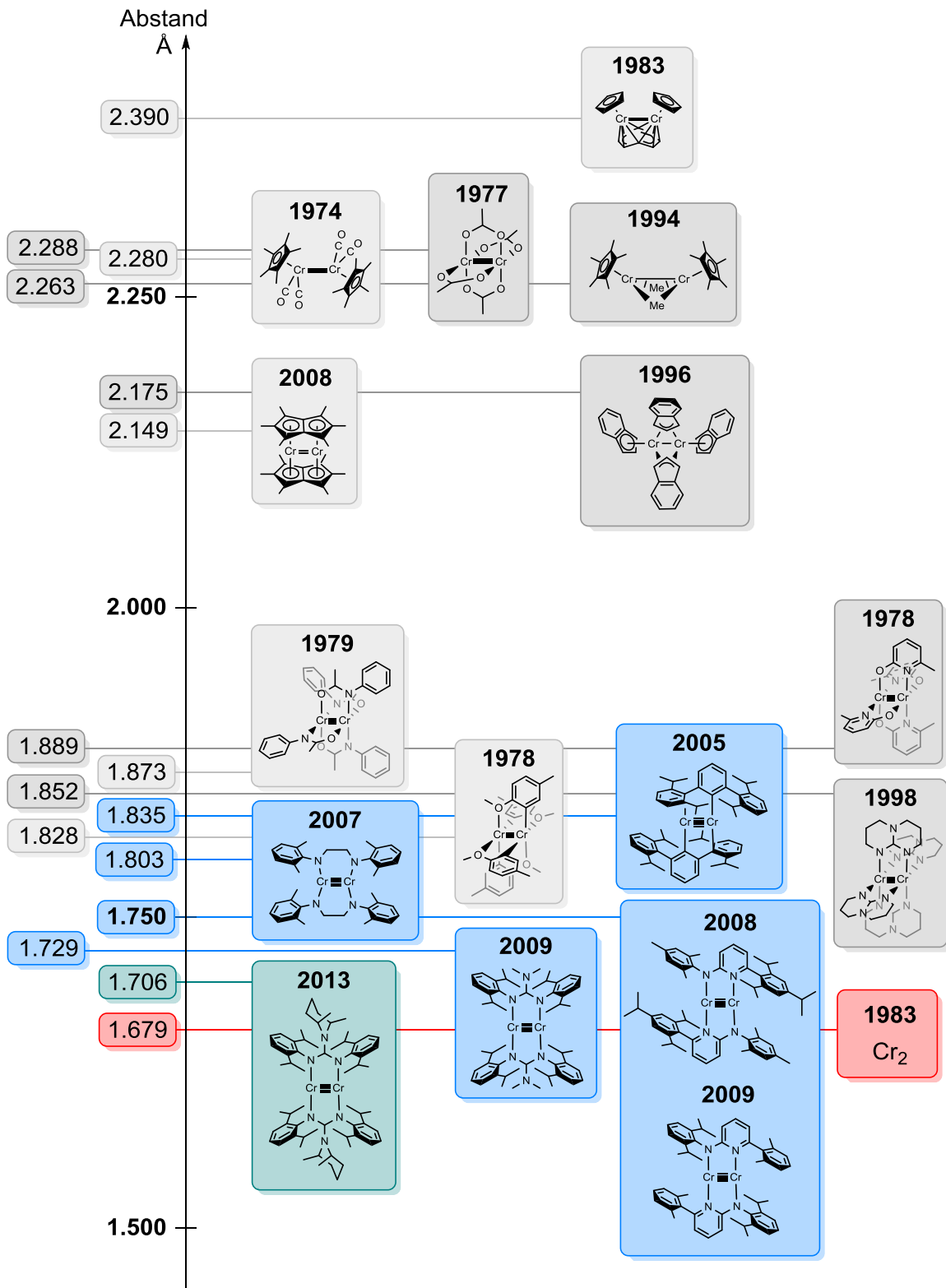
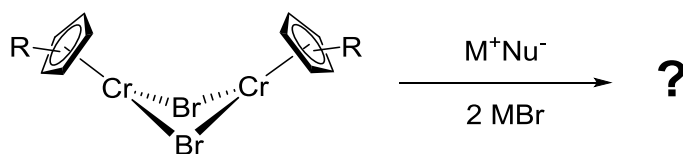


Abbildung 13: Auswahl an literaturbekannten Verbindungen mit direkter Chrom-Chrom-Bindung (blau: Komplexe mit der Cr-Cr-Fünffachbindung; grün: zur Zeit kürzeste Metall-Metall-Bindung in einem metallorganischen Komplex; rot: Cr₂-Molekül, Bindungslänge bestimmt mittels laserinduzierter Fluoreszenz-Spektroskopie).^[6,24–27,31,32,34,37–44,46,47]

2 Aufgabenstellung

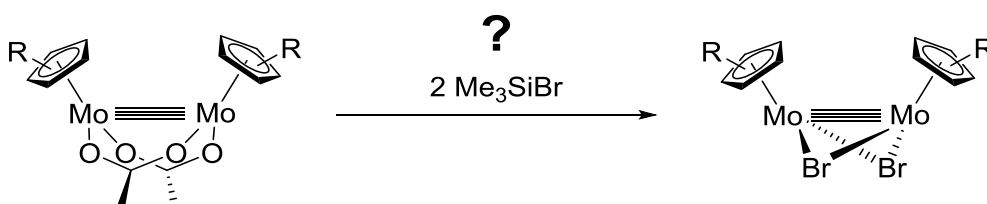
Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, Ein- und Mehrkernkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden darzustellen. Strukturelle Aufklärung sowie Untersuchung der Eigenschaften der Komplexe sollten dabei durchgeführt werden.

Der Einstieg in das Forschungsgebiet der Übergangsmetallkomplexe des Chroms(II) mit alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden sollte auf früheren Arbeiten aufbauen. Die Ausgangsverbindungen der Form $[\text{R}^i\text{CpCr}(\mu\text{-Br})_2]_2$ sollten nach ausgearbeiteten Synthesevorschriften dargestellt werden. Die Auswahl an Hilfsliganden sollte sich dabei auf zwei Derivate beschränken. Neben dem 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden, der hervorragende Kristallisationseigenschaften aufweist, sollte der sperrigste Vertreter der Alkylcyclopentadiene im Arbeitskreis, Penta-isopropyl-cyclopentadien, eingesetzt werden. Die Bromido-Brücken der Ausgangsverbindungen sollten anschließend mit unterschiedlichen Nucleophilen substituiert und die isolierten Produkte untersucht werden.



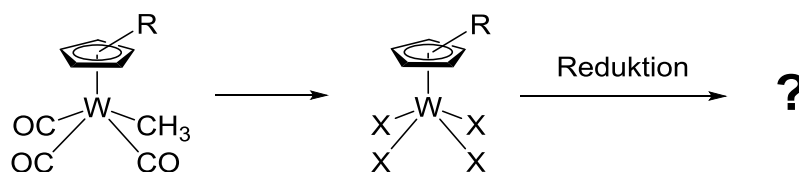
Schema 1: Umsetzung der Ausgangsverbindungen des Chroms mit Nucleophilen.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnene Erfahrung sollte bei der Darstellung von reaktiven Ausgangsverbindungen des Chroms auf strukturähnliche Molybdän-Komplexe übertragen werden. Hierbei sollte ein Zugang zu den Halogenido-verbrückten Zweikernkomplexen des Molybdäns mit Alkylcyclopentadienyl-Liganden ausgehend von der Acetato-Stufe gefunden werden.



Schema 2: Substitution der Acetato-Liganden mit Bromiden.

Die Wolfram-Komplexe des Typs ${}^R\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ sollten mit unterschiedlichen sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden synthetisiert und in Tetrahalogenido-Einkernkomplexe übergeführt werden. Die Daten aller dargestellten Wolfram-Verbindungen sollten dabei mit den Daten literaturbekannter Verbindungen verglichen werden. Durch Reduktion der Halbsandwichkomplexe des Typs $[\text{}^R\text{CpWX}_4]$ sollten weitere Verbindungen des Wolframs dargestellt und ihre Strukturformeln ermittelt werden. Hierzu sollten unterschiedliche Reduktionsmittel eingesetzt und erprobt werden.

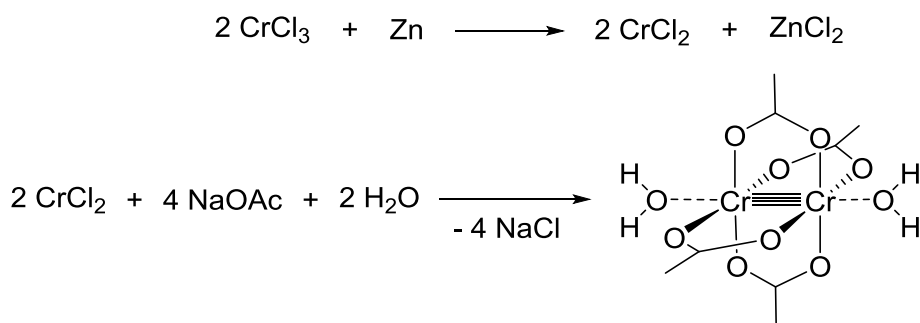


Schema 3: Ausgangsverbindungen des Wolframs für Reduktionen.

3 Chromkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden

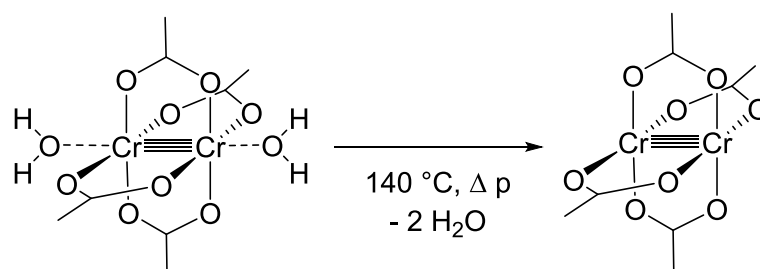
3.1 Ausgangsverbindungen

Zur Darstellung von im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen mit Chrom-Atomen in der Oxidationsstufe +II können teilweise ausgearbeitete Syntheserouten benutzt werden.^[48,49] Für den Einstieg eignet sich sehr gut das leicht verfügbare Chrom(II)acetat Dihydrat und kann nach einer bekannten Synthesevorschrift ausgehend von Chrom(III)chlorid dargestellt werden (Schema 4).^[50]



Schema 4: Darstellung von Chrom(II)acetat Dihydrat.

Zum ersten Mal wurde das Chrom(II)acetat Dihydrat von *Peligo*t 1844 dargestellt, wobei das Verhältnis Chrom:Acetat:Wasser nicht genau bestimmt werden konnte. Bei den Beiträgen „Sur un nouvel oxyde de chrome“^[51] und „Recherches sur le Chrome“^[52] teilte der Entdecker über einen neuen Komplex mit und bezeichnete diesen als „l’acétate de protoxyde de chrome“.^[51] Bereits damals wurde die Farbigkeit „...petits cristaux rouges, brillants...“^[52] und die Empfindlichkeit „L’action de l’air le transforme en une poudre verte très soluble dans l’eau“^[52] der Verbindung erkannt. Die ersten Einblicke in die Struktur des Komplexes erhielten van *Niekerk et al.* 1953.^[53] Dabei wurde unter anderem ein Cr-Cr-Abstand von 2.64 Å dokumentiert (Tabelle 2). *Cotton et al.* konnten 1970 mit damals neueren Methoden der Kristallographie einen Cr-Cr-Abstand von 2.362(1) Å zeigen.^[54,55] Nach Entfernung der beiden Wassermoleküle konnten *Cotton et al.* sieben Jahre später einen noch kürzeren Abstand zwischen zwei Chrom-Atomen bestimmen (Schema 5). Dieser lag bei 2.288(2) Å.^[25] In der Gasphase wurde von *Ketkar und Fink* 1985 eine noch kürzere Cr-Cr-Bindung des wasserfreien Dimers beobachtet, die bei 1.966(14) Å lag.^[56]

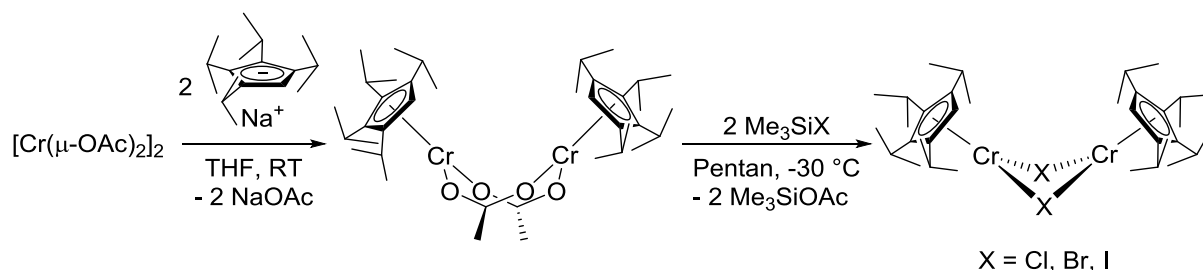

Schema 5: Darstellung von wasserfreiem Chrom(II)acetat.

Das wasserfreie Chrom(II)acetat Dimer stellt im Rahmen dieser Arbeit die am besten geeignete Ausgangsverbindung zur Darstellung von Chromkomplexen mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden dar. Das Dimer kann aus wässrigen Chrom(III)-Salzlösungen durch Reduktion mit Zink und Fällung mit Acetat als Hydrat gewonnen und durch Erhitzen im Vakuum entwässert werden. Es ist somit in Multigramm-Mengen leicht aus preiswerten Ausgangsmaterialien erhältlich und hat sich in unserem Labor als sehr vorteilhafte Chrom(II)-Ausgangsverbindung für die Herstellung von Chrom(II)-Alkylcyclopentadienyl-Komplexen erwiesen. Ein weiterer großer Vorteil liegt darin, dass zwei Cyclopentadienyl-Liganden mit sterisch anspruchsvollen Alkyl-Gruppen zwei Acetato-Liganden ersetzen können, ohne dabei hydrolysiert zu werden. Eine noch besser geeignete Chrom(II)-Ausgangsverbindung könnte Chrom(II)bromid darstellen. Dieses wird jedoch zum Verkauf nicht angeboten. Da selbst Chrom(III)bromid deutlich teurer ist als CrCl_2 , könnte davon ausgegangen werden, dass CrBr_2 ebenfalls einen hohen Kostenaufwand verursachen würde.

Tabelle 2: Zeitlicher Verlauf der Charakterisierung von $[\text{Cr}(\mu\text{-OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Eintrag 1 - 3) und $[\text{Cr}(\mu\text{-OAc})_2]_2$ (Eintrag 4 und 5).

#	Jahr	Beitrag	Autor	Cr-Cr [Å]	Cr-O (OAc) [Å]	Cr-O (H ₂ O) [Å]
1	1844	Entdeckung	<i>Peligo</i> ^[51,52]	--	--	--
2	1953	erste strukturelle Untersuchung	<i>van Niekerk et al.</i> ^[53]	2.64	1.97	2.20
3	1970/1971	genauere kristallographische Untersuchung	<i>Cotton et al.</i> ^[54,55]	2.362(1)	2.02 ± 0.02	2.272(3)
4	1976	kristallographische Untersuchung	<i>Cotton et al.</i> ^[25]	2.288(2)	2.033(5)	--
5	1985	Untersuchung mittels Gasphasen-Elektronenbeugung	<i>Ketkar und Fink</i> ^[56]	1.966(14)	2.014(8)	--

Der nächste Schritt zur Darstellung von Halogenido-verbrückten Zweikernkomplexen des Chroms wurde am Beispiel von Tetrakispropyl-cyclopentadienyl als Ligand im Rahmen der Dissertation von *Gidt*^[49] ausgearbeitet (Schema 6). Diese Methode kann auch zum Teil auf die Darstellung weiterer Derivate übertragen werden.



Schema 6: Darstellung von Bis[(μ-acetato)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] und Bis[(μ-halogenido)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)].^[48,49]

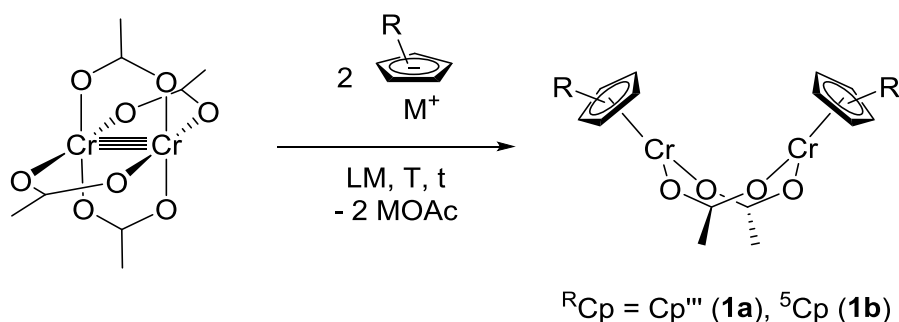
Das Hauptaugenmerk für die weiterführenden Experimente dieser Arbeit liegt auf dem 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Derivat. Der Cp^{'''}-Ligand besitzt hervorragende Kristallisationseigenschaften, die genutzt werden können, um bessere Einblicke in Struktur der Moleküle zu erhalten. Da die erfolgreiche Bildung von Bis[(μ-acetato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1a**) und Bis[(μ-bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) bereits gezeigt werden konnte, sollten diese Komplexe reproduziert und weiter charakterisiert werden.^[48]

3.1.1 [(^RCp)Cr(μ-OAc)]₂ mit ^RCp = Cp^{'''} und ⁵Cp

Das Gebiet der Ein- und Mehrkernkomplexe des Chroms mit Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden blieb zunächst unerforscht, war jedoch aufgrund der Sperrigkeit des Hilfsliganden von sehr großem Interesse. Die wenigen Vorexperimente lieferten bisher keine eindeutigen Hinweise zu einer erfolgreichen Synthese der gewünschten Verbindung. Im Rahmen dieser Arbeit sollte zunächst der Acetato-verbrückte Zweikernkomplex des Chroms mit Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden durch Variation der Reaktionsbedingungen dargestellt werden.

Das Bis[(μ-acetato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1a**) wurde nach bereits bekannter Synthesevorschrift dargestellt.^[48] Hierzu wurde das wasserfreie Chrom(II)acetat mit zwei Äquivalenten Natrium-1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienid^[57,58] in THF bei

Raumtemperatur umgesetzt (Schema 7, Tabelle 3, Eintrag 1). Aufgearbeitete, kristalline, dunkelbraun-violette Substanz wurde dabei mit einer Ausbeute von 44% erhalten. Die erfolgreiche Synthese der Verbindung **1a** konnte durch Elementaranalyse bestätigt werden (Tabelle 4). Der Komplex wurde anschließend ohne zusätzliche Charakterisierung weiter umgesetzt.



Schema 7: Darstellung von Bis[(μ -acetato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1a**) und Bis[(μ -acetato)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1b**).

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Bis[(μ -acetato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1a**) und Bis[(μ -acetato)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1b**).

#	$\text{M}^{\text{R}}\text{Cp}$	LM	T [°C]	t [h]	Produkt	Nummer	Ausbeute
1	NaCp'''	THF	RT	48	$[(\text{Cp}'''\text{Cr}(\mu\text{-OAc}))_2]$	(1a)	44%
2	$\text{Li}^5\text{Cp}(\text{Et}_2\text{O})$	Toluol/THF	90	24	$[(^5\text{Cp})\text{Cr}(\mu\text{-OAc}))_2]$	(1b)	quantitativ

Um Bis[(μ -acetato)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1b**) zu erhalten, wurde zunächst das Lithium-penta-isopropyl-cyclopentadienid(Diethylether) hergestellt.^[57,59,60] Anschließend wurde Chrom(II)acetat mit zwei Äquivalenten des Lithiumsalzes in einem Toluol/THF-Gemisch aufgenommen und auf 90 °C erhitzt (Schema 7, Tabelle 3, Eintrag 2). Das Verwenden von Toluol als alleiniges Lösungsmittel führt zu keiner Umsetzung der beiden Edukte, sodass eine kleine Menge an THF hinzugefügt werden musste. Die genauen Mengenangaben sind im experimentellen Teil der Arbeit zu finden. Wird THF allein verwendet, so kann die gewünschte Temperatur für die Umsetzung nicht erreicht werden. Eine sehr geringe Ausbeute und lange Reaktionszeiten werden somit nur durch das Umsetzen der Edukte in einem Toluol/THF-Gemisch vermieden. Die Synthese wurde in einem Druckschlenkrohr durchgeführt. Als Produkt wurde ein violetter, kristalliner Feststoff mit einer quantitativen Ausbeute erhalten, welcher nach Extraktion mit Pentan keine weitere Aufreinigung benötigte. Die Reinheit von **1b** wurde durch Elementaranalyse bestätigt

(Tabelle 4). Der Komplex **1b** zeigt eine sehr hohe Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit. Wird **1b** der Umgebungsluft ausgesetzt, so wird eine Verfärbung von violett zu dunkelbraun innerhalb weniger Sekunden beobachtet.

Tabelle 4: Elementaranalysen von Bis[(μ -acetato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (**1a**) und Bis[(μ -acetato)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1b**).

C ₃₈ H ₆₄ Cr ₂ O ₄ (1a) M = 688.92 g/mol			C ₄₄ H ₇₆ Cr ₂ O ₄ (1b) M = 773.08 g/mol		
	C [%]	H [%]		C [%]	H [%]
berechnet	66.25	9.36	berechnet	68.36	9.91
gefunden	66.13	9.43	gefunden	68.34	9.77

Bis[(μ -acetato)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1b**) besitzt paramagnetische Eigenschaften, wodurch die Charakterisierung des Komplexes mittels NMR-Spektroskopie nur bedingt möglich ist. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, neben dem charakteristischen Lösungsmittelsignal und leichter diamagnetischer Verunreinigungen wie z.B. Pentan aus der Glovebox-Atmosphäre, drei breite Hauptsignale im Bereich zwischen +300 und -300 ppm (Tabelle 5). Nur zwei Resonanzsignale bei 27.40 und 10.26 ppm lassen sich integrieren und können der metallnahen (27.40 ppm) und metallfernen (10.26 ppm) Protonen der Isopropyl-Gruppen der Verbindung **1b** zugeordnet werden. Weitere Zuordnungen, sowie Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums gelangen an dieser Stelle aufgrund paramagnetischer Eigenschaften von **1b** nicht. Bereits im ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **1b** wird eine Verzerrung des Spektrums, bzw. der Signale beobachtet, die auch durch eine Phasenkorrektur nicht behoben werden kann. Um ¹³C-NMR-Spektren von stark paramagnetischen Proben aufnehmen zu können, müsste zur Messmethode nach *Köhler et al.* zurückgegriffen werden.^[61,62] Die notwendige Ausstattung, ein in der Magnetspule eingebautes „solenoid sample tube“, wird in entsprechenden Literaturstellen beschrieben und müsste hierzu verwendet werden.

Tabelle 5: ¹H-NMR-Daten von **1b** (400 MHz, 293.8 K, C₆D₆).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
92.90	--	--	--
27.40	br	1590	H-2 (30H, CH(CH ₃) ₂ , nah)
10.26	br	250	H-1 (30H, CH(CH ₃) ₂ , fern)

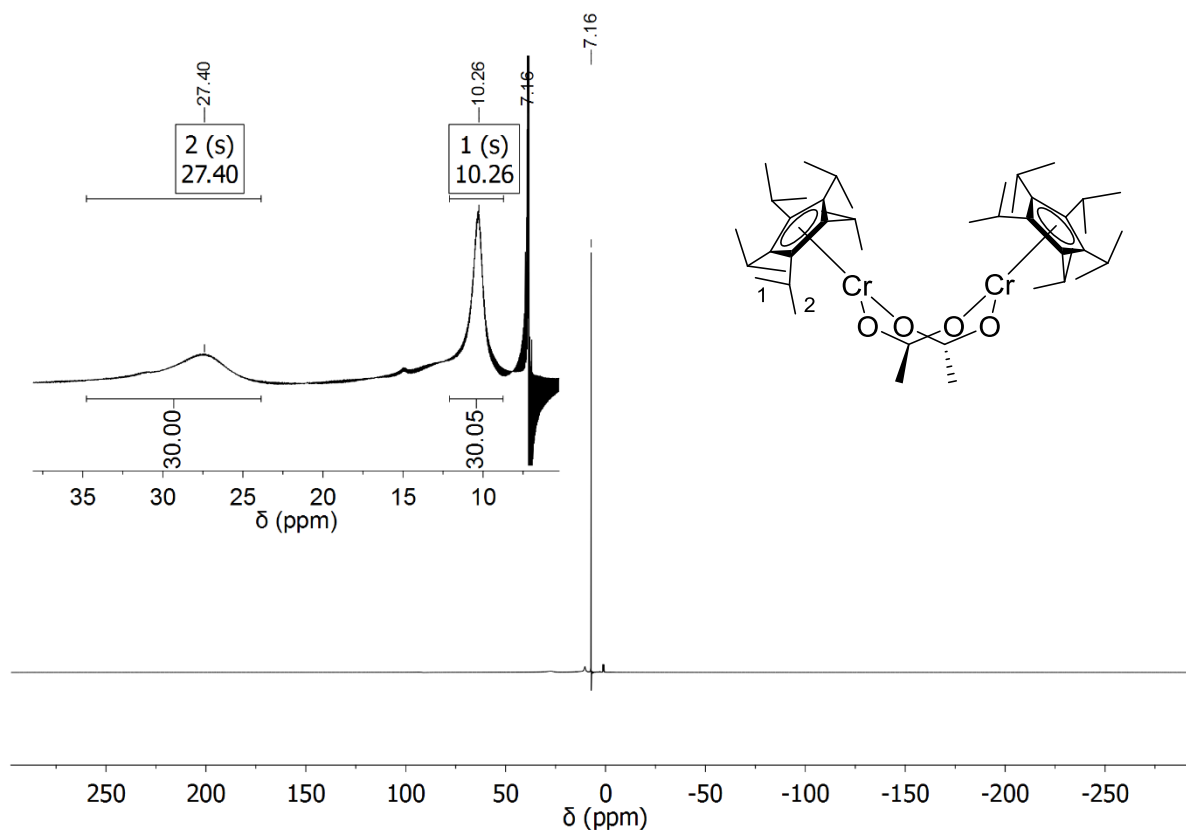


Abbildung 14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Pr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-OAc})]_2$ (400 MHz, 293.8 K, C_6D_6).

Im IR-Spektrum der Verbindung **1b** liegen die charakteristischen C-H-Valenzschwingungsbanden bei 2976 , 2931 und 2871 cm^{-1} . Antisymmetrische und symmetrische Valenzschwingungsbanden der Acetato-Liganden sind bei 1605 , 1582 und 1438 cm^{-1} zu sehen.^[63,64] Dabei könnte sich die C=C Valenzschwingungsbande des aromatischen Fünfringes bei dem Signal von 1438 cm^{-1} zusätzlich überlagert haben.^[65] Bei 1384 und 1365 cm^{-1} liegen zwei charakteristische Banden für die symmetrische $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Deformationschwingung der Alkyl-Reste des Cp-Liganden.^[63]

Violette, plättchenförmige Einkristalle von **1b** für die Röntgenstrukturanalyse wurden beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten (Abbildung 16). Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 15). **1b** liegt in einer dimeren Form vor, bei der zwei $^5\text{Cp-Cr}$ -Einheiten durch zwei Acetato-Brücken miteinander verknüpft sind und eine Boot- bzw. Wannenform bilden. Die Metallzentren binden dabei an die Sauerstoff-Atome der Brückenliganden. Jedes der ^5Cp -Anionen ist über eine η^5 -Koordination an das jeweilige Chromzentrum gebunden.

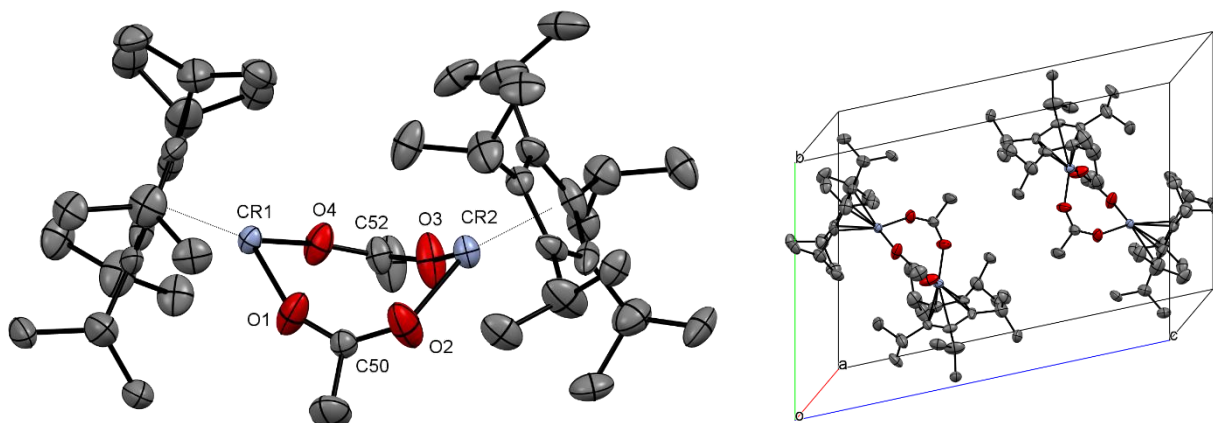


Abbildung 15: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-OAc})_2]$ (**1b**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

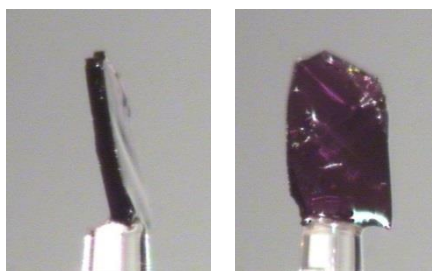


Abbildung 16: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-OAc})_2]$ (**1b**) als Kristall.

Das Kalotten-Modell des Moleküls zeigt den sterischen Aufwand der Pentaisopropylcyclopentadienyl-Liganden im Vergleich zum restlichen Molekül (Abbildung 17). Dabei werden die Chrom-Atome durch die Isopropyl-Gruppen so abgeschirmt, dass weitere Liganden nur von einer Seite an das Atom koordinieren können.

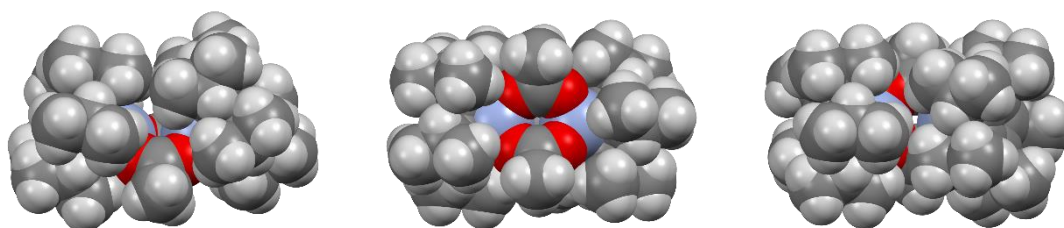


Abbildung 17: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-OAc})_2]$ als Kalotten-Modell.

Die paramagnetischen Eigenschaften von Bis[(μ -acetato)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (**1b**) können durch den Vergleich der Cr-Cr-Abstände erklärt werden. Beim diamagnetischen $[\text{Cr}(\mu\text{-OAc})_2]_2$ sind die Metallzentren 2.288(2) Å voneinander entfernt. Im Fall von **1b** ist der Cr-Cr-Abstand mit 4.237 Å so lang, dass zwischen den Chromatomen keine Wechselwirkung bestehen kann. Die Schwerpunkte der Fünfringe der Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden sind 1.971 bzw. 1.981 Å vom jeweiligen Chrom-Atom entfernt. Aufgrund dieser Bindungslängen kann davon ausgegangen werden, dass sich die Chrom-Atome in einer high-spin-Konfiguration befinden. Je vier d-Elektronen der beiden Metallzentren bleiben ungepaart, wodurch der stark ausgeprägte paramagnetische Charakter der Verbindung entsteht. Die Korrelation zwischen dem Cp-Abstand und der Elektronenkonfiguration wird aus mehreren Literaturbeispielen ersichtlich. Das Metallzentrum bei Bis(diisopropylindenyl)chrom(II) befindet sich in der high-spin-Konfiguration mit vier ungepaarten Elektronen bei einem $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr}$ -Abstand von 1.976 bzw. 1.982 Å.^[66,67] Die Beispiele der Komplexe, bei denen sich die Chrom-Atome in einer low-spin-Konfiguration mit nur zwei ungepaarten Elektronen befinden, zeigen jeweils einen Cp-Cr-Abstand von 1.80 und 1.85 Å.^[68–72]

Im Rahmen seiner Dissertation konnte *Gidt* Bis[(μ -acetato)(tetra-isopropyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] darstellen und charakterisieren.^[49] Unter anderem, liegt der Unterschied beider Verbindungen im Cr-Cr-Abstand, der im Fall von **1b** um 0.418 Å länger ist. Weitere Abstände der beiden Derivate können aus Tabelle 6 entnommen werden.

Tabelle 6: Ausgewählte Abstände von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-OAc})_2]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}i\text{Pr}_4)\text{Cr}(\mu\text{-OAc})_2]$.^[48,49]

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-OAc})_2]$ (1b)		$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}i\text{Pr}_4)\text{Cr}(\mu\text{-OAc})_2]$ ^[48,49]	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr1}$	1.971	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr1}$	1.984
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr2}$	1.981	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr2}$	1.978
Cr1-Cr2	4.237	Cr1-Cr2	3.819
Cr1-O1	1.966(3)	Cr1-O1	1.989(3)
Cr1-O4	1.973(3)	Cr1-O3	1.962(3)
Cr2-O2	1.974(4)	Cr2-O2	1.980(3)
Cr2-O3	1.981(3)	Cr2-O4	1.992(3)

Um die Anordnung der Liganden im Komplex besser zu verstehen, müssen zwei weitere Winkel eingeführt werden (Abbildung 18). Der Winkel α wird durch den Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Liganden, das Metallzentrum und ein weiteres Zentroid der beiden Sauerstoff-Atome mit dem Chrom-Atom aufgespannt. Dieser zeigt, wie stark die Liganden von der Cyclopentadienyl-Chrom-Achse abgewinkelt sind. Der Winkel β , der durch den Mittelpunkt zwischen den beiden Chromatomen und die Carboxyl-C-Atome der beiden Brückenliganden aufgespannt wird, ist ein Maß für die Faltung des $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{C}_2$ -Achtrings.

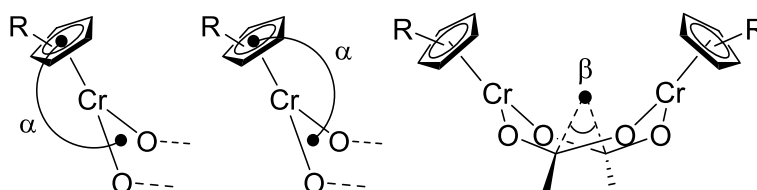


Abbildung 18: Zusätzliche Winkel der Chrom(II)Komplexe.

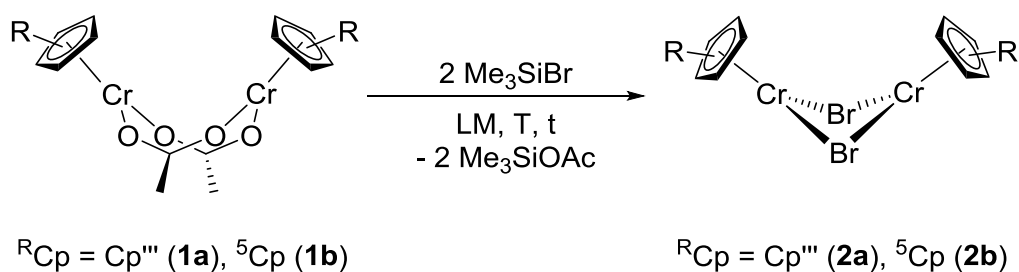
Der Winkel α_1 und α_2 von **1b** sind 164.01° und 167.34° groß. Der Schwerpunkt der beiden Sauerstoff-Atome der verbrückenden Acetato-Liganden weicht deutlich von der Linie $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr}$ ab. Winkel β des Zweikernkomplexes beträgt 118.07° . Somit bilden die Brückenliganden nicht wie bei Chrom(II)acetat 90° -Winkel, sondern können sich mehr Platz verschaffen und sich ein wenig voneinander entfernen. Weitere Angaben zu den Winkeln von **1b** und Bis[(μ -acetato)-(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] werden in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Ausgewählte Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-OAc})]_2$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}\text{iPr}_4)\text{Cr}(\mu\text{-OAc})]_2$.^[48,49]

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-OAc})]_2$ (1b)		$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}\text{iPr}_4)\text{Cr}(\mu\text{-OAc})]_2$ ^[48,49]	
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr1-O1Cr1O4}_{\text{cent}}$ (α_1)	164.01	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr1-O1Cr1O3}_{\text{cent}}$ (α_1)	162.71
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr2-O2Cr2O3}_{\text{cent}}$ (α_2)	167.34	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr2-O2Cr2O4}_{\text{cent}}$ (α_2)	166.43
$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-O1Cr1O4}_{\text{plane}}$	74.57	$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-O1Cr1O3}_{\text{plane}}$	76.37
$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-O2Cr2O3}_{\text{plane}}$	77.66	$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-O2Cr2O4}_{\text{plane}}$	79.30
$\text{C50-Cr1Cr2}_{\text{cent}}\text{-C52}$ (β)	118.07	$\text{C11-Cr1Cr2}_{\text{cent}}\text{-C13}$ (β)	104.04
O1-Cr1-O4	96.02(14)	O1-Cr1-O3	95.11(13)
O2-Cr2-O3	94.22(17)	O2-Cr2-O4	95.39(12)

3.1.2 $[(^R\text{Cp})\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$ mit $^R\text{Cp} = \text{Cp}'''$ und ^5Cp

Die Brückenliganden von Bis[$(\mu\text{-acetato})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**1a**) und Bis[$(\mu\text{-acetato})(\text{penta}i\text{so}p\text{ropyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**1b**) sollten im nächsten Schritt durch Halogenide nach ausgearbeiteter Vorschrift substituiert werden.^[48,49] Die Zielkomplexe sollen anschließend auf ihre Reaktivitäten gegenüber unterschiedlicher Nucleophile untersucht werden. Die Wahl des Brückenliganden fiel dabei auf Bromid, weil dieses eine gute Abgangsgruppe darstellt. Außerdem können die Bromido-Ausgangsverbindungen wegen ihrer guten Kristallisationseigenschaften in sehr hoher Reinheit hergestellt werden.



Schema 8: Darstellung von Bis[$(\mu\text{-bromido})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**2a**) und Bis[$(\mu\text{-bromido})(\text{penta}i\text{so}p\text{ropyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**2b**).

Tabelle 8: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Bis[$(\mu\text{-bromido})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**2a**) und Bis[$(\mu\text{-bromido})(\text{penta}i\text{so}p\text{ropyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**2b**).

#	^RCp	LM	T [°C]	t [h]	Produkt	Nummer	Ausbeute
1	Cp'''	Pentan	-30	72	$[(\text{Cp}'''\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$	(2a)	71%
2	^5Cp	Pentan	-30	16	$[(^5\text{Cp})\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$	(2b)	92%

Das Bis[$(\mu\text{-bromido})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**2a**) wurde nach bereits bekannter Synthesevorschrift als smaragdgrüner, kristalliner Feststoff dargestellt.^[48] Hierzu wurde der Acetato-verbrückte Zweikernkomplex **1a** mit Trimethylbromsilan in Pentan bei -30 °C umgesetzt (Schema 8, Tabelle 8, Eintrag 1). Das Lösungsmittel und Trimethylsilylacetat wurden anschließend destillativ entfernt und das Produkt mehrmals in der Kälte umkristallisiert. Elementaranalyse zeigt gut übereinstimmende Werte, wodurch von einer erfolgreichen Synthese des Komplexes **2a** mit einer Ausbeute von 71% ausgegangen werden

kann (Tabelle 9). Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) ist in Pentan, Toluol und THF sehr gut löslich und besitzt einen Schmelzpunkt von 150 - 153 °C.

Der Austausch der Acetato-Liganden durch Bromide wurde auch bei **1b** nach analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Schema 8, Tabelle 8, Eintrag 2). Als Produkt wurde ein türkisgrüner Feststoff mit einer Ausbeute von 92% erhalten. In diesem Fall war nach dem Trocknen des Produktes keine weitere Aufreinigung nötig, da die Verbindung bereits in analysenreiner Form vorlag (Tabelle 9). Gegebenenfalls kann Bis[(μ -bromido)-(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**) in der Kälte umkristallisiert werden, wobei als Produkt ein feinkristalliner Feststoff erhalten wird. Wie **2a** ist auch Bis[(μ -bromido)-(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**) in Pentan, Toluol und THF sehr gut löslich. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 200 °C.

Tabelle 9: Elementaranalysen von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (**2a**) und Bis[(μ -bromido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**).

C ₃₄ H ₅₈ Cr ₂ Br ₂ (2a) M = 730.64 g/mol	C [%]	H [%]	C ₄₀ H ₇₀ Cr ₂ Br ₂ (2b) M = 814.80 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	55.89	8.00	berechnet	58.96	8.66
gefunden	56.01	8.17	gefunden	58.80	8.72

Die gelösten Verbindungen **2a** und **2b** besitzen je nach Lösungsmittel unterschiedliche Farben. In fester Form ist **2a** smaragdgrün und **2b** türkisgrün. Etwa gleiche Farbtöne werden beobachtet, wenn die Verbindungen in Pentan aufgenommen werden (Abbildung 19). In THF wird eine Blaufärbung der Lösung für den jeweiligen Komplex beobachtet. Diese Farbänderung ist auf eine mögliche Bildung der monomeren THF-Addukte von **2a** und **2b** in THF zurückzuführen (Schema 9). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden die ursprünglichen Farben der Komplexe **2a** (smaragdgrün) und **2b** (türkisgrün) beobachtet, wodurch eine reversible Bildung der Addukte angenommen werden kann. An dieser Stelle kann jedoch keine Aussage über die Anzahl der THF-Moleküle am jeweiligen Chrom(II)-Kation gemacht werden, da von den monomeren Addukten im Rahmen dieser Arbeit keine Kristallstrukturen erhalten werden konnten.

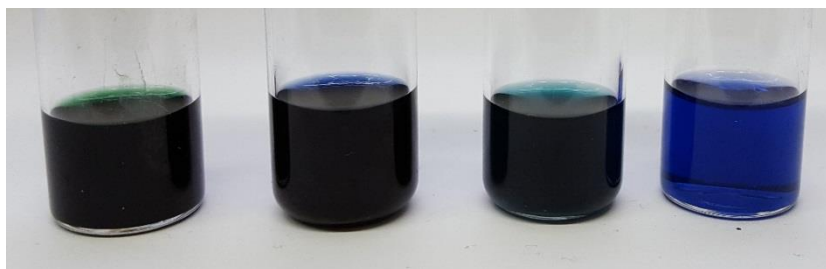
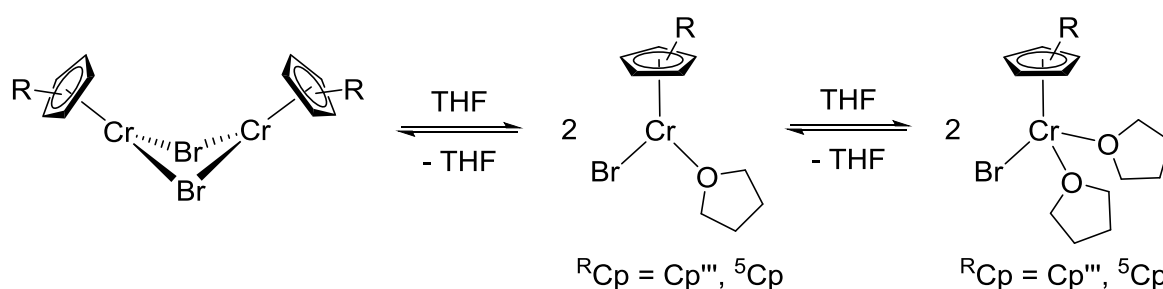


Abbildung 19: Farbe der gelösten Verbindungen von links nach rechts:

- 1.) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$ in Pentan; 2.) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$ in THF;
- 3.) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Pr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$ in Pentan; 4.) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Pr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$ in THF.



Schema 9: Bildung von einkernigen THF-Addukten aus von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) und Bis[(μ -bromido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**).

Ebenso wie **1a** und **1b** sind Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) und Bis[(μ -bromido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**) extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich. Beide Zweikernkomplexe weisen paramagnetische Eigenschaften im NMR auf. Von **2a** und **2b** konnten jeweils nur ^1H -NMR-Spektren aufgenommen werden, wobei nicht alle Resonanzsignale der Protonen aufgrund ihrer Lage und Breite zugeordnet werden können.

Für Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) werden im Bereich von +600 bis -600 ppm drei Signale, ausgenommen Lösungsmittelsignal und kleine Signale der diamagnetischen Verunreinigung, beobachtet (Tabelle 10). Das Resonanzsignal bei 12.45 ppm ist den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen an der Ringposition 4 zuzuordnen. Bei 9.61 ppm wird das Signal für die benachbarten *tert*-Butyl-Reste detektiert. Beide Signale liegen in einem Verhältnis 1:2 zueinander, welcher die genaue Anzahl an Protonen aller Substituenten an den Cyclopentadienyl-Ringen widerspiegelt. Das tieffeldverschobene Signal bei 158.15 ppm kann auch nach einer Phasenkorrektur aufgrund der Breite und Form nicht integriert und zugeordnet werden, könnte jedoch den Ringprotonen entsprechen.

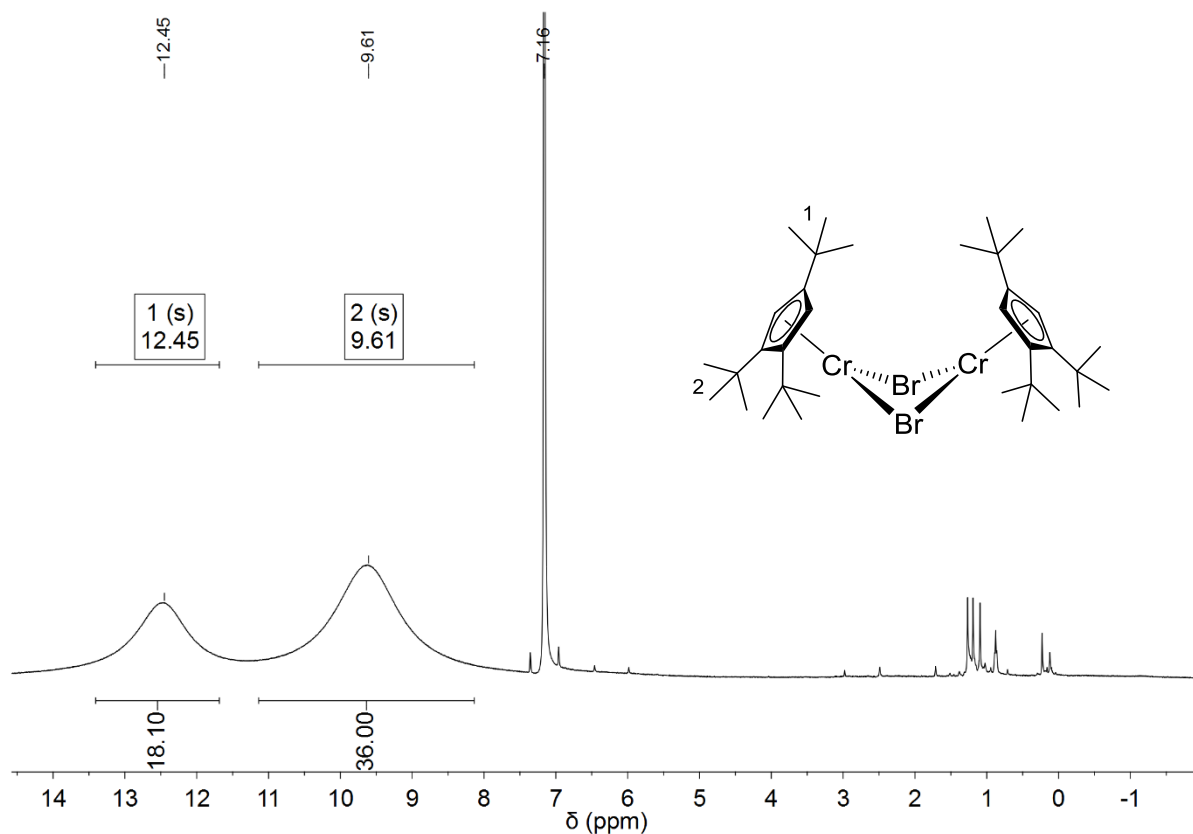


Abbildung 20: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$ (400 MHz, 294.8 K, C_6D_6).

Tabelle 10: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$ (400 MHz, 294.8 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta_{V_{1/2}}$ [Hz]	Zuordnung
158.15	br	4014*	möglich HCp'''
12.45	br	283	H-1 (18H, tBu)
9.61	br	381	H-2 (36H, tBu)

* abgelesen ohne Phasenkorrektur aus dem Negativen

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis[(μ -bromido)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**) können zwei von drei erwarteten Resonanzsignalen detektiert und mithilfe von Integralen zugeordnet werden. Ähnlich zu **1b**, wird im Tieffeldbereich ein Signal bei 22.69 ppm der metallnahen Protonen detektiert. Die metallfernen Protonen der Methyl-Gruppen der Isopropyl-Substituenten treten bei 6.41 ppm in Resonanz. Beide Signale werden in einem Verhältnis von 1:1 vorgefunden. Aufgrund der Verbreiterung der Signale können an dieser Stelle keine weiteren Zuordnungen vorgenommen werden. Im Bereich von +300 bis -300 ppm werden neben dem Lösungsmittelsignal und leichten diamagnetischen

Verunreinigungen, wie z.B. Pentan aus der Glovebox-Atmosphäre, keine weiteren Resonanzsignale beobachtet.

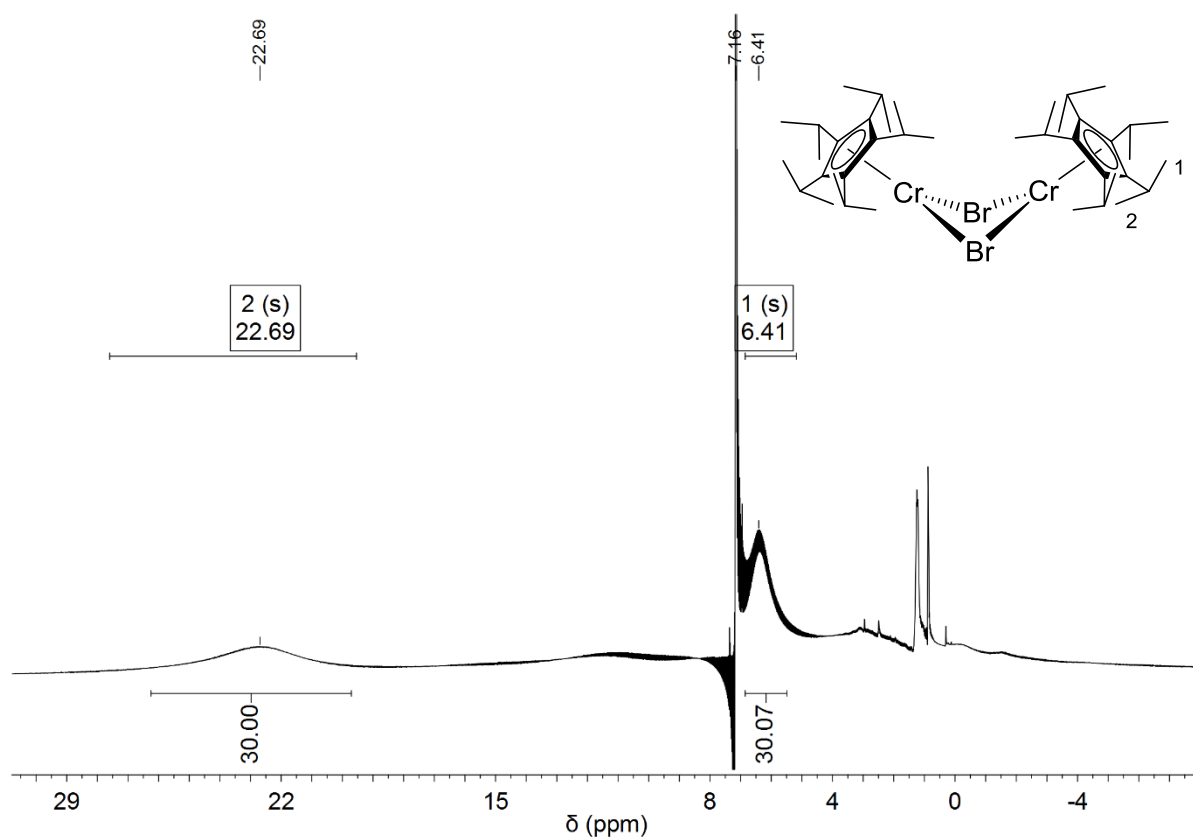


Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (400 MHz, 293.5 K, C_6D_6).

Tabelle 11: ^1H -NMR-Daten von **2b** (400 MHz, 293.5 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
22.69	br	1114	H-2 (30H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, nah)
6.41	br	378	H-1 (30H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, fern)

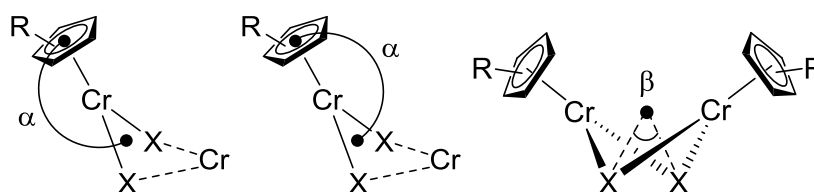
Beide Verbindungen wurden mittels IR-Spektroskopie vor den weiteführenden Umsetzungen untersucht. Dabei wurde darauf geachtet, dass möglichst keine Valenzschwingungsbanden der Acetato-Liganden vorhanden sind. Eine Zuordnung der Banden nach Literaturstellen^[63,65,73] ist in Tabelle 12 zusammengefasst. Im weiteren Verlauf werden IR-Spektren nur dann diskutiert, wenn neue signifikante Schwingungsbanden detektiert werden. Bereits zugeordnete und weitere Banden aus dem Fingerprint-Bereich sind im experimentellen Teil der Arbeit zu finden.

Tabelle 12: Mögliche Zuordnung der IR-Schwingungsbanden von **2a** und **2b**.

Zuordnung	[Cp ^{'''} Cr(μ-Br)] ₂ (2a) Wellenzahl [cm ⁻¹]	[⁵ CpCr(μ-Br)] ₂ (2b) Wellenzahl [cm ⁻¹]
C-H Valenzschwingung	2958(s), 2921(s), 2869(m)	2969(s), 2931(s), 2872(s)
C=C Valenzschwingungsbande des aromatischen Fünfringes	1486(m), 1462(m)	1458(m)
charakteristische, symmetrische CH _{3-n} (CH ₃) _n Deformationsschwingung (<i>t</i> Bu- bzw. <i>i</i> Pr-Gruppen)	1394(m), 1363(m)	1384(m), 1366(s)
charakteristische Schwingungsbanden ohne genaue Zuordnung*	1240(m)	1163(m), 1112(m), 1086 (m)

*zwei Möglichkeiten: 1.) C-C-Valenzschwingung der Alkyl-Reste am Cp-Ring; 2.) C-H Deformationsschwingung.^[63]

Ähnlich zu Bis[(μ-acetato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1a**) und Bis[(μ-acetato)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1b**) müssen auch für alle anderen Zweikernkomplexe des Chroms, darunter auch **2a** und **2b** zwei zusätzliche Winkel definiert werden (Abbildung 22). Der Winkel α wird durch den Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Liganden, das Metallzentrum und ein weiteres Zentroid der beiden verbrückenden Atome aufgespannt. Der Winkel β wird durch den Schwerpunkt der beiden Chrom-Atome und die Brückenliganden definiert.

**Abbildung 22:** Zusätzliche Winkel der Chrom(II)Komplexe.

Bis[(μ-bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) konnte bereits mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Die Daten können zum Teil aus Tabelle 13 und vollständig aus der Publikation^[48] entnommen werden.

Für Bis[(μ-bromido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**) konnten bisher keine Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. In der Kälte konnte nur feinkristallines Pulver beobachtet werden, wobei nur Pentan als Lösungsmittel verwendet

wurde. Lediglich stark verwachsene türkisgrüne Kristallaggregate konnten durch Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten werden. Für eine Kristallstrukturanalyse waren diese Präparate nicht geeignet.

Tabelle 13: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$ (2a)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -Cr1	1.945	Cp _{cent} -Cr1-Br1Cr1Br2 _{cent} (α1)	177.23
Cp _{cent} -Cr2	1.945	Cp _{cent} -Cr2-Br1Cr2Br2 _{cent} (α2)	177.51
Cr1-Cr2	3.241	Br1-Cr1Cr2 _{cent} -Br2 (β)	155.78
Cr1-Br1	2.4914(3)	Cr1-Br1-Cr2	81.265(8)
Cr1-Br2	2.4962(3)	Cr1-Br2-Cr2	80.906(8)
Cr2-Br1	2.4864(3)	Cp _{plane} -Br1Cr1Br2 _{plane}	87.30
Cr2-Br2	2.4998(2)	Cp _{plane} -Br1Cr2Br2 _{plane}	86.88
		Br1Cr1Br2 _{plane} -Br1Cr2Br2 _{plane}	27.57

3.2 Chromocene

Im Jahre 1953, knapp zwei Jahre nach der Entdeckung des Ferrocens von *Kealy* und *Pauson*,^[74] berichteten *Fischer* und *Hafner* zum ersten Mal vom „Di-Cyclopentadienyl-Chrom“.^[75] Drei Jahre später wurde eine Kristallstruktur des ersten Chromocens erhalten. Die Abstände vom Metallzentrum zu den Kohlenstoff-Atomen der Ringe konnten schon damals in guter Übereinstimmung mit aktuellen Daten erhalten werden.^[76] Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls bei tiefen Temperaturen wurde jedoch erst nach 40 Jahren, 1996, von *Flower* und *Hitchcock* durchgeführt.^[70] Neben Decamethylchromocen, das 1982 synthetisiert und untersucht wurde,^[68] konnte bis zum heutigen Tag eine Vielzahl an Chromocenen dargestellt werden. Dabei wurden sowohl Chrom(II)chlorid, als auch wasserfreies Chrom(II)acetat als Ausgangsverbindung verwendet. Neben den Vertretern mit etwas weniger sperrigen Cyclopentadienyl-Derivaten, wie z.B. bei Diethylchromocen,^[77] wurden auch Chromocene mit sterisch anspruchsvollen Alkylcyclopentadienyl-Liganden dargestellt und untersucht.^[69,71,72,78–80] In der Regel befinden sich die Chrom(II)-Kationen bei Raumtemperatur in einer low-spin-Konfiguration mit zwei ungepaarten Elektronen. Eine Ausnahme ist das in unserem Arbeitskreis hergestellte Octaisopropylchromocen, welches sich im kristallinen

Zustand bei tiefen Temperaturen im low-spin-Zustand befindet und beim Auftauen auf Raumtemperatur einen kontinuierlichen Übergang in den high-spin-Zustand durchläuft.^[78,79] Ein gemischt substituiertes Chromocen mit ⁴Cp und Cp-Grundkörper als Liganden wurde im Rahmen der Dissertation von *Gidt* als Nebenprodukt einer Aufstockungsreaktion erhalten und kristallographisch untersucht.^[49] Die Daten zu den Abständen und Winkelgrößen der einzelnen Chromocene können aus Tabelle 14 entnommen werden.

Tabelle 14: Ausgewählte Abstände und Winkel von Chromocenen.

#	Chromocen	Cp _{cent} -Cr [Å]	Cp _{cent} -Cr-Cp _{cent} [°]	Quelle
1	[Cp ₂ Cr]	1.791	180.00	[70,76]
2	[^{TMS} ₂ Cp ₂ Cr]	1.794	173.53	[72,79]
3	[⁴ CpCrCp]	1.794, 1.808	177.73	[49]
4	[³ Cp ₂ Cr]	1.803	180.00	[71]
5	[^{TMS} ₃ Cp ₂ Cr]	1.802, 1.804	173.20	[72,79]
6	[Cp'' ₂ Cr]	1.805, 1.807	173.10, 173.25	[71,80]
7	[^{Ph} ₄ Cp ₂ Cr]	1.832	180.00	[69]
8	[Cp''' ₂ Cr]	1.847, 1.849	173.90	[72]

Die Indenyl-Liganden, die über eine η⁵-Koordination des Fünfrings an das jeweilige Metallzentrum gebunden sind, zeigen ähnliches Verhalten wie Cyclopentadienyl-Liganden. Bis auf den Grundkörper Bis(indenyl)chrom(II), der als Dimer vorliegt,^[43] sind substituierte Bis(indenyl)chrom(II)-Komplexe den Chromocenen sehr ähnlich und können bei der Diskussion von Spin-Zuständen miteinbezogen werden. Dabei können sowohl ihre Zentroid-Cr-Abstände, als auch ihre magnetischen Eigenschaften untereinander verglichen werden. *Hanusa et al.* konnten mehrere Derivate der Bis(indenyl)chrom(II)-Komplexe synthetisieren und vollständig charakterisieren.^[66,67,81] Einige Vertreter sind in Tabelle 15 gezeigt. Ein high-spin-Zustand der Chromatome konnte bei zwei von vier Derivaten bei Raumtemperatur beobachtet werden (Tabelle 15, Eintrag 3 und 4).

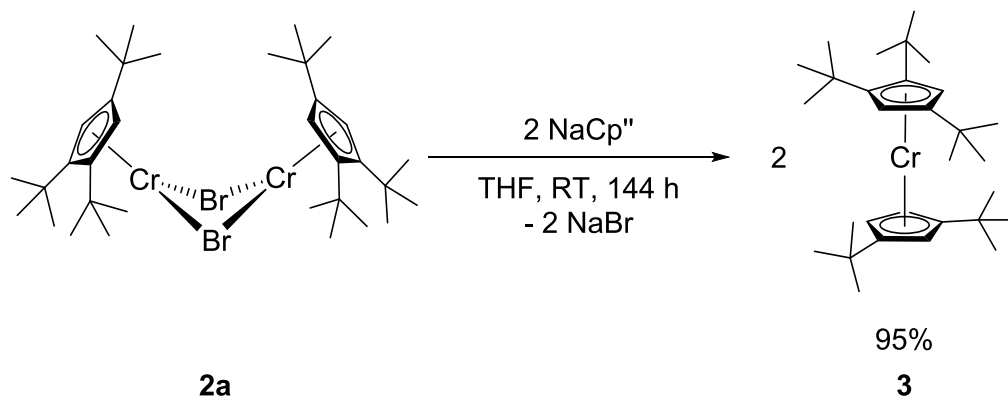
Tabelle 15: Ausgewählte Abstände und Winkel von Bis(Indenyl)chrom(II)-Komplexen.

#	Indenylchrom(II)-Komplexe	Zent.-Cr [Å]	Zent.-Cr-Zent. [°]	Quelle
1	[(Ind ^{2Si}) ₂ Cr]	1.820, 1.822 1.831, 1.832	170.00	[67]
2	[(Ind ^{2T}) ₂ Cr]	1.855(3), 1.855(3)	175.50	[67]
3	[(Ind ^{1T}) ₂ Cr]	1.968	180.00	[67]
4	[(Ind ²ⁱ) ₂ Cr]	1.976, 1.982	177.45	[66]

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Hauptaugenmerk auf gemischt substituierten Chromocenen mit den 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl- und Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden liegen. Als Ausgangsverbindung sollten die Komplexe **2a** und **2b** verwendet werden.

3.2.1 [Cp^{'''}CrCp^{''}]

Eine gezielte Darstellung und Charakterisierung von gemischt substituierten Chromocenen ist interessant, weil unterschiedlich sperrige Liganden ungewöhnliche Struktur motive liefern könnten. Ausgehend von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) sollte versucht werden ein gemischt substituiertes Chromocen mit der Kombination aus 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl- und 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden zu synthetisieren.



Schema 10: Darstellung von [(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**3**).

Vor der Synthese wurde das 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadien nach einer im Arbeitskreis ausgearbeiteten Vorschrift dargestellt und anschließend zu Natrium-1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienid metalliert. Dabei wurde auf eine sehr hohe Reinheit des Liganden geachtet. Bis[$(\mu\text{-bromido})(1,2,4\text{-tri-}i\text{tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**2a**) wurde anschließend mit zwei Äquivalenten des Salzes in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach sechs Tagen wurde Lösungsmittel destillativ entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Pentan extrahiert. [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**3**) wurde als orange-roter, kristalliner Feststoff nach mehrfacher Umkristallisation mit einer Ausbeute von 95% erhalten. Nach jeder Umkristallisation wurde versucht, den kristallinen Feststoff elementaranalytisch zu untersuchen, wobei keine besseren Werte, als hier gezeigt, erhalten werden konnten (Tabelle 16). Die Abweichung der gefundenen und theoretischen Werte im Kohlenstoffbereich könnte durch eine Bildung von Chromcarbiden erklärt werden. Der Unterschied beträgt dabei 0.82%. Die gefundenen und theoretischen Werte für den Wasserstoff-Anteil zeigen eine gute Übereinstimmung. Der Schmelzpunkt der Verbindung **3** liegt bei 102 - 105 °C. Dieser fällt kleiner als erwartet aus und könnte ein Hinweis auf die Anwesenheit der bekannten homoleptischen Chromocene $[\text{Cp}''_2\text{Cr}]$ und $[\text{Cp}'''_2\text{Cr}]$ sein. Kleine Mengen dieser Verunreinigungen wären wegen der breiten Signale der paramagnetischen Verbindungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht nachweisbar.

Tabelle 16: Elementaranalyse von [(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**3**).

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{Cr}$ (3) $M = 462.73 \text{ g/mol}$	C [%]	H [%]
berechnet	77.87	10.89
gefunden	77.05	10.96

[(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**3**) ist extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich. Das Metallocen besitzt im gelösten Zustand eine orange-rote Farbe, die sich momentan zu dunkelbraun verändert, wenn die Verbindung nur kurzzeitig der Umgebungsluft ausgesetzt wird (Abbildung 23).

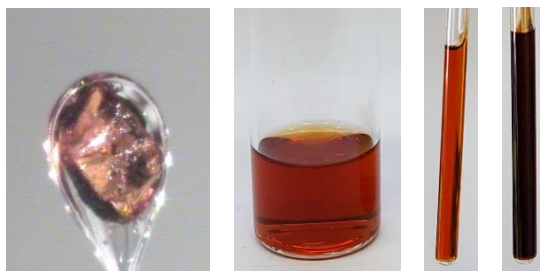


Abbildung 23: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3})]$ (**3**) von links nach rechts: 1.) Kristall; 2.) gelöst in Pentan; 3.) unter Argon, gelöst in C_6D_6 ; 4.) nach kurzzeitiger Lufteinwirkung, gelöst in C_6D_6 .

Die paramagnetischen Eigenschaften von **3** werden durch verbreiterten Resonanzsignale der Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutlich sichtbar. Die Zuordnung kann an dieser Stelle nur hypothetisch vorgenommen werden. Insgesamt werden im Bereich von +600 bis -600 ppm neben Lösungsmittelsignal und leichten, diamagnetischen Verunreinigungen fünf breite Resonanzsignale detektiert (Tabelle 17). Die Signale mit der größten Tieffeldverschiebung bei 367.44 und 313.20 ppm können aufgrund einer sehr starken Verbreiterungen nicht integriert und somit auch nicht zugeordnet werden. Hypothetisch könnten diese von den H-Atomen am Ringgerüst stammen. Das Resonanzsignal bei 1.16 ppm kann bei der Zuordnung mitberücksichtigt werden, da die darunter liegenden, kleinen Signale der Verunreinigungen nur wenig zum Integral beitragen. Die benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen am 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden von **3** sind chemisch äquivalent und sollten ein Integral für 18 Protonen liefern. Ebenso wird ein Integral für 18 Protonen für die beiden *tert*-Butyl-Gruppen des 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden erwartet. Im Spektrum werden zwei Resonanzsignale bei 1.16 ppm und -0.66 ppm mit jeweils einem Integral von 18 Protonen detektiert. Somit treten bei 1.16 ppm entweder die Protonen der beiden *tert*-Butyl-Gruppen des 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden oder die Protonen der benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen des 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden in Resonanz und umgekehrt. Gleiches gilt auch für das Signal bei -0.66 ppm. An dieser Stelle kann keine genauere Zuordnung der Protonen vorgenommen werden. Das letzte Signal bei 2.85 ppm kann den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe in 4-Position des 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden zugeordnet werden. Für das Bis(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom, $\text{Cp}''_2\text{Cr}$, wird in der Literatur nur ein Resonanzsignal bei einer Verschiebung von 0.20 ppm für die Protonen der beiden *tert*-Butyl-Gruppen beobachtet.^[80] Die chemischen Verschiebungen, sowie Halbwertsbreiten und zugehörige Zuordnung für das Bis(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom, $\text{Cp}'''_2\text{Cr}$ können aus Tabelle 18 entnommen werden.^[72] Beide Literaturstellen geben für den Fall vom Komplex **3** keine Hinweise für eine genauere Zuordnung der Resonanzsignale.

Tabelle 17: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **3** (400 MHz, 295.2 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
367.44	br	4165	--
313.20	br	4606	--
2.85	br	88	H-1 (9H, $\text{CpC}(\text{CH}_3)_3$)
1.16	br	105	H-2 (18H, $\text{CpC}(\text{CH}_3)_3$)
-0.66	br	120	H-3 (18H, $\text{CpC}(\text{CH}_3)_3$)

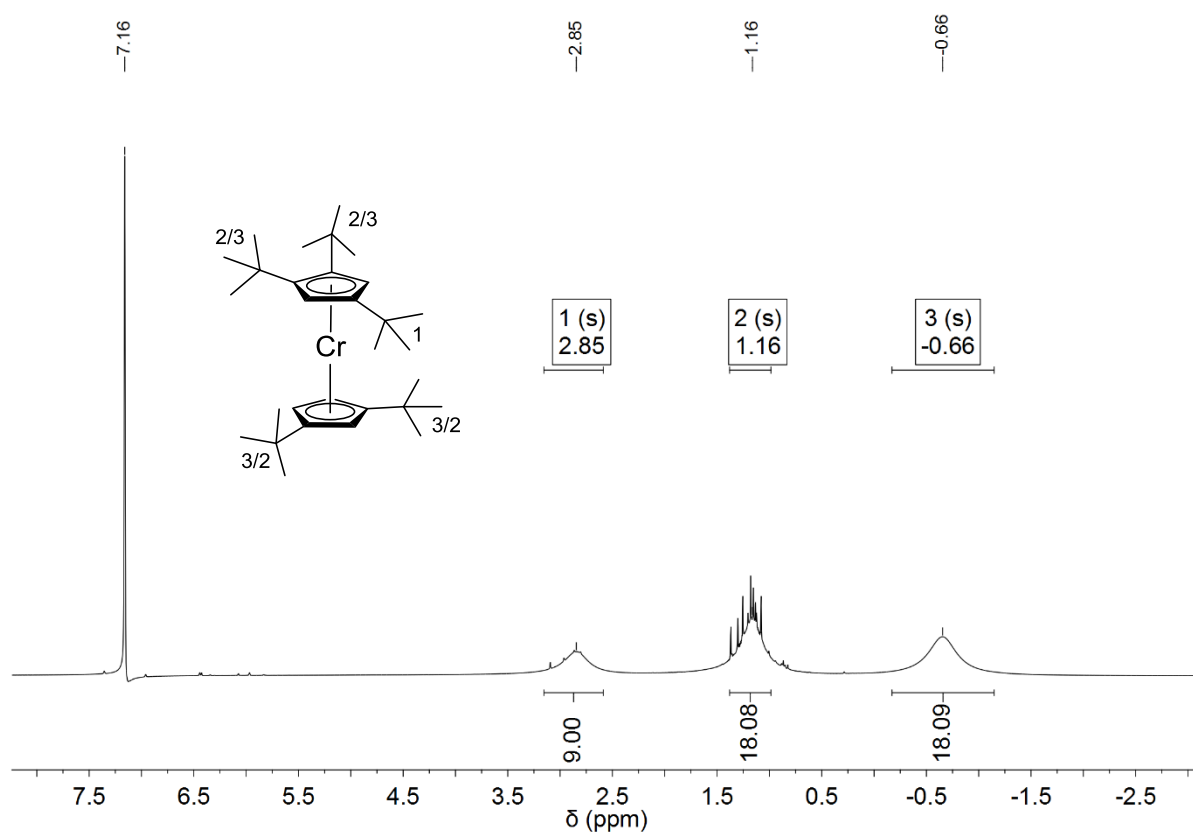

Abbildung 24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})]$ (400 MHz, 295.2 K, C_6D_6).

Tabelle 18: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Bis(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom^[72] (400 MHz, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
6.41	br	keine Angabe	Cp-H
1.96	br	220	(36H, $\text{CpC}(\text{CH}_3)_3$)
-1.11	br	120	(18H, $\text{CpC}(\text{CH}_3)_3$)

Im IR-Spektrum von [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (**3**) liegen die Schwingungsbanden in einem ähnlichen Bereich zu **2a** bei leicht verschobenen Wellenzahlen. Die Zuordnung wurde bereits im Kapitel 3.1.2 durchgeführt. Die genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil der Arbeit gezeigt.

Bernsteinfarbene Einkristalle von der Verbindung **3** für eine Röntgenstrukturanalyse wurden aus Pentan bei einer Temperatur von -30 °C erhalten (Abbildung 23). Wie erwartet, besitzt das Chromocen zwei unterschiedliche Cp-Einheiten (Abbildung 25). Die beiden Fünfringe befinden sich in einer nahezu ekliptischen Konformation, bei der jede *tert*-Butyl-Gruppe einem Ring-H-Atom des anderen Alkylcyclopentadienyl-Liganden gegenübersteht. Es resultiert eine leicht verdrillte pentagonal prismatische Umgebung des Cr(II)-Zentralatoms mit einer *tert*-Butyl-Gruppe und einem H-Atom an jeder vertikalen Prismenkante (Abbildung 26). Im Zusammenspiel wird das Metallzentrum vollständig von Alkyl-Gruppen abgeschirmt. Dies wird am Kalotten-Modell des Moleküls deutlich (Abbildung 27).

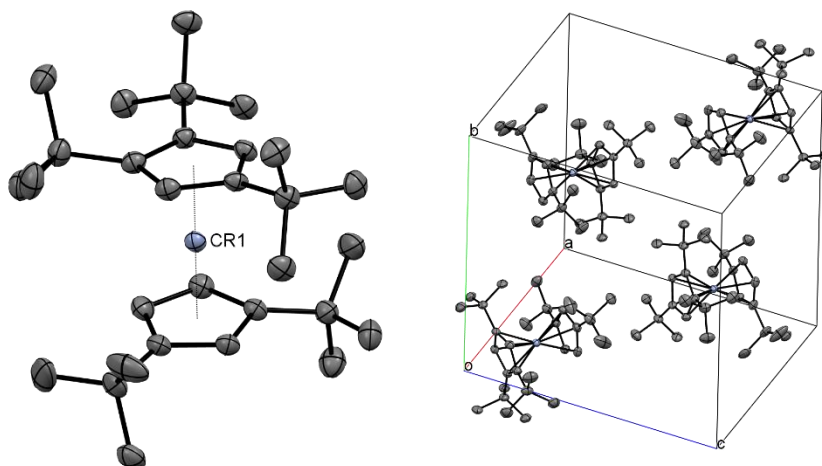


Abbildung 25: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})]$ (**3**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

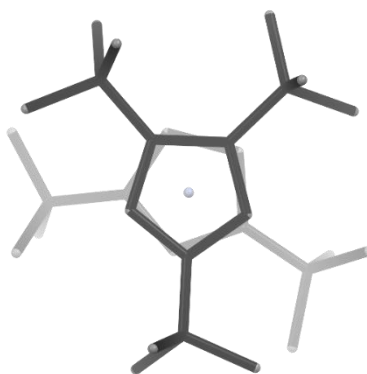


Abbildung 26: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})]$ als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das Metallocen **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 25). Sowohl 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-, als auch 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand sind über eine η^5 -Koordination an das Chrom(II)-Kation gebunden. Der Cp'''-Ligand ist mit 1.818 Å näher am Chrom als der Cp''-Ligand, der in einem Abstand von 1.830 Å vom Metallzentrum entfernt liegt. Dieser Cp-Cr-Abstand entspricht einer low-spin-Konfiguration mit zwei ungepaarten Elektronen im Metallzentrum. Der Komplex ist nahezu linear. Die Abweichung der Ebenen durch die beiden Fünfringe von einer parallelen Anordnung beträgt 6.56° . Der Winkel, der durch die Zentroide der beiden Cp-Ringe und das Metallzentrum aufgespannt wird, beträgt 178.89° . Dabei ist Cp''-Ligand stärker in der Cr-Cp_{cent}-Achse geneigt als Cp'''-Ligand.

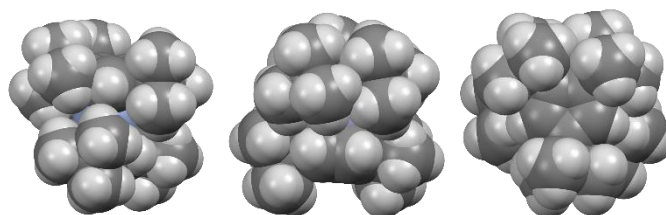


Abbildung 27: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})]$ als Kalotten-Modell.

Zwei weitere Vertreter gemischt substituierter Metallocene der Form Cp'''MCp'' mit Eisen und Mangan als Metallzentren sind bereits in der Literatur beschrieben.^[82,83] Der Unterschied aller Komplexe liegt in der Anzahl der Valenzelektronen, im Spinzustand und in den Abständen und Winkeln. Ausgewählte Daten können der Tabelle 19 entnommen werden.

Tabelle 19: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})]$,^[82] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})]$ (**3**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})]$.^[83]

	Cp ^{'''} FeCp ^{''} [⁸²]	Cp ^{'''} CrCp ^{''} (3)	Cp ^{'''} MnCp ^{''} [⁸³]	
Cp ^{'''} _{cent} -M [Å]	1.682	1.818	2.0655(4)	2.0711(11)
Cp ^{''} _{cent} -M [Å]	1.688	1.830	2.0809(12)	2.0904(11)
Cp ^{'''} _{cent} -M-Cp ^{''} _{cent} [°]	178.81	178.89	176.48(5)	177.05(4)
Cp ^{'''} _{plane} -Cp ^{''} _{plane} [°]	1.97	6.56	5.66(14)	4.84(13)

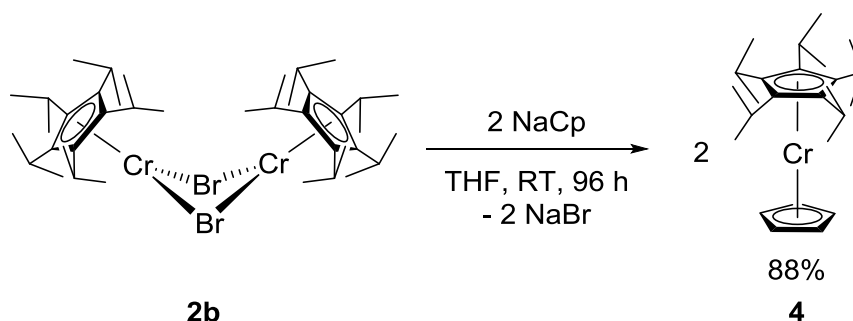
Alle erhaltenen Daten zeigen, dass [(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**3**) gezielt und erfolgreich dargestellt werden konnte.

3.2.2 [⁵CpCrCp]

In der Literatur lassen sich einige Beispiele von Metallocenen mit Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden finden. Zum ersten Mal berichtete *Astruc* 1990 von Penta-isopropylcobaltocenium, welches ausgehend von Pentamethylcobaltocenium durch einen Austausch von zwei Methyl-H-Atomen gegen zwei Methylgruppen an jedem der fünf Methyl-Substituenten erhalten wurde.^[84] Interessant ist, dass der Pentamethyl-cyclopentadienyl-Ligand zunächst komplexiert und anschließend modifiziert wurde. Von der zunächst nur mittels NMR-Spektroskopie untersuchten Verbindung wurde 1995 eine Kristallstruktur präsentiert.^[85] Penta-isopropylrhodocenium und Deca-isopropylrhodocenium wurden analog dargestellt.^[85,86] Deca-isopropylmetallocene mit Calcium, Strontium und Barium konnten aus den elementaren Erdalkalimetallen und ⁵Cp-Radikalen dargestellt werden.^[87] Ähnlich wurden auch weitere Derivate mit Samarium, Europium und Ytterbium synthetisiert und charakterisiert.^[88] Einblicke in die Kristallstrukturen konnten dabei im Fall von Deca-isopropyleuropocen und Deca-isopropylbarocen gewonnen werden, das von allen axialsymmetrischen Metallocenen mit 5.497 Å den größten Abstand zwischen den beiden Ringen aufweist. Ausgehend vom metallierten Penta-isopropyl-cyclopentadien konnten auch Deca-isopropylplumbocen^[89] und Deca-isopropylstannocen^[90] dargestellt werden. Im Rahmen seiner Diplomarbeit konnte *Müller* ein gemischt substituiertes Ferrocen mit dem Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden und dem Cyclopentadienyl-Grundkörper synthetisieren und kristallographisch untersuchen.^[91]

Im Rahmen dieser Arbeit sollten in Analogie zu [(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**3**) gemischt substituierte Chromocene mit ^5Cp als Ligand dargestellt werden.

Die Umsetzungen von Bis[(μ -bromido)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**) mit den sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden verliefen erfolglos. Die verwendeten Pentaisopropyl-cyclopentadienyl- und 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden konnten aufgrund sperriger Alkylreste am eigenen Ring und am $^5\text{CpCr}$ -Fragment nicht an das Metallzentrum koordiniert werden. Selbst bei der Umsetzung von **2b** mit Pentamethylcyclopentadienid konnte keine Zielverbindung beobachtet werden. Die gewünschte Verbindung konnte schließlich nur mit dem Grundkörper des Cyclopentadiens erhalten werden (Schema 11).



Schema 11: Darstellung von [(Pentaisopropyl-cyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)chrom(II)] (**4**).

Vor der Synthese wurde das Cyclopentadien frisch gecrackt und mit elementarem Natrium metalliert. Bis[(μ -bromido)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**) wurde mit zwei Äquivalenten Natriumcyclopentadienid in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Extraktion mit Pentan wurde das gelb-braune Rohprodukt bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Pentan umkristallisiert. Der gelb-braune, feinkristalline Feststoff wurde anschließend mit einer Ausbeute von 88% in guter Reinheit erhaltenen (Tabelle 20). [(Pentaisopropyl-cyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)chrom(II)] (**4**) besitzt einen Schmelzpunkt bei $160 - 163\text{ }^\circ\text{C}$ und weist eine sehr hohe Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit auf. Das Chromocen **4** ändert innerhalb kürzester Zeit seine Farbe von gelb-braun zu braun, wenn es der Umgebungsluft ausgesetzt wird (Abbildung 28).

Tabelle 20: Elementaranalyse von [(Pentaisopropyl-cyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)chrom(II)] (**4**).

$C_{25}H_{40}Cr$ (4) M = 392.59 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	76.49	10.27
gefunden	76.28	9.92



Abbildung 28: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5-C_5Pr_5)Cr(\eta^5-C_5H_5)]$ (**4**) von links nach rechts:
 1.) Kristall; 2.) unter Argon, gelöst in Pentan; 3.) unter Argon, gelöst in C_6D_6 ; 4.) nach kurzzeitiger Lufteinwirkung, gelöst in C_6D_6 .

$[(Pentaisopropyl-cyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)chrom(II)]$ (**4**) wurde unter anderem auch mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Der 16-VE-Komplex weist paramagnetische Eigenschaften auf. Im Bereich +600 bis -600 ppm eines 1H -NMR-Spektrums werden vier breite Signale für die Protonen des Chromocens detektiert (Tabelle 21). Mithilfe von den Halbwertsbreiten, der Lage von Resonanzsignalen und der Integration kann eine Zuordnung getroffen werden. Die Protonen des Grundkörpers, die aufgrund der Nähe zum Metallzentrum das breiteste Signal zeigen, treten bei 309.04 ppm in Resonanz (Abbildung 30). Bei 6.04 ppm werden die Signale der Methinprotonen der Isopropyl-Gruppen detektiert. Ähnlich zur Ausgangs-Verbindung **2b** kann im Fall vom Komplex **4** ebenfalls von metallfernen und metallnahen Protonen der Isopropylgruppen unterschieden werden. Dabei ist das verbreiterte Signal für die metallnahen Protonen deutlich hochfeldverschoben und befindet sich bei -5.03 ppm. Das Resonanzsignal bei 5.16 ppm kann den metallfernen Protonen zugeordnet werden (Abbildung 29).

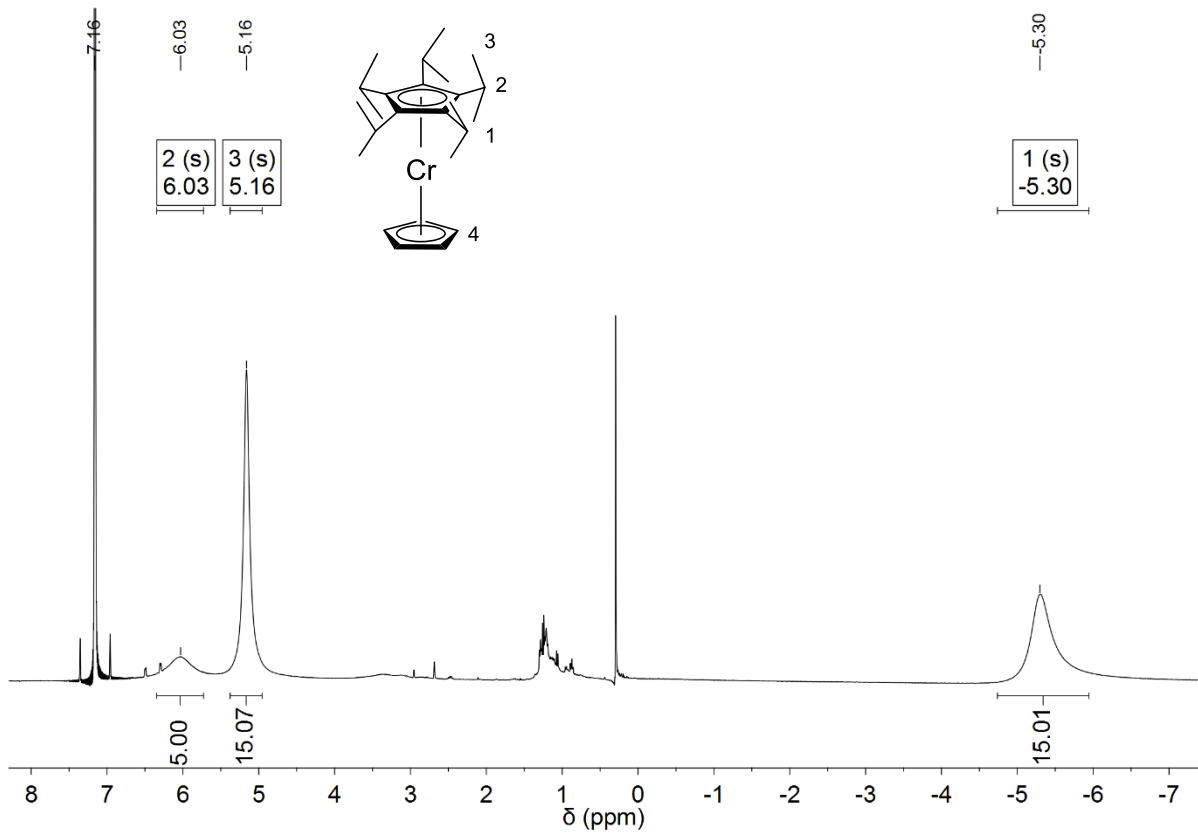


Abbildung 29: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

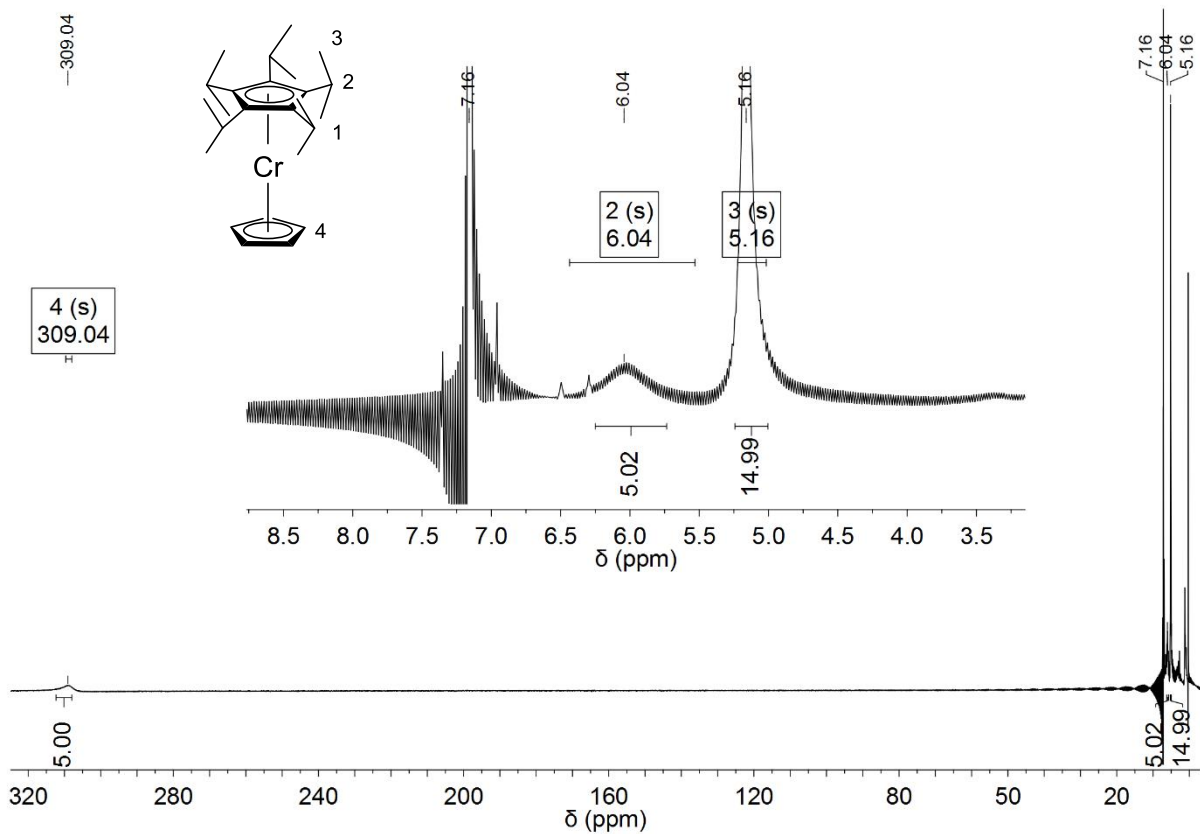


Abbildung 30: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

Tabelle 21: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **4** (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
309.04	br	1481	H-4 (5H, C_5H_5)
6.04	br	111	H-2 (5H, $\text{Cp}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_5$)
5.16	br	28	H-3 (15H, $\text{Cp}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_5$, fern)
-5.30	br	110	H-1 (15H, $\text{Cp}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_5$, nah)

Im IR-Spektrum von [(Pentaisopropyl-cyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)chrom(II)] (**4**) werden die Schwingungsbanden in einem ähnlichen Bereich zum Bromid **2b** bei leicht verschobenen Wellenzahlen detektiert. Die Zuordnung wurde bereits im Kapitel 3.1.2 durchgeführt. Die genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil der Arbeit zusammengefasst.

Durch langsames Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung konnten gelb-braune Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 28). Die erhaltene Struktur entspricht dem erwarteten gemischt substituierten Chromocen mit ^5Cp und Cp als Liganden (Abbildung 31). Die Fünfringe gegenüberliegender Cyclopentadienyl-Liganden ordnen sich gestaffelt an. Sowohl alle Isopropyl-Gruppen als auch das Ringgerüst selbst liegen fehlgeordnet vor (Abbildung 33). Je nach Position der Methin-Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Substituenten wird eine leicht versetzte Anordnung des Ringes beobachtet. Die fünf Substituenten des ^5Cp -Liganden können sich sowohl rechts- als auch linksdrehend anordnen, eine Bevorzugung eines Enantiomers in dem untersuchten Einkristall wurde nicht beobachtet. Im Zusammenspiel wird das Metallzentrum vollständig von beiden Cyclopentadienyl-Liganden abgeschirmt. Dies wird am Kalotten-Modell des Moleküls deutlich (Abbildung 32).

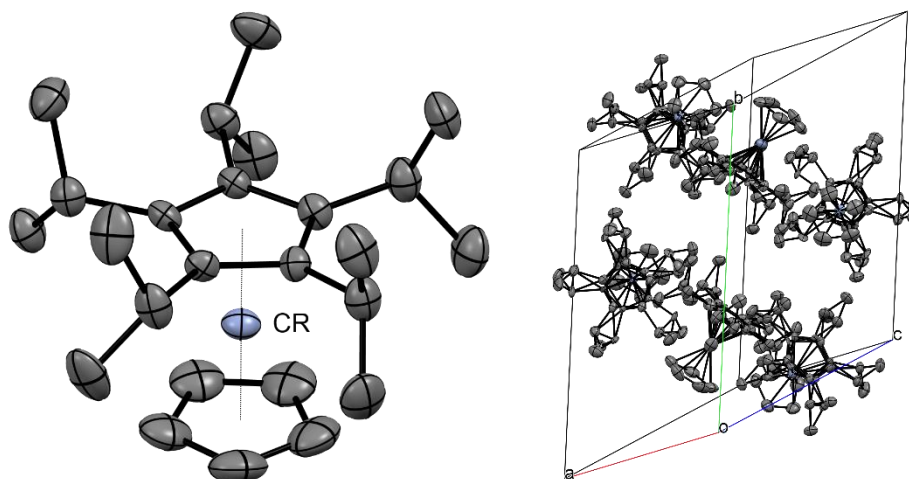


Abbildung 31: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**4**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

$[(\text{Pentaisopropyl-cyclopentadienyl})(\text{cyclopentadienyl})\text{chrom}(\text{II})]$ (**4**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit sechs Molekülen pro Einheitszelle, die paarweise symmetrieäquivalent sind (Abbildung 31). Sowohl Pentamethyl-cyclopentadienyl-, als auch Cyclopentadienyl-Ligand sind über eine η^5 -Koordination an das Chrom(II)-Kation gebunden. Der Pentaisopropyl-Cyclopentadienyl-Ligand befindet sich in allen drei voneinander unabhängigen Molekülen näher am Metallzentrum. Der Bindungsunterschied zwischen ${}^5\text{Cp}$ - und Cp-Liganden liegt im Bereich zwischen 0.03 und 0.06 Å. Die genauen Abstände sind in Tabelle 22 gezeigt. Der Cp-Cr-Abstand vom Chromocen **4** entspricht einer low-spin-Konfiguration des Metallzentrums mit zwei ungepaarten Elektronen.

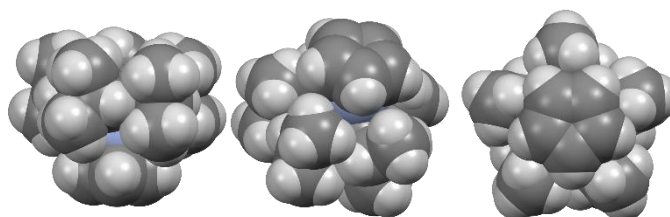


Abbildung 32: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**4**) ohne Fehlordnung der Isopropyl-Gruppen als Kalotten-Modell.

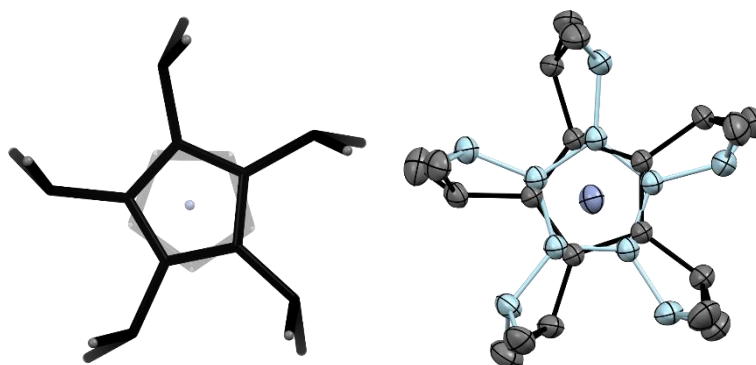


Abbildung 33: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**4**), links: capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe; rechts: Fehlordnung der Isopropyl-Gruppen und des Ringgerüsts. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Komplex **4** ist nahezu linear, Abweichungen von einer parallelen Anordnung der Ringebenen liegen für die drei unabhängigen Moleküle von **4** im Bereich von 2.48 bis 0.13°. Der Winkel, der durch die Zentroide der beiden Cp-Ringe und das Metallzentrum aufgespannt wird, ist 177.98 bis 179.05° groß. Die Daten von [(Pentaisopropyl-cyclopentadienyl)-(cyclopentadienyl)chrom(II)] (**4**) können mit den Daten von Pentaisopropylferrocen und Tetraisopropylchromocen verglichen werden (Tabelle 22). Der Komplex **4** stellt das erste Chromocen mit einem Pentaisopropyl-Cyclopentadienyl-Liganden dar.

Tabelle 22: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$,^[91]
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**4**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_i\text{Pr}_4)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$.^[49]

	$[\text{}^5\text{CpFeCp}]$ ^[91]	$[\text{}^5\text{CpCrCp}]$	$[\text{}^4\text{CpCrCp}]$ ^[49]
$\text{}^R\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-M}$ [Å]	1.661, 1.662, 1.666	1.748, 1.788, 1.790	1.794, 1.798
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-M}$ [Å]	1.673, 1.669, 1.667	1.808, 1.818, 1.815	1.808, 1.807
$\text{}^R\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-M-Cp}_{\text{cent}}$ [°]	179.28, 179.77, 179.17	179.05, 177.98, 178.47	177.73, 178.74
$\text{}^R\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-Cp}_{\text{plane}}$ [°]	1.08, 0.45, 0.73	1.85, 0.13, 2.48	2.93, 4.64

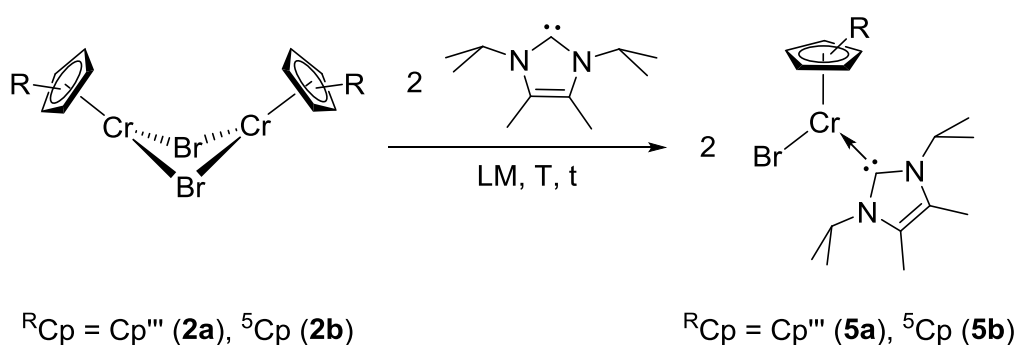
3.3 Halbsandwichkomplexe des Chroms mit *N*-heterocyclischen Carbenen

Die Komplexe des Chroms mit *N*-heterocyclischen Carbenen finden ihre Anfänge im Jahre 1968. Öfele zeigte eine gezielte Synthese des ersten Übergangsmetall-Carben-Komplexes mit zusätzlichen Carbonyl-Liganden, welcher das 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden koordinierte.^[92]

Die Anzahl an literaturbekannten Beispielen für die Halbsandwichkomplexe des Chroms mit *N*-heterocyclischen Carbenen unterscheidet sich sehr stark je nach Oxidationsstufe des Metallzentrums. Eine Anwendung in der Olefin- bzw. Ethylenpolymerisation finden hauptsächlich die Verbindungen mit Chrom in der Oxidationsstufe +III und sind aus diesem Grund stärker vertreten, als die Chrom-Komplexe in der Oxidationsstufe +II.^[93–98] Chrom(II)-Halbsandwichkomplexe besitzen dabei entweder unsubstituierte Cyclopentadienyl-Liganden^[99–101] oder NHC-funktionalisierte Indenyl-Liganden.^[95] Die Darstellung der Verbindungen mit *N*-heterocyclischen Carbenen erfolgt unter anderem ausgehend von Chromocen.^[99–101] Beispiele mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden sind bislang unbekannt.

3.3.1 [^RCpCrBrNHC] mit ^RCp = Cp''' und ⁵Cp

N-heterocyclische Carbene in freier Form sind seit 1991^[102] bekannt und können in der heutigen Zeit je nach Art der Anwendung modifiziert werden.^[103–105] Im Rahmen dieser Arbeit sollten **2a** und **2b** beispielhaft mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden umgesetzt werden. Die erhaltenen Produkte sollten dabei untersucht werden. Das Strukturmotiv der erwarteten Zielverbindungen ist zwar seit 1999 bekannt, konnte jedoch bisher nicht kristallographisch belegt werden.^[100] Chromocen und 1,3-Dimesitylimidazolchlorid wurden dabei als Ausgangsverbindungen verwendet.



Schema 12: Darstellung von Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**5a**) und Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(pentaisopropylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**5b**).

Tabelle 23: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**5a**) und Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(pentaisopropylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**5b**).

#	^R Cp	LM	T [°C]	t [h]	Produkt	Nummer	Ausbeute
1	Cp ^{'''}	Pentan	RT	144	[Cp ^{'''} CrBrNHC]	(5a)	80%
2	⁵ Cp	Pentan	RT	24	[⁵ CpCrBrNHC]	(5b)	66%

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden wurde nach bekannter Synthesvorschrift^[106] von S. *Lauk* synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Dabei wurde besonders auf die Reinheit des Eduktes geachtet. Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**5a**) und Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(pentaisopropylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**5b**) wurden in Analogie zu den Halbsandwichkomplexen des Eisens mit *N*-heterocyclischen Carbenen nach *Walter* dargestellt^[107] (Schema 12). In beiden Fällen wurden gleiche Beobachtungen bei den Reaktionsverläufen gemacht. Zwei Äquivalente von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden wurden dabei jeweils zu den Komplexen **2a** oder **2b** in Pentan bei Raumtemperatur hinzugegeben. Unmittelbar nach der Zugabe änderte sich die Farbe der Gemische von dunkelgrün für **2a** und türkisgrün für **2b** zu rot-violett. Nach dem Beenden der Reaktion wurden die violetten Rohprodukte **5a** und **5b** im Vakuum unter leichtem Erwärmen getrocknet. Eine kleine Menge an nicht umgesetztem 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden konnte in beiden Fällen absublimiert werden. Beide Produkte wurden anschließend wieder in Pentan aufgenommen und bei -30 °C umkristallisiert. Alternativ können **5a** und **5b** mit kaltem Pentan gewaschen werden. Die Reinheit unterscheidet sich dabei wenig von den umkristallisierten Feststoffen. Als Produkt wurde für **5a** und **5b** jeweils ein dunkelvioletter kristalliner Feststoff in einer guten Reinheit erhalten (Tabelle 24). Die Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind aus Tabelle 23 zu entnehmen. Der Schmelzpunkt für Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**5a**) liegt zwischen 172 und 174 °C, Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(pentaisopropylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**5b**) schmilzt zwischen 192 und 194 °C.

Tabelle 24: Elementaranalysen von Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**5a**) und Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(pentaisopropylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**5b**).

$C_{28}H_{49}BrCrN_2$ (5a) M = 545.60 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]	$C_{31}H_{55}BrCrN_2$ (5b) M = 587.70 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	61.64	9.05	5.13	berechnet	63.36	9.43	4.77
gefunden	61.49	9.03	5.14	gefunden	63.00	9.13	4.69

Ähnlich zu **2a** und **2b** sind auch Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**5a**) und Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(pentaisopropylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**5b**) extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich. Die beiden 14-VE-Komplexe verfärben sich rasch unter Lufteinwirkung von violett nach dunkelbraun (Abbildung 34).



Abbildung 34: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5-C_5H_2tBu_3-1,2,4)CrBr(iPr_2-1,3-Me_2-4,5-NHC)]$ (**5a**) und $[(\eta^5-C_5iPr_5)CrBr(iPr_2-1,3-Me_2-4,5-NHC)]$ (**5b**) von links nach rechts:

- 1.) Kristall von **5a**; 2.) Kristall von **5b**; 3.) **5a** gelöst in THF; 4.) **5a** unter Argon, gelöst in C_6D_6 ; 5.) **5b** unter Argon, gelöst in C_6D_6 ; 6.) **5b** gelöst in Pentan unter Argon und nach kurzzeitiger Lufteinwirkung; 7.) **5b** nach kurzzeitiger Lufteinwirkung, gelöst in C_6D_6 .

5a und **5b** zeigen im 1H -NMR-Spektrum die typischen verbreiterten und verschobenen Signale paramagnetischer Verbindungen. Aufgrund starker Überlagerung der Signale in den 1H -NMR-Spektren ist die Bestimmung der Integrale sehr schwierig und ungenau, weshalb auf eine Signalzuordnung verzichtet wurde. Die einzelnen Resonanzsignale und dazugehörigen Halbwertsbreiten werden in der Tabelle 25 abgebildet. Die Halbwertsbreiten von **5a** werden bei 31.38, 30.18, 23.29 und 16.94 ppm bei halber Höhe des jeweiligen Signals von einer Seite bis zur Mitte bestimmt und mit zwei multipliziert. Eine Bestimmung der Halbwertsbreite vom Resonanzsignal bei 19.85 ppm ist nicht möglich, weil dieses Signal weiter als bis zur Mitte von den Nachbarsignalen unterwandert wird.

Tabelle 25: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{CrBr}(\text{iPr}_{2-1,3}\text{-Me}_{2-4,5}\text{-NHC})]$ (400 MHz, 295.2 K, C_6D_6) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{CrBr}(\text{iPr}_{2-1,3}\text{-Me}_{2-4,5}\text{-NHC})]$ (400 MHz, 295.0 K, C_6D_6).

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{CrBrNHC}]$ (5a)			$[\eta^5\text{CpCrBrNHC}]$ (5b)		
δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]
31.38	br	1031*	33.31	br	848
30.18	br	227*	26.21	br	414
23.29	br	1338*	18.17	br	1382
19.85	br	--	9.45	br	547
16.94	br	1537*			

* Halbwertsbreiten von Signalen, die höchstens bis zur Mitte Signalüberlagerung zeigen, wurden ermittelt, indem jeweils auf halber Signalhöhe die Hälfte der Halbwertsbreite von der ungestörten Signalfanke bis zur Mittelsenkrechten des Signals gemessen und verdoppelt wurde. HWB = (Breite der ungestörten Signalhälfte auf halber Höhe)×2

Die IR-Spektren von Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**5a**) und Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(pentaisopropylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**5b**) sind den IR-Spektren der Ausgangsverbindungen **2a** und **2b** ähnlich. Die Schwingungsbanden liegen bei leicht verschobenen Wellenzahlen. Die Zuordnung wurde bereits im Kapitel 3.1.2 durchgeführt. Die genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil der Arbeit zusammengefasst.

Violette Einkristalle von Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**5a**) für die Kristallstrukturanalyse wurden aus Pentan bei -30 °C erhalten (Abbildung 34). Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 35). Im Komplex ist das $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Anion über eine η^5 -Koordination an das Chrom-Zentrum gebunden. Zusätzlich koordinieren ein weiteres Bromid-Anion sowie ein neutraler NHC-Ligand an das Metallzentrum.

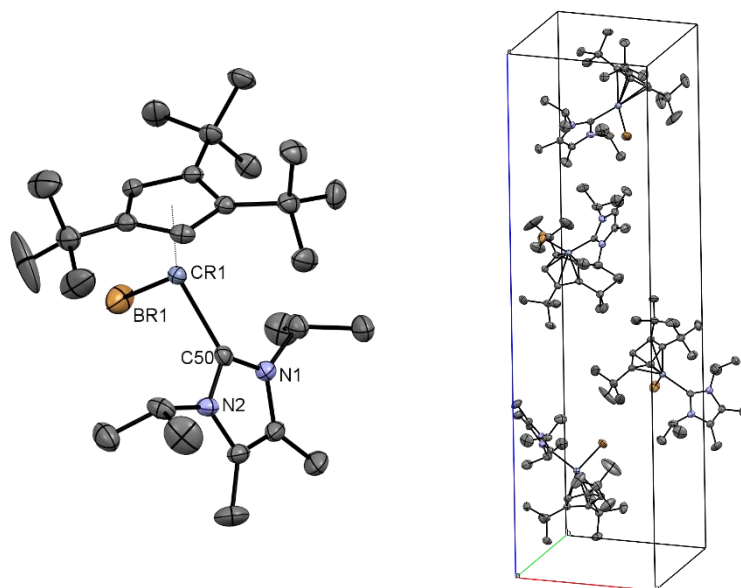


Abbildung 35: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{CrBr}(\text{iPr}_2\text{-1,3-Me}_2\text{-4,5-NHC})]$ (**5a**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Analog zu **5a**, wurden auch dunkelviolette Einkristalle von Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(pentaisopropylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**5b**) für die Röntgenstrukturanalyse aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten (Abbildung 34). In diesem Fall kristallisiert das Derivat **5b** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle, die paarweise symmetrieäquivalent sind (Abbildung 36). Wie bei **5a** ist das ^5Cp -Anion über eine η^5 -Koordination an das Chrom-Zentrum gebunden. Dabei sind sowohl alle Isopropyl-Gruppen als auch die Ring-C-Atome fehlgeordnet. Je nach Position der Methin-Kohlenstoff-Atome der Isopropylsubstituenten wird eine leicht versetzte Anordnung des Cp-Ringes beobachtet. Die Fehlordnung des Pentaisopropyl-cyclopentadienyl-Liganden wurde bereits in Abbildung 33 des Kapitels 3.2.2 dargestellt. Am Metallzentrum findet sich noch ein weiteres Bromid-Anion sowie ein NHC-Ligand.

Das Kalotten-Modell der beiden Komplexe veranschaulicht den räumlichen Aufwand der Cyclopentadienyl-Liganden (Abbildung 37). Die Bromido-Liganden sind nicht vollständig von den anderen Liganden verdeckt, so dass Substitutionsreaktionen aussichtsreich erscheinen.

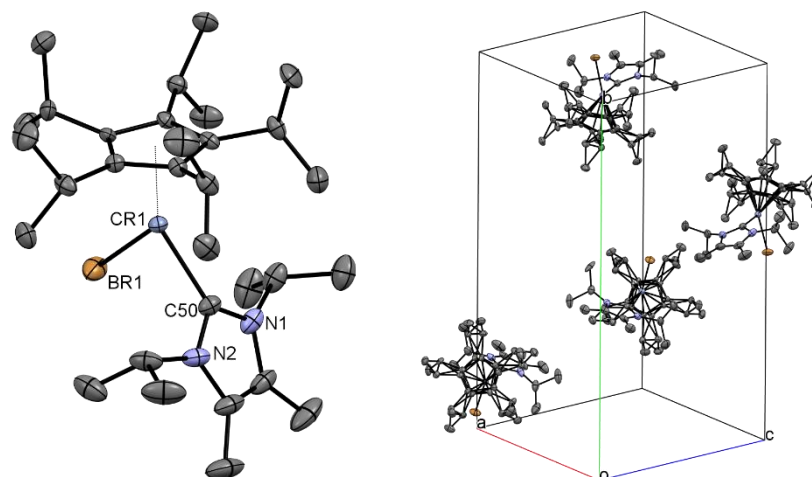


Abbildung 36: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{CrBr}(\text{iPr}_2\text{-1,3-Me}_2\text{-4,5-NHC})]$ (**5b**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

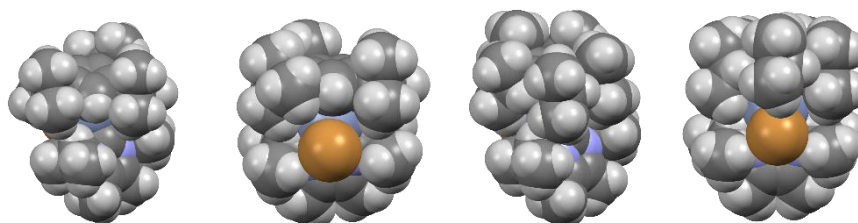


Abbildung 37: Festkörperstrukturen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{CrBr}(\text{iPr}_2\text{-1,3-Me}_2\text{-4,5-NHC})]$ (**5a**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{CrBr}(\text{iPr}_2\text{-1,3-Me}_2\text{-4,5-NHC})]$ (**5b**) als Kalotten-Modell, Fehlordnungen der ^5Cp -Liganden wurden ausgeblendet.

Beide Moleküle **5a** und **5b** zeigen ein ähnliches Strukturmotiv zu den Literaturbeispielen mit Chrom^[100] und Eisen.^[107] Bei **5a** ist der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand 1.984 Å vom Chrom(II)-Kation entfernt. Das Bromid-Anion ist 2.4573(5) Å und das Carben-C-Atom des NHC-Liganden 2.127(2) Å vom Metallzentrum entfernt. Ein ähnliches Bild wird beim ^5Cp -Derivat beobachtet. Zwei voneinander unabhängige Moleküle der Verbindung **5b** haben ähnliche Bindungsabstände. Dabei liegen alle Liganden im Vergleich zu **5a** etwas weiter vom Metallzentrum entfernt. ^5Cp -Chrom-Abstände sind dabei 1.997 Å und 2.022 Å. Die Bromide der unabhängigen Moleküle haben einen Abstand von 2.4852(7) Å und 2.4695(6) Å zum Metallzentrum und die NHC-Liganden befinden sich in beiden Fällen in einem Abstand von 2.149 Å von den Chrom-Kationen (Tabelle 26). Aufgrund der Cp-Cr-Abstände kann davon ausgegangen werden, dass sich die Chrom-Atome in beiden Fällen einer high-spin-Konfiguration befinden und vier ungepaarten Elektronen besitzen. Die Oxidationsstufe +II bleibt wie bei der Ausgangsverbindung unverändert. Die Spin-

Konfiguration und somit die Anzahl der ungepaarten Elektronen für **5a** und **5b** kann durch Literaturbeispiele bestätigt werden. Beim Halbsandwichkomplex $[\text{CpCrCl}(\text{Mes}_2\text{NHC})]$, welcher kristallographisch nicht untersucht werden konnte, wird eine magnetische Suszeptibilität in Lösung von 4.62 BM verzeichnet.^[100] Die Verbindung mit dem NHC-funktionalisierten Indenyl-Liganden hat einen Indenyl-Cr-Abstand von 1.980 Å bzw. 1.982 Å und besitzt ein magnetisches Moment von 5.0 BM.^[95]

Tabelle 26: Ausgewählte Abstände von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{CrBr}(\text{iPr}_{2-1,3}\text{-Me}_{2-4,5}\text{-NHC})]$ (**5a**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{CrBr}(\text{iPr}_{2-1,3}\text{-Me}_{2-4,5}\text{-NHC})]$ (**5b**).

[Cp ^{'''} CrBrNHC] (5a)		[⁵ CpCrBrNHC] (5b)	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent} -Cr1	1.984	Cp _{cent} -Cr1	1.997
		Cp _{cent} -Cr2	2.022
Cr1-Br1	2.4573(5)	Cr1-Br1	2.4852(7)
		Cr2-Br2	2.4695(6)
Cr1-C50	2.127(2)	Cr1-C50	2.149(4)
		Cr1-C70	2.149(3)

Um die Anordnung der Liganden unterhalb der Cp-Cr-Einheit genauer beschreiben zu können, wird nachfolgend der Winkel α definiert. Dieser wird durch das Fünfring-Zentrum des Cyclopentadienyl-Liganden, das Metallzentrum und ein weiteres Zentroid der an das Metallzentrum koordinierenden Atome von Liganden sowie Chrom-Kations selbst aufgespannt (Abbildung 38).

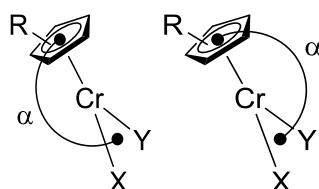


Abbildung 38: Zusätzlich definierter Winkel.

Alle Winkel und Winkelgrößen sind in Tabelle 27 aufgelistet. Das Bromid und der NHC-Ligand spannen über das Metallzentrum einen Winkel von fast 90°. Winkel α liegt für **5a** und für **5b** zwischen 170 und 172°.

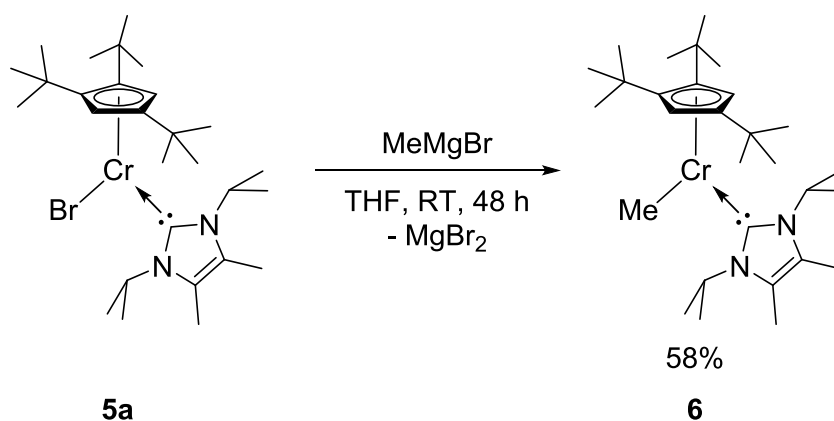
Tabelle 27: Ausgewählte Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{CrBr}(\text{iPr}_{2-1,3}\text{-Me}_2\text{-4,5-NHC})]$ (**5a**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{CrBr}(\text{iPr}_{2-1,3}\text{-Me}_2\text{-4,5-NHC})]$ (**5b**).

[Cp ^{'''} CrBrNHC] (5a)		[⁵ CpCrBrNHC] (5b)	
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -Cr1-Br1	128.34	Cp _{cent} -Cr1-Br1	131.91
		Cp _{cent} -Cr2-Br2	132.11
Cp _{cent} -Cr1-C50	139.70	Cp _{cent} -Cr1-C50	140.39
		Cp _{cent} -Cr2-C70	139.29
Cp _{cent} -Cr1-Br1Cr1C50 _{cent} (α)	169.98	Cp _{cent} -Cr1-Br1Cr1C50 _{cent} (α1)	171.75
		Cp _{cent} -Cr2-Br2Cr2C70 _{cent} (α2)	172.23
Cp _{plane} - Br1Cr1C50 _{plane}	89.14	Cp _{plane} - Br1Cr1C50 _{plane}	89.19
		Cp _{plane} - Br2Cr2C70 _{plane}	87.81
C50-Cr1-Br1	91.93(6)	C50-Cr1-Br1	87.69(10)
		C70-Cr2-Br2	88.52(9)

Alle erhaltenen Daten zeigen eine erfolgreiche Synthese von Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**5a**) und Bromido-[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(pentaisopropylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**5b**). Die gewünschten Verbindungen mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden wurden durch Addition des NHC-Liganden hergestellt.

3.3.2 [Cp^{'''}CrMeNHC]

Das im vorherigen Kapitel dargestellte Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**5a**) sollte im nächsten Schritt mit Methylmagnesiumbromid umgesetzt werden. Dabei sollte das Bromid-Anion durch eine Methyl-Gruppe substituiert werden.



Schema 13: Darstellung von [Methyl(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)-(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**6**).

Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**5a**) wurde in THF aufgenommen und mit einer Lösung von MeMgBr in Et₂O versetzt (Schema 13). Eine Farbänderung von dunkelviolett zu dunkelbraun wurde dabei beobachtet. Nach dem Trocknen wurde das Rohprodukt mit Pentan aus dem Reaktionsgemisch extrahiert. [Methyl(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**6**) wurde nach dem Umkristallisieren als brauner kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 58% erhalten. Die Reinheit des erhaltenen Produktes und die erfolgreiche Synthese wurde dabei durch Elementaranalyse bestätigt (Tabelle 28). Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **5a** schmilzt **6** zwischen 114 - 115 °C. Der Schmelzpunkt von **5a** lag im Bereich von 172 bis 174 °C.

Tabelle 28: Elementaranalyse von [Methyl(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**6**).

C ₂₉ H ₅₂ CrN ₂ (6) M = 480.75 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	72.45	10.90	5.83
gefunden	72.59	10.50	6.04

Die äußerst hohe Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit des 14-VE-Komplexes **6** wird in Abbildung 39 verdeutlicht. Obwohl die Verbindung **6** selbst eine braune Farbe aufweist, wird innerhalb von Sekunden nach Luftzutritt ein anderer Braunton beobachtet.

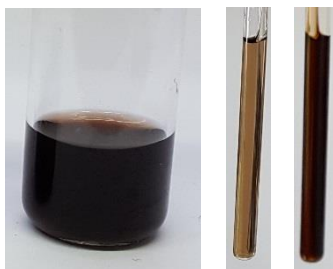


Abbildung 39: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{CrMe}(\text{iPr}_2\text{-1,3-Me}_2\text{-4,5-NHC})]$ (**6**) von links nach rechts: 1.) gelöst in Pentan; 2.) unter Argon, gelöst in C_6D_6 ; 3.) nach kurzzeitiger Lufteinwirkung, gelöst in C_6D_6 .

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden im Bereich von +600 bis -600 ppm sechs verbreiterte Resonanzsignale der Protonen von **6** detektiert. Wie die Ausgangsverbindung **5a** ist auch Komplex **6** paramagnetisch. Aufgrund starker Überlagerung können die breiten Signale nicht integriert werden, wodurch auf eine Zuordnung verzichtet werden muss. Die NMR-Signale mit Halbwertsbreiten werden in Tabelle 29 aufgelistet. Die Halbwertsbreiten der Signale bei 33.41 und 25.58 ppm wurden bei halber Höhe des jeweiligen Signals von einer Seite bis zur Mitte bestimmt und mit zwei multipliziert. Eine Bestimmung der Halbwertsbreiten von Resonanzsignalen bei 20.64, 19.34 und 17.99 ppm gelang wegen Signalüberlagerung nicht.

Tabelle 29: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **6** (400 MHz, 295.2 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]
33.41	br	1464*
31.45	br	417
25.58	br	1685 *
20.64	br	wegen Signalüberlagerung nicht bestimmt
19.34	br	wegen Signalüberlagerung nicht bestimmt
17.99	br	wegen Signalüberlagerung nicht bestimmt

* Halbwertsbreiten wurden jeweils von einer Seite bestimmt. HWB = (Breite der ungestörten Signalhälfte auf halber Höhe)×2

Im IR-Spektrum von [Methyl(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**6**) werden die Schwingungsbanden in einem ähnlichen Bereich zu **5a** bei leicht verschobenen Wellenzahlen detektiert. Die Zuordnung wurde bereits im Kapitel 3.1.2 durchgeführt. Die genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil der Arbeit gezeigt.

Braune Kristalle von **6** für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan erhalten werden. Wie erwartet folgt [Methyl(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**6**) dem gleichen Strukturmotiv wie **5a** oder **5b**. Ein Unterschied liegt dabei nur darin, dass sich an der Stelle des Bromid-Anions eine Methyl-Gruppe am Metallzentrum befindet (Abbildung 40).

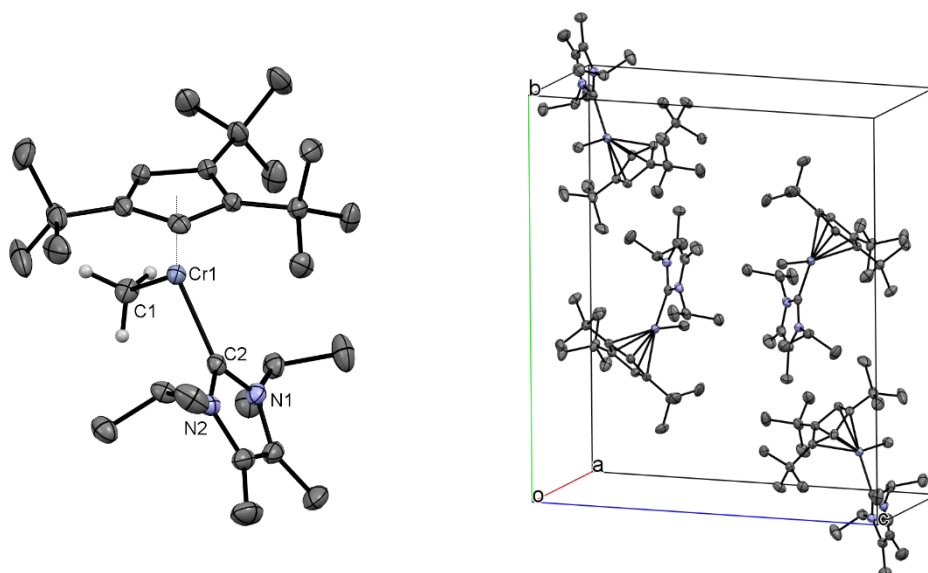


Abbildung 40: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{CrMe}(\text{iPr}_2\text{-1,3-Me}_2\text{-4,5-NHC})]$ (**6**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Halbsandwichkomplex **6** mit einem N-heterocyclischen Carben kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 40). Der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand ist über eine η^5 -Koordination an das Chrom(II)-Kation gebunden. Das Metallzentrum wird fast vollständig von den umgebenden Liganden abgeschirmt (Abbildung 41).

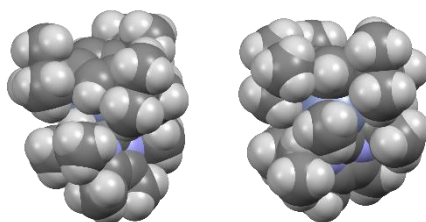


Abbildung 41: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{CrMe}(\text{iPr}_2\text{-1,3-Me}_2\text{-4,5-NHC})]$ (**6**) als Kalotten-Modell.

Der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand befindet sich 2.014 \AA vom Metallzentrum entfernt. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **5a** liegt dieser um 0.03 \AA weiter weg vom

Chrom(II)-Kation. Da die eingebaute Methyl-Gruppe weniger sterisch anspruchsvoll als das Bromid-Anion ist, verkürzt sich der Bindungsabstand zum Metall zu 2.1442(15) Å. Der Cr-NHC-Abstand von 2.1271(14) Å bleibt sowohl bei **5a** als auch bei **6** unverändert. Aufgrund des Cr-Cp-Abstandes, der über 1.9 Å liegt, kann davon ausgegangen werden, dass der Komplex **6** eine high-spin-Konfiguration des Metallzentrums mit vier ungepaarten Elektronen besitzt. Die genannten Abstände und die wichtigsten Winkel von [Methyl(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**6**) sind aus Tabelle 30 zu entnehmen.

Tabelle 30: Ausgewählte Abstände und Winkel von **6**.

[[η^5 -C ₅ H ₂ tBu ₃ -1,2,4]CrMe(<i>i</i> Pr ₂ -1,3-Me ₂ -4,5-NHC)] (6)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -Cr1	2.014	Cp _{cent} -Cr1-C1	126.47
Cr1-C1(Me)	2.1442(15)	Cp _{cent} -Cr1-C2	135.54
Cr1-C2(NHC)	2.1271(14)	Cp _{cent} -Cr1-C1Cr1C2 _{cent} (α)	175.03
		Cp _{plane} -C1Cr1C2 _{plane}	88.80
		C2-Cr1-C1	97.96(5)

In der Literatur finden sich zwei Beispiele für Komplexe mit einem der Verbindung **6** vergleichbaren Strukturmotiv.^[100,101] Beide Halbsandwichkomplexe wurden mit dem unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden dargestellt und besitzen einen Phenyl- bzw. einen Mesityl-Rest. Die NHC-Liganden unterscheiden sich ebenfalls in ihrer Sperrigkeit voneinander. Die Daten dieser Komplexe und der Verbindung **6** sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

Tabelle 31: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{CrMe}(\text{iPr}_2\text{-1,3-Me}_2\text{-4,5-NHC})]$ (**6**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CrPh}(\text{Mes}_2\text{-1,3-NHC})]^{[100]}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CrMes}(\text{iPr}_2\text{-1,3-NHC})]^{[101]}$

	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{CrMeNHC}]$ (6)	$[\text{CpCrPhNHC}]^{[100]}$	$[\text{CpCrMesNHC}]^{[101]}$
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr}$ [Å]	2.014	2.017	2.022
$\text{Cr-C}(\text{Rest})$ [Å]	2.1442(15)	2.089(2)	2.099
$\text{Cr-C}(\text{NHC})$ [Å]	2.1271(14)	2.1232(13)	2.124
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr-C}(\text{Rest})$ [°]	126.47	126.38	130.25
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr-C}(\text{NHC})$ [°]	135.54	135.53	133.02
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr-C}(\text{NHC})\text{CrC}(\text{Rest})_{\text{cent}}(\alpha)$ [°]	175.03	174.95	178.30
$\text{C}(\text{NHC})\text{-Cr-C}(\text{Rest})$ [°]	97.96(5)	97.98(5)	96.71
$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-C}(\text{NHC})\text{CrC}(\text{Rest})_{\text{plane}}$	88.80	87.60	87.92

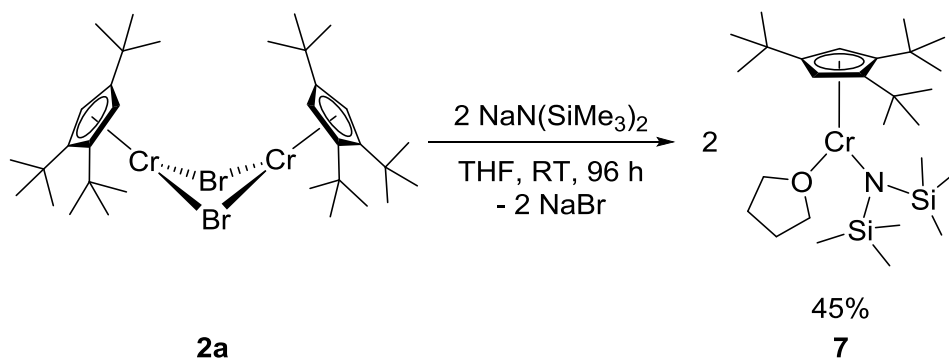
3.4 Halbsandwichkomplex des Chroms mit dem Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden

Der erste Eisen-Halbsandwichkomplex mit dem Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden wurde 1998 von *Siemeling et al.* präsentiert.^[108] Dabei wies der 14-VE-Komplex eine ungewöhnliche „pogo-stick“-Struktur auf. Auf dem Gebiet der Übergangsmetalle konnten im Verlauf der Jahre weitere Vertreter mit unterschiedlichen Metallzentren synthetisiert werden. Die Komplexe der Form $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2]$ mit $\text{M} = \text{Mn}^{[109]}$ und $\text{Fe}^{[110]}$ wurden von *Walter et al.* 2012 dargestellt und charakterisiert. $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{FeN}(\text{SiMe}_3)_2]$ konnte erfolgreich von *Groß* im Rahmen seiner Dissertation als Ausgangsverbindung für weiterführende Experimente dargestellt werden.^[60,111] Ebenfalls konnte *Schädlich* einen Nickel-Halbsandwichkomplex, $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$, synthetisieren und weiter umsetzen.^[73] Ein weiterer „pogo-stick“-Komplex mit Ruthenium als Metallzentrum wurde von *Tamm et al.* 2019 präsentiert.^[112] Weiterführende Experimente mit den Komplexen des gezeigten Strukturmotivs wurden hauptsächlich auf dem Gebiet der Eisen-Derivate durchgeführt.^[60,111,113–115] Da der Bis(trimethylsilyl)amid-Ligand einen basischen Charakter aufweist, kann dieser ein Proton abstrahieren und so als Hexamethyldisilazan eliminiert werden. Die $\text{Cp}^{\text{***}}\text{M}$ -Einheit wird anschließend auf den deprotonierten Liganden übertragen. *Schädlich* zeigte erfolgreiche Umsetzungen von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ mit protonierten Formen der gewünschten Brückenliganden und konnte somit einige Beispiele an Zweikernkomplexen des Nickels im Rahmen ihrer Dissertation darstellen.^[73]

3.4.1 [Cp^{'''}Cr(N(SiMe₃)₂)(THF)]

Auf dem Gebiet der Chrom-Halbsandwichkomplexe mit dem Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden konnten nur zwei Beispiele der entsprechenden Vertreter gefunden werden. Ausgehend von Chromocen und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid wurde ein Koordinationspolymer erhalten, bei dem ein Lithium-Kation über die Stickstoffatome von zwei N(SiMe₃)₂-Liganden und über zwei Kohlenstoff-Atome des Cyclopentadienyl-Ringes die einzelnen Moleküle zu einer Kette der Form $[(\mu:\eta^2:\eta^5\text{-Cp})\text{Cr}\{\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}\}]_\infty$ verbindet.^[116] Bei einem anderen Beispiel wurde [CpCr(III)Cl₂(THF)] mit drei Äquivalenten Lithium-Bis(trimethylsilyl)amid in THF umgesetzt. Als Produkt wurde ein Zweikernkomplex der Form $\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}[\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)]\}_2$ erhalten. Während ein Chlorid durch eine Bis(trimethylsilyl)amid-Einheit substituiert wurde, fungierte ein weiteres Molekül des Lithium-Salzes als Base statt Nukleophil. Dieses spaltete ein H-Atom einer der sechs Methyl-Gruppen ab, wodurch es zur Bildung einer Chrom-Kohlenstoffbindung kam. Zwei Fragmente dieser Art bildeten das Produkt dieser Synthese, bei dem Chrom-Atome durch zwei CH₂-Gruppen verbrückt sind.^[117]

Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, einen Chrom-Halbsandwichkomplex mit dem Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden ausgehend von Bis[(μ-bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) darzustellen.



Schema 14: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)tetrahydrofuran (**7**).

Bis[(μ-bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) wurde mit zwei Äquivalenten Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in THF bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 14). Die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich allmählich von dunkelblau zu schwarz-grau. Nach insgesamt vier Tagen wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Rohprodukt mit Pentan aus dem Reaktionsgemisch extrahiert. Dieses wurde mehrmals aus Pentan bei -30 °C umkristallisiert, wobei beim ersten Mal eine stark braun gefärbte Mutterlauge entfernt wurde. Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-

chrom(II)tetrahydrofuran (**7**) wurde als blauer, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 45% erhalten. Die gefundenen und theoretischen Werte der Elementaranalyse zeigen eine gute Übereinstimmung und bestätigen die erfolgreiche Synthese des gewünschten Produktes **7** (Tabelle 32). Dabei handelt es sich nicht wie erwartet um einen Komplex mit einer „pogo-stick“-Struktur, sondern ein THF-Addukt davon. Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)chrom(II)tetrahydrofuran (**7**) hat einen Schmelzpunkt im Bereich von 98 bis 101 °C. Die nach der Messung erstarrte Substanz zeigt eine leichte Verdunkelung der Farbe von blau nach violett. Der 14-VE-Komplex **7** weist eine sehr hohe Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit auf.

Tabelle 32: Elementaranalyse von Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)chrom(II)tetrahydrofuran (**7**).

$C_{27}H_{55}CrNOSi_2$ (7) M = 517.91 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	62.62	10.70	2.70
gefunden	62.47	10.74	2.24

Die paramagnetischen Eigenschaften von Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)chrom(II)tetrahydrofuran (**7**) werden durch verbreiterte Resonanzsignale der Protonen im 1H -NMR-Spektrum sichtbar. Im Bereich von -300 bis +300 ppm werden hauptsächlich drei dominante, breite Signale detektiert (Tabelle 33). Im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **2a** werden die Signale für die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in gleicher Reihenfolge mit stärkerer Tieffeldverschiebung beobachtet. Das Signal für die Protonen benachbarter Substituenten wird bei 14.39 ppm mit einem Integral von 18 detektiert. Das Resonanzsignal für Protonen der dritten *tert*-Butyl-Gruppe ist stärker tieffeldverschoben und liegt bei 49.13 ppm. Die Protonen des zusätzlich koordinierenden THF-Moleküls treten bei 3.41 ppm mit einem Integral von acht in Resonanz. Das Resonanzsignal bei 14.39 ppm könnte theoretisch auch den achtzehn Protonen der beiden Trimethylsilyl-Gruppen zugeordnet werden. Die Literaturbeispiele zeigen, dass die $(CH_3)_3Si$ -Reste bereits erwähnter Bis(trimethylsilyl)amid-Komplexe bei einer Verschiebung von 2.85 bis -1.79 ppm zu finden sind.^[116,117] Aufgrund dieses Erkenntnis, der Halbwertsbreiten und der Lage der Resonanzsignale im Vergleich zu den anderen Komplexen, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass das Signal für die Protonen des Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden nicht bei 14.39 ppm liegt, sondern möglicherweise im Spektrum bei der Verschiebung von 0.10 ppm auftritt. Aufgrund eines Phasenproblems konnte dieses Signal jedoch nicht integriert und somit auch nicht zugeordnet werden. Auch nach einer Phasenkorrektur konnte das Problem nicht gelöst werden.

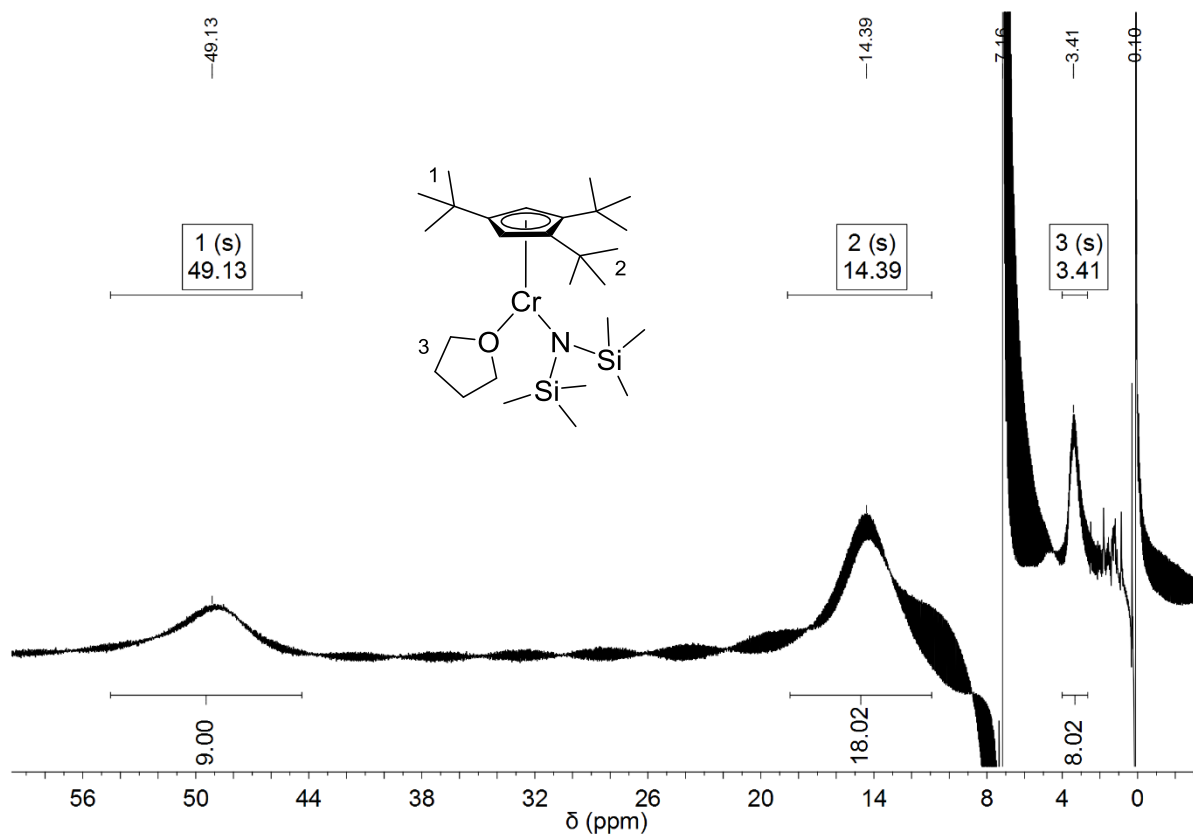


Abbildung 42: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{CrN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{THF})]$ (400 MHz, 293.6 K, C_6D_6).

Tabelle 33: ^1H -NMR-Daten von **7** (400 MHz, 293.6 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
49.13	br	1667	H-1 (9H, tBu)
14.39	br	1225	H-2 (18H, tBu)
3.41	br	210	H-3 (8H, THF-Addukt)
0.10	s	--	nicht möglich

Das IR-Spektrum der Verbindung **7** zeigt neben bereits zugeordneten Schwingungsbanden (Kapitel 3.1.2, Tabelle 12), die in diesem Fall eine Verschiebung um wenige Wellenzahlen aufweisen, noch zwei weitere signifikante Banden. Diese liegen bei Wellenzahlen von 930 und 841 cm^{-1} . Eine genaue Zuordnung der Schwingungsarten zu den entsprechenden Schwingungsbanden koordinierender Liganden erweist sich als schwierig, da mehrere verschiedene Schwingungsarten bei sehr ähnlicher Wellenzahl auftreten könnten. Im Bereich um 1245 cm^{-1} könnten C-C-Valenzschwingung der Alkyl-Reste am Cp-Ring,^[63] CH_3 -Deformationsschwingung^[63,117–119] oder C-O-Valenzschwingung von THF^[63] auftreten.

Die Bande im Bereich von 930 cm^{-1} kann einer asymmetrischen $\text{Si}_2\text{-N}$ -Valenzschwingung sowohl von Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden als auch vom Hexamethyldisilazan entsprechen.^[119,120] Bei 841 cm^{-1} werden $(\text{CH}_3)\text{Si}$ -Pendelschwingung („rocking“) mit einer symmetrischen Si_2N -Valenzschwingung angeregt, wobei sich diese vollständig überlagern.^[117–120] Eine genaue Auswirkung von Luftfeuchtigkeit auf die empfindlichen Verbindungen wird im Kapitel zur Darstellung von Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän(II)] diskutiert.

Blaue Kristalle von Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)chrom(II)-tetrahydrofuran (**7**) wurden durch Kristallisation aus Pentan bei einer Temperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Struktur des Komplexes **7** konnte durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Das durch Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Experiment gezeigte Strukturmotiv konnte bestätigt werden. Dabei weist der Komplex **7** keine „pogo-stick“-Struktur auf, sondern besitzt ein weiteres koordinierendes THF-Molekül (Abbildung 43). Die Verbindung **7** stellt dabei das erste Beispiel eines einkernigen Halbsandwichkomplexes des Chroms(II) mit dem Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden dar.

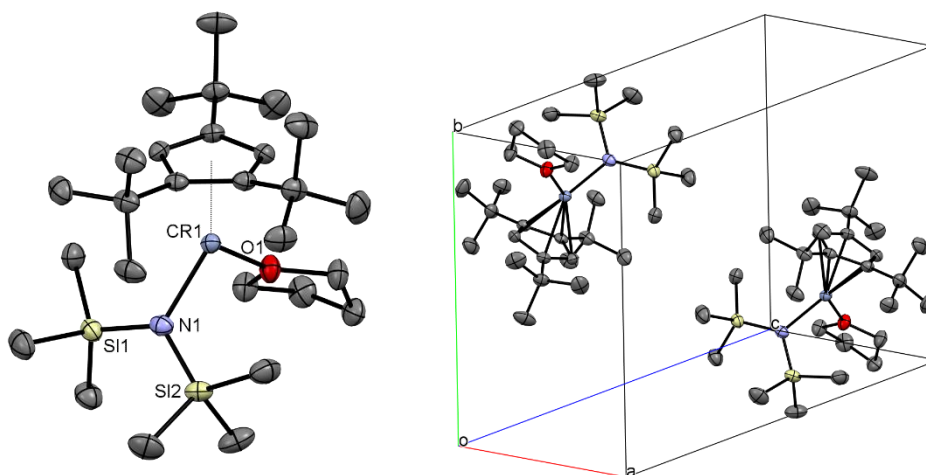


Abbildung 43: Festkörperstruktur von Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)chrom(II)tetrahydrofuran (**7**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

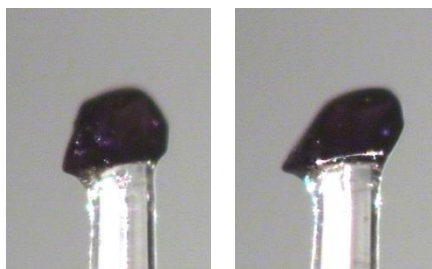


Abbildung 44: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{CrN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{THF})]$ (**7**) als Kristall.

Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)-tetrahydrofuran (**7**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Einheitszelle beinhaltet zwei symmetrieäquivalente Moleküle (Abbildung 43). Der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand ist über eine η^5 -Koordination an das Chrom(II)-Kation gebunden. Das Bis(trimethylsilyl)amid und der Cyclopentadienyl-Ligand ordnen sich räumlich so an, dass eine Lücke für ein zusätzliches THF-Molekül geschaffen wird (Abbildung 45). Das Sauerstoff-Atom des Adduktes ist dabei 2.0816(10) Å vom Metallzentrum entfernt. Der N(SiMe₃)₂-Ligand koordiniert über das Stickstoff-Atom an Chrom, wobei der Cr-N-Abstand 2.0437(12) Å beträgt. Das Fünfringzentrum ist 2.020 Å vom Metallzentrum entfernt. Der Abstand entspricht einem high-spin-Zustand des Chrom(II)-Kations mit vier ungepaarte Elektronen. Diese Interpretation wird durch die Daten des Silylamids Cr[N(SiMe₃)₂]₂(tmeda) gestützt.^[121] Bei diesem Beispiel liegen die Cr-N(SiMe₃)₂-Abstände bei 2.080(2) Å und 2.073(2) Å und die magnetische Suszeptibilität beträgt in Lösung 4.82 BM. Weitere Abstände und die wichtigsten Winkel von Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)tetrahydrofuran (**7**) sind in Tabelle 34 aufgelistet.

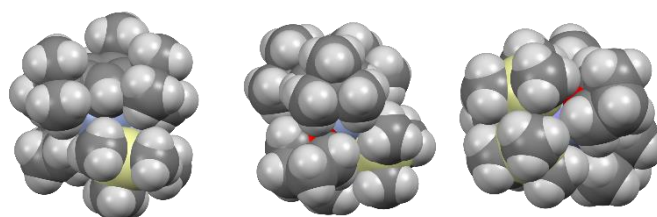


Abbildung 45: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{CrN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{THF})]$ (**7**) als Kalotten-Modell.

Tabelle 34: Ausgewählte Abstände und Winkel von **7**.

[(η^5 -C ₅ H ₂ tBu ₃ -1,2,4)CrN(Si(CH ₃) ₃) ₂ (THF)] (7)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -Cr1	2.020	Cp _{cent} -Cr1-N1	142.47
Cr1-N1	2.0437(12)	Cp _{cent} -Cr1-O1	125.67
Cr1-O1	2.0816(10)	Cp _{cent} -Cr1-N1Cr1O1 _{cent} (α)	170.23
N1-Si1	1.7115(13)	Cp _{plane} -N1Cr1O1 _{plane}	84.96
N1-Si2	1.7082(13)	N1-Cr1-O1	91.60(5)

3.5 Ein- und Zweikernkomplexe des Chroms mit Phenolat-Liganden

Die Erfahrungen mit Phenolaten aus früheren Arbeiten aus dem Arbeitskreis sollten auf die Vertreter der Cyclopentadienyl-Komplexe mit Chrom(II) als Metallzentrum übertragen werden. Mehrere Ein- und Zweikernkomplexe des Eisens^[122–125] und Nickels^[126–128] mit unterschiedlichen Strukturmotiven konnten je nach Substitutionsmuster der Phenolate erhalten und charakterisiert werden. Bei den Einkernkomplexen sind zwei Koordinationsvarianten der Phenolate bekannt. Die Verbindungen können als Sandwichkomplexe vorliegen, bei denen ein Cyclopentadienyl- und ein Oxocyclohexadienyl-Ligand parallel zueinander an das Metallzentrum koordinieren. Alternativ kann ein Phenolat-Ligand als einzähniger O-Donor an das Metallzentrum koordinieren. Wenn Phenolate in der *ortho*-Positionen keine oder weniger sperrige Alkylreste aufweisen, können Zweikernkomplexe gebildet werden, bei denen die Metallzentren durch die Sauerstoff-Atome der Brücken-Liganden miteinander verknüpft werden. Die Anordnung der Phenoxo-Liganden in den Einkernkomplexen und ihre Umlagerung wurden von *Walter* anhand von Eisen-Verbindungen mit 1,2,4-Tri-*tert*-Butyl-cyclopentadienyl-Liganden untersucht.^[129] Die verwendeten Phenolate mit sperrigen Alkylresten in Position 2, 4 und 6 wurden dabei nur in *para*-Position variiert. Die Umlagerung wurde dann gehemmt, wenn sich eine sperrige Gruppe (z.B. *t*Bu) an dieser Position befand.

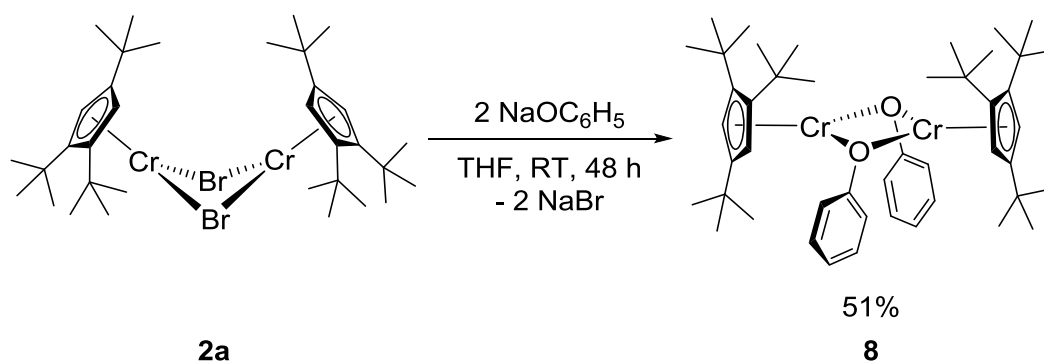
Auf dem Gebiet der Chrom-Komplexe mit Phenolaten sind zum größten Teil Verbindungen in der Oxidationsstufe +III vertreten.^[130–134] Die meisten Chrom-Phenolate finden ihre Anwendung in der Katalyse und haben nur zum Teil Cyclopentadienyl-Liganden als Hilfsliganden. Die Phenoxo-Komplexe des Chroms(II) mit oder ohne Cyclopentadienyl-Liganden sind nicht so oft vertreten.^[135] Einen Überblick über Komplexe weiterer Übergangsmetalle mit Oxocyclohexadienyl-Liganden bietet *Igau*.^[136]

3.5.1 [Cp''Cr(μ -OPh)]₂

Die ersten Experimente zur Darstellung von Phenoxo-Komplexen des Chroms mit Tetraisopropylcyclopentadienyl-Liganden wurden im Rahmen der Dissertation von *Gidt* durchgeführt.^[49] Umsetzungen von Bis[(μ -acetato)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] mit Alkaliphenolaten ergaben Chromkomplexe, deren Zusammensetzung nur anhand von Elementaranalysen der Rohprodukte belegt werden konnte.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten analoge Umsetzungen ausgehend von Bromido-verbrückten Zweikernkomplexen durchgeführt werden. Eine sehr gute Ausgangsverbindung stellte hierfür Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) dar. Die hervorragenden Kristallisationseigenschaften des 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden versprechen Einblicke in die Strukturen der Moleküle, die Phenolate mit unterschiedlichen Substitutionsmustern enthalten sollen.

Zunächst wurde **2a** mit dem Natriumsalz des Phenol-Grundkörpers umgesetzt. Vor der Synthese wurde das bereits vorhandene Natriumphenolat in THF aufgenommen. Eine kleine Menge an schwerlöslichen Verunreinigungen wurde abzentrifugiert. Anschließend wurde das getrocknete Edukt mehrmals mit Pentan gewaschen, um mögliche Spuren von Phenol zu entfernen.



Schema 15: Darstellung von Bis[(μ -phenolato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**8**).

Eine orange-gelbe Lösung von Natriumphenolat in THF wurde zu einer blauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) in THF hinzugegeben (Schema 15). Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich direkt von dunkelblau nach dunkelviolett. Nach 48 h wurde eine kleine Menge eines farblosen Niederschlags entfernt und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die Extraktion mit Pentan lieferte einen violetten Feststoff mit einer Rohausbeute von 92%. Eine gute Reinheit von **8** konnte durch Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erreicht werden. Dabei kristallisierte eine sehr große Menge

an Produkt an der Glaswand entlang, sodass eine Ausbeute von 51% eines violetten, kristallinen Feststoffs mit sehr guter Reinheit erhalten werden konnte (Tabelle 35). Die Elementaranalyse bestätigt die Bildung eines Zweikernkomplexes. Das dimere Strukturmotiv wurde auch erwartet, da das eingesetzte Phenolat keine sperrigen Substituenten besitzt und somit als Brücken-Ligand fungieren kann.

Der violette Phenolato-verbrückte Zweikernkomplex **8** ist sehr empfindlich gegen Oxidation und Hydrolyse. Nach einer kurzzeitigen Lufteinwirkung wird eine Farbänderung zu dunkelbraun beobachtet. Der Schmelzpunkt von **8** liegt im Bereich zwischen 166 bis 168 °C.

Tabelle 35: Elementaranalyse von Bis[(μ -phenolato)(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**8**).

$C_{46}H_{68}Cr_2O_2$ (8) M = 757.04 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	72.98	9.05
gefunden	72.69	9.14

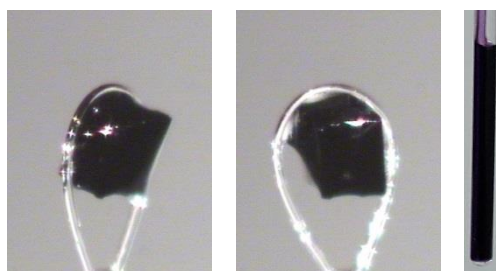


Abbildung 46: Fotoaufnahme von $[(\eta^5-C_5H_2tBu_3-1,2,4)Cr(\mu-OC_6H_5)]_2$ (**8**) als Kristall und unter Argon, gelöst in C_6D_6 .

Bis[(μ -phenolato)(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**8**) besitzt paramagnetische Eigenschaften. Für den Komplex werden im 1H -NMR-Spektrum im Bereich von +600 bis -600 ppm drei verbreiterte Signale detektiert (Tabelle 36). Daneben wurde auch eine kleine Spur an diamagnetischen Verunreinigungen wie z.B. Pentan detektiert, das bei der Probenvorbereitung aus der Glovebox-Atmosphäre in die Probe gelangte. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **2a** befinden sich die beiden Signale für die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen jeweils etwas weiter tieffeldverschoben. Die Integrale zeigen ein 1:2 Verhältnis der Protonen zueinander. Das Resonanzsignal bei 17.52 ppm entspricht dabei den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 4-Position, die in direkter Nachbarschaft keine weiteren Substituenten haben. Die 36 Protonen der benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen in 1,2-Position treten bei 12.43 ppm in Resonanz. Ein weiteres Signal wird bei einer Verschiebung von 3.75 ppm

detektiert und entspricht mit einem Integralverhältnis von vier der Erwartung für das mögliche Resonanzsignal der Ringprotonen. Um eine eindeutige Aussage über die Zuordnung des Signals treffen zu können, müsste der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand vor der Komplexbildung deuteriert werden. Die am Fünfring deuterierte Verbindung **8** müsste anschließend mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht werden.

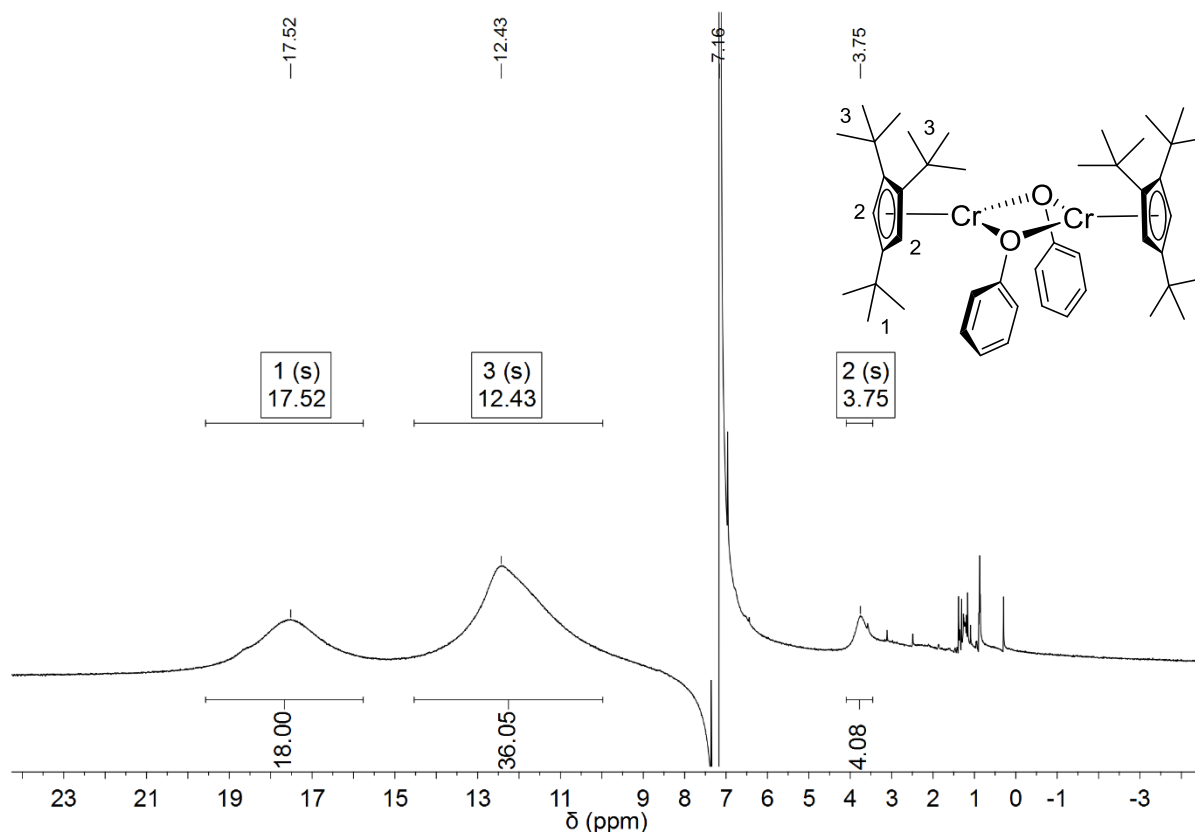


Abbildung 47: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_5)]_2$ (400 MHz, 299.3 K, C_6D_6).

Tabelle 36: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **8** (400 MHz, 299.3 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
17.52	br	776	H-1 (18H, <i>t</i> Bu)
12.43	br	795	H-3 (36H, <i>t</i> Bu)
3.75	br	147	H-2 (4H, vermutlich Cp'''-Ring)

Das IR-Spektrum der Verbindung **8** zeigt neben einem ähnlichen Muster von Schwingungsbanden, die bereits zugeordnet werden konnten (Kapitel 3.1.2, Tabelle 12), noch sechs weitere starke bis mittelstarke Banden (siehe Angabe im experimentellen Teil). Nur wenige davon konnten zugeordnet werden. Die Bande bei 1586 cm^{-1} kann einer

C=C-Valenzschwingung des aromatischen Sechsrings zugeordnet werden.^[63,130] Die Bande bei 762 cm^{-1} entspricht der Deformationsschwingung eines monosubstituierten Aromaten mit fünf H-Atomen in direkter Nachbarschaft, bei der diese H-Atome quer zur Ringebene schwingen („out of plane“).^[63,130] Die Schwingungsbande bei 691 cm^{-1} kann einer Ringdeformationsschwingung zugeordnet werden, die ebenfalls auf ein monosubstituiertes Benzolderivat hindeutet.^[63]

Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden tiefviolette Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Bis[(μ -phenolato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (**8**) erhalten (Abbildung 46). Die beiden 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-chrom(II)-Einheiten des erwarteten Zweikernkomplexes werden über die Sauerstoff-Atome zweier Phenolat-Brücken miteinander verknüpft (Abbildung 48). Die benachbarten *tert*-butyl-Gruppen in den 1,2-Positionen beider Cp-Ringe nehmen oberhalb der Brückenliganden eine gestaffelte Anordnung an, wodurch die sterische Spannung im Molekül minimiert wird (Abbildung 49). Die *tert*-butyl-Gruppen in 4-Position finden auf der gleichen Seite des zentralen Cr_2O_2 -Vierrings wie die Phenylgruppen Platz, wobei eine aus einer Blickrichtung entlang der Cr-Cr-Verbindungsline nach rechts und die andere nach links aus der Mittelebene der beiden O-Atome ausgelenkt ist. Die aromatischen Sechsringe drehen sich um die O-C(*ipso*)-Bindung, wodurch die sterische Abstoßung mit der nächstliegenden *tert*-Butylgruppe minimiert wird (Abbildung 50).

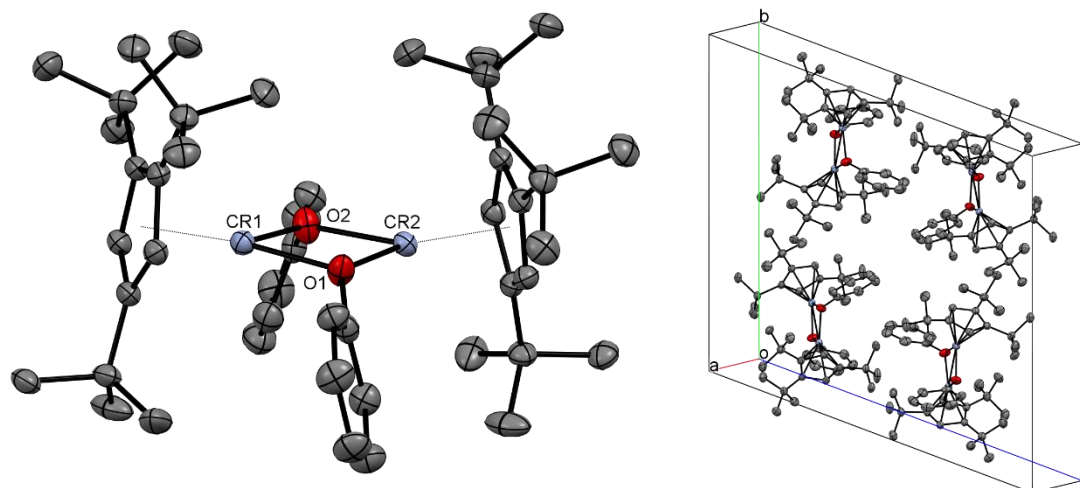


Abbildung 48: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_5)]_2$ (**8**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

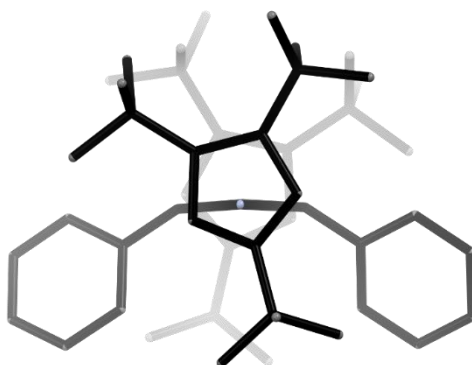


Abbildung 49: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_5)]_2$ als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung: Cr-Cr-Achse.

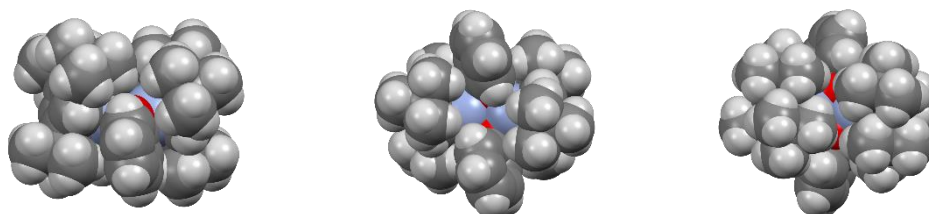


Abbildung 50: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_5)]_2$ (**8**) als Kalotten-Modell.

Bis $[(\mu\text{-phenolato})(1,2,4\text{-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}]$ (**8**) kristallisiert in der triklinen P-1 Raumgruppe mit vier Molekülen in der Einheitszelle, die paarweise symmetrieäquivalent sind (Abbildung 48). Alle 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an die Chrom(II)-Kationen gebunden. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **2a** zeigt **8** keine starke Abwinkelung des zentralen Vierrings. Die Faltungswinkel im Cr_2O_2 -Fragment entlang der O-O-Verbindungsline betragen 173.64° und 171.11° und zeigen somit eine fast lineare Anordnung der $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Cr-Einheiten über die O-Brücken zueinander. Winkel β liegt ebenfalls bei 172.74° bzw. 169.94° für das jeweilige Molekül (Abbildung 51). Die Winkel γ , die eine Abwinkelung der aromatischen Sechsringe von der Cr-Cr-Achse zeigen, liegen im Bereich von etwa 145° bis 150° (Abbildung 51, Tabelle 37). Die Benzol-Ringe liegen in den Molekülen um 16.64° und 31.65° gegeneinander verdrillt vor. Diese Größe wurden an den Schnittgeraden der Ebenen ermittelt, die durch die Sechsringe definiert werden. Weitere ausgewählte Winkel werden in Tabelle 37 und auch in Tabelle 38 aufgelistet. Der Chrom-Chrom-Abstände von **8** liegen bei 3.019 und 3.003 Å und die Sauerstoff-Atome der Brückenliganden sind im Mittel 2 Å vom jeweiligen Chrom(II)-Kation entfernt. Die 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind etwa 1.97 Å von den Metallzentren

entfernt. Die Cp-Cr-Abstände entsprechen einer high-spin-Konfiguration mit vier ungepaarten Elektronen pro Metallzentrum. Bindungslängen sind in Tabelle 37 zu finden.

Eine vergleichbare Struktur zum Dimer **8** zeigt $[\text{CpCr}(\mu\text{-O}t\text{Bu})_2]_2$.^[137] Der Alkoxid-Komplex ist jedoch stärker gewinkelt und zeigt Cr-Cr-Abstände von 2.632(5) bzw. 2.669(6) für beide unabhängigen Moleküle. Die *tert*-Butyl-Gruppen der Brückenliganden weichen auf eine Seite des Moleküls aus, wodurch ein Strukturmotiv ähnlich zu **2a** beobachtet wird.

Tabelle 37: Ausgewählte Abstände und Winkel von **8**.

[[$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2t\text{Bu}_{3-1,2,4}$ Cr($\mu\text{-OC}_6\text{H}_5$)] ₂ (8)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -Cr1	1.966	Cr1-O1-Cr2	97.37(5)
Cp _{cent} -Cr2	1.967	Cr1-O2-Cr2	97.51(5)
Cp _{cent} -Cr3	1.968	Cr3-O3-Cr4	96.57(5)
Cp _{cent} -Cr4	1.968	Cr3-O4-Cr4	97.09(5)
Cr1-Cr2	3.019	O2-Cr1-O1	82.26(5)
Cr3-Cr4	3.003	O1-Cr2-O2	82.46(5)
O1-O2	2.645	O3-Cr3-O4	82.83(5)
O3-O4	2.654	O4-Cr4-O3	82.73(5)
Cr1-O1	2.0172(11)	Cp _{cent} -Cr1-O1Cr1O2 _{cent} (α1)	174.28
Cr1-O2	2.0044(11)	Cp _{cent} -Cr2-O1Cr2O2 _{cent} (α2)	173.36
Cr2-O1	2.0024(11)	Cp _{cent} -Cr3-O3Cr3O4 _{cent} (α3)	175.08
Cr2-O2	2.0111(11)	Cp _{cent} -Cr4-O3Cr4O4 _{cent} (α4)	175.19
Cr3-O3	2.0058(11)	O1-Cr1Cr2 _{cent} -O2 (β1)	172.74
Cr3-O4	2.0070(12)	O3-Cr3Cr4 _{cent} -O4 (β2)	169.94
Cr4-O3	2.0171(11)	C35-O1-Cr1Cr2 _{cent} (γ1)	150.39
Cr4-O4	1.9997(12)	C41-O2-Cr1Cr2 _{cent} (γ2)	149.62
O1-C35	1.366(2)	C85-O3-Cr3Cr4 _{cent} (γ3)	144.80
O2-C41	1.372(2)	C91-O4-Cr3Cr4 _{cent} (γ4)	149.66
O3-C85	1.369(2)		
O4-C91	1.373(2)		

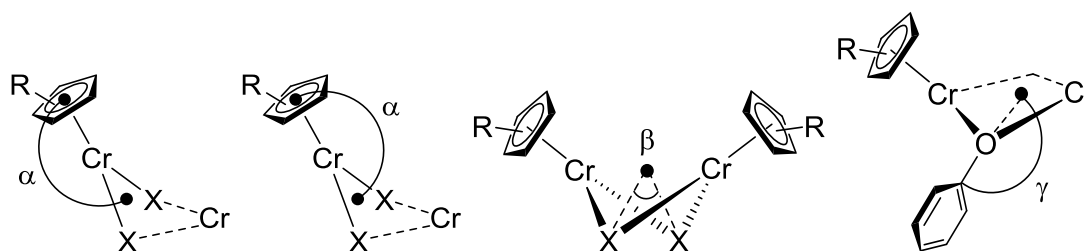

Abbildung 51: Zusätzliche Winkel der Chrom(II)Komplexe.

Tabelle 38: Interplanare Winkel im Dimer **8**.

[(η^5 -C ₅ H ₂ tBu ₃ -1,2,4)Cr(μ -OC ₆ H ₅) ₂] (8)			
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
Cp _{plane} -Cr1Cr2O1O2 _{plane}	82.51	Cp _{plane} Cr1- Cp _{plane} Cr2	16.13
Cp _{plane} -Cr1Cr2O1O2 _{plane}	81.37	Cp _{plane} Cr3- Cp _{plane} Cr4	16.11
Cp _{plane} -Cr3Cr4O3O4 _{plane}	81.78	Ph _{plane} O1-Ph _{plane} O2	31.65
Cp _{plane} -Cr3Cr4O3O4 _{plane}	82.11	Ph _{plane} O3-Ph _{plane} O4	16.64
		O1Cr1O2 _{plane} -O1Cr2O2 _{plane}	6.36, 173.64
		O3Cr3O4 _{plane} -O3Cr4O4 _{plane}	8.89, 171.11

Die genauen Bindungsabstände der Brückenliganden im Bis[(μ -phenolato)(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**8**) werden in Tabelle 39 gezeigt. Die zur Kennzeichnung der Bindungen benutzten Nummern sind aus Abbildung 52 ersichtlich. Alle Bindungsabstände zwischen den Kohlenstoff-Atomen des aromatischen Sechsrings liegen zwischen 1.36 und 1.40 Å. Dabei entsprechen diese Größen den Bindungen, die sich im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung zwischen sp²-hybridisierten Kohlenstoff-Atomen befinden (vgl. Literaturdaten in Tabelle 43).^[138] Die C–O-Bindungslänge des Brückenliganden liegt in allen Fällen bei etwa 1.37 Å und ist somit näher an einer C–O-Einfachbindung (1.43 Å) als an einer C–O-Doppelbindung (1.19 Å) (Tabelle 39, Tabelle 43).^[13]

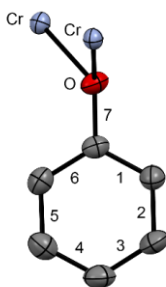


Abbildung 52: Nummerierung der Bindungen des Brücken-Liganden. Die Wasserstoff-Atome sind nicht dargestellt.

Tabelle 39: Abstände des Brücken-Liganden von **8**.

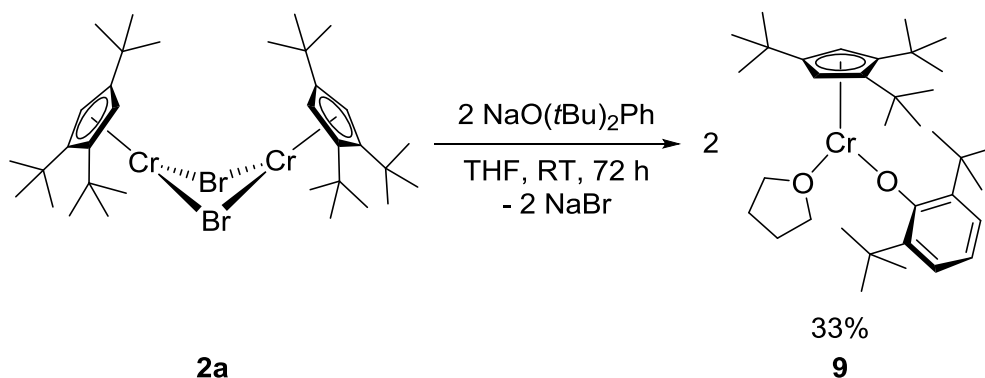
[[η^5 -C ₅ H ₂ tBu ₃ -1,2,4]Cr(μ -OC ₆ H ₅) ₂] (8)				
Bindung	Abstand [Å]			
1	1.387(3)	1.384(3)	1.384(3)	1.377(3)
2	1.389(3)	1.398(3)	1.390(3)	1.387(3)
3	1.374(3)	1.378(3)	1.383(3)	1.369(4)
4	1.381(3)	1.384(3)	1.375(3)	1.385(4)
5	1.387(3)	1.387(3)	1.389(3)	1.400(3)
6	1.386(3)	1.381(3)	1.385(3)	1.372(3)
7	1.366(2)	1.372(2)	1.369(2)	1.373(2)

3.5.2 [Cp^{'''}Cr(O(*t*Bu)₂C₆H₃)(THF)]

Ein Phenolat, das in 2- und 6-Position sperrige Alkylreste besitzt, sollte für eine weitere Synthese ausgehend von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) verwendet werden. Durch die sperrigen Substituenten sollte im Zusammenspiel mit dem sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienyl-Liganden die Bildung eines Zweikernkomplexes unterdrückt werden. Das Strukturmotiv des Produktes sollte anschließend möglichst genau untersucht werden. Analog zu Eisen könnte dabei die Abwesenheit eines Alkylrestes in 4-Position des aromatischen Sechsrings eine η^5 -Oxocyclohexadienyl-Koordination oder auch eine Reorganisation des eingesetzten Liganden begünstigen.^[129]

Die Auswahl für das Edukt fiel auf 2,6-Di-*tert*-butyl-phenol. Dieses wurde vor der Synthese gaschromatographisch auf die Reinheit untersucht und anschließend mit Natriumamid in THF unter Rückfluss metalliert. Das in THF gelöste Natriumsalz wurde anschließend von den

unlöslichen Rückständen befreit, getrocknet und mehrmals mit Pentan gewaschen. Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) wurde mit zwei Äquivalenten Natrium-2,6-di-*tert*-butyl-phenolat in THF bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 16). Dabei wurde eine Farbänderung von dunkelblau zu dunkelgrün beobachtet. Nach der Aufarbeitung und Extraktion mit Pentan wurde ein dunkelblau-türkiser Feststoff mit einer Rohausbeute von 88% erhalten. Dieser wurde anschließend wieder in Pentan aufgenommen und mehrmals bei -30 °C umkristallisiert. Dunkelblauer, kristalliner Feststoff wurde anschließend mit einer Ausbeute von 33% erhalten.



Schema 16: Darstellung von (1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)(2,6-di-*tert*-butyl-phenolato)(tetrahydrofuran) (**9**).

Die Analysenwerte stimmen mit den theoretischen Werten für einen einkernigen Komplex überein, wenn noch ein weiteres THF-Molekül miteinberechnet wird (Tabelle 40). Im Kohlenstoffbereich wird dabei eine Abweichung von 0.62% beobachtet. Dieser Hinweis auf ein Tetrahydrofuran-Addukt wurde im Nachhinein mittels Röntgenstrukturanalyse auch bestätigt. Das Syntheseprodukt **9** liegt in der monomeren Form vor, wobei ein zusätzliches THF-Molekül an das Metallzentrum koordiniert. Anders als beim analogen Eisenkomplex findet keine Umlagerung statt, bei der das Phenolat als Oxocyclohexadienyl-Ligand eine π -Koordination an das Metallzentrum eingeht.

Tabelle 40: Elementaranalyse von (1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)(2,6-di-*tert*-butyl-phenolato)(tetrahydrofuran) (**9**).

$C_{35}H_{58}CrO_2$ (9) M = 562.38 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	74.69	10.39
gefunden	74.07	10.29

Der Schmelzpunkt von (1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)(2,6-di-*tert*-butyl-

phenolato)(tetrahydrofuran) (**9**) liegt zwischen 132 und 134 °C. Der 14-VE-Komplex **9** weist eine sehr hohe Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit auf. Wird die Verbindung **9** kurzzeitig der Umgebungsluft ausgesetzt, so wird eine Farbänderung von blau zu dunkelbraun beobachtet (Abbildung 53).

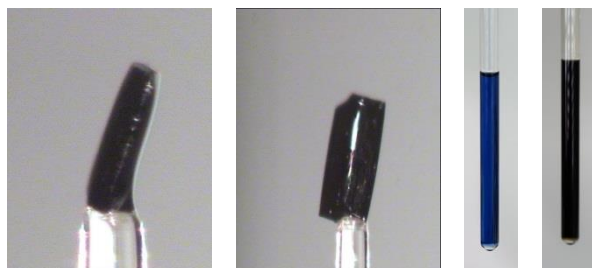


Abbildung 53: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{Cr}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{tBu}_{2-2,6})(\text{THF})]$ von links nach rechts: 1.) Kristall; 2.) Kristall; 3.) unter Argon, gelöst in C_6D_6 ; 4.) nach kurzzeitiger Lufteinwirkung, gelöst in C_6D_6 .

Der Komplex **9** besitzt paramagnetische Eigenschaften, die sich in einer starken Verbreiterung und Verschiebung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen. Im Bereich von +600 bis -600 ppm werden neun Resonanzsignale der Protonen detektiert. Aufgrund starker Verbreiterung und Überlagerung können mehrere Signale nicht integriert werden. Eine Zuordnung kann aus diesem Grund nicht vorgenommen werden. Die einzelnen Resonanzsignale und deren Halbwertsbreite werden in Tabelle 41 dargestellt.

Tabelle 41: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **9** (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]
46.21	br	7643
18.82	br	464
15.29	br	1717*
12.08	br	2157*
4.55	br	477
1.36	s	11
1.25	br	42
-2.86	br	209
-10.34	br	4074

* Halbwertsbreiten wurden jeweils von einer Seite bestimmt. HWB = (Breite der ungestörten Signalhälfte auf halber Höhe)×2

Im IR-Spektrum von (1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)(2,6-di-*tert*-butylphenolato)-(tetrahydrofuran) (**9**) werden die Schwingungsbanden in einem ähnlichen Bereich bei leicht verschobenen Wellenzahlen beobachtet und sind im experimentellen Teil der Arbeit abgebildet. Die Zuordnung wurde bereits im Kapitel 3.1.2 diskutiert. Drei weitere starke Schwingungsbanden werden bei 1426, 1232 und 746 cm^{-1} beobachtet. Die Bande bei einer Wellenzahl von 1426 cm^{-1} könnte dabei einer C=C Valenzschwingung des aromatischen Sechsrings zugeordnet werden. Die Bande bei 746 cm^{-1} könnte der H-Deformationsschwingung („out of plane“) eines trisubstituierten Aromaten entsprechen, der drei H-Atome in direkter Nachbarschaft besitzt. Die Wellenzahl weicht jedoch um etwa 24 cm^{-1} vom Idealfall (800-770 cm^{-1}) ab.^[63]

Nach der Kristallisation aus Pentan bei -30 °C wurden dunkelblaue Kristalle von **9** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 53). Der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand ist dabei über eine η^5 -Koordination an das Chrom(II)-Kation gebunden. Neben O-koordiniertem Phenolat, wird noch ein zusätzlich koordinierendes THF-Molekül beobachtet (Abbildung 54).

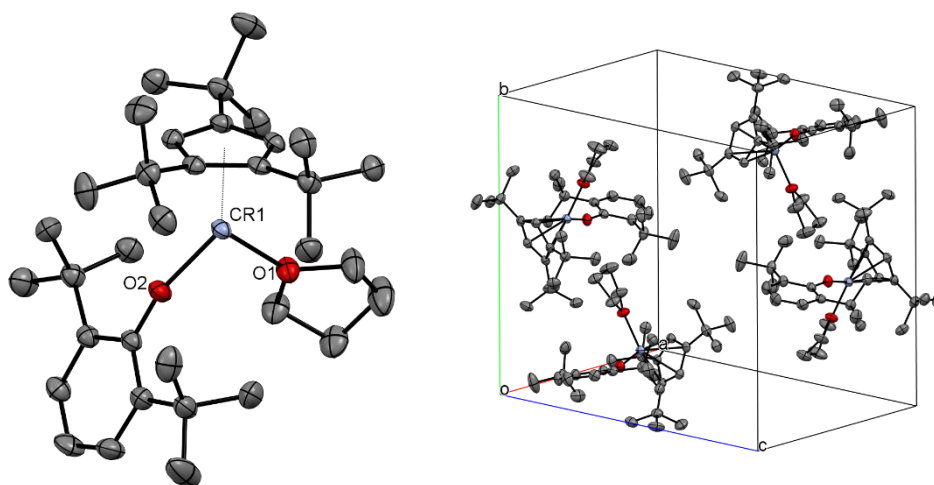


Abbildung 54: Festkörperstruktur von (1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)(2,6-di-*tert*-butylphenolato)(tetrahydrofuran) (**9**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)(2,6-di-*tert*-butylphenolato)(tetrahydrofuran) (**9**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 54). Das Metallzentrum wird dabei vollständig von den umgebenden Liganden abgeschirmt (Abbildung 55). Die Sauerstoff-Atome weiterer Liganden sind 1.9423(10) Å und 2.0848(1) Å vom Chrom(II)-Kation entfernt, wobei sich das THF-Molekül

weiter weg vom Metallzentrum befindet. Das Metallzentrum liegt in einer high-spin-Konfiguration mit vier ungepaarten Elektronen vor, da das Fünfringzentrum des 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden 2.005 Å vom Chrom(II)-Kation entfernt ist. Sowohl die Abstände, als auch die wichtigsten Winkel von 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-chrom(II)(2,6-di-*tert*-butyl-phenolato)(tetrahydrofuran) (**9**) sind in Tabelle 42 aufgelistet.

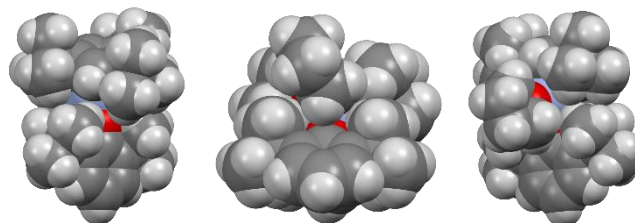


Abbildung 55: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-2,6})(\text{THF})]$ (**9**) als Kalotten-Modell.

Tabelle 42: Ausgewählte Abstände und Winkel von **9**.

[($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4}$)Cr(OC ₆ H ₃ tBu ₂ -2,6)(THF)] (9)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -Cr	2.005	Cp _{cent} -Cr1-O1	127.20
Cr-O1	2.0848(11)	Cp _{cent} -Cr1-O2	136.66
Cr-O2	1.9423(10)	Cp _{cent} -Cr1-O1Cr1O2 _{cent} (α)	170.66
		Cp _{plane} -O1Cr1O2 _{plane}	82.60
		C41-O2- Cr1	162.94(10)
		O2-Cr1-O1	95.93(5)

Analog zu Bis[(μ -phenolato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**8**) müssen die Abstände im aromatischen Sechsring des Komplexes **9** genauer betrachtet werden. Die Nummerierung der Bindungen im Phenolat ist in Abbildung 56 gezeigt. Die Bindungen 3 und 4 sind mit 1.377(3) und 1.377(3) Å die kürzesten im aromatischen Sechsring und entsprechen Bindungslängen im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung zwischen sp²-hybridisierten Kohlenstoff-Atomen (Tabelle 43).^[138] Die Bindungen 2 und 5 sind mit 1.393(2) und 1.395(2) Å dagegen etwas verlängert. Die längsten Abstände zwischen den Kohlenstoff-Atomen des Benzol-Ringes besitzen die Bindungen 1 und 6. Diese sind 1.430(2) und 1.437(2) Å lang. Sie befinden sich zwar immer noch im Bereich zwischen einer Einfach-

und einer Doppelbindung zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen, sind aber deutlich länger als die restlichen Bindungen im aromatischen Sechsring des Liganden. Die C-O-Bindung 7 ist 1.3260(18) Å lang und liegt zwischen einer C-O-Einfach- und Doppelbindung. Im Vergleich zur Verbindung **8** ist der C-O-Abstand des Phenolats bei **9** um etwa 0.04 Å kürzer. Somit zeigt der 2,6-Di-*tert*-butyl-phenolato-Ligand einen schwach ausgeprägten Oxocyclohexadienyl-Charakter. Eine Koordination eines weiteren THF-Moleküls an das Metallzentrum wird trotzdem gegenüber einer Umlagerung des Phenolats zum π -Oxocyclohexadienyl-Liganden bevorzugt.

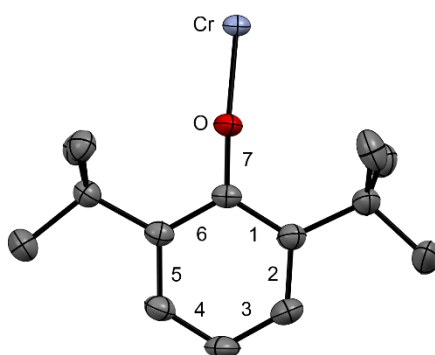


Abbildung 56: Nummerierung der Bindungen des Brücken-Liganden. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 43: Abstände des Phenolat-Liganden.

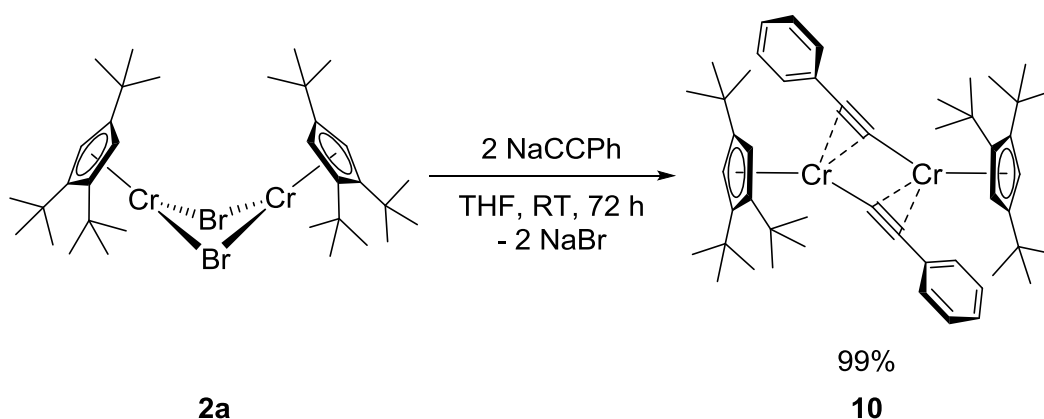
[Cp ^{'''} Cr(O(<i>t</i> Bu) ₂ C ₆ H ₃)(THF)] (9)		Literaturdaten	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
1	1.430(2)	C-C (sp^3 - sp^3) ^[138]	1.54
2	1.395(2)	C-C (sp^2 - sp^2) ^[138]	1.46
3	1.377(3)	C-C (sp^2 - sp) ^[139]	1.43
4	1.378(3)	C=C (sp^2 - sp^2) ^[138]	1.34
5	1.393(2)	C≡C (sp - sp) ^[138]	1.20
6	1.437(2)	C-O ^[13]	1.43
7	1.3260(18)	C=O ^[13]	1.19

3.6 Phenylacetylido-verbrückter Zweikernkomplex des Chroms

In bisher unveröffentlichter Arbeit konnte *Bauer* eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung von zwei Acetylenen in den zweikernigen Eisen-Komplexen der Form $[(^4\text{CpFe})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-C}_4\text{R}_2)]$ mit $\text{R} = \text{H}$, Phenyl, *para*-Tolyl, Cyclopentyl und *n*-Butyl beobachten. Die Eisen-Atome, die sich auf den gegenüberliegenden Seiten befinden, sind jeweils durch eine η^3 -Koordination an den verbrückenden Liganden gebunden. Die Viererkette des bei der Komplexbildung durch C-C-Verknüpfung der beiden Acetylid-Anionen entstandenen C_4 -Liganden liegt in einer planaren Zickzackform vor. Der Brückenligand kann durch eine Oxidation des Zweikernkomplexes als Butadiin vom Komplex abgespalten werden. In der Literatur lassen sich Beispiele finden, bei denen die Acetylide, analog zu den Verbindungen von *Bauer*, als Butadiin im Komplex vorliegen.^[140–142] Ebenso wurden bereits Verbindungen präsentiert, bei denen zwei Acetylide ohne C-C-Verknüpfung koordiniert werden.^[143–145]

3.6.1 $[\text{Cp}''\text{Cr}(\mu, \eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]$

Am Beispiel der Umsetzung von Alkylcyclopentadienyl-Komplexen des Chroms(II) mit metalliertem Phenylacetylen sollten die Bindungsverhältnisse zwischen den eingesetzten Brücken-Liganden und Metallzentren untersucht werden. Es sollte aufgeklärt werden, ob auch an Chrom(II)Kationen eine Verknüpfung zweier Acetylide stattfindet.



Schema 17: Darstellung von Bis[(μ -phenylacetylido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (**10**).

Zur Darstellung von Bis[(μ -phenylacetylido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**10**) wurde eine dunkelblaue THF-Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopenta-

dienyl)chrom(II)] (**2a**) mit einer THF-Lösung von Natrium-Phenylacetylid vereint und anschließend drei Tage bei Raumtemperatur gerührt (Schema 17). Eine langsame Farbänderung des Reaktionsgemisches von dunkelblau nach dunkelbraun wurde dabei beobachtet. Nach der Extraktion des Produktes mit Pentan konnte ein dunkelbrauner Feststoff mit einer Rohausbeute von 99% erhalten werden. Es wurde mehrmals versucht, das Produkt aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukristallisieren. Diese Versuche blieben jedoch ohne Erfolg, da Bis[(μ -phenylacetylido)-(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**10**) eine sehr gute Löslichkeit in Pentan, Toluol und THF aufweist und somit auch in kleinen Mengen an Lösungsmitteln stets gelöst vorliegt. Im trockenen Zustand zeigt **10** eine gute Konsistenz ohne ölige Anteile. Die Elementaranalyse von **10** weist eine sehr starke Abweichung der theoretisch berechneten und gefundenen Werte für die Kohlenstoff-Atome auf (Tabelle 44). Der Unterschied beträgt dabei 6.45%. Die berechneten und gemessenen Werte für die Wasserstoffanteile stimmen dabei sehr gut überein. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die Bildung von Chromcarbiden während der Messung. Stärkere Abweichungen im Kohlenstoffbereich und eine gute Übereinstimmung im Wasserstoffbereich werden oft bei den Verbindungen beobachtet, bei denen die Metallzentren direkt an die sp-hybridisierten Kohlenstoff-Atome gebunden sind. Dies trifft auch für Bis[(μ -phenylacetylido)-(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**10**) zu, wodurch die Hypothese an Kraft gewinnt.

Tabelle 44: Elementaranalyse von Bis[(μ -phenylacetylido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**10**).

$C_{50}H_{68}Cr_2$ (10) M = 773.09 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	77.68	8.87
gefunden	71.23	8.89

Das 1H -NMR-Spektrum von **10** zeigt neben zahlreichen Resonanzsignalen von diamagnetischen Verunreinigungen sechs verbreiterte Signale im Bereich von +300 bis -300 ppm. Bis[(μ -phenylacetylido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**10**) besitzt somit paramagnetische Eigenschaften, wobei an dieser Stelle auf Zuordnung einzelner Resonanzsignale aufgrund starker Überlagerung verzichtet werden muss. Die Lagen der Signale und dazugehörige Halbwertsbreiten sind in Tabelle 45 zusammengefasst. Die Halbwertsbreiten bei 2.55 und 2.30 ppm werden bei halber Höhe des jeweiligen Signals von einer Seite bis zur Mitte bestimmt und mit zwei multipliziert. Eine Bestimmung der Halbwertsbreite bei 10.70 ppm ist aufgrund der Größe des Signals nicht möglich.

Tabelle 45: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **10** (400 MHz, 294.3 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
10.70	br	--
8.89	br	34
4.74	br	164
4.51	br	30
2.55	br	132*
2.30	br	110*

* Halbwertsbreiten wurden jeweils von einer Seite bestimmt. HWB = (Breite der ungestörten Signalhälfte auf halber Höhe) $\times 2$

Schwarze Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten. Der Komplex **10** liegt in einer dimeren Form vor, wobei zwei 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Chrom(II)-Einheiten durch zwei Phenylacetylido-Brücken miteinander verknüpft sind (Abbildung 57). Anders als bei Bis[(μ -phenolato)-(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**8**) können sich die Phenylringe der Acetylido weiter von der Mittelachse des Moleküls entfernen. Die benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen der Cyclopentadienyl-Liganden befinden sich dabei nicht oberhalb der Cr-Cr-Achse des Moleküls, sondern sind jeweils in Richtung der Phenylringe der Brückenliganden angeordnet (Abbildung 58). Die alleinstehenden *tert*-Butyl-Gruppen zeigen auf die Lücke des gegenüberliegenden Cp-Ringes. Es wird eindeutig keine Bindung zwischen zwei Phenylacetylido-Einheiten beobachtet.

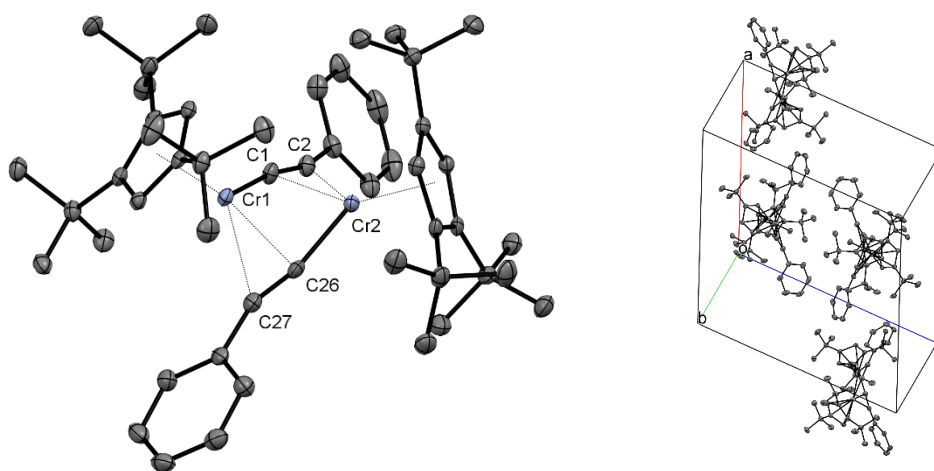


Abbildung 57: Festkörperstruktur von (Bis[(μ -phenylacetylido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**10**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bis[(μ -phenylacetylido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**10**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 57). Die 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an die Metallzentren gebunden. Die Abwinkelung des gesamten Moleküls kann dabei durch zwei Winkelgrößen verdeutlicht werden (die Durchnummerierung einzelner Atome ist in Abbildung 60 dargestellt). Der Faltungswinkel im Cr_2C_2 -Vierring entlang der C1-C26-Verbindungsline ist 128.82° groß. Der Winkel, der vom Schwerpunkt der Kohlenstoff-Atome C1 und C26 und beiden Chrom-Atomen aufgespannt wird, liegt bei einer Größe von 129.04° . Die $C\equiv C$ -Einheiten zeigen eine Abwinkelung von den Phenyl-Ringen von etwa 20° . Die Winkel, die dabei durch die Kohlenstoff-Atome C1C2C3 und C26C27C28 aufgespannt werden, sind $161.7(2)^\circ$ und $159.4(2)^\circ$ groß. Winkel β , der für die Abwinkelung der Liganden in der Cr-Cr-Achse spricht, beträgt 130.05° . Die Benzol-Ringe liegen um 88.90° gegeneinander verdrillt vor. Diese Größe wird an der Schnittgerade der Ebenen ermittelt, die durch die Sechsringe definiert werden. Weitere Winkel und dazugehörigen Größen sind in Tabelle 47 gezeigt.

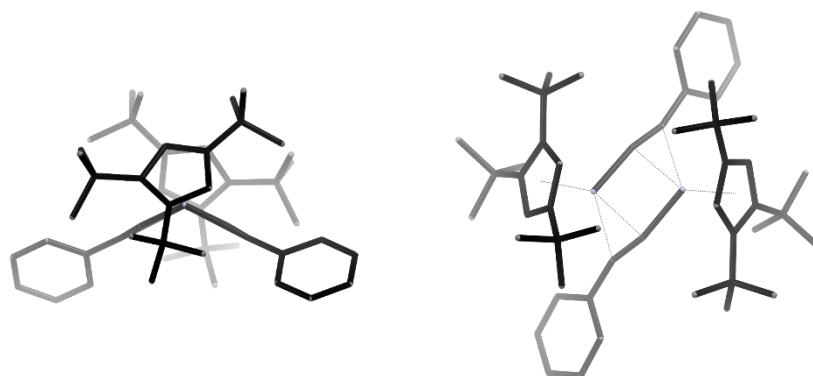


Abbildung 58: Festkörperstruktur von $[(\eta^5-C_5H_2tBu_3-1,2,4)Cr(\mu,\eta^1:\eta^2-C\equiv CPh)]_2$ als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung links: Cr-Cr-Achse.

Die Metallzentren der Verbindung **10** sind $2.7729(4)$ Å voneinander entfernt. Die endständigen Kohlenstoff-Atome der $C\equiv C$ -Bindung (C1, C26, Abbildung 60) sind 1.99 Å vom jeweiligen Chrom-Atom entfernt, welches annähernd linear zur Bindung liegt. Die Chrom-Atome, die sich gegenüber der Dreifachbindung befinden, sind von den verbrückenden Kohlenstoff-Atomen (C1, C26) etwa 2.18 Å entfernt. Der C1-C26-Abstand beträgt 2.837 Å und entspricht keiner Bindung zwischen zwei Phenylacetyliden im Molekül. Die Cp'''_{cent} -Cr-Abstände von 1.95 Å entsprechen einer high-spin-Konfiguration mit vier ungepaarten Elektronen pro Metallzentrum.

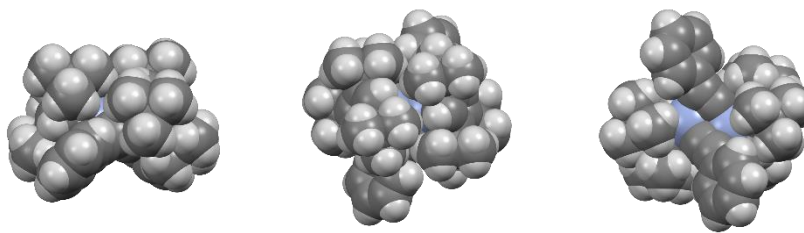


Abbildung 59: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu,\eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})]_2$ (**10**) als Kalotten-Modell.

Bei einer genaueren Betrachtung der Abstände der Brücken-Liganden im Komplex **10** fallen keine Besonderheiten auf. Die Kohlenstoff-Atome C1 und C2 (C26 und C27) haben einen Abstand von etwa 1.23 Å zueinander (Abbildung 60, Tabelle 46). Diese Bindungslänge entspricht in etwa einer C≡C-Bindung zwischen den sp-hybridisierten Kohlenstoff-Atomen (siehe Vergleich in Tabelle 43).^[138] Die Bindungslängen der Kohlenstoff-Atome C2 und C3 (C27 und C28) liegen bei etwa 1.45 Å. Sie entsprechen damit dem Normalmaß für eine Einfachbindung zwischen einem sp²- und einem sp-hybridisierten Kohlenstoff-Atom.^[139] Die Kohlenstoff-Atome des aromatischen Sechsrings sind im Mittel 1.40 bis 1.38 Å voneinander entfernt. Innerhalb des Ringgerüsts werden keine eindeutigen Bindungsunterschiede beobachtet. Alle Bindungslängen liegen im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung für sp²-hybridisierte Kohlenstoff-Atome. Alle Bindungslängen sind in Tabelle 46 dargestellt.

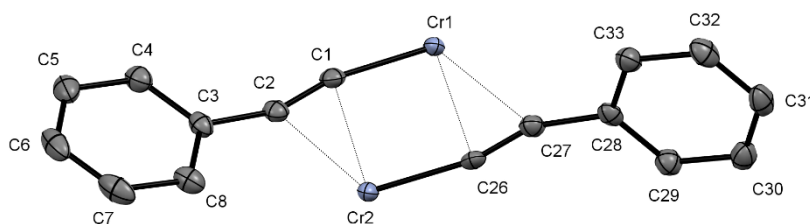


Abbildung 60: Atombenennung der Brücken-Liganden. Die Wasserstoff-Atome sind nicht dargestellt.

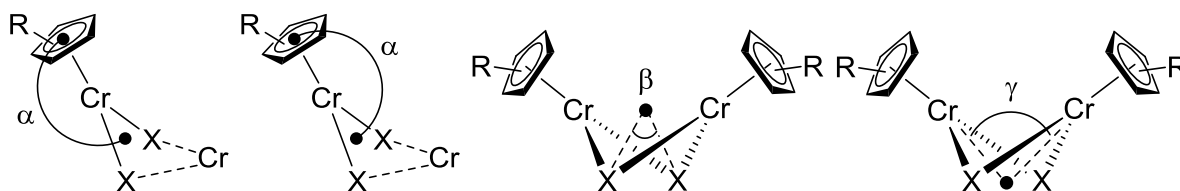


Abbildung 61: Zusätzliche Winkel der Chrom(II)Komplexe.

Tabelle 46: Ausgewählte Abstände von **10**.

[(η^5 -C ₅ H ₂ tBu ₃ -1,2,4)Cr(μ , η^1 : η^2 -C \equiv CPh)] ₂ (10)			
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent} -Cr1	1.956	Cp _{cent} -Cr2	1.952
Cr1-Cr2	2.7729(4)	C1-C26	2.837
Cr1-C1	1.9974(19)	Cr2-C26	1.9927(18)
Cr1-C26	2.1837(19)	Cr2-C1	2.1806(19)
Cr1-C27	2.4097(18)	Cr2-C2	2.4227(19)
C1-C2	1.233(3)	C26-C27	1.237(3)
C2-C3	1.445(3)	C27-C28	1.451(2)
C3-C4	1.402(3)	C28-C29	1.396(3)
C4-C5	1.388(3)	C29-C30	1.389(3)
C5-C6	1.384(3)	C30-C31	1.387(3)
C6-C7	1.381(3)	C31-C32	1.380(3)
C7-C8	1.391(3)	C32-C33	1.396(3)
C8-C3	1.394(3)	C33-C28	1.397(3)

Tabelle 47: Ausgewählte Winkel von **10**.

[(η^5 -C ₅ H ₂ tBu ₃ -1,2,4)Cr(μ , η^1 : η^2 -C \equiv CPh)] ₂ (10)			
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
Cr1-C1-Cr2	83.04(7)	Cp _{cent} -Cr1-C1Cr1C26 _{cent} (α1)	170.64
Cr2-C26-Cr1	83.07(6)	Cp _{cent} -Cr2-C1Cr2C26 _{cent} (α2)	170.96
C1-Cr1-C26	85.34(7)	C1-Cr1Cr2 _{cent} -C26 (β)	130.05
C26-Cr2-C1	85.54(7)	Cr1-C1C26 _{cent} -Cr2 (γ)	129.04
C2-C1-Cr1	168.07(17)	Cp _{plane} -Cp _{plane}	61.23
C1-C2-C3	161.7(2)	Ph _{plane} -Ph _{plane}	88.90
C27-C26-Cr2	167.24(17)	C1Cr1C26 _{plane} -C1Cr2C26 _{plane}	51.18, 128.82
C26-C27-C28	159.4(2)	Cr1C1Cr2 _{plane} -Cr1C26Cr2 _{plane}	50.17, 129.83

3.7 Methyl-verbrückte Zweikernkomplexe des Chroms

Auf dem Gebiet der zweikernigen Cyclopentadienyl-Komplexe des Chroms(III) sind die Beispiele für die Verbindungen mit Methyl-Gruppen seit den 80er Jahren bekannt.^[130,146] Die Methyl-Substituenten befinden sich dabei endständig an den Chlorido-verbrückten Metallzentren. Die Darstellung solcher Vertreter erfolgt durch eine Salzmetathese ausgehend von metallierten Cyclopentadienen (Cp, Cp*) und CrCl₃(THF)₃, oder MeCrCl₂(THF)₃. Der vergleichbare Cr(III)-Komplex mit verbrückenden und terminalen Methyl-Substituenten [Cp*Cr(μ-Me)Me]₂ wurde zum ersten Mal 1989 von *Theopold* synthetisiert.^[147] Dieser zerfällt in Lösung bei Raumtemperatur unter Eliminierung von Methan zu einer zweikernigen Verbindung, bei der die Metallzentren durch zwei Methyl-Gruppen und eine Methylen-Brücke miteinander verknüpft sind.^[148] Am Komplex [Cp*Cr(THF)₂Me]⁺BPh₄⁻, welcher von *Theopold* ausgehend vom [Cp*Cr(μ-Me)Me]₂ dargestellt wurde,^[149] konnten theoretische Untersuchungen zur Selektivität in der Olefinpolymerisation durchgeführt werden.^[150] Die magnetischen Eigenschaften, der Einfluss von Brückenliganden und die Metall-Metall-Bindungsverhältnisse der zweikernigen Methylkomplexe des Chroms(III) wurden mittels theoretischer Berechnungen untersucht.^[151] Ebenfalls konnten die Eigenschaften einiger Chrom(III)-Komplexe mittels ESR-Spektroskopie studiert werden.^[152] Neben den Methyl-Verbindungen sind auch weitere Vertreter der ein- und zweikernigen Chrom(III)-Halbsandwichkomplexe mit Allyl- oder Benzyl-Liganden in der Literatur bekannt.^[153,154]

Methyl-verbrückte Zweikernkomplexe des Chroms in der Oxidationsstufe +II mit Cyclopentadienyl-Liganden sind selten. Das erste Beispiel [Cp*Cr(μ-Me)]₂ wurde 1992 beschrieben.^[155] Der Komplex konnte durch die Umsetzung von [Cp*Cr(μ-Cl)]₂ mit Methyllithium synthetisiert werden. Der Wechsel von den 3Z4e-Bindungen der Cr-Cl-Cr-Brücken gegen die 3Z2e-Bindungen der Cr-CH₃-Cr-Brücken führte zu einer Verkürzung des Metall-Metall-Abstandes. Zwei Jahre später wurde dieser Zweikernkomplex zusammen mit anderen alkylverbrückten Chrom(II)-Verbindungen ausführlich beschrieben.^[47] Ausgewählte Abstände und Winkel des Methyl-Komplexes und der Ausgangsverbindung mit Chlorido-Brücken sind in Tabelle 48 gezeigt. Bemerkenswert an [Cp*Cr(μ-Me)]₂ ist ein kurzer Cr-Cr-Abstand, der einer Bindung entspricht. Ein magnetisches Moment in der Größenordnung von 1.2(1) μ_B^[47] für das Molekül kann so interpretiert werden, dass außer einem diamagnetischen Grundzustand ein paramagnetischer Zustand existiert, der durch thermische Anregung teilweise besetzt wird.

Da im Rahmen dieser Arbeit Bis[(μ-bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) als Ausgangsverbindung verwendet werden sollte, werden in Tabelle 48 die Daten des

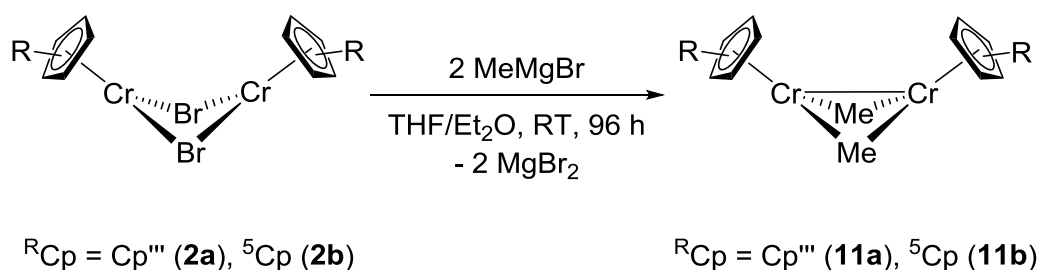
Chlorido-verbrückten Vertreters dargestellt, der von *Walter et al.* synthetisiert wurde und hier als Vergleich dienen soll.^[156]

Tabelle 48: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-Cl})]_2$,^[156]
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\mu\text{-Cl})]_2$ ^[47] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2$.^[47]

	$[\text{Cp}'''\text{Cr}(\mu\text{-Cl})]_2$ ^[156]	$[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Cl})]_2$ ^[47]	$[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Me})]_2$ ^[47]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr}$ [Å]	1.950, 1.948	1.920, 1.905	1.945, 1.933
Cr-Cr [Å]	3.181	2.642(2)	2.263(3)
Cr-Cl [Å]	2.3542(6), 2.3128(5) 2.3093(5), 2.3704(6)	2.331(2) 2.335(2)	--
Cr-C(Me) [Å]	--	--	2.182(11) 2.190(11)
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr1-XCr1X}_{\text{cent}}$ (α) [°]	176.00, 177.96	175.81, 174.52	167.92, 165.45
$\text{X-Cr1Cr2}_{\text{cent}}\text{-X}$ (β) [°]	175.34	124.78	118.45
$\text{Cr1-XX}_{\text{cent}}\text{-Cr2}$ (γ) [°]	174.97	111.99	99.57
$\text{XCr1X}_{\text{plane}}\text{-XCr2X}_{\text{plane}}$ [°]	5.00, 175.00	68.01, 111.99	80.43, 99.57
μ_{eff} pro Molekül / pro Cr [μ_{B}]	siehe Quelle	2.0(1) / 1.4(1)	1.2(1) / 0.9(1)

3.7.1 $[(^{\text{R}}\text{Cp})\text{Cr}(\mu\text{-Me})]_2$ mit $^{\text{R}}\text{Cp} = \text{Cp}'''$ und ^5Cp

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Methyl-verbrückte Zweikernkomplexe des Chroms(II) mit den sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienyl-Liganden dargestellt werden. Die Komplexe **2a** und **2b** sollten dabei als Ausgangsverbindungen dienen und mit Methylmagnesiumbromid umgesetzt werden.



Schema 18: Darstellung von Bis[(μ -methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11a**) und Bis[(μ -methyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11b**).

Tabelle 49: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **11a** und **11b**.

#	^R Cp	LM	T [°C]	t [h]	Produkt	Nummer	Ausbeute
1	Cp ^{'''}	THF/Et ₂ O	RT	96	[(Cp ^{'''})Cr(μ-Me)] ₂	(11a)	quantitativ
2	⁵ Cp	THF/Et ₂ O	RT	96	[(⁵ Cp)Cr(μ-Me)] ₂	(11b)	quantitativ

Die Darstellung der Zielverbindungen **11a** und **11b** erfolgte in beiden Fällen nach der gleichen Synthesevorschrift. Hierzu wurden die Bromido-verbrückten Zweikernkomplexe **2a** und **2b** jeweils mit zwei Äquivalenten Methylmagnesiumbromid versetzt und vier Tage bei Raumtemperatur in Diethylether/Tetrahydrofuran gerührt (Schema 18, Tabelle 49). Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und die gewünschten Verbindungen in quantitativer Ausbeute aus den Rückständen mit Pentan extrahiert. In beiden Fällen wurde ein dunkelvioletter, kristalliner Feststoff mit guter Reinheit erhalten (Tabelle 50). Die Verbindungen **11a** und **11b** können zusätzlich durch eine Umkristallisation aus Pentan bei einer Temperatur von -30 °C aufgereinigt werden, wobei sich die Werte der Elementaranalyse nur minimal verbessern. Die beiden Methylkomplexe sind in Pentan, Toluol und THF sehr gut löslich. Der Schmelzpunkt von Bis[(μ-methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11a**) liegt zwischen 134 und 136 °C. Bis[(μ-methyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11b**) besitzt dagegen einen Schmelzpunkt, der über 200 °C liegt.

Tabelle 50: Elementaranalysen von Bis[(μ-methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11a**) und Bis[(μ-methyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11b**).

C ₃₆ H ₆₄ Cr ₂ (11a) M = 600.90 g/mol			C ₄₂ H ₇₆ Cr ₂ (11b) M = 685.06 g/mol		
	C [%]	H [%]		C [%]	H [%]
berechnet	71.96	10.74	berechnet	73.64	11.18
gefunden	71.66	10.40	gefunden	73.18	10.96

Bis[(μ-methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11a**) und Bis[(μ-methyl)-(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11b**) besitzen eine rot-violette Farbe in Pentan, Toluol und THF (Abbildung 62). Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **2a** und **2b**, die in THF blau und in Pentan grün (**2a**) oder türkis-grün (**2b**) sind (Abbildung 19), ist die Farbe im Fall von **11a** oder **11b** in Pentan- oder THF-Lösung gleich. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Methylkomplexe **11a** und **11b** keine THF-Addukte bilden und auch in gelöster Form in THF als Zweikernkomplexe vorliegen. Bis[(μ-methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11a**) und Bis[(μ-methyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)-

chrom(II)] (**11b**) sind sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich. Die Farben der Verbindungen ändern sich nach kurzzeitiger Lufteinwirkung in beiden Fällen nach dunkelbraun. Die an Luft oxidierten Spezies wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Oxo-Verbindungen eines anderen Derivats wurden bereits von *Theopold* gezeigt.^[47]

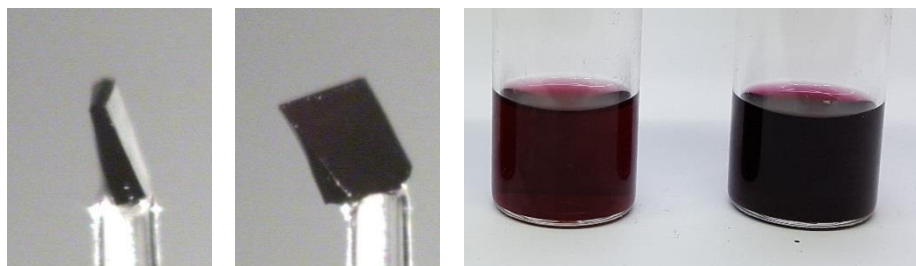


Abbildung 62: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2$ (**11a**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Pr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2$ (**11b**) von links nach rechts: 1.) Kristall von **11a**; 2.) Kristall von **11a**; 3.) **11a** unter Argon, gelöst in Pentan; 4.) **11b** unter Argon, gelöst in Pentan.

Die Zweikernkomplexe **11a** und **11b** befinden sich bei Raumtemperatur zum Teil in einem angeregten Zustand mit ungepaarten Elektronen an den Metallzentren. Dies wird bei der Betrachtung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deutlich. Die Protonen der Alkyl-Gruppen am Cyclopentadienyl-Liganden, die sich weit weg von den Metallzentren befinden, liefern scharfe Resonanzsignale im erwarteten Bereich. Je näher sich die Protonen am Metallzentrum befinden, desto breiter wird das beobachtete Signal.

Für die Protonen von Bis[(μ -methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11a**) werden im Bereich von +600 bis -600 ppm eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums vier Resonanzsignale beobachtet (Abbildung 63, Tabelle 51). Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **2a**, bei der die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen tieffeldverschoben bei 12.45 und 9.61 ppm in Resonanz treten, werden die Resonanzsignale der Alkyl-Gruppen am Cyclopentadienyl-Liganden von **11a** bei 1.67 und 1.52 ppm detektiert. Diese zeigen keine Verbreiterung und liegen in einem Integralverhältnis von 1:2 zueinander. Deutlich näher zum jeweiligen Metallzentrum befinden sich die Ringprotonen, die bei 9.41 ppm in Resonanz treten. Die Protonen der verbrückenden Methyl-Gruppen zeigen das breiteste Resonanzsignal bei 21.95 ppm. Die eindeutige Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen ergibt sich zwanglos aus der Integration.

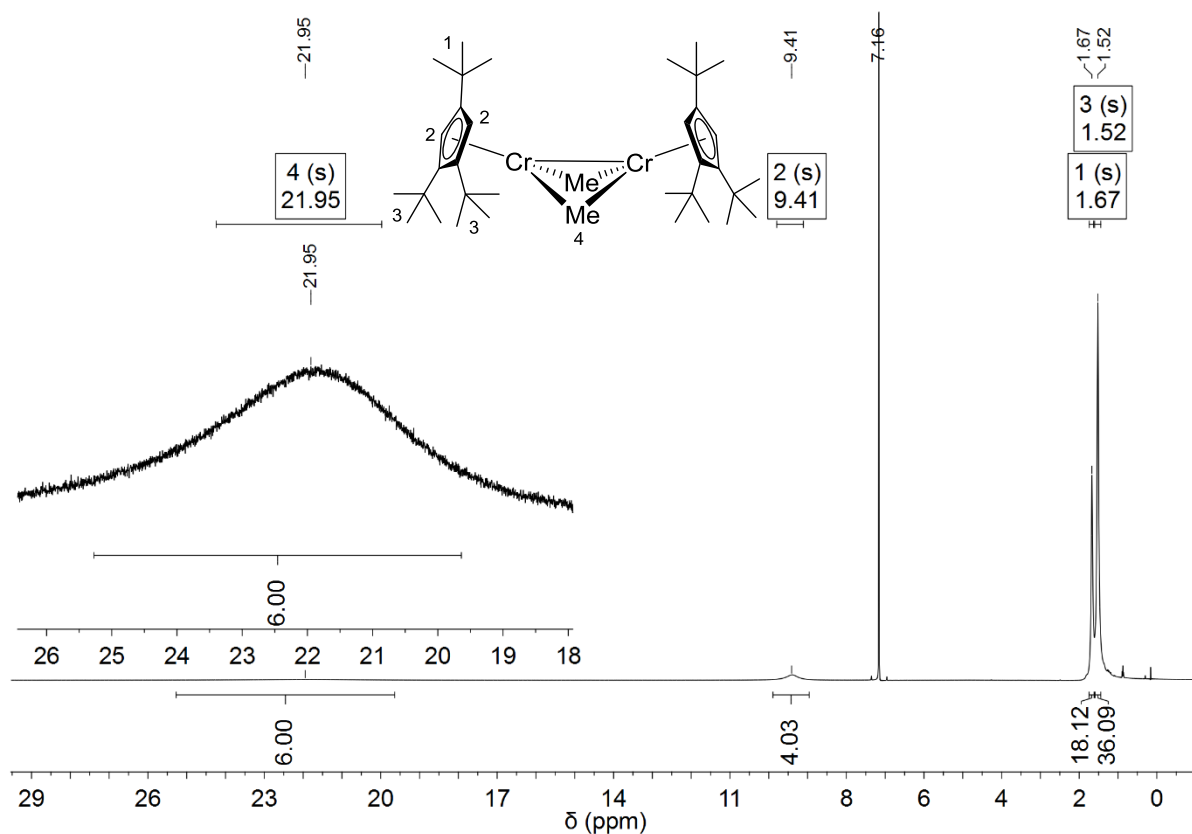


Abbildung 63: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2$ (400 MHz, 296.5 K, C_6D_6).

Tabelle 51: ^1H -NMR-Daten von **11a** (400 MHz, 296.5 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
21.95	br	1365	H-4 (6H, Cr-CH ₃)
9.41	br	129	H-2 (4H, Cp'''-H)
1.67	s	15	H-1 (18H, tBu)
1.52	s	15	H-3 (36H, tBu)

Bis[$(\mu\text{-methyl})(1,2,4\text{-tri-}tert\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**11a**) konnte mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht werden. Im Spektrum werden jedoch nur zwei Resonanzsignale für die Kohlenstoff-Atome aller Methyl-Gruppen der *tert*-Butyl-Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden detektiert (Tabelle 52). Bei 38 ppm treten dabei die Kohlenstoff-Atome der benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen in Resonanz und bei 36 ppm die Gruppen in 4-Position des Cp-Ringes. Die Richtigkeit der Zuordnung von Resonanzsignalen konnte mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

Tabelle 52: ^{13}C -NMR-Daten von **11a** (150 MHz, 296.5 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Zuordnung
38.0	C-3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (tBu))
36.0	C-1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (tBu))

Im Bereich von +600 bis -600 ppm des ^1H -NMR-Spektrums von Bis[(μ -methyl)(penta-isopropylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**11b**) können vier erwartete Resonanzsignale detektiert und mithilfe von Integralen zugeordnet werden (Abbildung 64, Tabelle 53). Bei den Verschiebungen von 1.29 und 2.18 ppm treten die Protonen der Isopropyl-Methylgruppen in Resonanz. Das Signal für die metallfernen CH_3 -Gruppen liegt hochfeldverschoben und ist weniger verbreitert. Bei 3.47 ppm wird ein Resonanzsignal für die Methin-Protonen der Isopropyl-Gruppen detektiert. Die Protonen der verbrückenden Methyl-Gruppen liegen am weitesten tieffeldverschoben und zeigen das breiteste Resonanzsignal bei 7.16 ppm. Eine genaue Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen kann durch Integration erfolgen.

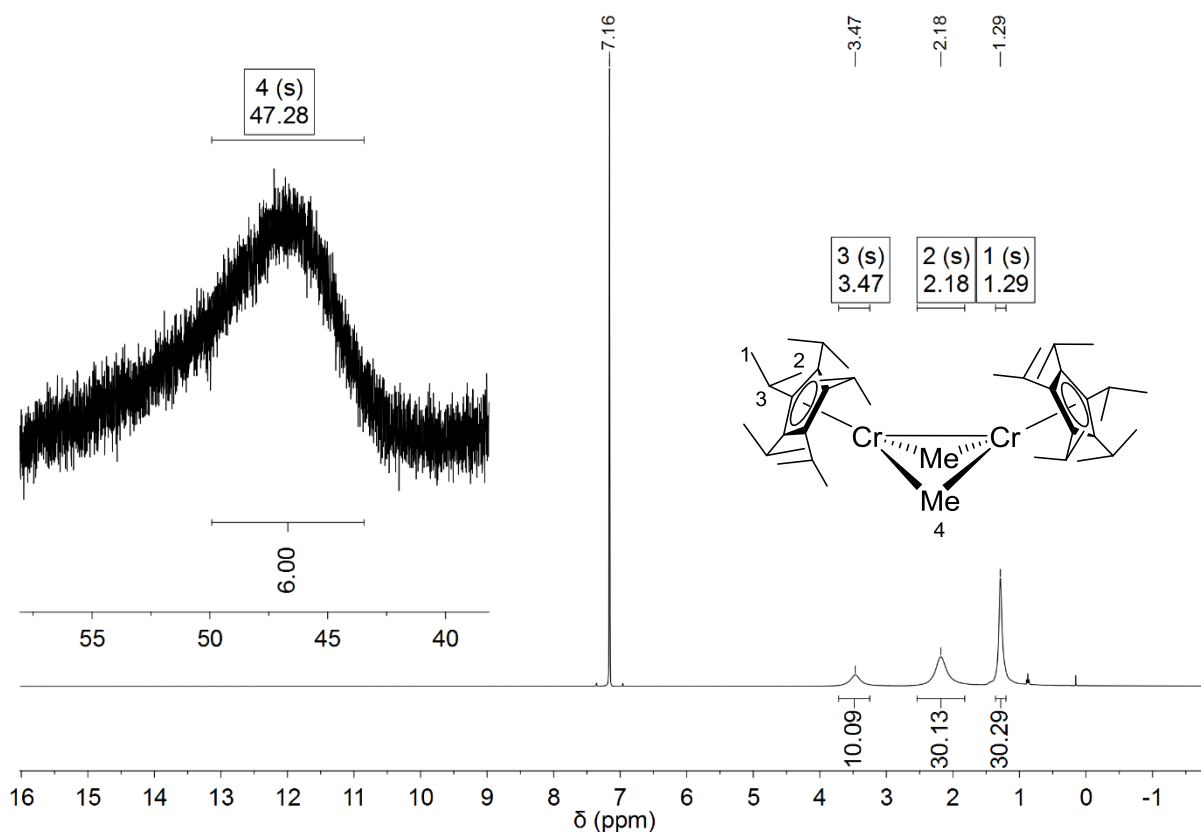
**Abbildung 64:** ^1H -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Pr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2$ (400 MHz, 298.8 K, C_6D_6).

Tabelle 53: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **11b** (400 MHz, 298.8 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
47.28	br	2252	H-4 (6H, Cr- CH_3)
3.47	br	56	H-3 (10H, CpCH(CH_3) $_2$)
2.18	br	69	H-2 (30H, CpCH(CH_3) $_2$)
1.29	br	23	H-1 (30H, CpCH(CH_3) $_2$)

Die Aufnahme eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **11b** ist an dieser Stelle nicht möglich, da keine Resonanzsignale von Kohlenstoff-Atomen beobachtet werden konnten.

Die IR-Spektren von Bis[(μ -methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11a**) und Bis[(μ -methyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11b**) ähneln den IR-Spektren der Ausgangsverbindungen **2a** und **2b** und zeigen Absorptionsbanden bei leicht verschobenen Wellenzahlen. Die Zuordnung wurde bereits im Kapitel 3.1.2 durchgeführt. Die genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil der Arbeit gezeigt.

Dunkelviolette Einkristalle von Bis[(μ -methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11a**) für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Pentan bei einer Temperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten (Abbildung 62). Der Komplex **11a** liegt in einer dimeren Form vor, wobei zwei 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Chrom(II)-Einheiten durch zwei Methyl-Brücken miteinander verbunden sind (Abbildung 65). Aufgrund eines kurzen Chrom-Chrom-Abstandes müssen sich die *tert*-Butyl-Substituenten kompakt anordnen. Dies erfolgt dadurch, dass sich die alleinstehenden *tert*-Butyl-Gruppen in gestaffelter Anordnung auf der von den Methyl-Brückenliganden abgewandten Seite der Cr-Cr-Bindung dort befinden, wo sich die beiden Cp-Ringebenen einander zuneigen (Abbildung 69). Die benachbarten *tert*-Butyl-Substituenten sind unterhalb der Cr-Cr-Achse oder seitlich angeordnet. Die Metallzentren des Komplexes werden dabei fast vollständig von den alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden und verbrückenden Methyl-Gruppen abgeschirmt (Abbildung 66). Bis[(μ -methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11a**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei unabhängigen und insgesamt acht Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 65). Die 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an das jeweilige Chrom(II)-Kation gebunden. Die Wasserstoff-Atome, die an C41, C42, C91 und C92 gebunden sind, konnten bei der Verfeinerung der Daten eindeutig beobachtet werden. Die Cr-Cr-Abstände der Zweikernkomplexe liegen bei 2.2911(12) und 2.2971(11) Å. Dieser Metall-Metall-Abstand ist um 0.03 Å länger als bei dem literaturbekannten Derivat, $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Me})_2]$.^[47] Die 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind zwischen 1.97 und 1.98 Å vom jeweiligen Metallzentrum entfernt. Die verbrückenden Methyl-Gruppen befinden sich in einem

Abstand von etwa 3 Å voneinander entfernt. Alle weiteren Abstände sind in Tabelle 54 abgebildet.

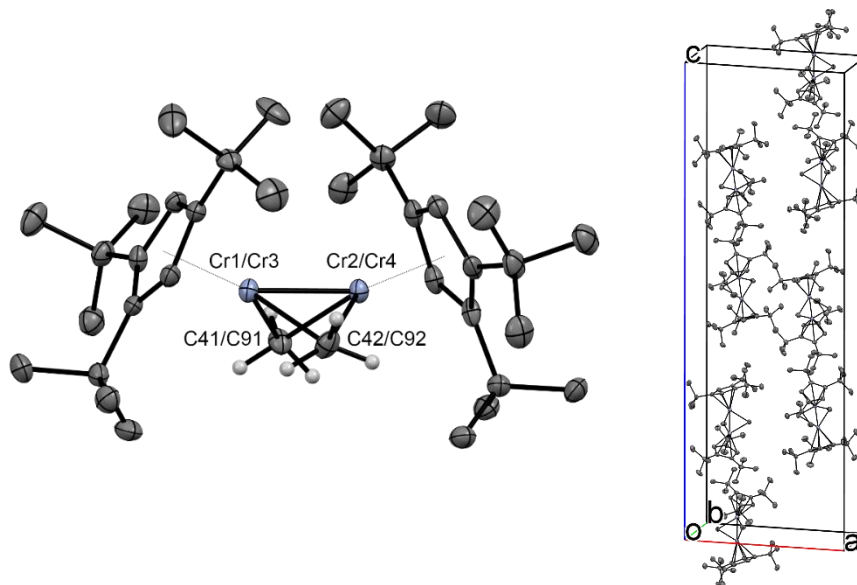


Abbildung 65: Festkörperstruktur von Bis[(μ -methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (**11a**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind nur an verbrückenden Methyl-Gruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit dargestellt.

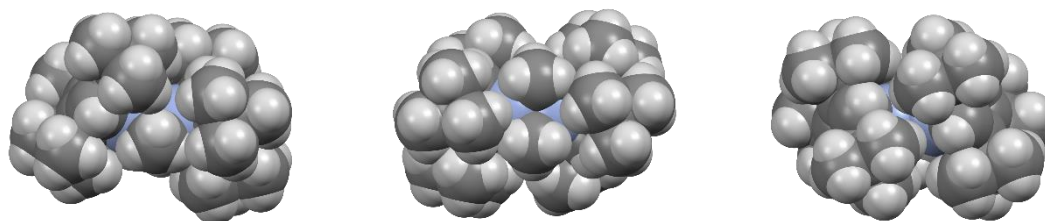


Abbildung 66: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2$ (**11a**) als Kalotten-Modell.

Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden dunkelviolette Einkristalle von Bis[(μ -methyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11b**) für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Der Komplex **11b** liegt ebenfalls in einer dimeren Form vor, bei dem die Metallzentren durch zwei Methyl-Gruppen miteinander verbunden sind (Abbildung 67). Da Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden deutlich sterisch anspruchsvoller sind und einen größeren sterischen Druck innerhalb des Moleküls aufeinander ausüben, sind die Chrom-Atome um 0.1 Å weiter voneinander entfernt als bei **11a**. Die Methyl-Gruppen der Isopropyl-Substituenten ordnen sich so an, dass sie in die kleinen Lücken zwischen den Isopropyl-Gruppen des gegenüber liegenden Cyclopentadienyl-Liganden zeigen (Abbildung 69). Im Fall von **11b** werden die Metallzentren des Komplexes noch stärker von

den alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden und verbrückenden Methyl-Gruppen abgeschirmt (Abbildung 68). Bis[(μ -methyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11b**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit vier Molekülen pro Einheitszelle, die paarweise symmetrieäquivalent sind (Abbildung 67). Die Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an das jeweilige Chrom(II)-Kation gebunden. Dabei sind sowohl alle Isopropyl-Gruppen, als auch das Ringgerüst selbst fehlgeordnet. Eine leicht versetzte Anordnung des Ringes wird je nach Position der Methin-Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Substituenten beobachtet. Die Fehlordnung des Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden wurde bereits in Abbildung 33 des Kapitels 3.2.2 dargestellt. Die Abstände der Metallzentren von **11b** liegen bei 2.3971(4) und 2.4047(4) Å und sind um 0.1 Å weiter voneinander entfernt als im Komplex **11a** und um 0.13 Å als im $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Me})]_2$. Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden befinden sich in einem Abstand von 1.98 bis 2.00 Å vom jeweiligen Metallzentrum entfernt. Die Methyl-Gruppen liegen in einem Abstand von etwa 3 Å zueinander. Weitere Angaben sind in Tabelle 54 zu finden.

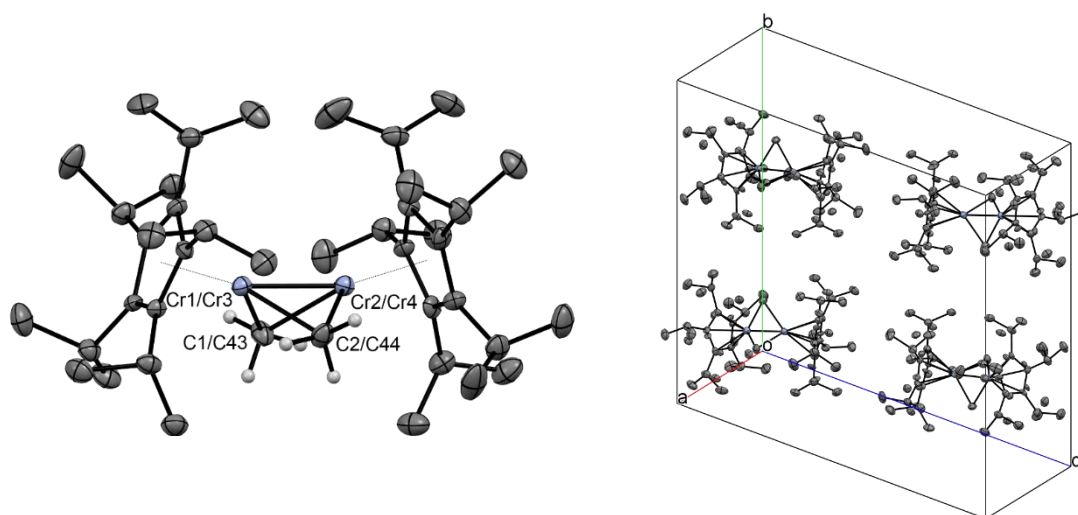


Abbildung 67: Festkörperstruktur von Bis[(μ -methyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11b**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind nur an verbrückenden Methyl-Gruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit dargestellt.

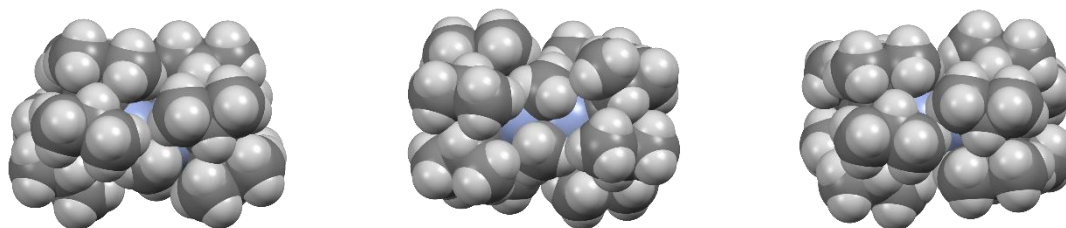


Abbildung 68: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5/\text{Pr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2$ (**11b**) als Kalotten-Modell, Fehlordnung der Isopropyl-Gruppen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

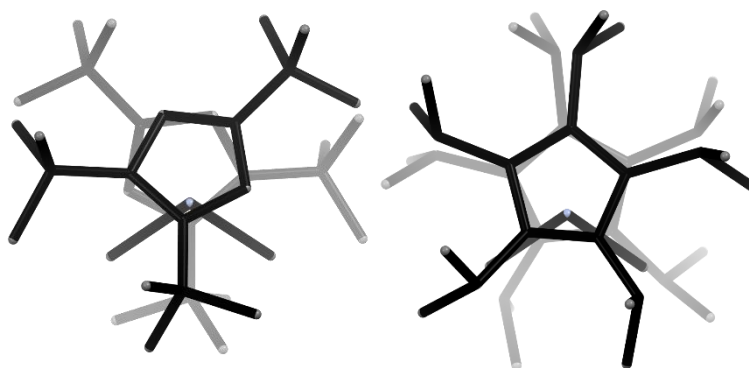


Abbildung 69: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}'''\text{Cr}(\mu\text{-Me})]_2$ (links) und $[\text{Cp}^5\text{Cr}(\mu\text{-Me})]_2$ (rechts) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome und die Fehlordnung der Isopropyl-Gruppen von **11b** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Blickrichtung: Cr-Cr-Achse.

Tabelle 54: Ausgewählte Abstände von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2$ (**11a**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Pr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2$ (**11b**).

$[\text{Cp}'''\text{Cr}(\mu\text{-Me})]_2$ (11a)		$[\text{Cp}^5\text{Cr}(\mu\text{-Me})]_2$ (11b)	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent} -Cr1	1.970	Cp _{cent} -Cr1	1.980
Cp _{cent} -Cr2	1.978	Cp _{cent} -Cr2	1.995
Cp _{cent} -Cr3	1.982	Cp _{cent} -Cr3	1.998
Cp _{cent} -Cr4	1.972	Cp _{cent} -Cr4	2.006
Cr1-Cr2	2.2971(11)	Cr1-Cr2	2.3971(4)
Cr3-Cr4	2.2911(12)	Cr3-Cr4	2.4047(4)
Cr1-C41	2.192(6)	Cr1-C1	2.1610(18)
Cr1-C42	2.194(6)	Cr1-C2	2.2007(18)
Cr2-C41	2.168(6)	Cr2-C1	2.2229(17)
Cr2-C42	2.210(6)	Cr2-C2	2.1563(17)
Cr3-C91	2.216(6)	Cr3-C43	2.1702(18)
Cr3-C92	2.187(6)	Cr3-C44	2.2127(18)
Cr4-C91	2.179(6)	Cr4-C43	2.2219(18)
Cr4-C92	2.207(6)	Cr4-C44	2.1645(18)
C41-C42	3.109	C1-C2	3.016
C91-C92	3.094	C43-C44	3.063

Die Cr_2C_2 -Vierringe im Bis[(μ -methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11a**) und Bis[(μ -methyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11b**) sind nicht planar. Den Faltungswinkel zwischen den beiden CrC_2 -Ebenen veranschaulicht Abbildung 56. Außerdem können noch Winkel α und Winkel β herangezogen werden. Bei Bis[(μ -methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11a**) betragen der Winkel γ_1 96.13° und der Winkel γ_2 94.46° . Die vier Winkel α sind etwa 160° groß. Die Kohlenstoff-Atome der verbrückenden Methyl-Gruppen und der Schwerpunkt zweier gebundener Metallzentren spannen den Winkel β auf, der 111.17° bzw. 112.85° beträgt.

Die $^5\text{Cp-Cr}$ -Einheiten von Bis[(μ -methyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11b**) spannen über die Kohlenstoff-Atome der Methyl-Methyl-Achse jeweils einen Winkel γ von 98.20° bzw. 100.07° auf. Winkel α liegt im Bereich von 154° bis 157° und Winkel β ist 111.03° und 113.32° groß. Alle weiteren Winkel und dazugehörige Größen sind in Tabelle 55 gezeigt.

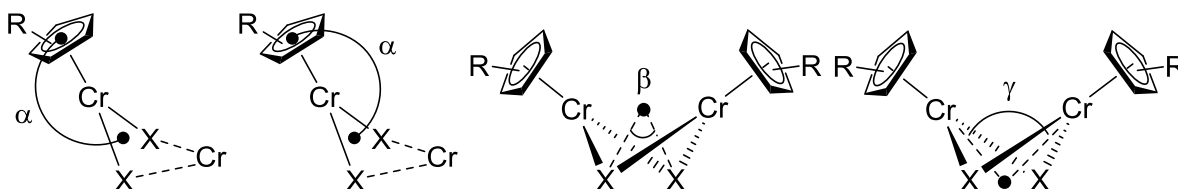


Abbildung 70: Zusätzliche Winkel der Chrom(II)Komplexe.

Tabelle 55: Ausgewählte Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2$ (**11a**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2$ (**11b**).

$[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Cr}(\mu\text{-Me})]_2$ (11a)		$[\text{Cp}^{\text{V}}\text{Cr}(\mu\text{-Me})]_2$ (11b)	
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr1-C41Cr1C42}_{\text{cent}}$ (α1)	161.40	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr1-C1Cr1C2}_{\text{cent}}$ (α1)	154.15
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr2-C41Cr2C42}_{\text{cent}}$ (α2)	158.67	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr2-C1Cr2C2}_{\text{cent}}$ (α2)	155.28
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr3-C91Cr3C92}_{\text{cent}}$ (α3)	160.16	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr3-C43Cr3C44}_{\text{cent}}$ (α3)	156.55
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr4-C91Cr4C92}_{\text{cent}}$ (α4)	159.97	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr4-C43Cr4C44}_{\text{cent}}$ (α4)	155.61
$\text{C41-Cr1Cr2}_{\text{cent}}\text{-C42}$ (β1)	112.85	$\text{C1-Cr1Cr2}_{\text{cent}}\text{-C2}$ (β1)	111.03
$\text{C91-Cr3Cr4}_{\text{cent}}\text{-C92}$ (β2)	111.17	$\text{C43-Cr3Cr4}_{\text{cent}}\text{-C44}$ (β2)	113.32
$\text{Cr1-C41C42}_{\text{cent}}\text{-Cr2}$ (γ1)	96.13	$\text{Cr1-C1C2}_{\text{cent}}\text{-Cr2}$ (γ1)	98.20
$\text{Cr3-C91C92}_{\text{cent}}\text{-Cr4}$ (γ2)	94.46	$\text{Cr3-C43C44}_{\text{cent}}\text{-Cr4}$ (γ2)	100.07
Cr1-C41-Cr2	63.58(16)	Cr1-C1-Cr2	66.11(5)
Cr1-C42-Cr2	62.89(15)	Cr1-C2-Cr2	66.58(5)
Cr3-C91-Cr4	62.83(15)	Cr3-C43-Cr4	66.38(5)
Cr3-C92-Cr4	62.85(16)	Cr3-C44-Cr4	66.64(5)
$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-C41Cr1C42}_{\text{plane}}$	74.18	$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-C1Cr1C2}_{\text{plane}}$	66.73
$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-C41Cr2C42}_{\text{plane}}$	71.28	$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-C1Cr2C2}_{\text{plane}}$	67.85
$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-C91Cr3C92}_{\text{plane}}$	72.58	$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-C43Cr3C44}_{\text{plane}}$	69.24
$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-C91Cr4C92}_{\text{plane}}$	73.01	$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-C43Cr4C44}_{\text{plane}}$	67.32
$\text{C41Cr1C42}_{\text{plane}}\text{-C41Cr2C42}_{\text{plane}}$	83.87, 96.13	$\text{C1Cr1C2}_{\text{plane}}\text{-C1Cr2C2}_{\text{plane}}$	81.82, 98.18
$\text{C91Cr3C92}_{\text{plane}}\text{-C91Cr4C92}_{\text{plane}}$	85.55, 94.45	$\text{C43Cr3C44}_{\text{plane}}\text{-C43Cr4C44}_{\text{plane}}$	79.95, 100.05

Alle erhaltenen Daten belegen eine erfolgreiche Synthese von Methyl-verbrückten Zweikernkomplexen des Chroms in der Oxidationsstufe +II **11a** und **11b** mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden.

3.8 Phenyl-verbrückte Zweikernkomplexe des Chroms

Eine kleine Anzahl an Aren-verbrückten Zweikernkomplexen des Chroms in der Oxidationsstufe +II mit Cyclopentadienyl-Liganden sind in der Literatur nur mit klassischen Vertretern (Cp und Cp*) vorhanden. Eine gezielte Synthese eines Phenyl-verbrückten Chrom(II)-Komplexes wurde 1994 vom *Theopold* durchgeführt, wobei die erhaltene Verbindung ohne Kristallstruktur präsentiert wurde.^[47] Als Ausgangsverbindungen wurden $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Cl})_2]$ und Phenyllithium verwendet und lieferten $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Ph})_2]$ als Produkt. Einen strukturell ähnlichen Komplex $[\text{CpCr}(\mu\text{-Mes})_2]$, bei dem die exakt gegenüberliegenden Mesityl-Liganden zwei Chrom(II)-Kationen verbrücken, wurde von *Zhou* 2010 präsentiert (Tabelle 56).^[101] *Theopold* konnte die Darstellung eines Komplexes mit zwei unterschiedlichen Brückenliganden zeigen.^[47] $[(\text{Cp}^*\text{Cr})_2(\mu\text{-Et})(\mu\text{-Ph})]$ wurde nach dem Erhitzen von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Et})_2]$ in Benzol isoliert und vollständig charakterisiert. Anders als im Mesityl-verbrückten Komplex stehen sich die Brückenliganden nicht gegenüber, weshalb der Cr_2C_2 -Vierring gefaltet ist (Tabelle 56). Im Rahmen seiner Dissertation erhielt *Wallasch* das unerwartete Kupplungsprodukt $[(\text{Cp}^*\text{Cr})_2(\mu, \eta^6: \eta^6\text{-H}_5\text{C}_6=\text{C}_6\text{H}_5)]$ aus der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Br})_2]$ mit zwei Äquivalenten Phenylmagnesiumbromid.^[122,157] Eine Bindungsknüpfung der eingesetzten Fragmente und eine η^6 -Koordination der Cp*Cr-Einheiten an den resultierenden Brückenligand wurde auch bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Cl})_2]$ mit Benzylolithium bzw. Benzylmagnesiumchlorid beobachtet.^[158] Durch eine thermische Umlagerung mit reduktiver Kupplung der Benzyl-Reste konnte $[(\text{Cp}^*\text{Cr})_2(\mu\text{-}\eta^6: \eta^6\text{-Bz-Bz})]$ dargestellt werden.

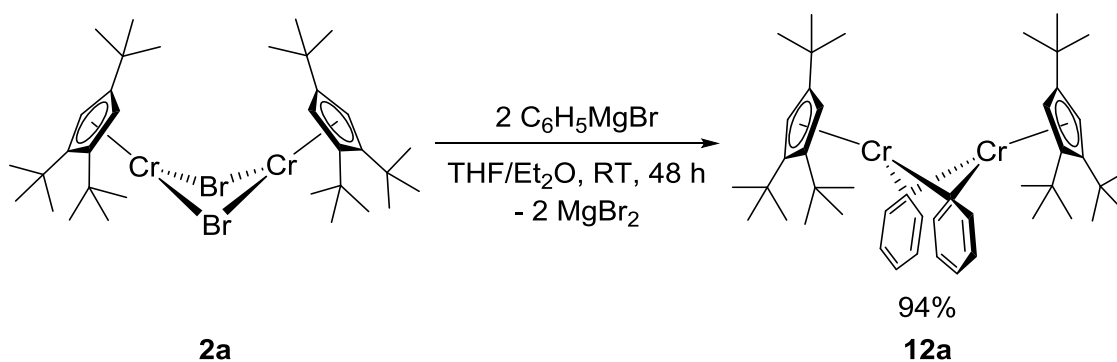
Phenylmagnesiumbromid sollte im Rahmen dieser Arbeit mit den Komplexen Bis[(μ -bromido)-(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) und Bis[(μ -bromido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**) umgesetzt werden. Ebenso wie bei Bis[(μ -phenylacetylido)-(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**10**) sollten die Bindungsverhältnisse der resultierenden Komplexe untersucht werden.

Tabelle 56: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\mu\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-1,3,5})]_2^{[101]}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}]_2(\mu\text{-Et})(\mu\text{-Ph})^{[47]}$

	$[\text{CpCr}(\mu\text{-Mes})]_2^{[101]}$	$[(\text{Cp}^*\text{Cr})_2(\mu\text{-Et})(\mu\text{-Ph})]^{[47]}$
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr}$ [Å]	1.983, 1.986	1.979, 1.929
Cr-Cr [Å]	2.5496(8), 2.5301(8)	2.289(4)
Cr-C(Brückenligand) [Å]	2.167, 2.189 2.165, 2.181	2.204(16), 2.252(20) (Et) 2.158(16), 2.175(19) (Ph)
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr1-XCr1X}_{\text{cent}}$ (α) [°]	177.65, 179.00	164.05, 159.83
X-Cr1Cr2 _{cent} -X (β) [°]	180.00	111.70
Cr1-XX _{cent} -Cr2 (γ) [°]	180.00	94.72
XCr1X _{plane} -XCr2X _{plane} [°]	0	85.23, 94.77
μ_{eff} pro Molekül / pro Cr [μ_B]	keine Angabe	1.4(1) / 1.0(1)

3.8.1 $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Ph})]_2$

Eine dunkelblaue Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) in THF wurde mit einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid in Diethylether vereint (Schema 19). Das Reaktionsgemisch wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Die Extraktion des Produktes aus dem Rückstand lieferte einen dunkelbraun-schwarzen Feststoff mit einer Ausbeute von 94%. Beim Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung des Rohproduktes bedeckt sich die Gefäßwand mit schwarzvioletten Kristallen ohne sichtbare Verunreinigungen, von denen mit der Theorie im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmende C,H-Analysenwerte erhalten wurden (Tabelle 57). Offenbar liegt bereits das mit Pentan extrahierte Rohprodukt rein vor.



Schema 19: Darstellung von Bis[(μ -phenyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**12a**).

Tabelle 57: Elementaranalyse von Bis[(μ -phenyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**12a**).

$C_{46}H_{68}Cr_2$ (12a) M = 725.04 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	76.20	9.45
gefunden	76.08	9.47

Bis[(μ -phenyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**12a**) weist eine sehr hohe Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit auf. Nach einer kurzzeitigen Lufteinwirkung wird eine Farbänderung zu dunkelbraun beobachtet. Der Schmelzpunkt von **12a** liegt im Bereich von 154 bis 156 °C.

Für die Protonen von Bis[(μ -phenyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**12a**) werden im Bereich von +600 bis -600 ppm eines 1H -NMR-Spektrums vier Resonanzsignale beobachtet (Tabelle 58). Wie schon für **11a** und **11b** angemerkt, liefern die Protonen der Alkyl-Gruppen am Cyclopentadienyl-Liganden, die sich weit weg von den Metallzentren befinden, schärfere Resonanzsignale. Je näher sich die Protonen am Metallzentrum befinden, desto breiter wird das dazugehörige Signal. Die Protonen aller *tert*-Butyl-Gruppen treten bei 2.43 und 1.85 ppm in Resonanz. Die Signale liegen in einem Verhältnis 1:2 vor, wobei das Resonanzsignal für die *tert*-Butyl-Gruppen in 1- und 2- Position weiter hochfeldverschoben liegt. Bei 6.82 ppm werden die ringgebundenen Protonen detektiert. Stark tieffeldverschoben, bei 25.75 ppm, liegt das Resonanzsignal für die Protonen der aromatischen Sechsringe. Die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen erfolgt durch Integration. Aufgrund eines kleinen Anteils der negativen Phase bei 6.82 ppm wird ein Integral von zwei statt vier erhalten (Abbildung 71). Wird ein 1H -NMR-Spektrum im Bereich von +16 bis -4 ppm aufgenommen, so werden bei der Integration die richtigen Verhältnisse ohne das Phasenproblem beobachtet.

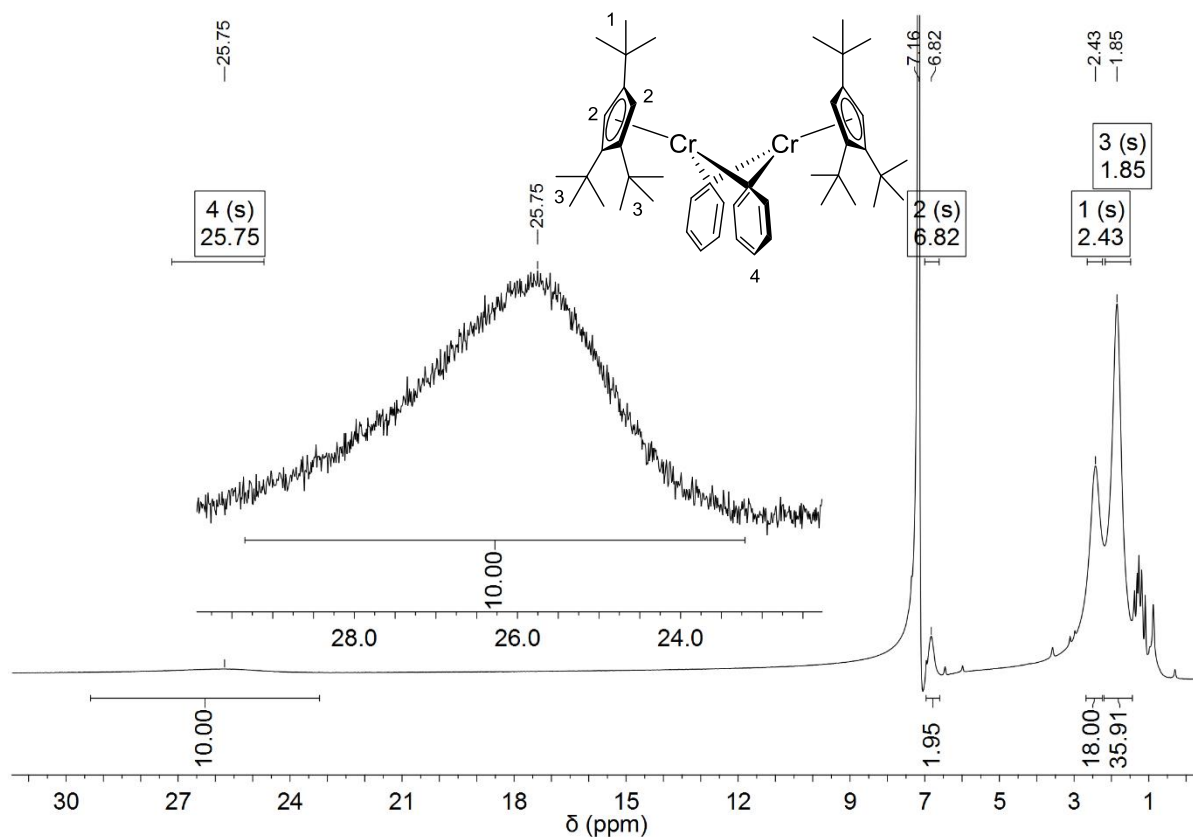


Abbildung 71: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$ (400 MHz, 294.9 K, C_6D_6).

Tabelle 58: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **12a** (400 MHz, 294.9 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
25.75	br	991	H-4 (10H, Cr-C $_6$ H $_5$)
6.82	br	69	H-2 (4H, Cp'''-H)
2.43	br	163	H-1 (18H, tBu)
1.85	br	113	H-3 (36H, tBu)

Im IR-Spektrum von Bis[(μ -phenyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**12a**) werden neben einem ähnlichen Muster von Schwingungsbanden, die bereits zugeordnet werden konnten (Kapitel 3.1.2, Tabelle 12), weitere signifikante Banden detektiert. Im Bereich von 1950 bis 1766 cm^{-1} treten Ober- und Kombinationsschwingungen der aromatischen Brückenliganden auf.^[63] Die Schwingungsbande bei 1562 cm^{-1} kann einer C=C-Valenzschwingung des aromatischen Sechsrings zugeordnet werden.^[63] Die Bande bei 717 cm^{-1} entspricht einer H-Deformationsschwingung („out of plane“) eines aromatischen Sechsrings mit fünf H-Atomen. Die Schwingungsbande bei 702 cm^{-1} kann einer

Ringdeformationsschwingung zugeordnet werden.^[63] Die genauen Wellenzahlen und die Intensität der Banden sind im experimentellen Teil der Arbeit zu finden.

Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden schwarzviolette Einkristalle von **12a** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Das erwartete Strukturmotiv der Zielverbindung wird dabei bestätigt. **12a** liegt als ein Zweikernkomplex vor, bei dem die Chrom(II)-Kationen durch zwei Phenyl-Brücken miteinander verbunden werden (Abbildung **72**). Formal wird zwischen den Metallzentren und jeweils einem der zwei Brückenliganden eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung ausgebildet. Die 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an das jeweilige Chrom(II)-Kation gebunden. Die Phenyl-Liganden sind dabei auf einer Seite des leicht abgewinkelten Moleküls angeordnet. Anders als bei Bis[(μ -phenolato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**8**) zeigt nur eine der beiden alleinstehenden *tert*-Butyl-Gruppen in die Richtung zwischen den Phenyl-Ringen (Abbildung 73).

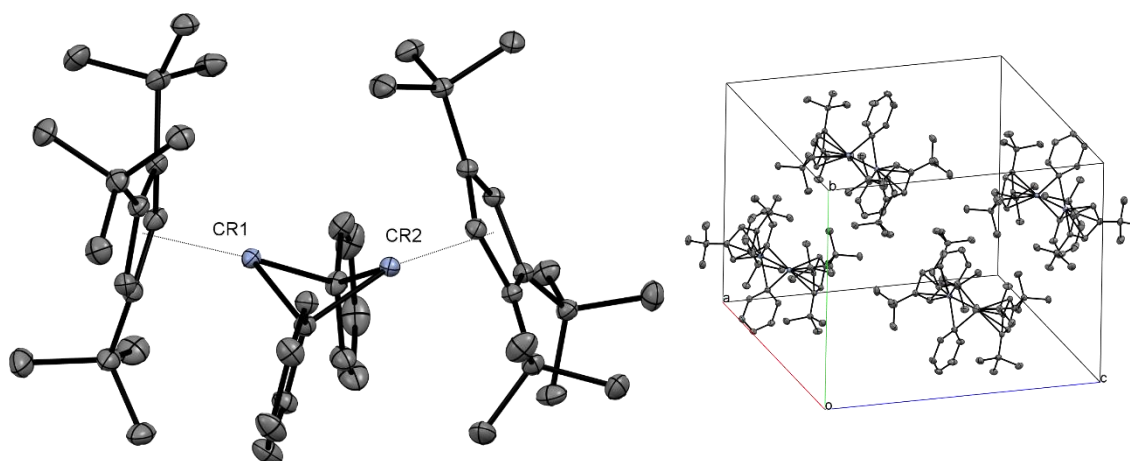


Abbildung 72: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$ (**12a**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bis[(μ -phenyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**12a**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier symmetriäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 72). Die beiden Metallzentren sind dabei vollständig durch die alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden und die Phenyl-Liganden abgeschirmt (Abbildung 74). Da der Cr Cr-Abstand bei 2.4788(2) Å liegt, kann von einer leichten Wechselwirkung zwischen den Metallzentren ausgegangen werden. Diese Hypothese kann durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12a** bestätigt werden. Mit der Annäherung der Metallzentren nimmt der Grad der Spinpaarung

zu und der Paramagnetismus wird schwächer. Deshalb erfahren die Resonanzsignale für die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen keine große Tieffeldverschiebung im Vergleich zu den Komplexen mit einem größeren Metall-Metall-Abstand. Die verbrückenden Kohlenstoff-Atome der Phenyl-Liganden liegen 3.285 Å voneinander entfernt. Dieser Abstand bestätigt, dass zwischen den Phenyl-Resten im Molekül keine Bindung geknüpft wurde. Die 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden liegen jeweils in einer Entfernung von 1.990 und 1.995 Å vom Metallzentrum. Alle weiteren Abstände sind in Tabelle 59 gezeigt.

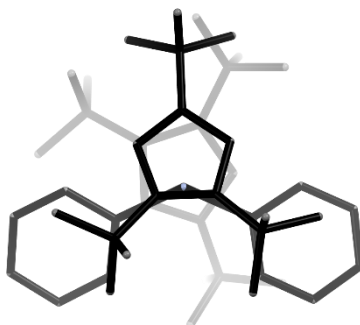


Abbildung 73: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$ (**12a**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung: Cr-Cr-Achse.

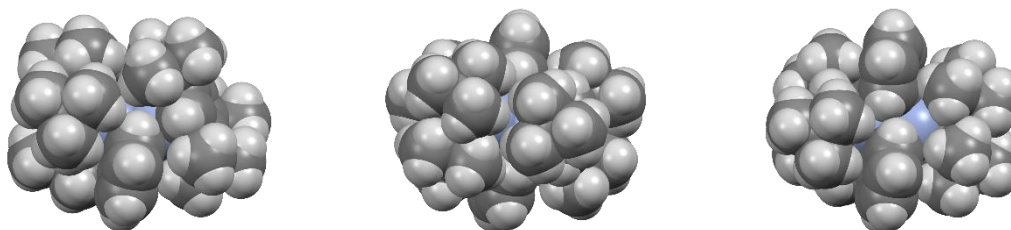


Abbildung 74: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$ (**12a**) als Kalotten-Modell.

Wie bereits erwähnt, liegt Bis[(μ -phenyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**12a**) leicht abgewinkelt vor. Sowohl Winkel γ , als auch der Winkel zwischen den C35Cr1C41-C35Cr2C41-Ebenen betragen 117.22° (Abbildung 75, Tabelle 59). Der Schwerpunkt der beiden Metallzentren und die Kohlenstoff-Atome der Brückenliganden spannen einen Winkel von 130.55° auf. Alle weiteren Winkel und deren Größen sind in Tabelle 59 dargestellt.

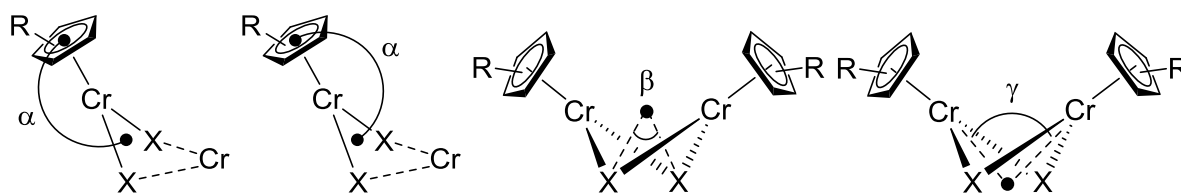

Abbildung 75: Zusätzliche Winkel der Chrom(II)Komplexe.

Tabelle 59: Ausgewählte Abstände und Winkel von **12a**.

[(η^5 -C ₅ H ₂ tBu ₃ -1,2,4)Cr(μ -C ₆ H ₅)] ₂ (12a)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -Cr1	1.995	Cp _{cent} -Cr1-C35Cr1C41 _{cent} (α 1)	158.61
Cp _{cent} -Cr2	1.990	Cp _{cent} -Cr2-C35Cr2C41 _{cent} (α 2)	169.88
Cr1-Cr2	2.4788(2)	C35-Cr1Cr2 _{cent} -C41 (β)	130.55
C35-C41	3.285	Cr1-C35C41 _{cent} -Cr2 (γ)	117.22
Cr1-C35	2.2006(11)	Cr1-C35-Cr2	68.88(3)
Cr1-C41	2.2059(11)	Cr1-C41-Cr2	68.83(3)
Cr2-C35	2.1825(11)	C35-Cr1-C41	96.40(4)
Cr2-C41	2.1799(11)	C35-Cr2-C41	97.71(4)
		Cp _{plane} -C35Cr1C41 _{plane}	68.10
		Cp _{plane} -C35Cr2C41 _{plane}	83.34
		C35Cr1C41 _{plane} -C35Cr2C41 _{plane}	62.78, 117.22
		Ph _{plane} -Ph _{plane}	17.86

Die Bindungsabstände der Brückenliganden von Bis[(μ -phenyl)(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)chrom(II)] (**12a**) werden in Tabelle 60 gezeigt. Die dazugehörige Nummerierung der Bindungen und die Atombenennung sind in Abbildung 76 dargestellt. Alle Bindungsabstände der Kohlenstoff-Atome beider aromatischen Sechsringe liegen zwischen 1.38 und 1.41 Å. Dies entspricht Bindungen im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung zwischen sp²-hybridisierten Kohlenstoff-Atomen (Tabelle 60).^[138] Die π -Elektronendichte des jeweiligen Phenyl-Fragments ist zwar über dem Ring delokalisiert, wird aber aufgrund der Elektrostatik zu den Kohlenstoff-Atomen verschoben, die im Ringgerüst am weitesten von den Metallzentren entfernt sind. Aus diesem Grund wird eine leichte Verlängerung der Bindungen 1 und 2 beobachtet (Abbildung 76, Tabelle 60).

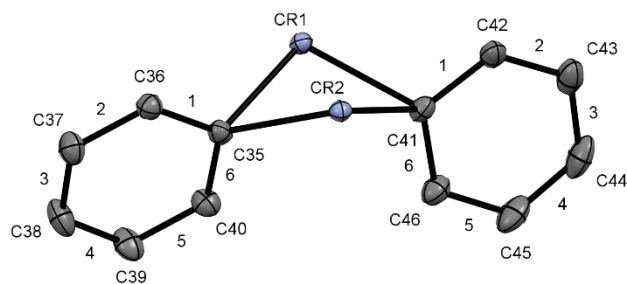


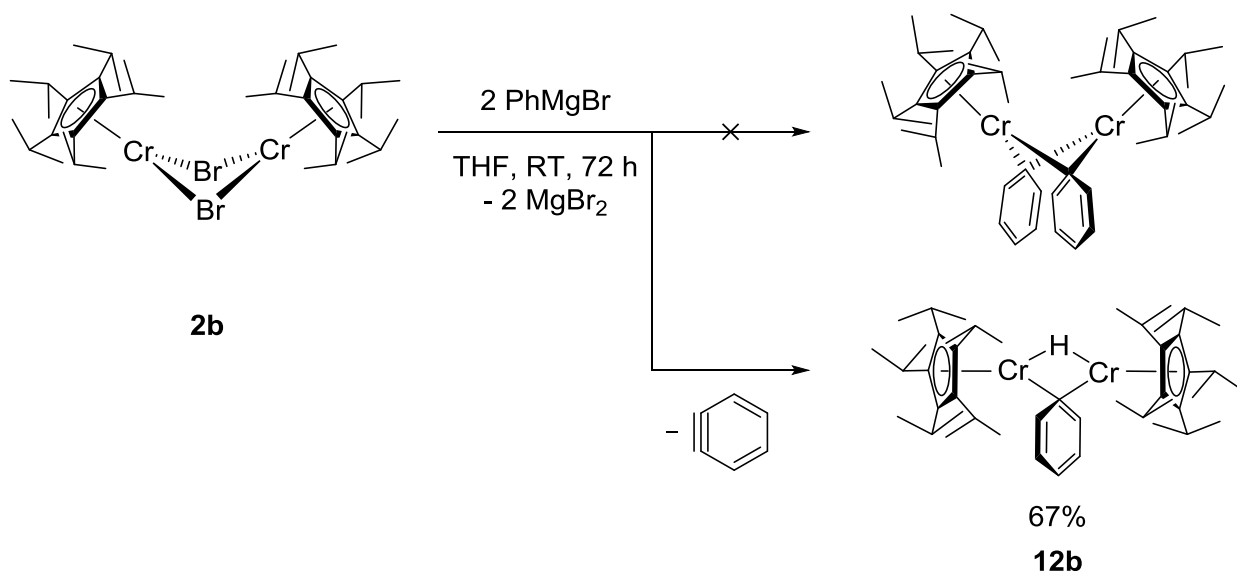
Abbildung 76: Atom- und Bindungsbenennung der Brücken-Liganden. Die Wasserstoff-Atome sind nicht dargestellt.

Tabelle 60: Abstände der Phenyl-Liganden.

[[η^5 -C ₅ H ₂ tBu ₃ -1,2,4]Cr(μ -C ₆ H ₅)] ₂ (12a)			Literaturdaten ^[138]	
Bindung	Abstand [Å]		Bindung	Abstand [Å]
1	1.4111(16)	1.4092(16)	C-C (sp ³ -sp ³)	1.54
2	1.3903(16)	1.3893(17)	C-C (sp ² -sp ²)	1.46
3	1.3934(18)	1.389(2)	C=C (sp ² -sp ²)	1.34
4	1.3845(18)	1.387(2)	C≡C (sp-sp)	1.20
5	1.3886(17)	1.3964(18)		
6	1.4115(15)	1.4145(16)		

3.8.2 [${}^5\text{CpCr}$] $_2(\mu\text{-Ph})(\mu\text{-H})$]

Der Komplex **2b** sollte wie zuvor **2a** mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt werden. Wie bei den Methyl-verbrückten Chrom(II)-Zweikernkomplexen aus dem Kapitel 3.7.1 wird auch hier ein größerer Abstand zwischen den Metallzentren erwartet, falls das Produkt der Reaktion die gewünschte Zielverbindung darstellt.



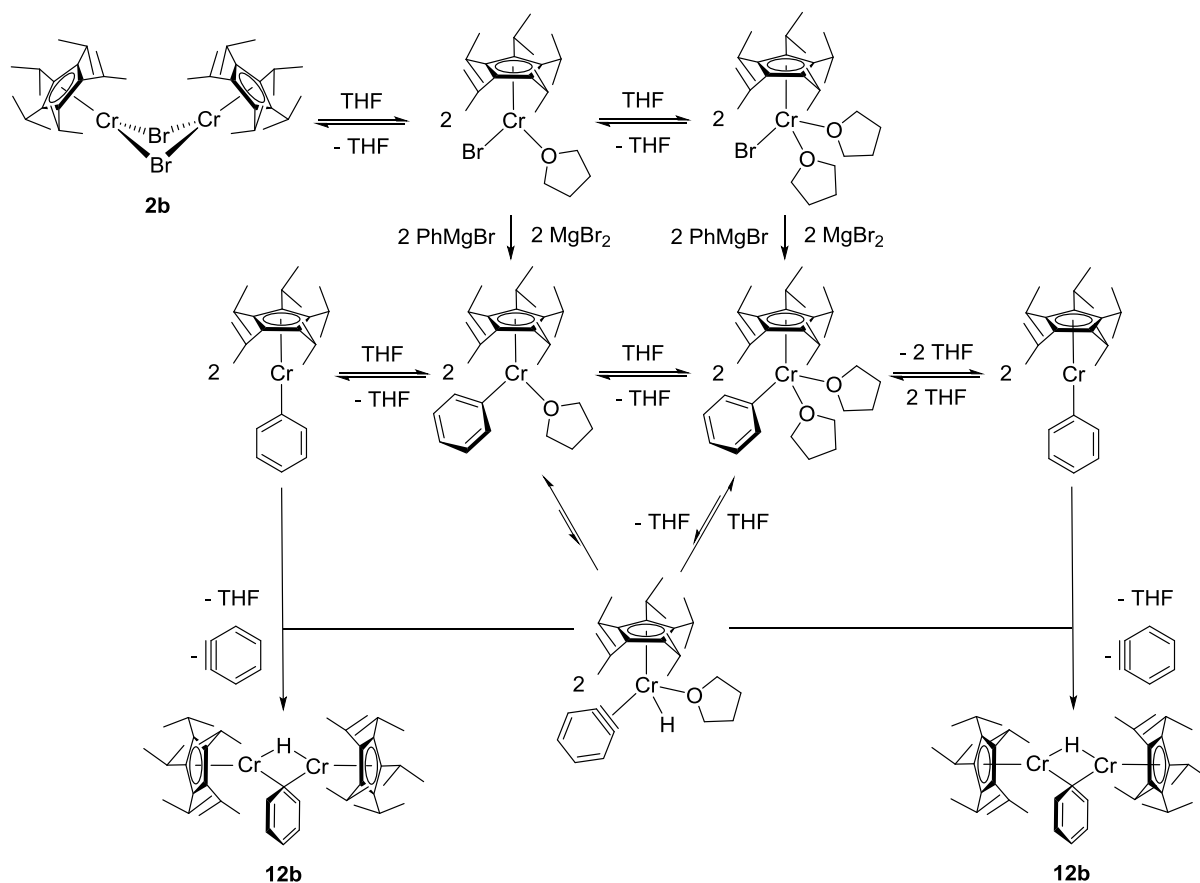
Schema 20: Möglicher Syntheseverlauf zur Darstellung von $(\mu\text{-Hydrido})(\mu\text{-phenyl})\text{bis}[(\text{penta-isopropyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}]$ (**12b**).

Eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid in Diethylether wurde zu einer dunkelblauen Lösung von $(\mu\text{-Hydrido})(\mu\text{-phenyl})\text{bis}[(\text{penta-isopropyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}]$ (**12b**) in THF hinzugegeben und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt (Schema 20). Die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich dabei zunächst zu dunkelviolett und anschließend zu dunkelgelb-braun. Nach der Aufarbeitung wurde ein orange-brauner Feststoff aus dem Rückstand mit Pentan extrahiert und getrocknet. Durch langsames Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurde eine große Menge an orange-braunen Einkristallen erhalten. Dabei handelte es sich nicht wie erwartet um $\text{Bis}[(\mu\text{-phenyl})(\text{penta-isopropyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}]$, sondern um das $(\mu\text{-Hydrido})(\mu\text{-phenyl})\text{bis}[(\text{penta-isopropyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}]$ (**12b**), das in 67% Ausbeute isoliert werden konnte. Die theoretisch berechneten und die gemessenen Werte der Elementaranalyse weichen stark voneinander ab. Dabei passen diese weder für die gewünschte Zielverbindung, noch für die aufgeklärte Verbindung **12b** (Tabelle 61).

Tabelle 61: Elementaranalyse von $(\mu\text{-Hydrido})(\mu\text{-phenyl})\text{bis}[(\text{pentaisopropylcyclopentadienyl})\text{chrom(II)}]$ (**12b**).

	C [%]	H [%]
berechnet für $[\text{}^5\text{CpCr}(\mu\text{-Ph})]_2$ ($\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{Cr}_2$, 809.20 g/mol)	77.18	9.97
berechnet für $[(\text{}^5\text{CpCr})_2(\mu\text{-Ph})(\mu\text{-H})]$ ($\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{Cr}_2$, 733.11 g/mol)	75.37	10.45
gefunden	74.13	9.92

Auf dem Gebiet der Komplexe mit 2,4-Pentan-*N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)ketiminat ($(\text{}^i\text{Pr}_2(\text{C}_6\text{H}_3))_2\text{nacnac}$) konnte ein Syntheseprodukt mit gleichen Brückenliganden beobachtet werden. Nach der Umsetzung von $[(\text{}^i\text{Pr}_2(\text{C}_6\text{H}_3))_2\text{nacnac}]\text{Cr}(\mu\text{-Cl})_2$ ^[159] mit Phenylmagnesiumchlorid wurde ein Einkernkomplex $[(\text{}^i\text{Pr}_2(\text{C}_6\text{H}_3))_2\text{nacnac}]\text{CrPh}(\text{THF})$ erhalten.^[160] Wird dieser anschließend H_2 bei einem Druck von 1 atm ausgesetzt, so werden in dem Reaktionsgemisch zwei Produkte beobachtet. Neben einem Hydrido-verbrückten Zweikernkomplex $[(\text{}^i\text{Pr}_2(\text{C}_6\text{H}_3))_2\text{nacnac}]\text{Cr}(\mu\text{-H})_2$, der mittels spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden konnte, kann auch die analoge Verbindung $[(\text{Dipp}_2\text{nacnacCr})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Ph})]$ ($\text{Dipp} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) mit einer Phenyl- und einer Hydrido-Brücke isoliert werden. In unserem Fall war keine direkte Hydridquelle vorhanden, sodass eine andere Hypothese zur Bildung des erhaltenen Komplexes **12b** aufgestellt werden muss (Schema 21). Da die Umsetzung von Bis $[(\mu\text{-bromido})(\text{pentaisopropylcyclopentadienyl})\text{chrom(II)}]$ (**2b**) mit Phenylmagnesiumbromid in THF stattfindet, kann davon ausgegangen werden, dass die eigentliche Reaktion beim einkernigen Chrombromid-Komplex mit zusätzlich koordinierenden THF-Molekülen beginnt. Die Bildung des THF-Addukts der Ausgangsverbindung **2b** wurde bereits im Kapitel 3.1.2 diskutiert und aufgrund reversibler Farbänderung in THF von türkisgrün nach dunkelblau angenommen. Aus diesem Grund wird die Bildung einkerniger Phenyl-Komplexe mit einem, zwei oder auch ohne THF-Moleküle am Metallzentrum zunächst erwartet. Während sich diese beim Cp^{III} -Derivat zum Zweikernkomplex **12a** zusammenfinden können, gelingt dies beim ^5Cp -Derivat aus sterischen Gründen nicht. Im nächsten Schritt geht der Phenyl-Ligand eine $\beta\text{-H}$ -Eliminierung ein, wobei am Chrom-Zentrum sowohl ein Hydrido-Ligand, als auch das gebildete Arin koordiniert vorliegen. $[\text{}^5\text{CpCrH}(\text{C}_6\text{H}_4)]$ kann dabei mit oder ohne ein zusätzliches THF-Molekül vorliegen, bzw. sich in einem Assoziations- Dissoziations-Gleichgewicht befinden. Im letzten Schritt kann der Arin-Komplex bei der Begegnung mit einem Phenylkomplex unter Arin-Eliminierung zum Produkt **12b** abreagieren. Obwohl die Arin-Bildung endotherm ist und im Gleichgewicht nur zu minimalen Konzentrationen von $[\text{}^5\text{CpCrH}(\text{C}_6\text{H}_4)]$ führen kann, kann diese trotzdem ablaufen, weil $[\text{}^5\text{CpCrH}(\text{C}_6\text{H}_4)]$ durch den in der Reaktionslösung vorhandenen Phenyl-Komplex irreversibel abgefangen wird.


Schema 21: Hypothese zur Bildung des Komplexes **12b**.

(μ -Hydrido)(μ -phenyl)bis[(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**12b**) besitzt paramagnetische Eigenschaften. Zwischen +600 und -600 ppm eines ^1H -NMR-Spektrums werden zahlreiche verbreiterte Resonanzsignale beobachtet. Die intensivsten davon werden in Tabelle 62 aufgelistet. Eine Integration und somit auch eine Zuordnung einzelner Signale ist aufgrund einer starken Überlagerung an dieser Stelle nicht möglich.

Tabelle 62: ^1H -NMR-Daten von **12b** (400 MHz, 296.8 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
22.72	br	1261
7.97	br	225
1.99	br	69
1.22	br	nicht möglich
1.11	br	nicht möglich

Das IR-Spektrum von $(\mu\text{-Hydrido})(\mu\text{-phenyl})\text{bis}[(\text{penta-isopropyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}]$ (**12b**) zeigt neben einem ähnlichen Muster von Schwingungsbanden, die bereits im Kapitel 3.1.2 zugeordnet werden konnten, weitere charakteristische Banden. Im Bereich von 1950 bis 1788 cm^{-1} treten kaum ausgeprägte Ober- und Kombinationsschwingungen des aromatischen Brückenliganden auf. Bei 1502 cm^{-1} wird eine Schwingungsbande detektiert, die einer C=C-Valenzschwingung des aromatischen Sechsrings zugeordnet werden kann.^[63] Die Bande bei 757 cm^{-1} entspricht der Deformationsschwingung eines aromatischen Sechsrings mit fünf H-Atomen, bei der diese H-Atome quer zur Ringebene schwingen („out of plane“).^[63] Die Bande für die Ringdeformationsschwingung im Bereich von 710 bis 685 cm^{-1} wird nicht beobachtet. Die genauen Wellenzahlen und die Intensität der Banden sind im experimentellen Teil der Arbeit zu finden.

Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden orange-braune Einkristalle von **12b** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Wie bereits erwähnt, wurde ein Strukturmotiv unterschiedlich zu **12a** erhalten (Abbildung 77). Der Komplex **12b** liegt in einer dimeren Form vor. Die Metallzentren sind durch eine Hydrido- und eine Phenyl-Brücke miteinander verbunden. Die Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an die Chrom(II)-Zentren gebunden. Sowohl Alkylcyclopentadienyl-Liganden als auch der aromatische Sechsring liegen fehlgeordnet vor. Je nach Position der Methin-Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Substituenten wird eine leicht versetzte Anordnung der Kohlenstoff-Atome im Ringgerüst des Hilfsliganden beobachtet. Die Fehlordnung des Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden wurde bereits in Abbildung 33 des Kapitels 3.2.2 dargestellt. Die Brücken-Liganden liegen einander gegenüber, wobei sich das komplette Molekül nur leicht abwinkelt (Abbildung 77, Abbildung 79). Den Grad der Abschirmung beider Metallzentren von den Liganden zeigt das Kalotten-Modell von $(\mu\text{-Hydrido})(\mu\text{-phenyl})\text{-bis}[(\text{penta-isopropyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}]$ (**12b**) (Abbildung 78).

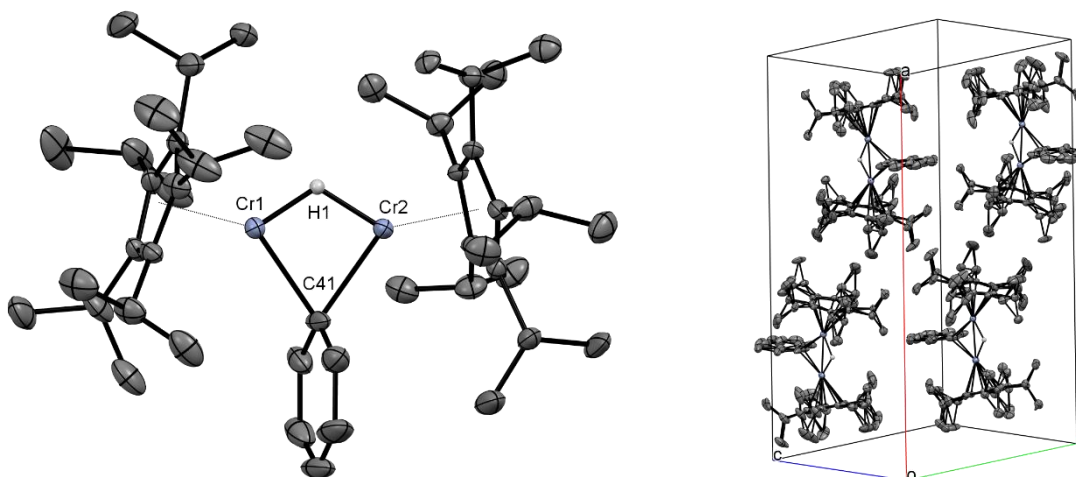


Abbildung 77: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5\text{Cr})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_6\text{H}_5)]$ (**12b**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Nur das verbrückende Wasserstoff-Atom ist aus Gründen der Übersichtlichkeit dargestellt.

$(\mu\text{-Hydrido})(\mu\text{-phenyl})\text{bis}[(\text{penta}\text{i}\text{so}\text{p}\text{r}\text{o}\text{p}\text{y}\text{l}\text{-cyclopentadienyl})\text{chrom}(\text{II})]$ (**12b**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle. Die Chrom-Atome liegen $2.5823(6)$ Å voneinander entfernt. Der Abstand des Phenyl-Liganden zum Hydrid beträgt 2.594 Å. Ein ähnlicher Abstand wird beim bereits erwähnten Literaturbeispiel vorgefunden. In zwei unterschiedlichen Datensätzen von $[(\text{Dipp}_2\text{nacnacCr})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Ph})]$ ($\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) werden H-Ph-Abstände von 2.573 und 2.759 Å beobachtet.^[160] Das verbrückende Kohlenstoff-Atom des aromatischen Sechsrings ist $2.201(3)$ bzw. $2.216(3)$ Å vom jeweiligen Chrom(II)-Kation entfernt. Die Penta*i*sopropylcyclopentadienyl-Liganden sind jeweils etwas weniger als 2 Å vom Metallzentrum entfernt. Genauere Bindungsabstände von **12b** sind in Tabelle 64 gezeigt. Die Bindungsverhältnisse von $[(\text{Dipp}_2\text{nacnacCr})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Ph})]$ ($\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) aus unterschiedlichen Datensätzen sind in Tabelle 63 zusammengefasst.

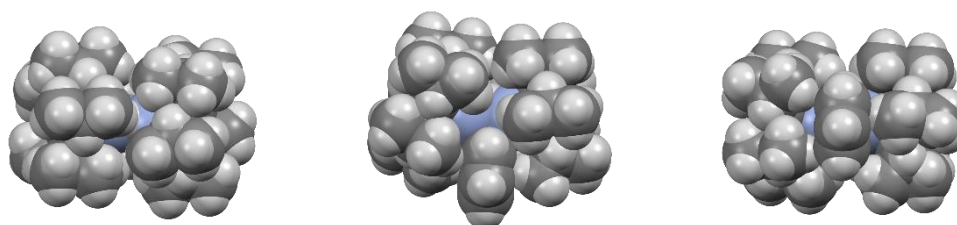


Abbildung 78: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5\text{Cr})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_6\text{H}_5)]$ (**12b**) als Kalottenmodell.

Tabelle 63: Abstände und Winkel von $[(\text{Dipp}_2\text{nacnacCr})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Ph})]$
 (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃).^[160]

$[(\text{Dipp}_2\text{nacnacCr})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Ph})]$ (Dipp = 2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃)		
Cr-Cr [Å]	2.6277(10)	2.652
Cr1-H [Å]	1.703	1.808
Cr2-H [Å]	1.688	1.858
Cr1-C(Ph) [Å]	2.265	2.274
Cr2-C(Ph) [Å]	2.158	2.156
H-Ph [Å]	2.573	2.759
H-Cr1Cr2 _{cent} -Ph [°]	127.16	129.50

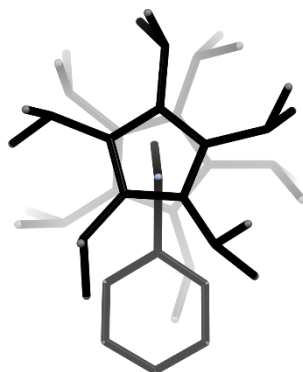
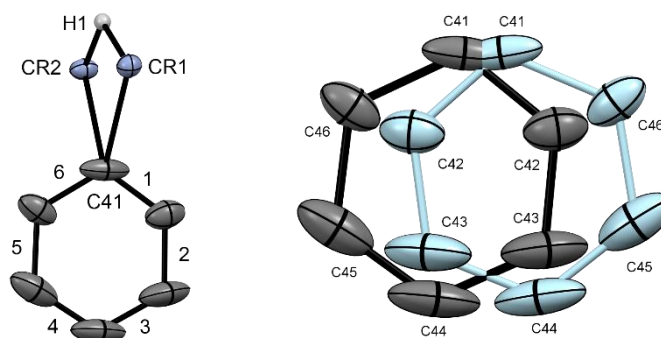


Abbildung 79: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Pr}_5\text{Cr})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_6\text{H}_5)]$ (**12b**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Wegen der besseren Übersicht wurde von den H-Atomen nur die Hydrido-Brücke dargestellt und Fehlorderungen ausgeblendet. Blickrichtung: Cr-Cr-Achse.

Im Vergleich zum Komplex **12a**, zeigt $(\mu\text{-Hyridido})(\mu\text{-phenyl})\text{bis}[(\text{pentaisopropylcyclopentadienyl})\text{chrom(II)}]$ (**12b**) keine starke Faltung des zentralen CrHCrC-Vierrings. Die Ebenen, die von den Kohlenstoff-Atomen der beiden Fünfringe definiert werden, liegen in einem Winkel von 29.42° zueinander. Der Winkel β , der 172.79° beträgt, zeigt eine fast lineare Anordnung gegenüberliegender Brücken-Liganden zueinander. Im Vergleich hierzu betragen die gleichen Winkel für $[(\text{Dipp}_2\text{nacnacCr})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Ph})]$ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) 127.16 und 129.50°. ^[160] In den Literaturbeispielen liegen somit die verbrückenden Liganden näher zueinander und bewirken somit eine leichte Abwinkelung des Komplexes. Weitere Winkel und Abstände sind in Tabelle 64 zusammengefasst.

Tabelle 64: Ausgewählte Abstände und Winkel von **12b**.

[[η^5 -C ₅ Pr ₅ Cr] ₂ (μ -H)(μ -C ₆ H ₅)] (12b)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -Cr1	1.985	Cp _{cent} -Cr1-H1Cr1C41 _{cent} (α 1)	170.36
Cp _{cent} -Cr2	1.978	Cp _{cent} -Cr2-H1Cr2C41 _{cent} (α 2)	172.15
Cr1-Cr2	2.5823(6)	H1-Cr1Cr2 _{cent} -C41 (β)	172.79
H1-C41	2.594	Cr1-H1-Cr2	116.07
Cr1-H1	1.511	Cr1-C41-Cr2	71.55(9)
Cr2-H1	1.533	H1-Cr1-C41	86.55
Cr1-C41	2.201(3)	H1-Cr2-C41	85.47
Cr2-C41	2.216(3)	Cp _{plane} -H1Cr1C41 _{plane}	85.15
		Cp _{plane} -H1Cr2C41 _{plane}	87.16
		H1Cr1C41 _{plane} -H1Cr2C41 _{plane}	6.09
		Ph _{plane} -Cr1H1Cr2 _{plane}	89.43
		Cp _{plane} -Cp _{plane}	29.42
		H1Cr1C41 _{plane} -H1Cr1C41* _{plane}	14.16
		Ph _{cent} -Cr1Cr2 _{cent} -Ph* _{cent}	15.37


Abbildung 80: Nummerierung der Bindungen und Fehlordnung des Brücken-Liganden. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der verbrückende Phenyl-Ligand liegt fehlgeordnet vor (Abbildung 80, rechts). Die beiden fehlgeordneten Positionen des aromatischen Rings liegen in einem Winkel von 15.37° zueinander. Dieser Winkel wird durch die Schwerpunkte der Sechsringe und das Zentroid der Metallzentren definiert.

Die Atombenennung und die Nummerierung der Bindungen sind in Abbildung 80 dargestellt. Alle Bindungsabstände der Kohlenstoffatome des aromatischen Sechsrings des Komplexes **12b** liegen zwischen 1.37 bis 1.43 Å (Tabelle 65). Dabei entsprechen diese Größen den Bindungen, die sich im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen befinden.^[138]

Tabelle 65: Abstände des Phenyl-Liganden.

[(η^5 -C ₅ H ₅ Pr ₅ Cr) ₂ (μ -H)(μ -C ₆ H ₅)] (12b)		Literaturdaten ^[138]	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
1	1.429(11)	C-C (sp^3 - sp^3)	1.54
2	1.398(5)	C-C (sp^2 - sp^2)	1.46
3	1.393(7)	C=C (sp^2 - sp^2)	1.34
4	1.383(6)	C≡C (sp - sp)	1.20
5	1.392(5)		
6	1.370(10)		

3.9 Hydrido-verbrückte Mehrkernkomplexe des Chroms

Die interessantesten Beispiele der Hydrido-verbrückten Mehrkernkomplexe des Chroms wurden in den Arbeiten von *Theopold et al.* präsentiert. Nach der Hydrierung von $[Cp^*Cr(\mu-Me)]_2$ mit H_2 unter Freisetzung von Methan konnte ein Vierkernkomplex $[Cp^*Cr(\mu_3-H)]_4$ erfolgreich isoliert und charakterisiert werden.^[155] Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Verfeinerung der Strukturdaten wurde auf dem gleichen Weg ein weiterer Vertreter mit dem Ethyl-Tetramethyl-Cyclopentadienyl-Ligand dargestellt.^[47,155] Eine Cubanstruktur des analogen Chrom(II)-Komplexes $[EtMe_4CpCr(\mu_3-H)]_4$, konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Weitere Hydrido-Liganden konnten erfolgreich an den Vierkernkomplex $[EtMe_4CpCr(\mu_3-H)]_4$ angelagert werden, indem die Verbindung einem erhöhten Wasserstoffdruck ausgesetzt wurde. Das Produkt der Umsetzung wurde durch Neutronenbeugung untersucht und zeigte eine Struktur der Form $[(EtMe_4Cp)_4Cr_4(\mu_2-H)_5(\mu_3-H)_2]_4$.^[161] Insgesamt konnten zu den vier bereits vorhandenen Hydriden noch drei weitere addiert werden. Der zweikernige Hydrido-Komplex $[(\{2,6-Me_2Ph\}_2nacnac)Cr(\mu-H)]_2$ konnte ausgehend von $[(\{2,6-Me_2Ph\}_2nacnac)CrCl_2(THF)]_2$ durch Umsetzung mit Ethylmagnesiumbromid dargestellt werden.^[162] Bei der gezeigten Zweikernverbindung sind die Metallzentren durch zwei Hydrido-Brücken miteinander

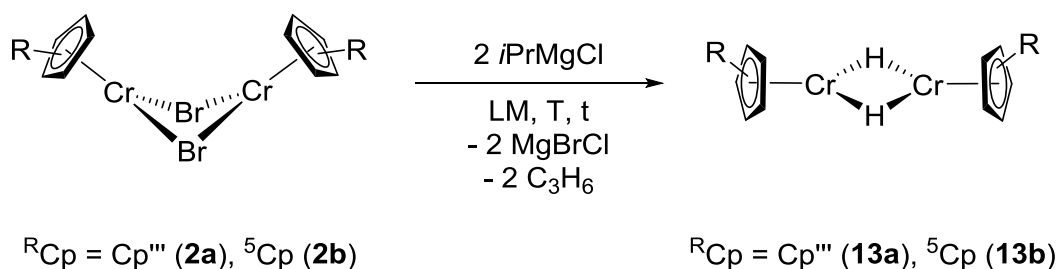
verknüpft. Die Bindungslängen innerhalb des Moleküls sind in Tabelle 66 gezeigt. Die Daten zu den Bindungsabständen und magnetischen Momenten drei weiterer Zweikernkomplexe des Chroms mit zwei verbrückenden Hydriden sind ebenfalls in Tabelle 66 dargestellt.^[163–165] Literaturbekannt sind auch Hydrido-Komplexe des Chroms mit einer unterschiedlichen Anzahl an Carbonyl-Liganden. Einige Beispiele solcher Komplexe können aus folgenden Literaturquellen entnommen werden.^[166–170]

Tabelle 66: Daten zu den Hydrido-verbrückten Zweikernkomplexen des Chroms.

	Cr-Cr' [Å]	Cr-H [Å]	Cr-H' [Å]	μ_{eff} [μ_{B}]
$[(\{2,6\text{-Me}_2\text{Ph}\}_2\text{nacnac})\text{Cr}(\mu\text{-H})_2]^{[162]}$	2.6207(7)	1.77(3)	1.76(3)	1.7(1)
$\{[\text{tBuNSiMe}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2]\text{Cr}(\mu\text{-H})_2\}^{[163]}$	2.6268(9)	1.84(2)	1.85(2)	2.2
$\{[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{N}]\text{Cr}(\mu\text{-H})_2\}^{[164]}$	2.641(1)	1.78(3)	1.76(3)	1.6
$\{[\mu\text{-}\{(\text{tBu})\text{P}[\text{N}(\text{tBu})_2]\text{Al}(\text{tBu})_2\}]\text{Cr}(\mu\text{-H})_2\}^{[165]}$	2.6142(16)	1.662	1.689	1.63

3.9.1 $[(^R\text{Cp})\text{Cr}(\mu\text{-H})_2]$ mit $^R\text{Cp} = \text{Cp}'''$ und ^5Cp

Analog zu Bis[(μ -methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11a**), Bis[(μ -methyl)-(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**11b**) und Bis[(μ -phenyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**12a**) sollten zunächst Komplexe mit Ethyl- oder Isopropyl-Brücken zwischen den Metallzentren dargestellt werden. Bei der Umsetzung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) und Bis[(μ -bromido)-(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**) mit Ethylmagnesiumbromid oder Isopropylmagnesiumchlorid ergaben sich Hinweise auf die Bildung der Hydrido-Spezies aus Elementaranalysen nach den ersten orientierenden Experimenten im Rahmen dieser Arbeit. Dabei können diese durch eine β -H-Eliminierung von entsprechenden Alkenen entstehen. Diese Beobachtung sollte bei der Reaktionsdurchführung berücksichtigt und die entsprechenden Produkte gezielt untersucht werden. Da die Umsetzung von **2a** und **2b** mit Isopropylmagnesiumchlorid einheitliches Endprodukt liefert, sollte dieses Grignard-Reagenz für die weiteren Experimente verwendet werden. Da in orientierenden Experimenten noch kleine Mengen an Isopropyl-Verbindungen detektiert wurden, sollten die Reaktionsmischungen mindestens drei bis vier Tagen gerührt werden. Als Synthesziel wurde in beiden Fällen ein Hydrido-Komplex erwartet.



Schema 22: Darstellung von Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13a**) und Bis[(μ -hydrido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13b**).

Tabelle 67: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **13a** und **13b**.

#	R^{Cp}	LM	T [°C]	t [h]	Produkt	Nummer	Ausbeute
1	Cp'''	THF	RT	168	$[(\text{Cp}''')\text{Cr}(\mu\text{-H})]_2$	(13a)	75%
2	${}^5\text{Cp}$	THF	RT	64	$[({}^5\text{Cp})\text{Cr}(\mu\text{-H})]_2$	(13b)	quantitativ

Die Zielverbindungen **13a** und **13b** wurden in beiden Fällen nach analoger Synthesevorschrift dargestellt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 67 zusammengefasst. Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) und Bis[(μ -bromido)-(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**) wurden jeweils mit zwei Äquivalenten Isopropylmagnesiumchlorid in THF bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 22). Im Fall von **13a** wurde eine Farbänderung von dunkelblau über himbeerrot zu dunkelorange-braun beobachtet. Das Reaktionsgemisch von **13b** verfärbte sich direkt von dunkelblau zu dunkelviolett und anschließend weiter zu dunkelbraun-rot. Nach dem Beenden der Reaktionen wurde THF im Ölpumpenvakuum entfernt und die Produkte mit Pentan aus dem jeweiligen Rückstand extrahiert. Während **13b** in einer quantitativen Ausbeute mit guter Reinheit direkt erhalten werden konnte, musste das Rohprodukt von **13a** aus Pentan bei einer Temperatur von -30 °C umkristallisiert werden (Tabelle 68). Schließlich konnte der gewünschte, Hydrido-verbrückte Zweikernkomplex als dunkelrot-brauner, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 75% in einer sehr guten Reinheit erhalten werden (Tabelle 68). Die Verbindungen sind in Pentan, Toluol und THF sehr gut löslich. Keine Farbänderung wird beim Lösen von **13a** und **13b** in THF beobachtet. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindungen keine THF-Addukte bilden und auch in gelöster Form in THF als Zweikernkomplexe vorliegen. Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13a**) und Bis[(μ -hydrido)-(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13b**) zeigen starke Unterschiede bei den Schmelzpunktmessungen. **13a** schmilzt bei einer Temperatur von 141 - 143 °C. **13b** besitzt dagegen einen Schmelzpunkt über 200 °C.

Tabelle 68: Elementaranalysen von Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (**13a**) und Bis[(μ -hydrido)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13b**).

$C_{34}H_{60}Cr_2$ (13a) M = 572.85 g/mol	C [%]	H [%]	$C_{40}H_{72}Cr_2$ (13b) M = 657.01 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	71.29	10.56	berechnet	73.13	11.05
gefunden	71.11	10.50	gefunden	72.55	11.33



Abbildung 81: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5-C_5H_2tBu_3-1,2,4)Cr(\mu-H)]_2$ (**13a**) und $[(\eta^5-C_5iPr_5)Cr(\mu-H)]_2$ (**13b**) von links nach rechts: 1.) Kristall von **13a**; 2.) **13a** gelöst in Pentan; 3.) **13a** unter Argon, gelöst in C_6D_6 ; 4.) **13b** unter Argon, gelöst in C_6D_6 .

Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13a**) und Bis[(μ -hydrido)-(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13b**) sind in gelöster Form rot-braun gefärbt (Abbildung 81). Aufgrund von extremen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeiten ändern sich die Eigenfarben nach kurzzeitiger Lufteinwirkung zu dunkelbraun.

Die Hydrido-verbrückten Zweikernkomplexe **13a** und **13b** besitzen paramagnetische Eigenschaften, die bei der Betrachtung der 1H -NMR-Spektren aufgrund verbreiteter Resonanzsignale der Protonen von Alkyl-Substituenten der Cyclopentadienyl-Liganden deutlich werden. In beiden Fällen können keine Resonanzsignale für die Brücken-Liganden im Bereich von +600 bis -600 ppm beobachtet werden, weil die Hydride wegen der Abwesenheit von Rumpfelektronen besonders tief in die Elektronenwolke der paramagnetischen Chrom(II)-Kationen eintauchen.

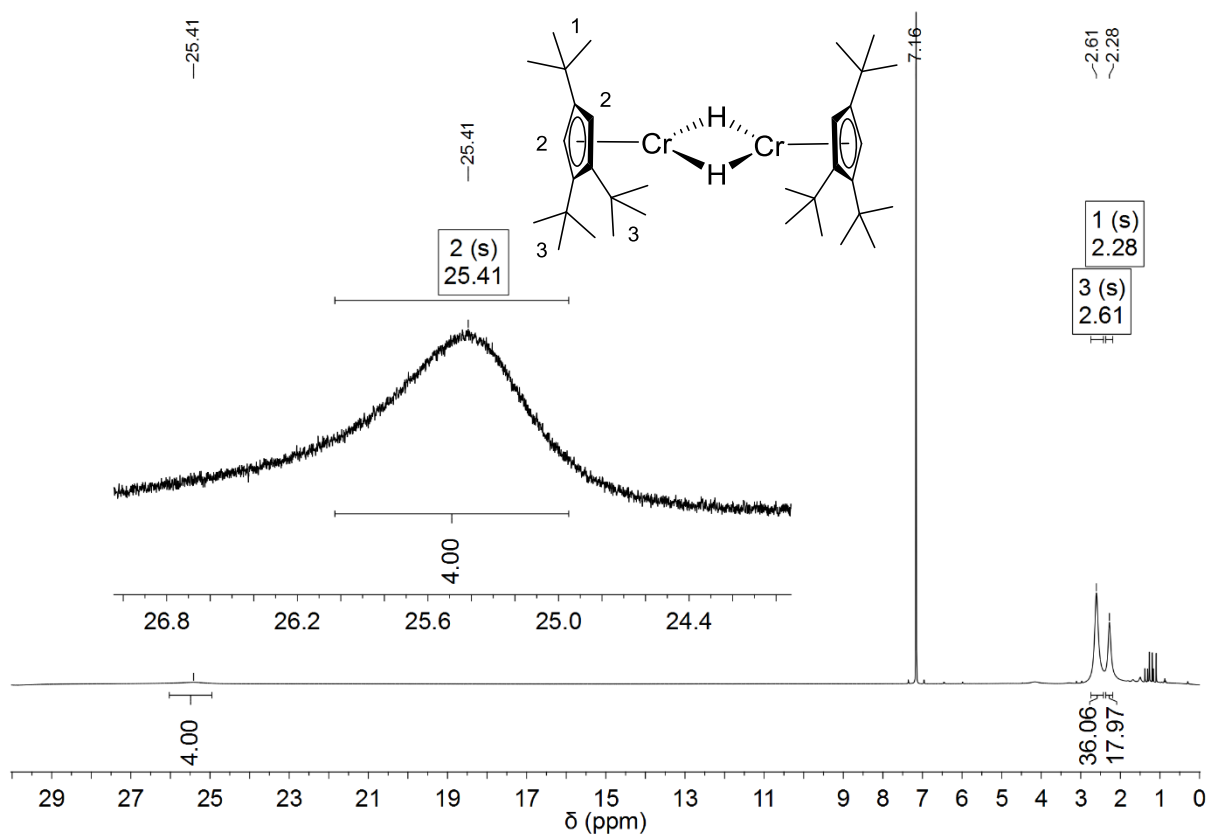


Abbildung 82: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-H})_2]$ (400 MHz, 295.3 K, C_6D_6).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13a**) zeigt in einem Bereich von +600 bis -600 ppm, neben einer sehr kleinen Menge an diamagnetischer Verunreinigung, drei verbreiterte Resonanzsignale für die Protonen der 1,2,4 Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden (Tabelle 69). Die Resonanzsignale der Protonen der benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen liegen bei 2.61 ppm. Bei einer Verschiebung von 2.28 ppm treten die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 4-Position in Resonanz. Beide benachbarten Resonanzsignale liegen in einem Integralverhältnis von 2:1 zueinander. Die Resonanzsignale für die Protonen am Ringgerüst können bei 25.41 ppm detektiert werden. Alle oben genannten Signale können aufgrund der Integration eindeutig zugeordnet werden.

Tabelle 69: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **13a** (400 MHz, 295.3 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
25.41	br	340	H-2 (4H, $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -H)
2.61	br	41	H-3 (36H, <i>t</i> Bu)
2.28	br	28	H-1 (18H, <i>t</i> Bu)

Auch für Bis[(μ -hydrido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13b**) konnten im Bereich von +600 bis -600 ppm eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, neben einer sehr kleinen Menge an diamagnetischer Verunreinigung, nur die Resonanzsignale für die Protonen des koordinierenden Hilfsliganden detektiert werden (Tabelle 70). Bei den Verschiebungen von 4.62 und 1.81 ppm treten die Protonen der Methyl-Reste von Isopropyl-Substituenten in Resonanz. Die Signale liegen in einem Integralverhältnis von 1:1 vor, wobei das Resonanzsignal für die metallfernen Protonen hochfeldverschoben ist. Bei 4.04 ppm wird das Resonanzsignal für die Methin-Protonen der Isopropyl-Gruppen detektiert. Die Signale der verbrückenden Hydride können analog zu **13a** nicht detektiert werden. Eine genaue Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen kann durch Integration erfolgreich durchgeführt werden.

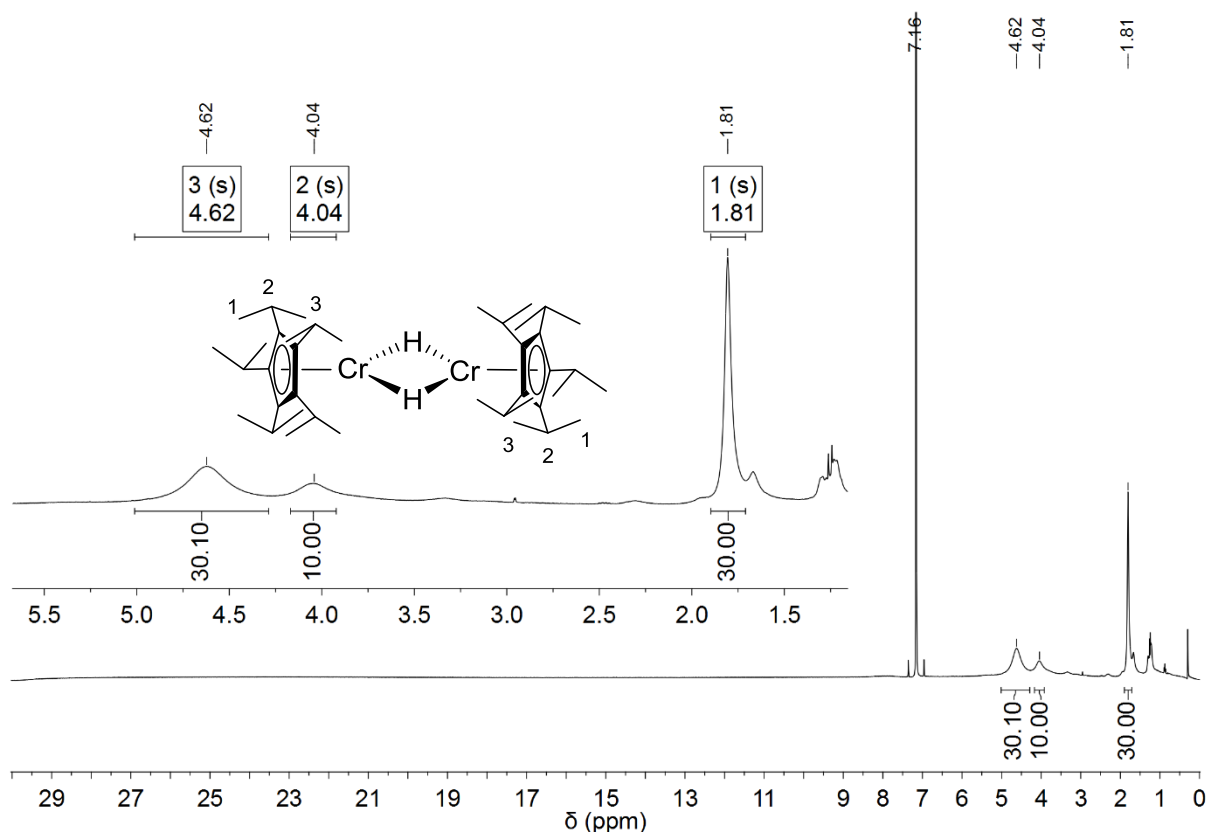
**Abbildung 83:** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5]\text{Cr}(\mu\text{-H})_2$ (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

Tabelle 70: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **13b** (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
4.62	br	101	H-3 (30H, $\text{CpCH}(\text{CH}_3)_2$)
4.04	br	72	H-2 (10H, $\text{CpCH}(\text{CH}_3)_2$)
1.81	s	15	H-1 (30H, $\text{CpCH}(\text{CH}_3)_2$)

Die IR-Spektren von Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13a**) und Bis[(μ -hydrido)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13b**) sind den IR-Spektren der Ausgangsverbindungen **2a** und **2b** ähnlich. Die detektierten Schwingungsbanden liegen in einem ähnlichen Bereich bei leicht verschobenen Wellenzahlen. Die Zuordnung wurde bereits im Kapitel 3.1.2 durchgeführt. Die genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil der Arbeit angegeben.

Dunkelrot-braune Einkristalle von Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13a**) für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus Pentan bei einer Temperatur von -30°C erhalten werden (Abbildung 81). Wie erwartet, liegt der Komplex in einer dimeren Form vor, bei der die Chrom(II)-Kationen durch zwei Hydrido-Liganden verbrückt werden (Abbildung 84). Die gegenüberliegenden 1,2,4-Tri-*tert*-Butyl-Cyclopentadienyl-Liganden sind dabei ekliptisch zueinander angeordnet. Ein Hydrid befindet sich genau in der Lücke zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen zweier Hilfsliganden (Abbildung 88). Das zweite Hydrid liegt in einer Ebene mit den ekliptisch angeordneten Substituenten des Ringgerüsts. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Brücken-Liganden keinen Einfluss auf die Anordnung der *tert*-Butyl-Gruppen nehmen. Die Metallzentren des Komplexes **13a** werden nicht vollständig von den Liganden abgeschirmt. Dies wird am Kalotten-Modell des Moleküls ersichtlich (Abbildung 85).

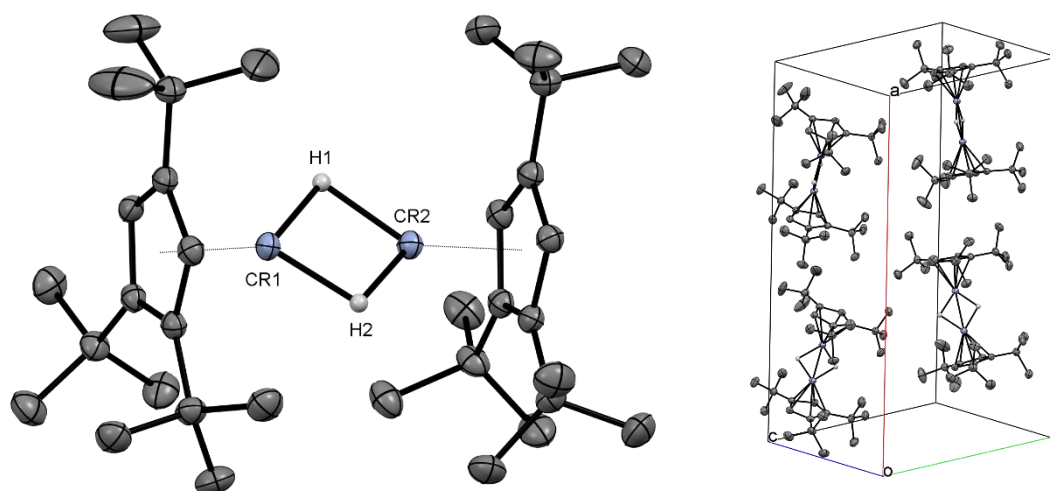


Abbildung 84: Festkörperstruktur von Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13a**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome an den *tert*-Butyl-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13a**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pna_2_1 mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 84). Die 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an das jeweilige Chrom(II)-Kation gebunden. Aufgrund eines sehr guten Datensatzes für den Komplex **13a** konnten die Wasserstoff-Atome H1 und H2 eindeutig identifiziert werden und wurden frei verfeinert. Die Metallzentren liegen 2.4819(5) Å voneinander entfernt. Somit sind die Cr-Cr-Abstände in den Literaturbeispielen um 0.13 bis 0.16 Å größer als im Komplex **13a** (Tabelle 66). Die Chrom-Atome des Cuban-Komplexes [EtMe₄CpCr(μ_3 -H)]₄ befinden sich ebenfalls weiter voneinander entfernt.^[47,155] Die genauen Abstände sind in Tabelle 72 gezeigt. Eine gute Übereinstimmung mit den Literaturbeispielen zeigt der Komplex **13a** in den Cr-H-Abständen. Diese liegen im Bereich von 1.68 bis 1.76 Å, wobei diese Zahlen mit einem systematischen Fehler behaftet sind, der in der Bestimmung der Elektronendichte begründet ist und für H-Atome wegen der Abwesenheit von Rumpfelektronen generell zu kurze Abstände ergibt. Der H-H-Abstand beträgt 2.388 Å. Die 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden von **13a** sind 1.93 Å vom jeweiligen Metallzentrum entfernt. Alle Abstände sind in Tabelle 71 zusammengefasst.

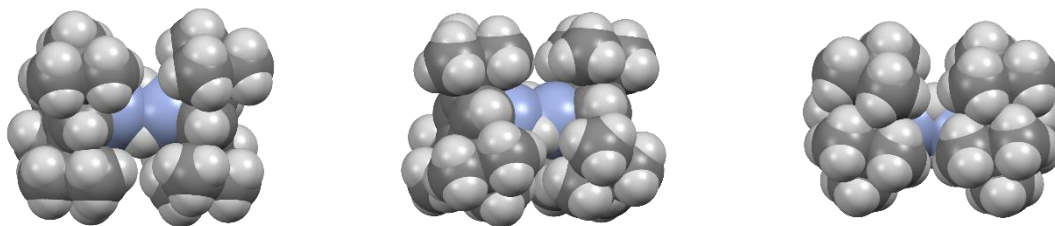


Abbildung 85: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-H})]_2$ (**13a**) als Kalottenmodell.

Anders als bei **13a**, konnten die orange-braunen Einkristalle von Bis[(μ -hydrido)-(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13b**) beim Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte einen Komplex mit dem gleichen Strukturmotiv zu **13a**. Der Komplex **13b** liegt ebenfalls in einer dimeren Form vor, wobei die Metallzentren durch zwei Hydride miteinander verbunden sind (Abbildung 86). Da die Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden deutlich sperriger sind und einen größeren sterischen Druck innerhalb des Moleküls aufeinander ausüben, sind die Chrom-Atome um 0.1 Å weiter voneinander entfernt als bei **13a**. Die Anordnung der verbrückenden Hydride kann durch das capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe verdeutlicht werden (Abbildung 88). Die dabei gezeigten Methyl-Gruppen der Isopropyl-Substituenten haben keine bevorzugte Drehrichtung und können sich allesamt sowohl wie gezeigt, als auch entgegengesetzt anordnen. Die Metallzentren werden im Fall von **13b** stärker von den Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden abgeschirmt (Abbildung 87).

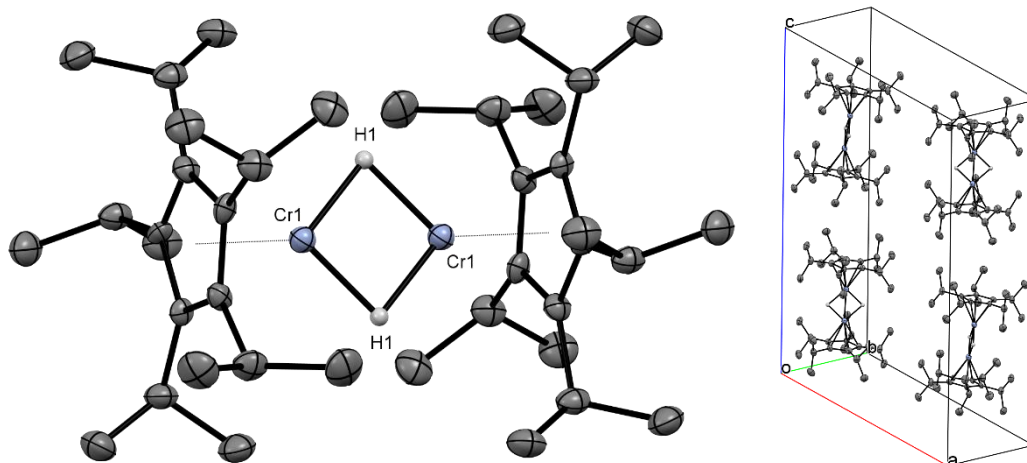


Abbildung 86: Festkörperstruktur von Bis[(μ -hydrido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13b**) (ORTEF-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome an den Isopropyl-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bis[(μ -hydrido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13b**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 86). Die Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an das jeweilige Chrom(II)-Kation gebunden. Dabei sind sowohl alle Isopropyl-Gruppen, als auch das Ringgerüst fehlgeordnet. Eine leicht versetzte Anordnung des Ringes wird je nach Position der Methyl-Gruppen der Isopropyl-Substituenten beobachtet. Die Fehlordnung des Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden wurde bereits in Abbildung 33 des Kapitels 3.2.2 dargestellt. Die Chrom(II)-Kationen haben einen Abstand von 2.576(4) Å zueinander. Die verbrückenden Hydride liegen in einem Abstand von 1.768 und 1.778 Å von den Metallzentren und 2.556 Å voneinander entfernt. Die Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-Liganden sind 1.926 Å von den Chrom(II)-Kationen entfernt. Alle genannten Abstände von **13b** liegen im Vergleich zu **13a** noch näher bei den genannten Abständen der Literaturbeispiele von Hydrido-verbrückten Zweikernkomplexen des Chroms (Tabelle 66) und sind in Tabelle 71 zusammengefasst.

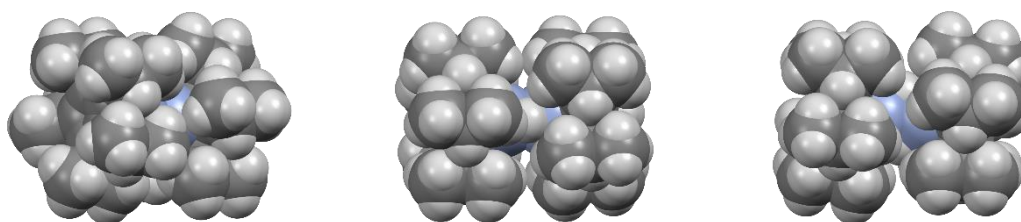


Abbildung 87: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-H})]_2$ (**13b**) als Kalotten-Modell, Fehlordnung der Isopropyl-Gruppen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

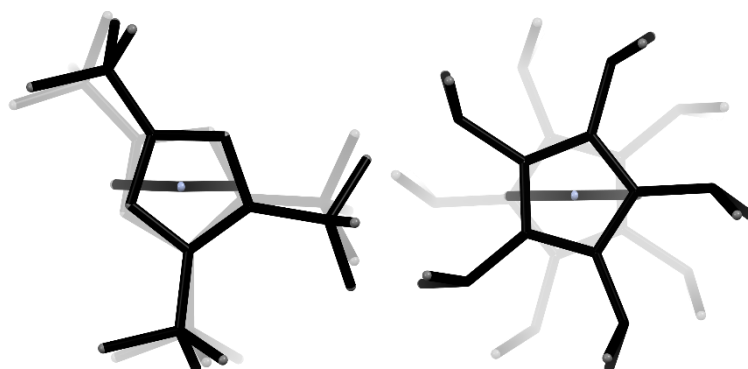


Abbildung 88: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}'''\text{Cr}(\mu\text{-H})]_2$ (links) und $[\text{}^5\text{CpCr}(\mu\text{-H})]_2$ (rechts) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome an den Alkylresten der Cp-Liganden und die Fehlordnung der Isopropyl-Gruppen von **13b** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung: Cr-Cr-Achse.

Tabelle 71: Ausgewählte Abstände von **13a** und **13b**.

[Cp ^{'''} Cr(μ-H)] ₂ (13a)		[⁵ CpCr(μ-H)] ₂ (13b)	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent} -Cr1	1.938	Cp _{cent} -Cr1	1.926
Cp _{cent} -Cr2	1.938	--	--
Cr1-Cr2	2.4819(5)	Cr1-Cr1'	2.576(4)
H1-H2	2.388	H1-H2	2.556
Cr1-H1	1.76(4)	Cr1-H1	1.768
Cr1-H2	1.72(4)	Cr1-H1'	1.778
Cr2-H1	1.74(3)	--	--
Cr2-H2	1.68(4)	--	--

Tabelle 72: Abstände von [(EtMe₄Cp)Cr(μ₃-H)]₄.^[47]

[(EtMe ₄ Cp)Cr(μ ₃ -H)] ₄ . ^[47]					
(EtMe ₄ Cp)-Cr	1.924	1.928	1.932	1.946	
Cr-Cr [Å]	2.681(2)	2.678(2)	2.676(3)	2.623(2)	2.635(2)
Cr-H [Å]	1.799(16)	1.800(32)	1.801(34)	1.801(29)	1.802(29)
	1.802(16)	1.804(29)	1.803(23)	1.803(25)	1.803(26)
	1.805(17)	1.806(23)			

Die Moleküle von Bis[(μ-hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13a**) und Bis[(μ-hydrido)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**13b**) zeigen keine Abwinkelung wie im Fall von den Komplexen **11a**, **11b** und **12a** auf. Da die Brücken-Liganden klein sind, kann eine Wechselwirkung zwischen den Metallzentren auch ohne eine Verlagerung der Hydride auf eine Seite erfolgen. Die Winkel β und γ sind bei **13b** 180.00° groß (Abbildung 89). Für **13a** liegen die Größen gleicher Winkel bei 176.68° und 175.80°. Alle weiteren signifikanten Winkelgrößen sind in Tabelle 73 zusammengefasst.

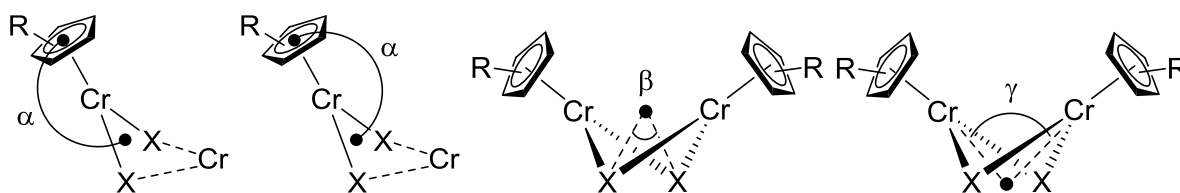

Abbildung 89: Zusätzliche Winkel der Chrom(II)Komplexe.

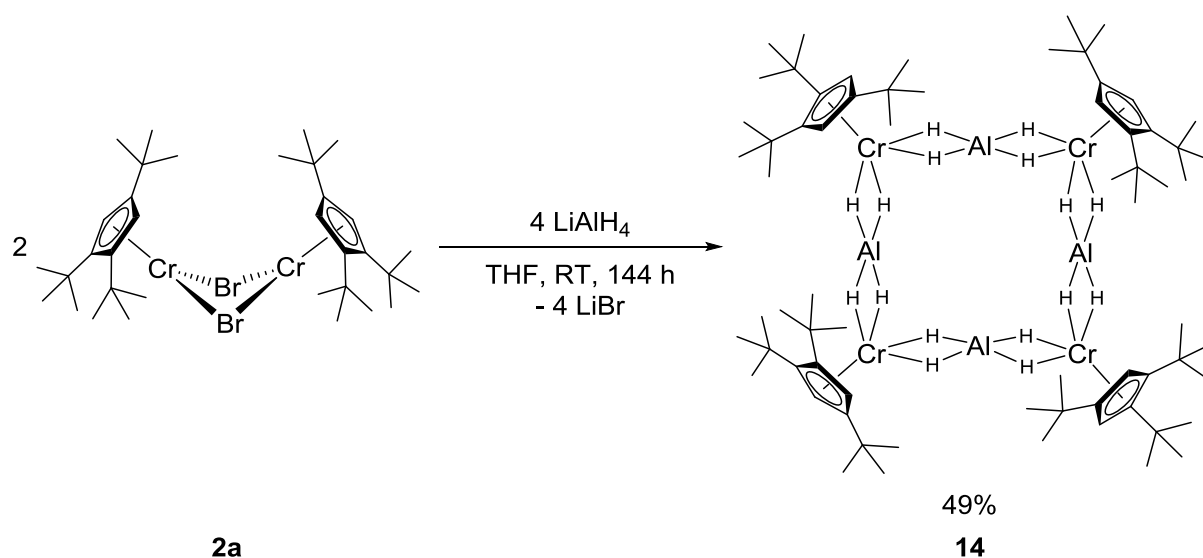
Tabelle 73: Ausgewählte Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-H})_2]$ (**13a**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Pr}_5)\text{Cr}(\mu\text{-H})_2]$ (**13b**).

[Cp ^{'''} Cr(μ-H)] ₂ (13a)		[⁵ CpCr(μ-H)] ₂ (13b)	
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -Cr1-H1Cr1H2 _{cent} (α1)	177.96	Cp _{cent} -Cr1-H1Cr1H1' _{cent} (α)	178.83
Cp _{cent} -Cr2-H1Cr2H2 _{cent} (α2)	178.01	--	--
H1-Cr1Cr2 _{cent} -H2 (β)	176.68	H1-Cr1Cr1 _{cent} -H1' (β)	180.00
Cr1-H1H2 _{cent} -Cr2 (γ)	175.80	Cr1-H1H1' _{cent} -Cr1' (γ)	180.00
Cr1-H1-Cr2	90.48	Cr1-H1-Cr1'	87.76
Cr1-H2-Cr2	93.93	--	--
H1-Cr1-H2	86.8(18)	H1-Cr1-H1'	92.24
H1-Cr2-H2	88.7(19)	--	--
Cp _{plane} -H1Cr1H2 _{plane}	88.51	Cp _{plane} -H1Cr1H1' _{plane}	88.57
Cp _{plane} -H1Cr2H2 _{plane}	88.47	--	--
H1Cr1H2 _{plane} -H1Cr2H2 _{plane}	2.56, 177.44	H1Cr1H1' _{plane} -H1Cr1'H1' _{plane}	0

Die Hydrido-verbrückten Zweikernkomplexe **13a** und **13b** können auch als Nebenprodukte bei den Umsetzungen von Bis[(μ-bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) und Bis[(μ-bromido)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**) mit Lithium-Aluminiumhydrid oder Ethylmagnesiumbromid beobachtet werden. Auch die Produkte der Reduktion von **2a** und **2b** mit elementarem Kalium in Pentan weisen die Hydrid-Komplexe als Nebenprodukte auf. Die gezeigte Syntheseroute führt zu einer gezielten Darstellung von **13a** und **13b**, wobei die Komplexe in guter Ausbeute und Reinheit erhalten werden.

3.9.2 $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-AlH}_4)]_4$

Um Hydrido-Komplexe des Chroms mit sperrigen Cyclopentadienyl-Liganden auf einem weiteren Weg darzustellen, sollte Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) mit Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt werden. Als Produkt wurden Verbindungen mit zwei möglichen Strukturmotiven postuliert. Es könnten sowohl ein Hydrido-verbrückter Mehrkernkomplex, als auch ein Produkt der Substitution der Bromide von **2a** durch Aluminiumhydrid-Fragmente entstehen. Im weiteren Verlauf der Diskussion wird von einer Substitutionsreaktion des Bromids durch Tetrahydridoaluminat ausgegangen, da das gezeigte Strukturmotiv röntgenkristallographisch bestätigt werden konnte.



Schema 23: Darstellung von Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom-tetrahydridoaluminat] (**14**).

Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) wurde mit Lithiumaluminiumhydrid in einem molaren Verhältnis von 1:2 in THF bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 23). Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich im Verlauf der Umsetzung von dunkelblau nach dunkelbraun. Nach insgesamt acht Tagen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert und getrocknet. Die Rohausbeute betrug dabei 98%. Durch Umkristallisation aus Pentan bei einer Temperatur von -30 °C konnte ein hellbrauner, feinkristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 49% erhalten werden. Die Elementaranalyse von **14** weist eine Abweichung der theoretisch berechneten und gefundenen Werte für die Kohlenstoff-Atome von 1.64% auf (Tabelle 74). Die gefundenen und die berechneten Werte für die Wasserstoff-Anteile stimmen gut überein.

Tabelle 74: Elementaranalyse von Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom-tetrahydridoaluminat)] (**14**).

$C_{68}H_{132}Al_4Cr_4$ (14) M = 1265.71 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	64.53	10.51
gefunden	62.89	10.27

Der Komplex **14** ist in Pentan, Toluol und THF ohne weitere Farbänderung löslich. Der Schmelzpunkt der Verbindung **14** liegt zwischen 176 - 177 °C, wobei eine stärkere Verfärbung des Feststoffs aufgrund einer partiellen Zersetzung beobachtet werden kann. Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromtetrahydridoaluminat)] (**14**) ist extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich. Die Eigenfarbe des Komplexes ändert sich nach einer kurzzeitigen Lufteinwirkung von braun nach dunkelbraun. Nach längerem Luftkontakt tritt eine Grünfärbung des gelösten Komplexes auf.

Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromtetrahydridoaluminat)] (**14**) besitzt diamagnetische Eigenschaften, sodass eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt werden konnte. Im Bereich von 5 bis -12 ppm eines 1H -NMR-Spektrums werden vier Resonanzsignale beobachtet (Tabelle 75). Die Protonen der benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen am Ringgerüst treten bei 1.38 ppm in Resonanz. Die Signale der Protonen von *tert*-Butyl-Gruppen in 4-Position werden bei einer Verschiebung von 1.27 ppm beobachtet. Beide benachbarten Resonanzsignale liegen in einem Integralverhältnis von 2:1 zueinander. Die Signale für die Protonen am Ringgerüst können bei 4.53 ppm detektiert werden. Die Protonen zwischen den Chrom- und Aluminium-Zentren treten bei -11.13 ppm in Resonanz. Eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen erfolgte anhand der Integrale.

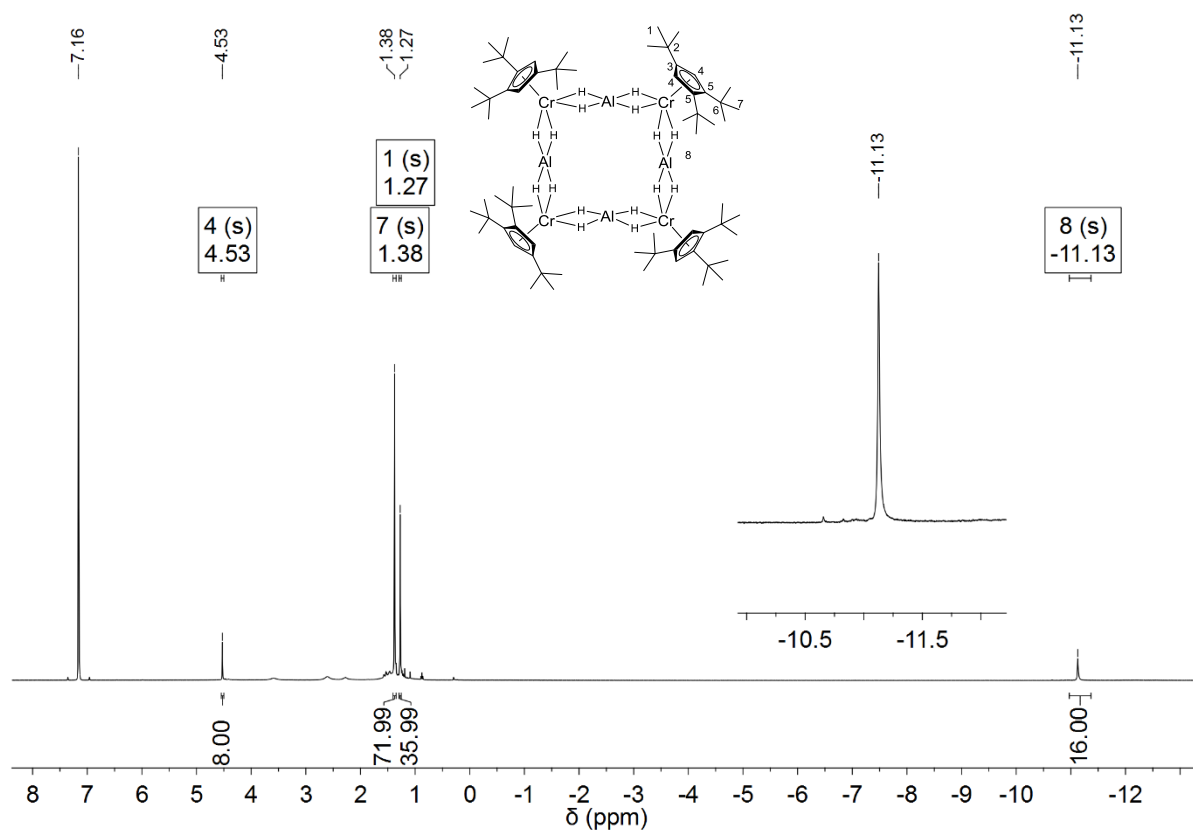


Abbildung 90: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu, \eta^2\text{:}\eta^2\text{-AlH}_4)]_4$ (**14**) (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

Tabelle 75: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **14** (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
4.53	s	H-4 (8H, Cp'''-H)
1.38	s	H-7 (72H, tBu)
1.27	s	H-1 (36H, tBu)
- 11.13	s	H-8 (16H, AlH ₄)

Eine temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung von **14** im Bereich von 293 bis 193 K zeigt eine Verbreiterung aller Signale bei tiefen Temperaturen. Das Resonanzsignal bei -11.13 ppm für die Hydrido-Brücken zwischen den Metallzentren wird ab 213 K deutlich breiter (Abbildung 91). Bei höheren und mäßig abgesenkten Temperaturen tauschen axiale und äquatoriale Hydrido-Liganden schnell ihre Plätze, sodass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein ausgemitteltetes Signal detektiert wird. Bei 203 und stärker noch bei 193 K wird der Austausch langsam und es können die beiden Positionen unterschieden werden.

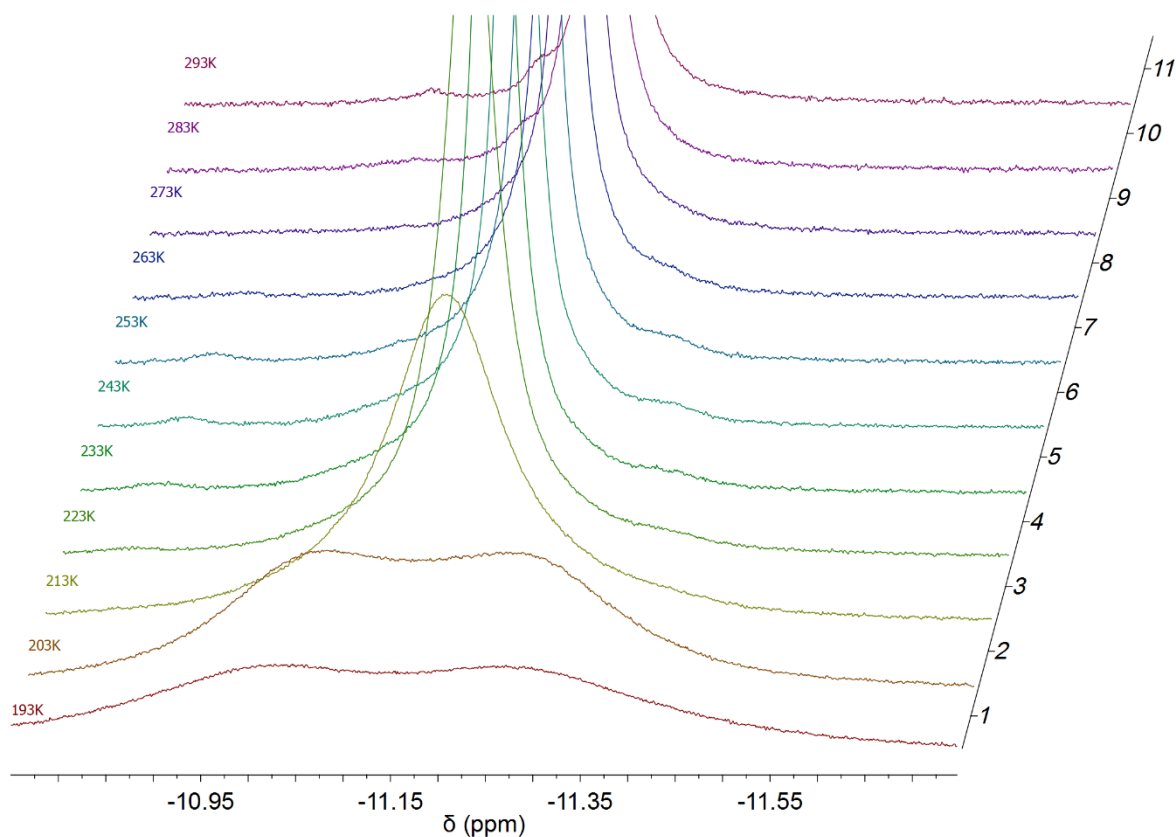


Abbildung 91: ^1H -NMR-Spektren von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-AlH}_4)]_4$ (**14**) im Bereich von -10.84 bis -11.65 ppm (400 MHz, 193 - 293 K, Toluol- d_8).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromtetrahydridoaluminat] (**14**) werden sieben Resonanzsignale der Kohlestoffatome der alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden detektiert (Tabelle 76). Bei einer Verschiebung von 115.2 und 112.6 ppm treten die Kohlenstoff-Atome des Ringgerüsts, an denen sich die *tert*-Butyl-Substituenten befinden, in Resonanz. Leicht tieffeldverschoben werden dabei die Kohlenstoff-Atome der 4-Position detektiert. Bei 79.7 ppm befindet sich das Signal für die Kohlenstoff-Atome des Ringgerüsts ohne Substituenten. Im Bereich von 35 bis 30 ppm treten die Kohlenstoff-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen in Resonanz. Die Richtigkeit der Zuordnung konnte mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

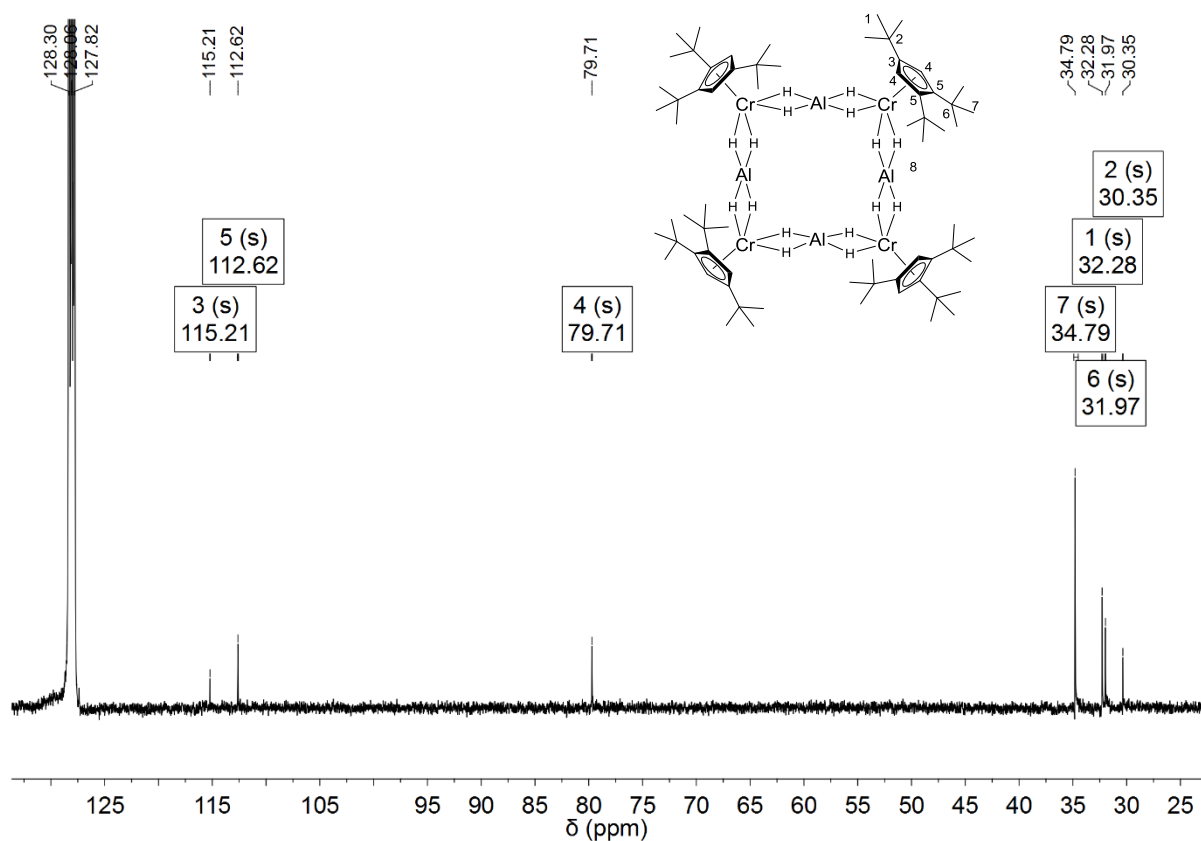


Abbildung 92: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu,\eta^2\text{-}\eta^2\text{-AlH}_4)]_4$ (**14**)
(100 MHz, 295.9 K, C_6D_6).

Tabelle 76: ^{13}C -NMR-Daten von **14** (100 MHz, 295.9 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Zuordnung
115.2	C-3 ($\text{Cp}^{\text{**}}$ -Ring)
112.6	C-5 ($\text{Cp}^{\text{**}}$ -Ring)
79.7	C-4 ($\text{Cp}^{\text{**}}$ -Ring)
34.8	C-7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3(\text{tBu})$)
32.3	C-1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3(\text{tBu})$)
32.0	C-6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3(\text{tBu})$)
30.4	C-2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3(\text{tBu})$)

Das IR-Spektrum von Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromtetrahydridoaluminat] (**14**) ist dem IR-Spektrum von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) ähnlich. Die detektierten Schwingungsbanden liegen in einem ähnlichen

Bereich bei leicht verschobenen Wellenzahlen. Die Zuordnung wurde bereits im Kapitel 3.1.2 durchgeführt. Die genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil der Arbeit angegeben.

Schwarze Einkristalle von Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromtetrahydridoaluminat] (**14**) für die Röntgenstrukturanalyse konnten beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten werden. Das Vorliegen eines Komplexes mit vier Chrom- und vier Aluminium-Zentren als Produkt der Synthese konnte dabei bestätigt werden (Abbildung 93). Das komplette Molekül ist an der Achse gegenüberliegender Chrom-Atome abgewinkelt. Vier 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Chrom(II)-Einheiten werden durch vier AlH_4 -Fragmente miteinander verbrückt. Jeder Wasserstoff verbrückt dabei ein Chrom- mit einem Aluminium-Zentrum. Insgesamt befinden sich immer zwei Hydrido-Brücken zwischen den unterschiedlichen Metallzentren. Die $\text{Cp}^{\text{III}}\text{CrH}_4$ -Fragmente zeigen eine „four-legged piano-stool“-Geometrie auf. Bei der Betrachtung der Anordnung der Hydride um die Aluminium-Zentren fällt auf, dass sich diese innerhalb einer Halbkugel befinden. Die vier Hydrido-Liganden besetzen vier von fünf Ecken einer trigonalen Bipyramide um jedes Aluminiumatom, wobei eine äquatoriale Position in der Mitte des tetrameren Moleküls freibleibt (Abbildung 95). Die analoge Koordinationsgeometrie („Wippe“) findet man z. B. beim Schwefeltetrafluorid. Das jeweilige Chrom-Zentrum wird vollständig vom 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden und Aluminium-Atomen abgeschirmt. Abbildung 94 veranschaulicht dies am Kalotten-Modell von Tetrakis((1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromtetrahydridoaluminat) (**14**).

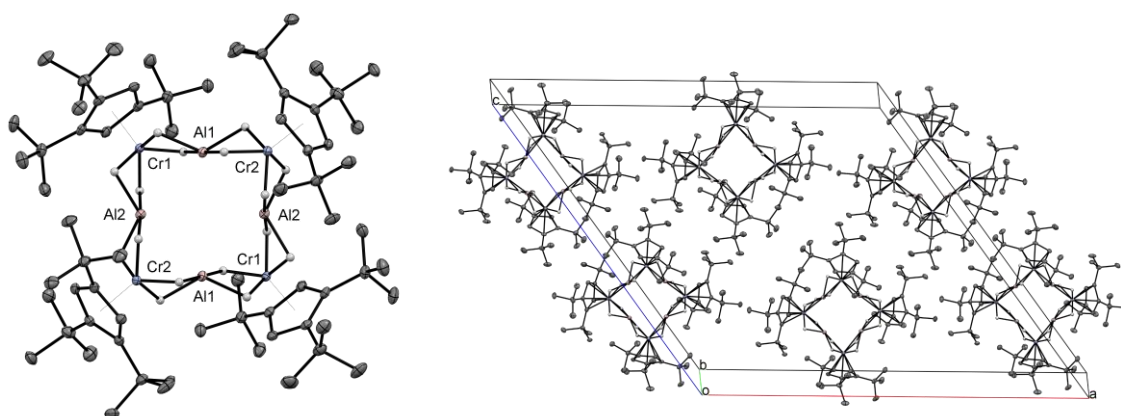


Abbildung 93: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-AlH}_4)]_4$ (**14**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome an den *tert*-Butyl-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromtetrahydridoaluminat] (**14**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 93). Die 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an das jeweilige Chrom-Kation gebunden. Im Vergleich zu allen davor

präsentierten Mehrkernverbindungen des Chroms, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt wurden, zeigt der Komplex **14** die kürzesten Cp^{'''}Cr-Abstände, die bei etwa 1.81 Å liegen. Die Chrom-Atome an einer Kante haben einen Abstand von 4.745 Å. Gegenüberliegende Chrom-Atome sind 6.153 bzw. 6.286 Å voneinander entfernt. Während Aluminium-Atome auf benachbarten Kanten einen Abstand von etwa 3 Å zueinander haben, sind gegenüberliegende Aluminium-Atome etwa 4.2 Å voneinander entfernt. Die Literaturbeispiele zeigen für eine direkte Aluminium-Aluminium-Bindung einen Abstand, der mit etwa 2.63 bis 2.76 Å deutlich kleiner ausfällt.^[171,172] Die Chrom-Aluminium-Abstände von **14** liegen in einem engen Bereich zwischen 2.374 und 2.376 Å. Eine direkte Cr-Al-Bindung im Komplex Cp^{*}AlCr(CO)₅ weist eine ähnliche Länge von 2.3761(6) Å auf, wobei es sich um Al(I) und Cr(0) handelt.^[173] Bei **14** lägen im einfachsten Fall Cr(II) und Al(III) vor, wobei die Oxidationsstufe von Zentralatomen in Hydrido-Komplexen formalen Charakter hat und sich recht weit von der physikalisch-chemischen Realität entfernen kann. Außerdem mahnt der Verdacht auf Cr-Al- und Al-Al-Wechselwirkung zur Vorsicht. Genaue Angaben zu den geometrischen Parametern der Verbindung **14** sind in Tabelle 78 zusammengefasst. Die Cr-Al- bzw. Al-Al-Abstände sind in Tabelle 77 gezeigt.

Tabelle 77: Literaturbeispiele für Cr-Al- und Al-Al-Abstände.

	Cr-Al [Å]	Al-Al [Å]
Cp [*] AlCr(CO) ₅ ^[173]	2.3761(6)	--
[AlC(SiMe ₃) ₃] ₄ ^[171]	--	2.733(2) - 2.747(2)
(Cp [*] Al) ₃ AlN(SiMe ₃) ₂ ^[172]	--	2.6860(11) - 2.6324(11) [Al _{Cp} -Al _N] 2.7540(10) - 2.7625(11) [Al _{Cp} -Al _{Cp}]

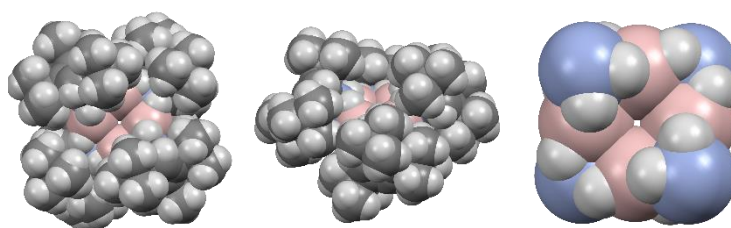


Abbildung 94: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{Cr}(\mu, \eta^2\text{-}\eta^2\text{-AlH}_4)]_4$ (**14**) als Kalotten-Modell.

Das gesamte Molekül liegt abgewinkelt vor. Der Schwerpunkt von Cr₂Cr₂-Atomen spannt einen Winkel mit einer Größe von 119.84° mit den Cr₁-Atomen auf (Abbildung 95). Umgekehrt wird ein Winkel von 120.90° beobachtet. Die H-Atome in *trans*-Position spannen einen Winkel von 176.27° und 177.24° mit dazugehörigem Aluminium-Atom auf. Die Hydride in *cis*-Position

zueinander bilden mit dem jeweiligen Aluminium-Zentrum einen Winkel mit einer Größe von 123.63° und 126.90° . Alle weiteren Winkel und dazugehörige Größen sind in Tabelle 78 zusammengefasst.

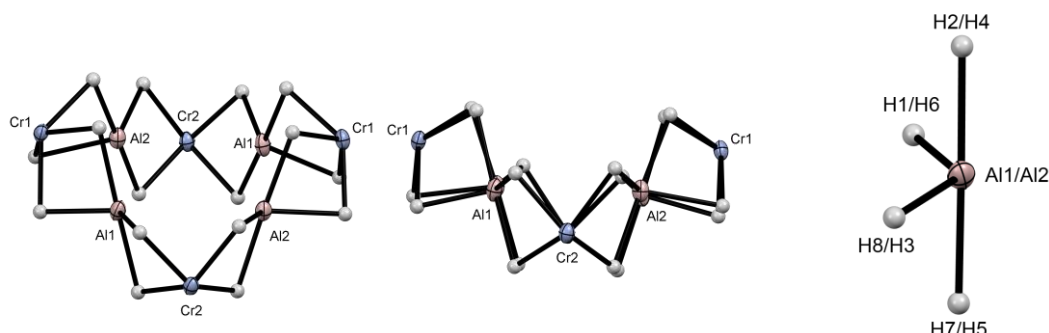


Abbildung 95: Ausschnitte aus der Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-AlH}_4)]_4$ (**14**).

Tabelle 78: Ausgewählte Abstände und Winkel von **14**.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-AlH}_4)]_4$ (14)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr1}$	1.807	Al1-Cr1-Al2	78.75
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Cr2}$	1.811	Al1-Cr2-Al2	77.43
Cr1-Cr2	4.745	H2-Al1-H7	177.24
Cr1-Cr1	6.153	H8-Al1-H1	126.90
Cr2-Cr2	6.286	H4-Al1-H5	176.27
Al1-Al2	2.971	H3-Al1-H6	123.63
Al2-Al1	3.012	$\text{Cr1-Cr2Cr2}_{\text{cent}}\text{-Cr1}$	119.84
Al1-Al1	4.238	$\text{Cr2-Cr1Cr1}_{\text{cent}}\text{-Cr2}$	120.90
Al2-Al2	4.221	Cr-H-Al	89.35 – 91.57
Cr1-Al1	2.374		
Cr1-Al2	2.374		
Cr2-Al1	2.376		
Cr2-Al2	2.375		
Al-H	1.696 - 1.745		
Cr-H	1.581 - 1.648		

3.10 Weitere Vierkernkomplexe des Chroms

Die Synthesen von Cyclopentadienyl-Vierkernkomplexen des Chroms mit einer Cubanstruktur nehmen ihren Anfang in den 60er Jahren. Die ersten Vorschläge zum Aussehen des Produktes aus einer Umsetzung von Chromocen mit Sauerstoff wurden vom *Fischer* 1960 diskutiert.^[174] Das Vorliegen eines Komplexes der Form $[\text{CpCrO}]_4$ konnte zunächst mittels Elementaranalyse und kryoskopischer Molmassenbestimmung belegt werden. Die Diskussion über das Strukturmotiv erfolgte mithilfe der IR-Spektroskopie. Dabei wurde ein Modell, bei dem vier Chrom- und vier Sauerstoff-Atome einen Würfel bilden und die Metallzentren Cyclopentadienyl-Liganden tragen, zunächst verworfen. Der mittels IR-Spektroskopie untersuchte Komplex lieferte nicht die erwarteten Banden für eine Cubanstruktur. Im Einklang mit den erhaltenen Daten bevorzugte *Fischer* ein Strukturmotiv, bei dem die Chrom-Atome abwechselnd mit den Sauerstoff-Atomen einen gewellten Achtring bilden. Das Vorliegen eines würfelförmigen Komplexes $[(\text{CpCr})_4(\mu_3\text{-O})_4]$ wurde erst 22 Jahre später von *Bottomley et al.* röntgenkristallographisch belegt.^[175] Tetramere Chromkomplexe mit Sauerstoff-Atomen konnten ebenfalls mit Methylcyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden isoliert und charakterisiert werden.^[176-178] Literaturbekannt sind auch Cubankomplexe des Chroms mit Phosphido-,^[179] Sulfido-,^[180,181] Selenido-^[176,181,182] oder Hydrido-Liganden^[47,183] auf vier Würfecken und unterschiedliche Alkylcyclopentadienyl-Liganden an den Chromatomen. Die Cp-Cr-, Cr-Cr- und E-Cr-Abstände mit E = P, S, Se und H sind in Tabelle 79 zusammengefasst.

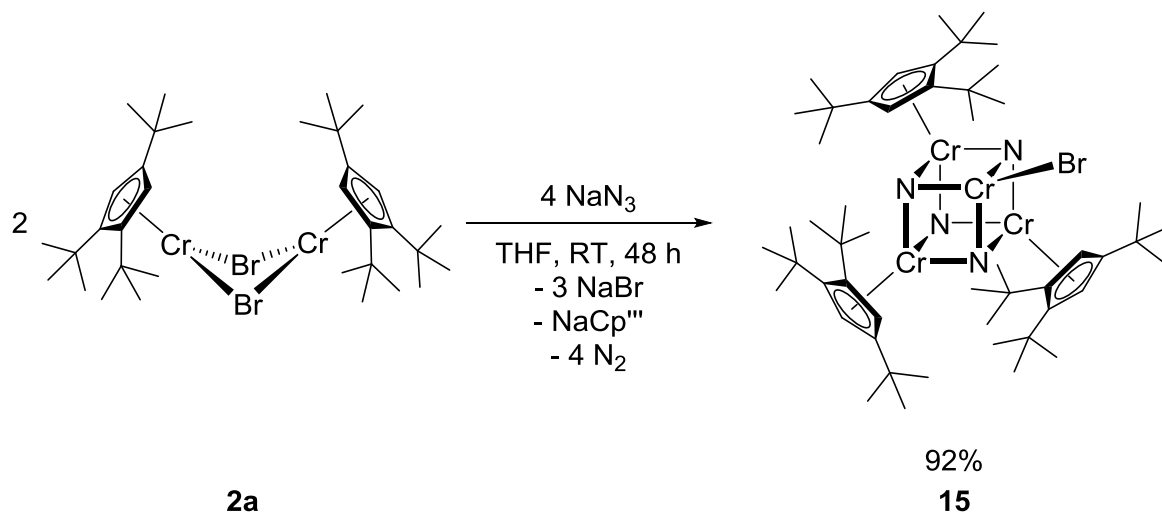
Tabelle 79: Daten zu den Chromkomplexen mit Cubanstruktur.

	$R_{\text{Cp-Cr}} [\text{Å}]$	Cr-Cr [Å]	Cr-E [Å]
$[(\text{Cp}^*\text{Cr})_4(\mu_3\text{-P})_4]^{[179]}$	1.896	2.931, 2.935	2.2609 - 2.2646
$[(\text{CpCr})_4(\mu_3\text{-O})_4]^{[175]}$	1.912 - 1.925	2.702 - 2.900	1.918 - 1.949
$[((\text{MeCp})\text{Cr})_4(\mu_3\text{-O})_4]^{[176]}$	1.923	2.759 - 2.896	1.940 - 1.960
$[(\text{Cp}^*\text{Cr})_4(\mu_3\text{-O})_4]^{[177]}$	1.919 - 1.943	2.828 - 2.840	1.920 - 1.970
$[(\text{Cp}^*\text{Cr})_4(\mu_3\text{-O})_4]^{[178]}$	1.90 - 1.91	2.774 - 2.831	1.926 - 1.963
$[((\text{MeCp})\text{Cr})_4(\mu_3\text{-S})_4]^{[180]}$	1.878	2.822 - 2.848	2.247 - 2.248
$[((\text{MeCOCp})\text{Cr})_4(\mu_3\text{-S})_4]^{[181]}$	1.885 - 1.889	2.8042 - 2.8298	2.241 - 2.252
$[((\text{MeO}_2\text{CCp})\text{Cr})_4(\mu_3\text{-S})_4]^{[181]}$	1.904 - 1.911	2.8214 - 2.8589	2.2584 - 2.2747
$[((\text{EtO}_2\text{CCp})\text{Cr})_4(\mu_3\text{-S})_4]^{[181]}$	1.885 - 1.891	2.7946 - 2.8337	2.2423 - 2.477
$[(\text{CpCr})_4(\mu_3\text{-Se})_4]^{[181]}$	1.899 - 1.901	2.968 - 3.064	2.3957 - 2.3984
$[((\text{MeCp})\text{Cr})_4(\mu_3\text{-Se})_4]^{[176]}$	1.886 - 1.916	2.977 - 3.043	2.389 - 2.397
$[((\text{MeCOCp})\text{Cr})_4(\mu_3\text{-Se})_4]^{[182]}$	1.927	3.010, 3.015	2.426 - 2.432
$[((\text{MeO}_2\text{CCp})\text{Cr})_4(\mu_3\text{-Se})_4]^{[182]}$	1.887 - 1.896	2.9326 - 2.9848	2.3761 - 2.3940
$[((\text{EtMe}_4\text{Cp})\text{Cr})_4(\mu_3\text{-H})_4]^{[47]}$	1.924 - 1.946	2.681 - 2.635	1.799 - 1.806

3.10.1 $[(\text{Cp}^*\text{Cr})_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrBr})]$

Eine Synthese des Azido-verbrückten Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu\text{-N}_3)]_2$ erfolgte ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ und NaN_3 .^[126] In den Vorarbeiten zeigte die analoge Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-I})]_2$ mit NaN_3 nicht wie erwartet das Vorliegen eines Zweikernkomplexes der Form $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-X})]_2$ mit $\text{X} = \text{N}_3$ oder N als Produkt. Eine Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{Cp}^*\text{Cr})_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrOH})]$ mit einer Cr_4N_4 -Cubanstruktur konnte hingegen kristallographisch belegt werden.^[48] An drei von vier Metallzentren sind die Tetra-isopropylcyclopentadienyl-Liganden über eine η^5 -Koordination gebunden. Am vierten Chrom-Atom befindet sich eine Hydroxid-Gruppe. Vier Chrom- und vier Stickstoffatome verbinden sich über zwölf Cr-N-Bindungen zum Cr_4N_4 -Cuban. Als OH-Quelle wurde dabei eine Wasserspür im Lösungsmittel identifiziert. Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine analoge Umsetzung ausgehend von Bis $[(\mu\text{-bromido})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-}butyl\text{-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}]$ (**2a**) durchgeführt werden, wobei ganz besonders auf Sauerstoff- und Wasserausschluss geachtet werden musste. Da die Elementaranalyse des in sehr guter Ausbeute isolierten Reaktionsprodukts mit der röntgenkristallographisch ermittelten Cubanstruktur übereinstimmt,

wird im weiteren Verlauf der Diskussion von einer selektiven Synthese von $[(Cp^{tBu})Cr]_3(\mu_3-N)_4(CrBr)$ nach Reaktionsgleichung in Schema 24 ausgegangen.



Schema 24: Darstellung von Tris((1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom)(bromido-chrom)tetra(μ_3 -nitrid) (**15**).

Eine Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) in THF wurde mit einer Suspension von NaN_3 in THF vereint (Schema 24). Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von dunkelblau zu dunkelbraun-gelb beobachtet wurde. Nach der Aufarbeitung und Extraktion mit Pentan wurde ein dunkelbrauner Feststoff als Rohprodukt erhalten. Eine Umkristallisation aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte einen schwarzen, kristallinen Feststoff. Nach der Korrektur der theoretischen Werte der Elementaranalyse um ein zusätzliches Pentan-Molekül, stimmen diese mit den gemessenen Werten sehr gut überein (Tabelle 80). Obwohl der Komplex **15** vor der elementaranalytischen Untersuchung mehrere Stunden im Vakuum getrocknet wurde, konnte das Lösungsmittel-Molekül nicht entfernt werden. Dieses wird auch ebenfalls im Kristallgitter der Verbindung **15** beobachtet und konnte mitverfeinert werden. Bei der Ausbeute von 92% wird ebenfalls ein Pentan-Molekül mitberücksichtigt.

Tabelle 80: Elementaranalyse von Tris((1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom)(bromido-chrom)tetra(μ_3 -nitrid) (**15**).

$C_{51}H_{87}BrCr_4N_4$ (15) $M = 1044.17\text{ g/mol}$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	58.66	8.40	5.37
berechnet $C_{51}H_{87}BrCr_4N_4 + C_5H_{12}$ (1116.32 g/mol)	60.25	8.94	5.02
gefunden	60.62	8.89	4.85

Tris((1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom)(bromidochrom)tetra(μ_3 -nitrid) (**15**) ist sehr empfindlich gegen Oxidation und Hydrolyse. Aufgrund einer sehr dunklen Eigenfarbe von **15** kann jedoch keine direkte Farbänderung nach kurzzeitiger Luftwirkung beobachtet werden.

Im Bereich von +300 bis -300 ppm eines ^1H -NMR-Spektrums werden keine Resonanzsignale für die Verbindung **15** beobachtet. Neben dem charakteristischen Signal für das deuterierte Lösungsmittel und kleinen Signalen diamagnetischer Verunreinigungen können keine weiteren Resonanzsignale beobachtet werden. Aufgrund seiner paramagnetischen Eigenschaften kann der Komplex **15** mittels NMR-Spektroskopie nicht untersucht werden.

Das IR-Spektrum von Tris((1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom)(bromidochrom)tetra(μ_3 -nitrid) (**15**) ist ähnlich zum IR-Spektrum von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) aufgebaut. Die Schwingungsbanden liegen in einem ähnlichen Bereich bei leicht verschobenen Wellenzahlen (siehe Kapitel 3.1.2). Die genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil der Arbeit angegeben.

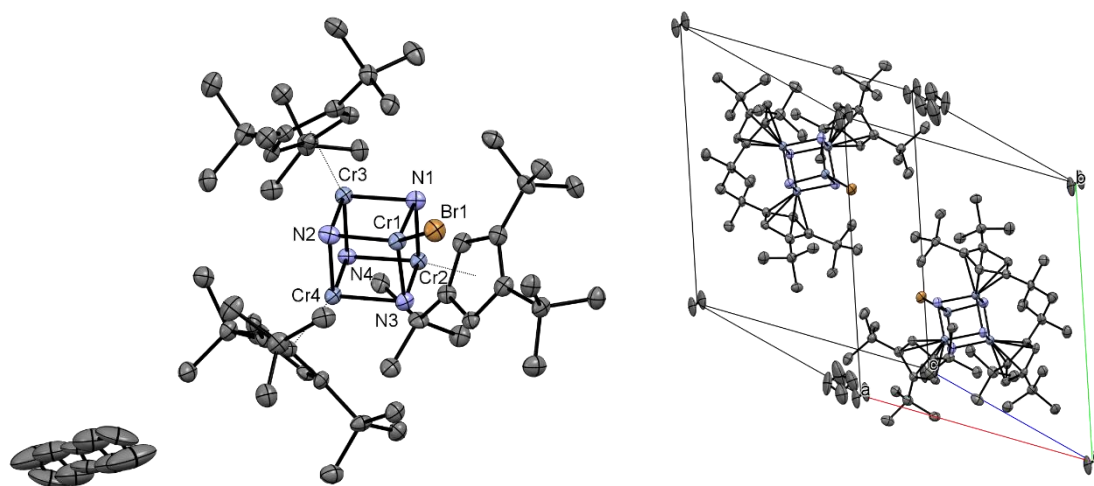


Abbildung 96: Festkörperstruktur von $[[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}]_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrBr})]$ (**15**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Durch Kristallisation aus Pentan bei einer Temperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten schwarze Einkristalle von Tris((1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom)(bromidochrom)tetra(μ_3 -nitrid) (**15**) erhalten werden. Wie bereits erwähnt, zeigte die Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen eines Vierkernkomplexes mit einer Cubanstruktur (Abbildung 96). Dabei wird davon ausgegangen, dass sich alle Metallzentren in der Oxidationsstufe +IV befinden und über N^{3-} -Anionen zu einem Würfel verbunden werden. Die 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an drei von insgesamt vier Chrom(II)-Kationen

gebunden. Am vierten Metallzentrum befindet sich ein Bromido-Ligand. Ein fehlgeordnetes Pentan-Molekül ist ebenfalls in der Einheitszelle zu sehen. Den sterischen Aufwand von drei alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden, die das Cr_4N_4 -Cubangerüst fast vollständig abschirmen, veranschaulicht ein Kalotten-Modell des Moleküls (Abbildung 97).

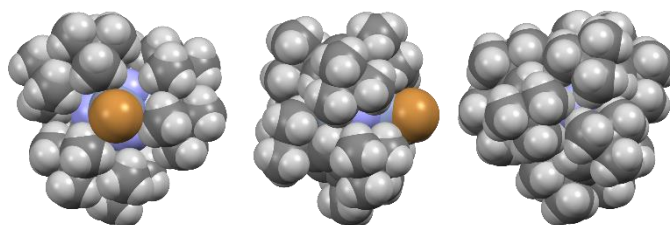


Abbildung 97: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}]_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrBr})$ (**15**) als Kalotten-Modell.

Tris((1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom)(bromidochrom)tetra(μ_3 -nitrid)(**15**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei symmetrieäquivalenten Molekülen **15** und zwei Pentan-Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 96). Die Schwerpunkte der Fünfringe der Cyclopentadienyl-Liganden sind zwischen 1.934 und 1.950 Å vom jeweiligen Chrom(IV)-Kation entfernt. Der Chrom(IV)-Bromid-Abstand liegt bei 2.3799(8) Å und ist um etwa 0.1 Å kürzer als der Chrom(II)-Bromid-Abstand in den Komplexen **5a** und **5b** (siehe Tabelle 26 und Tabelle 81). Die Kanten des Würfels im Grundkern der Verbindung **15** sind nahezu gleich lang. Ein Unterschied von 0.1 Å kann nur bei den drei Kanten beobachtet werden, die von Cr1 ausgehen (Tabelle 81). Die niedrige Koordinationszahl des Chrom-Atoms, das nur an ein Brom und drei Stickstoff-Atome gebunden ist, erklärt diese Beobachtung. Die Cp^{'''}-Liganden an der anderen drei Chrom-Atomen belegen mit ihren 6π-Elektronensystemen und ihrem sterischen Aufwand drei Koordinationsstellen (Abbildung 98). Die Cr-N-Abstände liegen im Cuban **14** im Bereich von 1.773 bis 1.925 Å. Im Vergleich hierzu sind die Kanten der Würfel von $[(^R\text{CpCr})_4(\mu_3\text{-O})_4]$ etwa 1.918 bis 1.970 Å und von $[(\text{Cp}^*\text{Cr})_4(\mu_3\text{-P})_4]$ 2.261 bis 2.265 Å lang.^[175–179] Literaturangaben hierzu wurden in Tabelle 79 zusammengefasst. Die Chrom(IV)-Kationen von **15** sind etwa 2.5 bis 2.6 Å voneinander entfernt. Alle Literaturbeispiele zeigen dabei längere Abstände zwischen den Metallzentren (Tabelle 79). Bindungslängen für **15** sind in Tabelle 81 aufgelistet. Einen Vergleich der wichtigsten Abstände von **15** und $[(^4\text{CpCr})_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrOH})]$ bietet Tabelle 82.

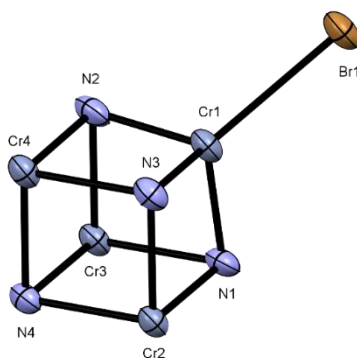


Abbildung 98: Ausschnitte aus der Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}]_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrBr})$ (**15**).

Tabelle 81: Ausgewählte Abstände von **15**.

[[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}]_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrBr})$] (15)			
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Br-Cr1	2.3799(8)	Cr1-N1	1.773(5)
Cp _{cent} -Cr2	1.943	Cr1-N2	1.791(6)
Cp _{cent} -Cr3	1.950	Cr1-N3	1.805(5)
Cp _{cent} -Cr4	1.934	Cr2-N1	1.914(5)
Cr1-Cr2	2.543	Cr2-N3	1.909(5)
Cr1-Cr3	2.552	Cr2-N4	1.913(5)
Cr1-Cr4	2.552	Cr3-N1	1.924(5)
Cr2-Cr3	2.661	Cr3-N2	1.906(5)
Cr2-Cr4	2.647	Cr3-N4	1.915(5)
Cr3-Cr4	2.658	Cr4-N2	1.925(5)
		Cr4-N3	1.918(5)
		Cr4-N4	1.891(5)

Tabelle 82: Vergleich der zusammengefassten Daten.

	^R Cp-Cr [Å]	Cr-Cr [Å]	Cr-N [Å]	Cr-X [Å]
[(Cp ^{'''} Cr) ₃ (μ ₃ -N) ₄ (CrBr)] (15)	1.934-1.950	2.543-2.658	1.773-1.925	2.3799(8)
[(⁴ CpCr) ₃ (μ ₃ -N) ₄ (CrOH)] ^[48]	1.976	2.582-2.655	1.884-1.916	1.743(4)

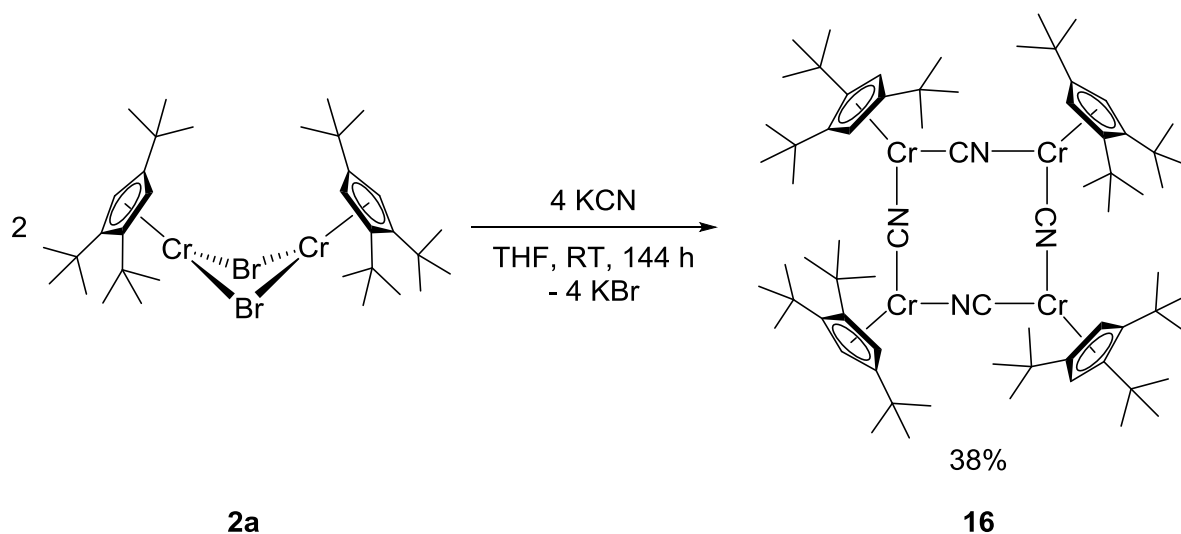
Bei der Betrachtung der N-Cr-N- und Cr-N-Cr-Winkel des Cr₄N₄-Clusters der Verbindung **15** wird eine leichte Verzerrung der Cubanstruktur beobachtet (Tabelle 83). Die N-Cr-N-Winkel an Cr1 liegen bei etwa 97°, die N-Cr-N-Winkel an Cr2, Cr3 und Cr4 sind etwa 88 bis 92° groß. Alle Cr-N-Cr-Winkel liegen im Bereich von 87 bis 89°. Je zwölf Cr-N-Cr- und N-Cr-N-Winkel für Tris((1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom)(bromidochrom)tetra(μ₃-nitrid)(**15**) sind in Tabelle 83 zu finden.

Tabelle 83: Ausgewählte Winkel von **15**.

[[η ⁵ -C ₅ H ₂ fBu ₃ -1,2,4)Cr] ₃ (μ ₃ -N) ₄ (CrBr)] (15)			
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
N1-Cr1-N2	96.9(2)	Cr1-N1-Cr2	87.1(2)
N1-Cr1-N3	97.0(2)	Cr1-N1-Cr3	87.2(2)
N2-Cr1-N3	97.3(2)	Cr2-N1-Cr3	87.8(2)
N1-Cr2-N3	89.0(2)	Cr1-N2-Cr3	87.3(2)
N3-Cr2-N4	92.0(2)	Cr1-N2-Cr4	86.7(2)
N1-Cr2-N3	92.3(2)	Cr3-N2-Cr4	87.9(2)
N1-Cr3-N2	88.3(2)	Cr1-N3-Cr2	86.4(2)
N2-Cr3-N4	91.7(2)	Cr1-N3-Cr4	86.5(2)
N1-Cr3-N4	91.9(2)	Cr2-N3-Cr4	87.5(2)
N2-Cr4-N3	89.2(2)	Cr2-N4-Cr3	88.05(18)
N2-Cr4-N4	91.8(2)	Cr2-N4-Cr4	88.16(17)
N3-Cr4-N4	92.4(2)	Cr3-N4-Cr4	88.58(18)

3.10.2 [Cp^{'''}Cr(μ-CN)]₄

Die Verbindung [Cp^{'''}Cr(μ-CN)]₄ wurde im Rahmen der Dissertation von *Gidt* ausgehend vom Acetato-verbrückten Zweikernkomplex des Chroms mit Tetrakispropyl-cyclopentadienyl-Liganden dargestellt.^[49] Das Strukturmotiv konnte zum ersten Mal kristallographisch untersucht werden, wobei ein Datensatz von gerade ausreichender Qualität erhalten wurde. Für diese Arbeit sollte aus Bis[(μ-bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) ein analoger Cyanido-verbrückter Vierkernkomplex mit Cp^{'''}-Liganden hergestellt und untersucht werden.



Schema 25: Darstellung von Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromcyanid] (**16**).

Zu einer Suspension von Kaliumcyanid in THF wurde eine dunkelblaue Lösung von **2a** in THF hinzugegeben (Schema 25). Das Reaktionsgemisch wurde für sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung über schwarz-grün zu dunkelgrün-gelb beobachtet werden konnte. Nach der Aufarbeitung und Extraktion mit Pentan, konnte ein braun-gelber Feststoff isoliert werden. Ein dunkelgelber, kristalliner Feststoff wurde nach Umkristallisation von **16** aus Pentan bei -30 °C mit einer Ausbeute von 38% isoliert. Die Elementaranalyse von **15** weist eine Abweichung der gefundenen von den theoretisch berechneten C-Werten in Höhe von 1.10% auf (Tabelle 84). Die gemessenen Wasserstoff- und Stickstoff-Werte der Elementaranalyse stimmen sehr gut mit den Theoriewerten für **15** überein. Ähnlich zu Bis[(μ-phenylacetylido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**10**) kann die Bildung von Chromcarbiden während der Messung als eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten dienen. Dabei liegen die Metallzentren von **15**, analog zu **10**, ebenfalls an die sp-hybridisierten Kohlenstoff-Atome gebunden vor.

Tabelle 84: Elementaranalyse von Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chromcyanid] (**16**).

$C_{72}H_{116}Cr_4N_4$ (16) M = 1245.73 g/mol	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	69.42	9.39	4.50
gefunden	68.32	9.46	4.38

Der dunkelgelbe, Cyanido-verbrückte Vierkernkomplex **16** ist sehr empfindlich gegen Oxidation und Hydrolyse. Nach einer kurzzeitigen Lufteinwirkung wird eine Farbänderung nach dunkelbraun beobachtet.

Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromcyanid] (**16**) weist paramagnetische Eigenschaften im 1H -NMR-Spektrum auf. Die Bestimmung der Halbwertsbreiten und der Integrale erweist sich aufgrund starker Überlagerung der Signale als sehr schwierig und ungenau. Auf eine Zuordnung der Resonanzsignale zu Protonen wird an dieser Stelle verzichtet. Die Signalverschiebungen zeigt Tabelle 85.

Tabelle 85: 1H -NMR-Daten von **16** (400 MHz, 293.6 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	δ [ppm]	Multiplizität
15.86	br	8.95	br
15.24	br	8.40	br
10.44	br	7.83	br
9.89	br	4.70	br
9.71	br		

Im IR-Spektrum von Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromcyanid] (**16**) wird neben einem ähnlichen Muster von Schwingungsbanden, die bereits zugeordnet werden konnten (Kapitel 3.1.2, Tabelle 12), eine CN-Schwingungsbande einer mittleren Intensität bei 2122 cm^{-1} detektiert.^[63] Wellenzahlen und Intensitäten aller Banden sind im experimentellen Teil der Arbeit zu finden.

Dunkelgelbe Einkristalle von **16** für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Im Tetramer **16** sind vier 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Chrom-Einheiten durch vier Cyanido-Brücken miteinander verbunden (Abbildung 99). Die zentrale $Cr_4(\mu-CN)_4$ -Einheit ist nahezu planar und ähnelt einem Quadrat. Wegen einer Auslenkung der Cyanido-Brücken

nach außen sind die Winkel im $\text{Cr}_4(\mu\text{-CN})_4$ -Zwölfring an den Chrom-Atomen größer als 90° ($93.93(7)$ bis $96.69(7)^\circ$) und an den N- und C-Atomen entsprechend kleiner als 180° . Cr-Cr-Abstände betragen entlang der Kanten 5.152 bis 5.213 \AA , in Diagonalrichtung 7.311 und 7.317 \AA . Die verbrückenden CN-Liganden zeigen keine bevorzugte Orientierung zwischen den Metallzentren (CN oder NC). Beide alternativen Orientierungen jedes der vier Cyanido-Liganden wurden in das Modell von **16** aufgenommen. In Abbildung 99 wird beispielhaft nur eine davon gezeigt. Fehlgeordnete Pentan-Moleküle konnten ebenfalls in der Einheitszelle detektiert und mitverfeinert werden. Diese ordnen sich in der Mitte des Vierecks an. Der sterische Aufwand von den 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden ist am Kalotten-Modell zu sehen (Abbildung 100). Der Komplex **16** wird dabei sowohl ohne, als auch mit den co-kristallisierten Pentan-Molekülen dargestellt.

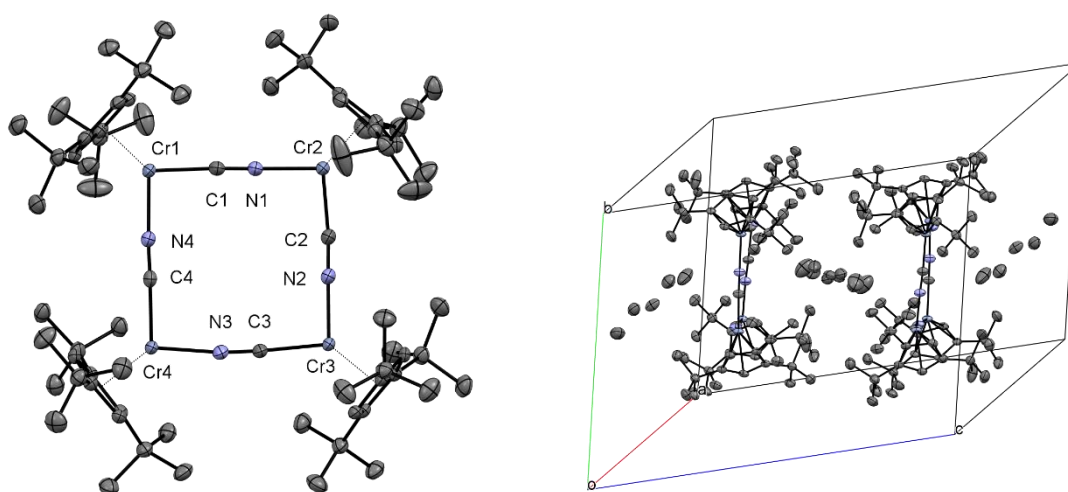


Abbildung 99: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-CN})]_4$ (**16**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromcyanid] (**16**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 100). Zusätzlich hierzu werden noch zwei *n*-Pentan-Moleküle in der Einheitszelle vorgefunden. Die Zentroide der Cyclopentadienyl-Liganden sind 1.927 bis 1.945 \AA vom jeweiligen Chrom-Atom entfernt. Die C-N-Bindungslängen liegen zwischen $1.156(3)$ und $1.162(3) \text{ \AA}$. Die Abstände zwischen den Metallzentren und den Kohlenstoff- bzw. Stickstoff-Atomen des jeweiligen Brückenliganden sind 2.01 bis 2.02 \AA groß. Diese Daten stimmen mit denen des früher erhaltenen Derivates $[\text{}^4\text{CpCr}(\mu\text{-CN})_4]^{[49]}$ gut überein. Ausgewählte Abstände von **16** sind in Tabelle 86 dargestellt.

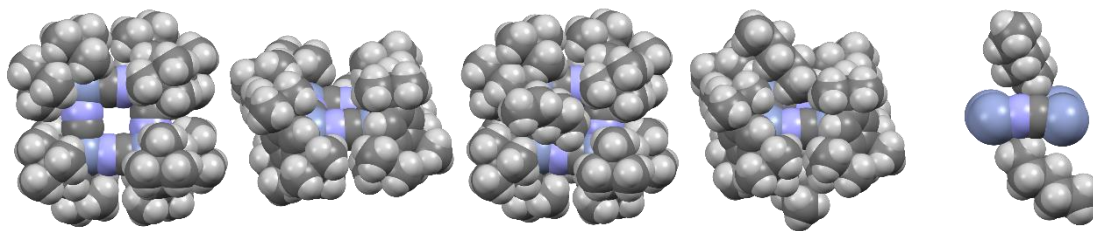


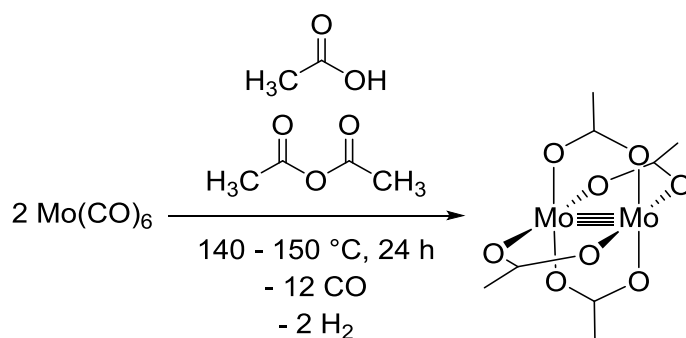
Abbildung 100: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Cr}(\mu\text{-CN})]_4$ (**16**) als Kalotten-Modell ohne und mit eingebauten Pentan-Molekülen.

Tabelle 86: Ausgewählte Abstände und Winkel von **16**.

[($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4}$)Cr($\mu\text{-CN}$)] ₄ (16)					
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -Cr1	1.932	C1-N1	1.156(3)	C4-Cr1-N1	93.93(7)
Cp _{cent} -Cr2	1.927	C2-N2	1.156(3)	C1-Cr2-N2	95.02(7)
Cp _{cent} -Cr3	1.941	C3-N3	1.162(3)	C2-Cr3-N3	96.69(7)
Cp _{cent} -Cr4	1.945	C4-N4	1.158(3)	C3-Cr4-N4	95.96(7)
Cr1-Cr2	5.174	Cr1-C1/N1	2.0103(18)		
Cr2-Cr3	5.152	Cr1-N4/C4	2.0167(17)		
Cr3-Cr4	5.213	Cr2-C2/N2	2.0123(17)		
Cr4-Cr1	5.162	Cr2-N1/C1	2.0089(18)		
Cr1-Cr3	7.317	Cr3-C3/N3	2.0336(17)		
Cr2-Cr4	7.311	Cr3-N2/C2	2.0190(17)		
		Cr4-C4/N4	2.0208(17)		
		Cr4-N3/C3	2.0319(18)		

4 Molybdänkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden

Die Erfahrung bei der Darstellung von reaktiven Halogenido-verbrückten Zweikernkomplexen des Chroms in der Oxidationsstufe +II mit Alkylcyclopentadienyl-Liganden sollte auf die Komplexe des Molybdäns übertragen werden. Als Ausgangsverbindung für die weiterführenden Experimente sollte in Analogie zum Chrom-Edukt Molybdän(II)acetat verwendet werden. Das Hauptaugenmerk sollte zunächst auf der Synthese von Acetato-verbrückten, zweikernigen Komplexen mit Cyclopentadienyl-Liganden liegen. Anschließend sollten die Acetato-Brücken durch Halogenide substituiert werden. Die Ausgangsverbindung, Molybdän(II)acetat, kann nach einer bekannten Synthesevorschrift ausgehend von Molybdänhexacarbonyl und Essigsäure unter Zugabe von Essigsäureanhydrid dargestellt werden (Schema 26).^[184]



Schema 26: Darstellung von Molybdän(II)acetat nach *Wilkinson et al.*^[184]

Die Synthese von Molybdän(II)benzoat im Jahre 1959 legte den Grundstein für die neue Verbindungsklasse zweikerniger Carboxylat-Komplexe des Molybdäns.^[185] Syntheserouten zur gezielten Darstellung einer Vielzahl an Molybdän(II)carboxylaten, darunter auch Molybdän(II)acetat, wurden 1964 von *Wilkinson et al.* präsentiert.^[184] Trotz der seit 1953 bekannten Struktur des Chrom(II)acetat Dihydrats^[53] wurde beim Molybdän(II)acetat zunächst nicht von einer analogen Struktur ausgegangen. Im Jahre 1965 gelang *Lawton* und *Mason* der erste Einblick in die Kristallstruktur des Moleküls.^[186] Molybdän(II)acetat konnte ebenfalls als Zweikernkomplex mit vier verbrückenden Acetato-Liganden und einer direkten Bindung zwischen den Metallzentren identifiziert werden. Der Mo-Mo-Abstand betrug dabei 2.11 Å. Neun Jahre später wurde Molybdän(II)acetat mithilfe verbesserter Methoden der Röntgenstrukturanalyse erneut von *Cotton et al.* untersucht.^[187] Dabei konnten die Abstände der Atome innerhalb des Moleküls präzise bestimmt werden (Tabelle 87). Der kürzeste Mo-Mo-Abstand wurde von *Kelley* und *Fink* 1982 mithilfe von Gasphasen-Elektronenbeugung

detektiert.^[188] Dieser betrug 2.079(3) Å und ist somit um 0.014 Å kürzer als der Metall-Metall-Abstand von Molybdän(II)acetat im Festkörper.

Tabelle 87: Zeitlicher Verlauf der Charakterisierung von $[\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2]_2$.

#	Jahr	Beitrag	Autor	Mo-Mo [Å]	Mo-OAc [Å]
1	1964	Entdeckung	<i>Wilkinson</i> ^[184]	--	--
2	1965	erste strukturelle Untersuchung	<i>Lawton und Mason</i> ^[186]	2.11	2.07 - 2.12
3	1974	genauere kristallographische Untersuchung	<i>Cotton et al.</i> ^[187]	2.0934(8)	2.107(5) - 2.137(4)
4	1982	Untersuchung mittels Gasphasen-Elektronenbeugung	<i>Kelley und Fink</i> ^[188]	2.079(3)	2.108(3)

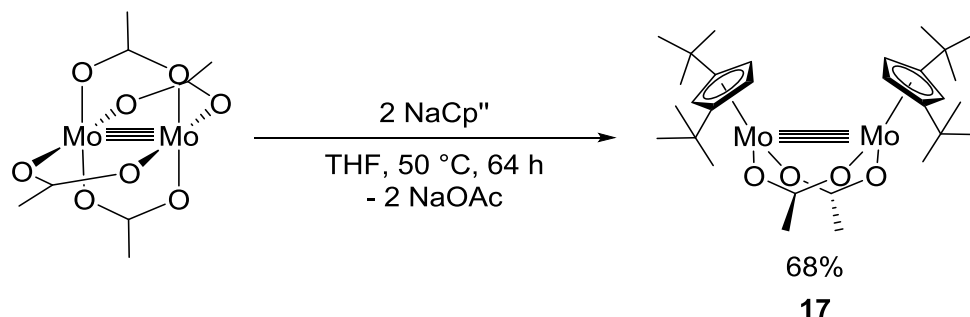
4.1 Acetato-verbrückte Zweikernkomplexe des Molybdäns

In bisher unveröffentlichter Arbeit konnte die Verbindung $[\text{}^4\text{CpMo}(\mu\text{-OAc})_2]$ von *Gidt* erfolgreich isoliert und charakterisiert werden. Aufgrund einer sehr starken Molybdän-Molybdän-Bindung und einer gegenseitigen Abstoßung der sperrigen Alkylreste der Hilfsliganden wird eine Veränderung der Koordination des Ringgerüsts am Metallzentrum von η^5 zu η^3 beobachtet. Wird anstelle von Tetraisopropylcyclopentadien der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand verwendet, so kommt es beim Versuch der Darstellung eines analogen Zweikernkomplexes zur Bildung von Bis[(pentamethylcyclopentadienylmolybdän)(oxo)(η^2 -acetato)(μ -oxo)-(μ -ethylidin)]. Das zweikernige Produkt weist an einem Molybdän-Atom einen bidentaten Acetato-Liganden auf. Ein zweites Acetat-Anion findet sich in Form dreier Bruchstücke, von denen ein Ethylidin-Fragment und ein Sauerstoff-Atom als verbrückende Liganden fungieren. Das zweite Sauerstoff-Atom ist terminal am anderen Molybdänatom gebunden. Der Komplex zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Singulets für die beiden Cp^* -Liganden.

4.1.1 $[\text{Cp}''\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2]$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht weitere Derivate der Acetato-verbrückten Zweikernkomplexe des Molybdäns mit den sperrigsten Vertretern der Alkylcyclopentadienyl-Liganden darzustellen. Die Umsetzungen von Molybdän(II)acetat mit Penta-isopropyl- und 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden zeigten keine Bildung der gewünschten

Produkte. Dies wurde durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie belegt. Als Ursache hierfür kommt der Platzbedarf der Cyclopentadienyl-Liganden in Frage. Eine Produktbildung konnte lediglich bei der Umsetzung von Molybdän(II)acetat mit dem etwas weniger sperrigen 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienid beobachtet werden.



Schema 27: Darstellung von Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)molybdän(II)] (**17**).

Vor der Synthese wurden Molybdän(II)acetat^[184] und Natrium-1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienid^[57,189] nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt. Zwei Äquivalente NaCp* wurden anschließend mit $[\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2]_2$ in THF bei 50 °C umgesetzt (Schema 27). Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich dabei von gelb-braun nach rot-braun. Nach dem Beenden der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Nach dem Umkristallisieren von Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)molybdän(II)] (**17**) aus Pentan bei einer Temperatur von -30 °C wurde ein dunkelroter, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 68% in sehr guter Reinheit erhalten (Tabelle 88).

Tabelle 88: Elementaranalyse von Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-molybdän(II)] (**17**).

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Mo}_2\text{O}_4$ (17) M = 664.63 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	54.22	7.28
gefunden	54.23	7.15

Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)molybdän(II)] (**17**) ist in Pentan, Toluol und THF ohne weitere Farbänderung löslich und ist sehr empfindlich gegen Oxidation und Hydrolyse. Nach kurzzeitiger Luftfeinwirkung wird zunächst eine starke Farbänderung nach braun und anschließen nach grün beobachtet.

Anders als die analogen Verbindungen Bis[(μ -acetato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1a**) und Bis[(μ -acetato)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**1b**) weist Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)molybdän(II)] (**17**) diamagnetische Eigenschaften auf.

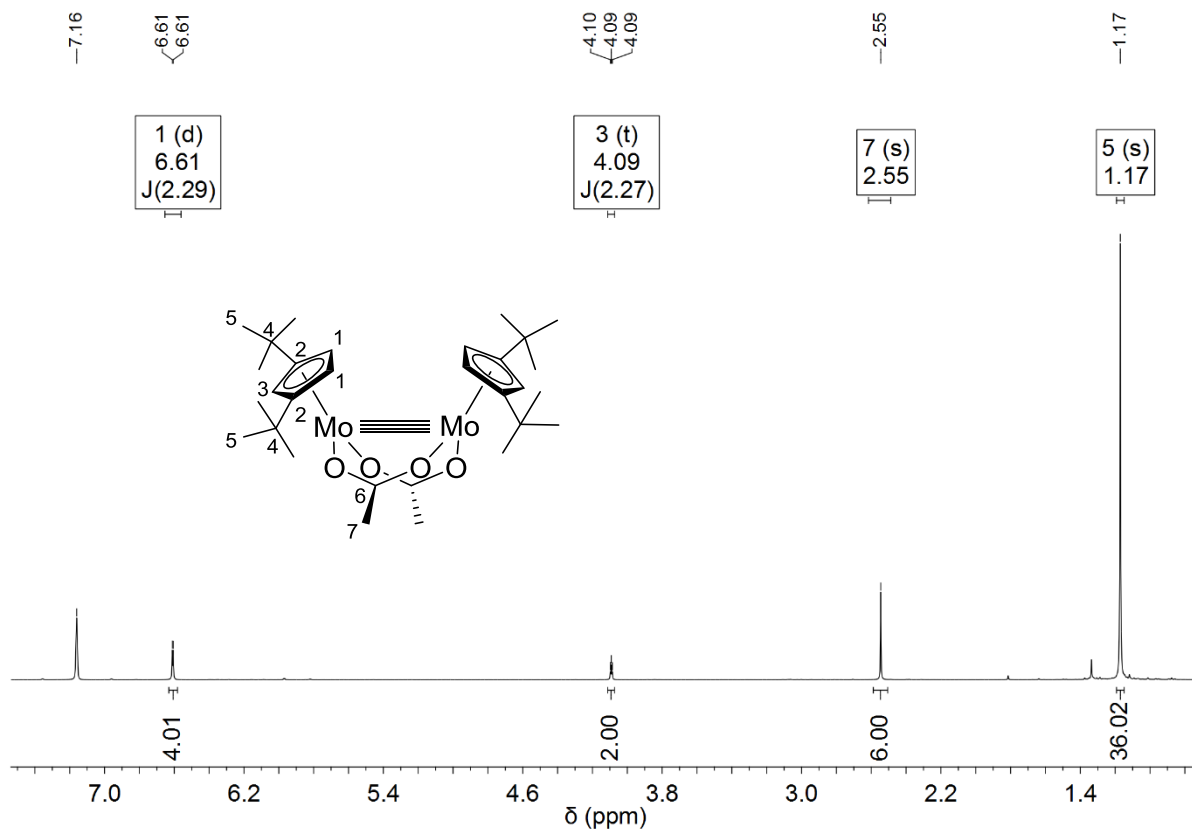


Abbildung 101: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2]$ (400 MHz, 294.3 K, C_6D_6).

Für den Komplex **17** werden im Normalbereich eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums vier Signale detektiert (Tabelle 89). Für die Protonen, die sich in direkter Nachbarschaft am Ringgerüst befinden, wird ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von 6.61 ppm detektiert. Dieses liegt als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 2.29 Hz vor. Das Proton in der 2-Position zwischen den beiden *tert*-Butyl-Substituenten tritt bei 4.09 ppm in Resonanz und spaltet zu einem Triplet auf. Bei einer Verschiebung von 1.17 ppm wird ein scharfes Signal für die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen beobachtet. Das Signal für die H-Atome der Methyl-Gruppen verbrückender Acetato-Liganden wird bei 2.55 ppm detektiert. Eine eindeutige Zuordnung der detektierten Signale zu den jeweiligen Protonen erfolgte anhand der Integrale und der chemischen Verschiebung.

Tabelle 89: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **17** (400 MHz, 294.3 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante	Zuordnung
6.61	d	$J_{\text{HH}} = 2.29$ Hz	H-1 (4H, Cp''-Ring)
4.09	t	$J_{\text{HH}} = 2.27$ Hz	H-3 (2H, Cp''-Ring)
2.55	s	--	H-7 (6H, OAc)
1.17	s	--	H-5 (36H, <i>t</i> Bu)

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)molybdän(II)] (**17**) werden fünf Resonanzsignale der Kohlenstoff-Atome der alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden und zwei Resonanzsignale der Brückenliganden detektiert (Tabelle 90). Bei den Verschiebungen von 183.8 und 23.6 ppm treten die Kohlenstoff-Atome der Acetato-Liganden in Resonanz. Dabei liegt das Signal für die C-Atome der Methyl-Gruppen hochfeldverschoben vor. Die Resonanzsignale der Kohlenstoff-Atome der Ringgerüste von 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden werden bei 136.4, 96.3 und 86.6 ppm detektiert. Die Kohlenstoff-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen treten bei 32.0 und 31.6 ppm in Resonanz. Die Richtigkeit der Zuordnung konnte mit Hilfe von $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMQC-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt werden.

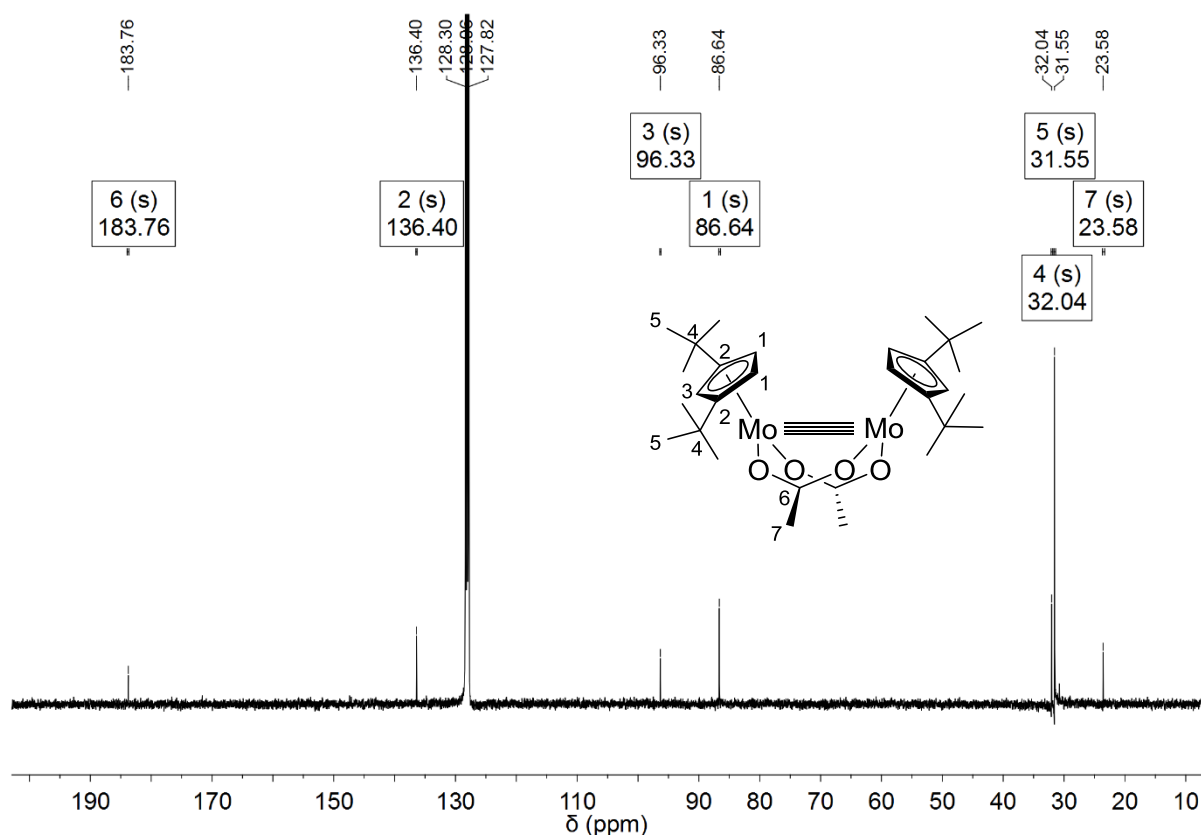
**Abbildung 102:** $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2]$ (100 MHz, 295.3 K, C_6D_6).

Tabelle 90: ^{13}C -NMR-Daten von **17** (100 MHz, 295.3 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Zuordnung
183.8	C-6 (OAc)
136.4	C-2 (Cp''-Ring)
96.3	C-3 (Cp''-Ring)
86.6	C-1 (Cp''-Ring)
32.0	C-4 (C(CH ₃) ₃ (tBu))
31.6	C-5 (C(CH ₃) ₃ (tBu))
23.6	C-7 (OAc)

Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)molybdän(II)] (**17**) wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht. Eine mögliche Zuordnung der Banden ist in Tabelle 91 zusammengefasst. Bei den Literaturbeispielen liegen die Schwingungsbanden bei nur leicht verschobenen Wellenzahlen.^[63,64,190] Für den Komplex **17** werden im Bereich zwischen 1520 bis 1428 cm^{-1} vier Schwingungsbanden detektiert, die nicht eindeutig einer bestimmten Schwingungsart zugeordnet werden können (Tabelle 91, Eintrag 2 und 3). Ebenfalls kann keine Zuordnung bei der OCO-Deformationsschwingung getroffen werden. Zwei Banden bei 803 und 793 cm^{-1} kämen hierfür in Frage (Eintrag 6).

Tabelle 91: Mögliche Zuordnung der IR-Schwingungsbanden von **17** und vergleichbare Schwingungsbanden der Ausgangsverbindung.

#	Zuordnung	[Cp''Mo(μ -OAc)] ₂ (17) Wellenzahl [cm ⁻¹]	[Mo(μ -OAc)] ₂ ^[190] Wellenzahl [cm ⁻¹]
1	C-H Valenzschwingung	2961 (s), 2901 (m), 2869 (m)	2930 (vw)
2	antisymmetrische und symmetrische OCO Valenzschwingung	1520 (m)**, 1491 (m)**, 1461 (m)**, 1428 (s)**	1550 (vs), 1435 (vs)
3	C=C Valenzschwingungsbande des aromatischen Fünfringes	1520 (m)**, 1491 (m)**, 1461 (m)**, 1428 (s)**	--
4	charakteristische, symmetrische C(CH ₃) _n Deformationsschwingung (<i>t</i> Bu- bzw. Me-Gruppen)	1388 (m), 1359(m)	1346 (s)
5	charakteristische Schwingungsbanden ohne genaue Zuordnung*	1251 (m)*	--
6	OCO Deformationsschwingung	803 (m)**, 793 (m)**	760 (vs)

*zwei Möglichkeiten: 1.) C-C-Valenzschwingung der Alkyl-Reste am Cp-Ring; 2.) C-H Deformationsschwingung.

** keine eindeutige Zuordnung möglich

Einige IR-Spektren, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden, weisen eine OH-Schwingungsbande auf. Die Probe wird zwar stets unter Inertgas vorbereitet und mit KBr gepresst, der Pressling muss jedoch für wenige Sekunden der Umgebungsluft ausgesetzt werden. Beim Überführen eines KBr-Presslings mit der Probe vom Presswerkzeug zum IR-Spektrometer wird eine kleine Menge an Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft aufgenommen. An der weiterhin bestehenden Eigenfarbe der Verbindung wird ersichtlich, dass diese nur an der Oberfläche absorbiert und nicht sofort in die Tiefe des KBr-Presslings eindringt. Eine leichte Trübung wird dabei ebenfalls beobachtet. Dieses Verhalten wurde am Beispiel von Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)molybdän(II)] (**17**) untersucht. Nach der Aufnahme des IR-Spektrums von **17** wurde der KBr-Pressling an der Luft aufbewahrt und anschließend nach einer Woche, sowie nach zwei Monaten erneut vermessen. Im Laufe der Zeit wurde sowohl eine stärkere Trübung des KBr-Presslings, als auch eine Farbänderung der Probe von dunkelrot nach dunkelrot-grün beobachtet. In den IR-Spektren, vor allem in dessen Finger-print-Bereichen, wird eine deutliche Veränderung der Lage und Intensität der Schwingungsbanden beobachtet (Abbildung 103 und Abbildung 104). Diese tritt jedoch erst nach einer langen Zeit unter Luftwirkung auf. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die empfindlichen Verbindungen im KBr-Pressling geschützt vorliegen und erst nach einer längeren Zeit oxidiert bzw. hydrolysiert werden. Während der ersten Messung ist die Menge

der oxidierten oder hydrolysierten Probe an der Oberfläche des KBr-Presslings sehr gering. Die daraus resultierenden Schwingungsbanden sind im Spektrum kaum oder gar nicht detektierbar.

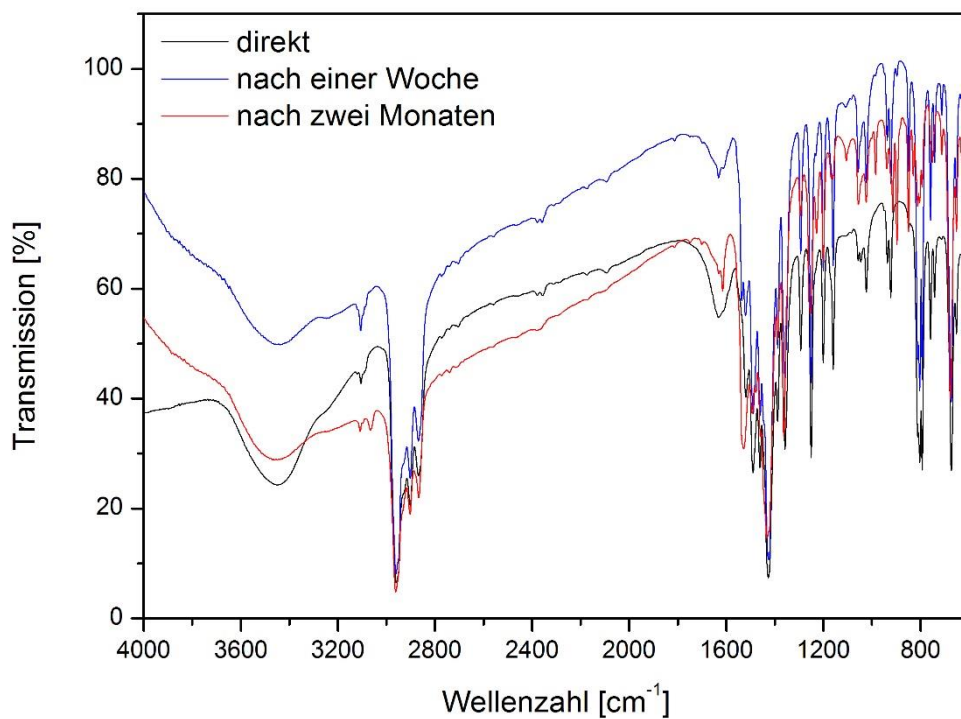


Abbildung 103: IR-Spektren von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2]$ (**17**) nach direkter Messung (schwarz), nach einer Woche an der Luft (blau) und nach zwei Monaten an der Luft (rot).

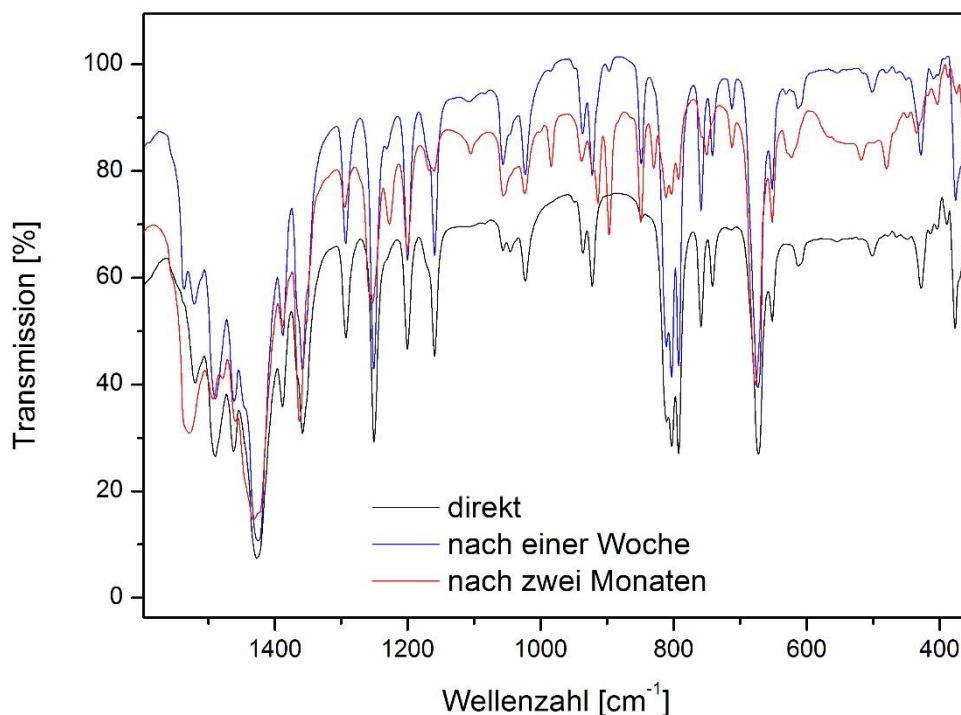


Abbildung 104: IR-Spektren im Finger-print-Bereich von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2]$ (**17**) nach direkter Messung (schwarz), nach einer Woche an der Luft (blau) und nach zwei Monaten an der Luft (rot).

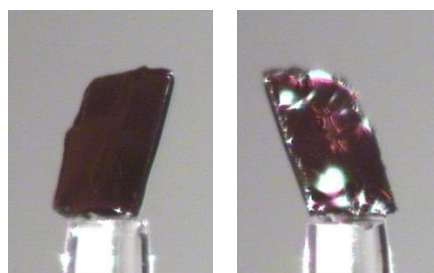


Abbildung 105: Fotoaufnahmen von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2]$ (**17**) als Kristall.

Dunkelrote Einkristalle von **17** für die Röntgenstrukturanalyse wurden beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten (Abbildung 105). Der Komplex **17** weist ein Strukturmotiv ähnlich zu den Chrom-Verbindungen **1a** und **1b** auf. Bis[$(\mu\text{-acetato})\text{-}(1,3\text{-di-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{molybdän(II)}$] (**17**) liegt als ein Zweikernkomplex vor, bei dem die Cp''-Mo-Fragmente durch zwei Acetato-Liganden verbrückt sind (Abbildung 106). Zusätzlich wird eine direkte Mo-Mo-Bindung beobachtet. Die 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind aufgrund sperriger Alkylreste über eine η^3 -Koordination an die

Molybdän(II)-Kationen gebunden. Dabei zeigen die *tert*-Butyl-Gruppen beider Hilfsliganden weg vom Mittelpunkt des Moleküls. Diese Anordnung weist die kleinste sterische Spannung innerhalb des Moleküls auf und wird von den 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden bevorzugt (Abbildung 108).

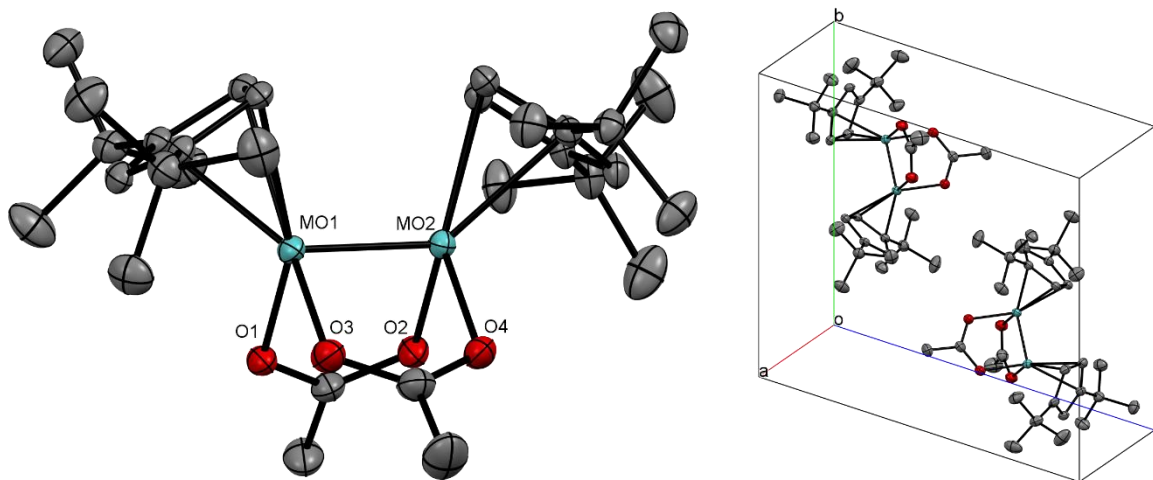


Abbildung 106: Festkörperstruktur von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{Mo}(\mu\text{-OAc})_2]$ (**17**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bis $[(\mu\text{-acetato})(1,3\text{-di-}i\text{tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{molybdän(II)}]$ (**17**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 106). Die Molybdän-Atome von **17** liegen $2.1915(2)$ Å voneinander entfernt vor. Im Vergleich hierzu beträgt der Mo-Mo-Abstand im Molybdän(II)acetat $2.0934(8)$ Å.^[187] Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Vierfachbindung zwischen den Molybdän-Atomen der Ausgangsverbindung weiterhin auch beim Komplex **17** bestehen bleibt. Die diamagnetischen Eigenschaften von Bis $[(\mu\text{-acetato})(1,3\text{-di-}i\text{tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{molybdän(II)}]$ (**17**) bekräftigen diese Beobachtung, da alle Elektronen der Metallzentren gepaart vorliegen. Die beiden Sauerstoff-Atome der Carboxylgruppen sind 2.218 und 2.220 Å voneinander entfernt (Abbildung 110). Somit besitzen die Atompaare O1-O2, O3-O4 und Mo1-Mo2 jeweils einen sehr ähnlichen Abstand zueinander. Die vier Mo-O-Bindungslängen sind fast gleich (ca. 2.09 Å).

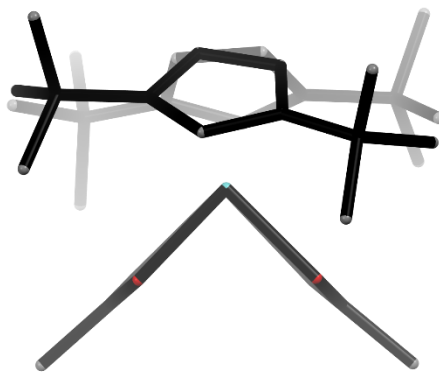


Abbildung 107: Festkörperstruktur von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{Mo}(\mu\text{-OAc})]_2$ (17) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung: Mo-Mo-Achse.

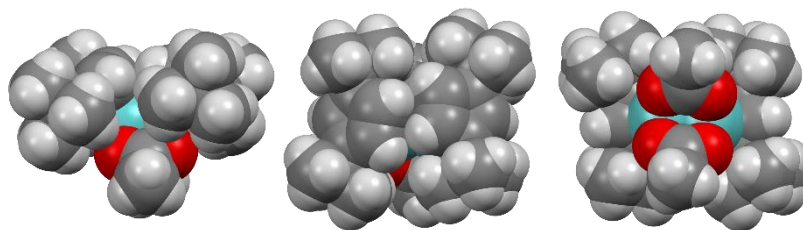


Abbildung 108: Festkörperstruktur von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{Mo}(\mu\text{-OAc})]_2$ als Kalotten-Modell.

Eine η^3 -Koordination der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden wird durch die Bindungslängen zwischen der Kohlenstoff-Atomen des jeweiligen Ringgerüstes und den Metallzentren veranschaulicht (Abbildung 109, Tabelle 92). Bei der Betrachtung der Fünfringe senkrecht zu den Ebenen, die durch die Kohlenstoff-Atome dieser Ringe definiert werden, kann die versetzte Lage des jeweiligen Metallzentrums genau beobachtet werden (Abbildung 109). Die kürzesten Mo-C-Abstände liegen bei 2.3568(17) und 2.3331(17) Å und die längsten Abstände betragen 2.6186(16) und 2.6274(16) Å. In beiden Cp''-Mo-Fragmenten werden jeweils zwei kurze, ein mittlerer und zwei lange Mo-C-Abstände beobachtet. Eine genaue Auflistung wird in Tabelle 92 zusammengefasst. Die dazugehörige Durchnummerierung der Atome wird in Abbildung 110 gezeigt.

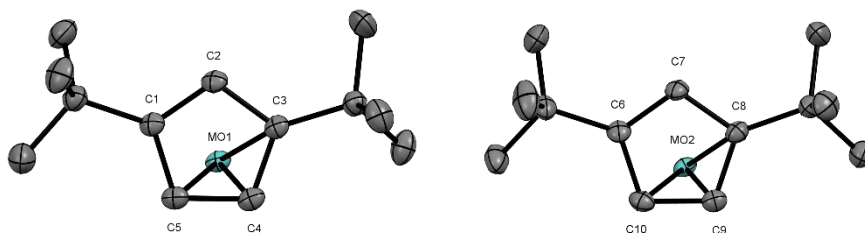


Abbildung 109: Nummerierung der Atome von Cyclopentadienyl-Liganden im Komplex **17**. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

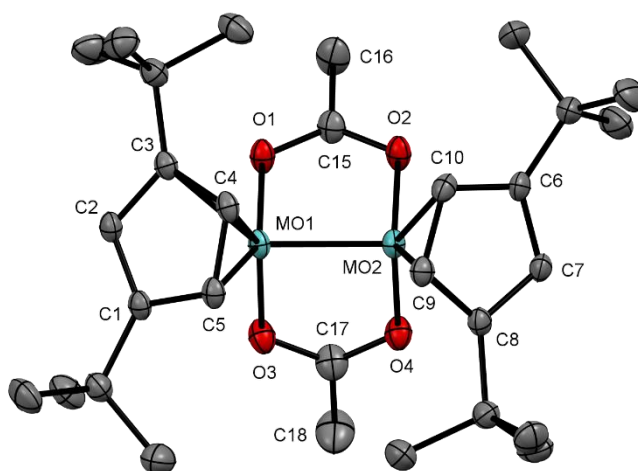


Abbildung 110: Nummerierung der Atome im Komplex **17**. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Acetato-Liganden von Bis[$(\mu\text{-acetato})(1,3\text{-di-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{molybdän(II)}$] (**17**) liegen in einem nahezu rechten Winkel zueinander (Abbildung 107). Die O-Mo-O-Winkelgrößen liegen in beiden Fällen bei etwa 89° . Der Winkel β , der durch den Mittelpunkt zwischen den beiden Molybdän-Atomen und die Brückenliganden aufgespannt wird (Abbildung 111), beträgt 90.14° . Weitere Winkelangaben zu Komplex **17** werden in Tabelle 92 zusammengefasst.

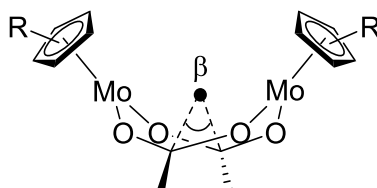


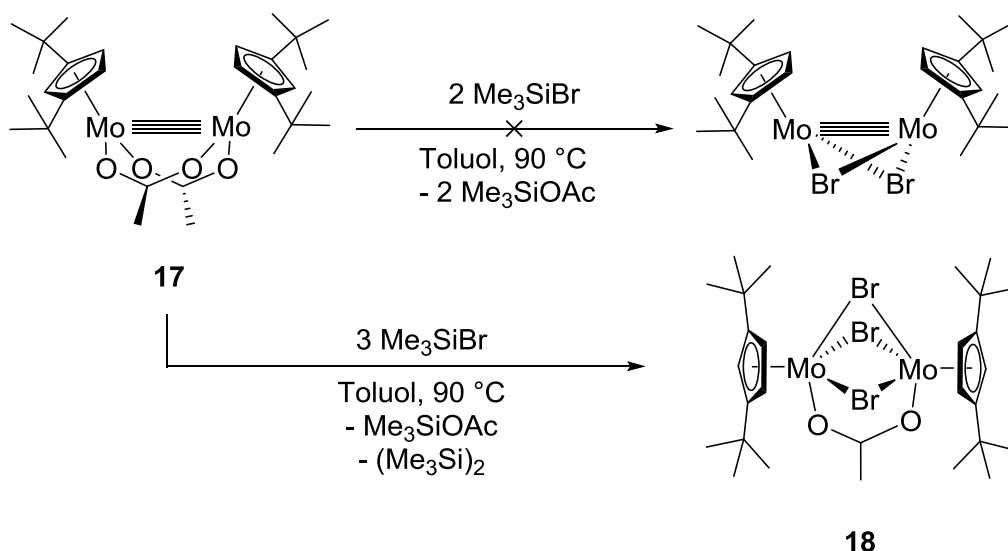
Abbildung 111: Zusätzlicher Winkel des Molybdänkomplexes.

Tabelle 92: Ausgewählte Abstände und Winkel von **17**.

[(η^5 -C ₅ H ₃ tBu _{2-1,3})Mo(μ -OAc)] ₂ (17)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
Mo1-Mo2	2.1915(2)	Cp _{plane} -O1Mo1O3 _{plane}	58.59
O1-O2	2.218	Cp _{plane} -O2Mo2O4 _{plane}	55.00
O3-O4	2.220	O1Mo1O3 _{plane} -O2Mo2O4 _{plane}	1.01
Mo1-O1	2.0891(13)	C15-Mo1Mo2 _{cent} -C17 (β)	90.14
Mo1-O3	2.0969(13)	O1-Mo1-O3	88.85(5)
Mo2-O2	2.0886(13)	O2-Mo2-O4	89.00(6)
Mo2-O4	2.0877(13)		
Mo1-C1	2.5636(16)		
Mo1-C2	2.6186(16)		
Mo1-C3	2.4737(17)		
Mo1-C4	2.3568(17)		
Mo1-C5	2.3791(17)		
Mo2-C6	2.5992(17)		
Mo2-C7	2.6274(16)		
Mo2-C8	2.4486(17)		
Mo2-C9	2.3331(17)		
Mo2-C10	2.3776(17)		

4.1.2 [(Cp''Mo)₂(μ -Br)₃(μ -OAc)]

Die Synthese von Halogenido-verbrückten Zweikernkomplexen des Molybdäns mit Alkylcyclopentadienyl-Liganden sollte am Beispiel von Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän(II)] (**17**) untersucht werden. Der Zielkomplex, Bis[(μ -bromido)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän(II)] sollte nach leicht geänderter Synthesevorschrift^[48,49] für die analogen Chrom-Verbindungen dargestellt werden. Die Auswahl an Brückenliganden sollte nur auf Bromide beschränkt werden.



Schema 28: Darstellung von $[(\mu\text{-Acetato})\text{tris}(\mu\text{-bromido})\text{bis}\{(1,3\text{-di-}i\text{tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{molybdän(III)}\}]$ (**18**).

Zu einer dunkelroten Lösung von Bis $[(\mu\text{-acetato})(1,3\text{-di-}i\text{tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{molybdän(II)}]$ (**17**) in Toluol wurde Trimethylbromsilan bei einer Temperatur von -30 °C hinzugegeben (Schema 28). Da keine direkte Farbänderung beobachtet werden konnte, wurde die Reaktionsmischung auf 90 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gerührt. Ein allmählicher Farbumschlag von dunkelrot nach dunkelbraun konnte innerhalb von 18 Tagen beobachtet werden. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Produkt zunächst mit Pentan und anschließend mit Dichlormethan aus dem Rückstand extrahiert. Beide Extrakte wurden vom Lösungsmittel befreit und die erhaltenen Rohprodukte untersucht. Da die Hautmenge des Produktes mit Pentan extrahiert wurde, konnte der braun-schwarze Feststoff aus dem Dichlormethan-Extrakt aufgrund einer sehr geringen Ausbeute nur mittels Elementaranalyse untersucht werden (Tabelle 93). Die gemessenen Werte stimmen dabei nicht mit den theoretischen Werten des gewünschten Komplexes, Bis $[(\mu\text{-bromido})(1,3\text{-di-}i\text{tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{molybdän(II)}]$, überein. Der dunkelbraune Feststoff aus dem Pentan-Extrakt zeigte zunächst übereinstimmende Werte der Elementaranalyse mit der Zielverbindung. Anschließende Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie widerlegte die erfolgreiche Synthese von Bis $[(\mu\text{-bromido})(1,3\text{-di-}i\text{tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{molybdän(II)}]$ und zeigte das Vorliegen zweier Spezies mit diamagnetischen Eigenschaften (Abbildung 112). Da es sich beim Produkt der Umsetzung von **17** mit Trimethylbromsilan um ein Gemisch handelt, wird an dieser Stelle auf die Angabe der Ausbeuten verzichtet. Das Strukturmotiv einer der beiden Spezies konnte kristallographisch aufgeklärt werden. Anders als erwartet, findet bei der Umsetzung eine Oxidation der Metallzentren von +II zu +III statt. Eins der beiden Produkte wird dabei als ein

Zweikernkomplex des Molybdäns erhalten, bei dem die Metallzentren durch drei Bromido- und einen Acetato-Liganden verbrückt werden (Schema 28). Das zweite Produkt aus dem Pentan-Extrakt könnte möglicherweise Molybdänoen $[\text{Cp}''_2\text{Mo}]$ sein. Eine Mischung aus einem Äquivalent **18** und 0.35 Äquivalenten von $[\text{Cp}''_2\text{Mo}]$ liefern eine C,H-Analyse, die mit den experimentellen Werten des Materials aus dem Pentan-Extrakt gut übereinstimmt (Tabelle 93). Das resultierende Verhältnis von 1 zu 0.35 wird jedoch durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nicht bestätigt. Die Signale der bekannten und unbekanntes Spezies liegen in einem Verhältnis von 1 zu 0.16. Da bei der Synthese noch ein weiterhin unbekanntes Produkt vorliegt, können die Stöchiometrie und die möglichen Nebenprodukte nicht genau angegeben und belegt werden.

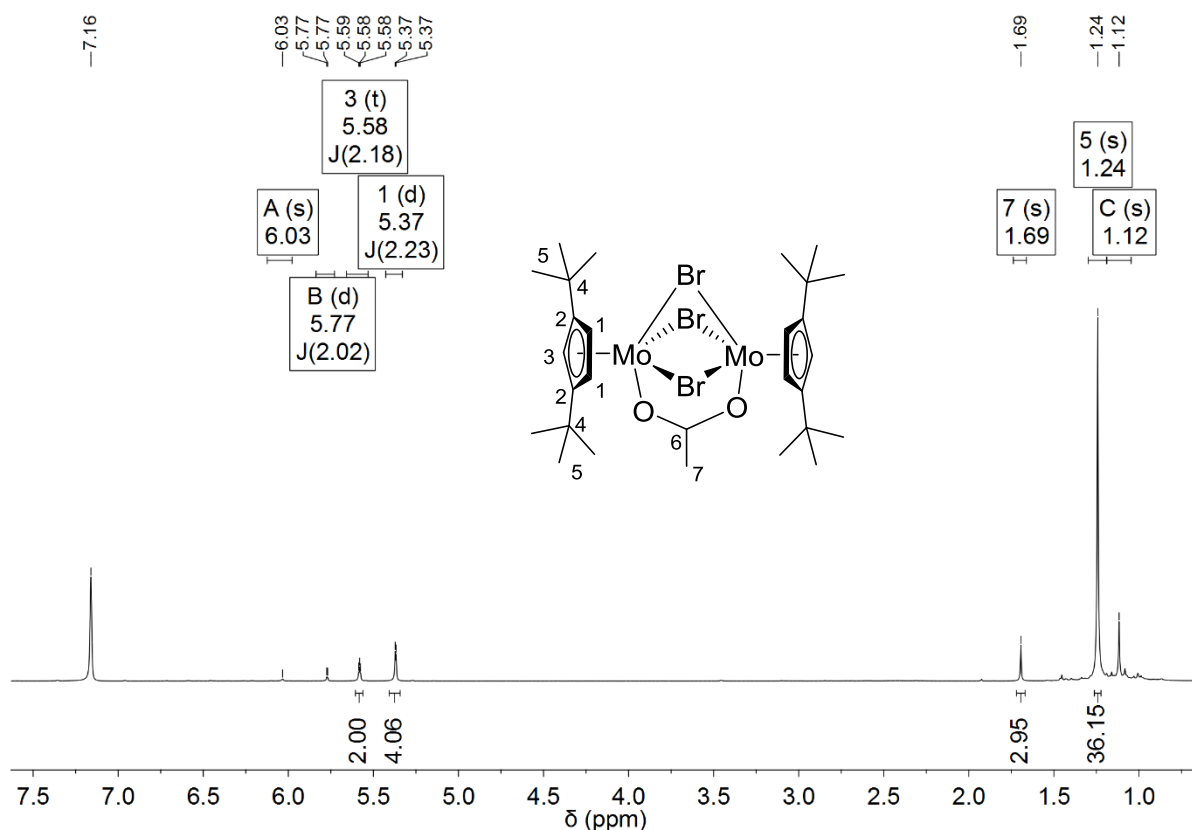
Tabelle 93: Elementaranalyse des Syntheseproduktes.

	C [%]	H [%]
berechnet $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{Br}_3\text{Mo}_2\text{O}_2$ (18), 845.30 g/mol	39.79	5.37
berechnet $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Mo}_2\text{Br}_4$, 866.16 g/mol	36.05	4.89
berechnet $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Mo}_2\text{Br}_2$, 706.35 g/mol	44.21	5.99
berechnet $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Mo}$, 450.57 g/mol	69.31	9.40
berechnet $1 \cdot [\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Mo}_2\text{Br}_2] + 0.35 \cdot [\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Mo}]$	44.43	6.00
gefunden Pentan-Extrakt	44.52	6.20
gefunden Dichlormethan-Extrakt	32.25	4.21

Wie bereits erwähnt, zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes aus dem Pentan-Extrakt das Vorliegen zweier Spezies mit diamagnetischen Eigenschaften. Dabei können die Resonanzsignale in zwei Signalsätze unterteilt werden. Beim ersten Satz werden die Resonanzsignale in einer geringen Intensität nur für die Protonen der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden bei 6.03, 5.77 und 1.12 ppm detektiert (Abbildung 112, A, B, C). Beim zweiten Satz werden deutlich intensivere Signale für die Protonen weiterer 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden und eines Acetato-Liganden beobachtet. Diese liegen in einem 2:1 Integralverhältnis vor. Der zweite Satz entspricht somit den Signalen von $[(\mu\text{-Acetato})\text{tris}(\mu\text{-bromido})\text{bis}\{(1,3\text{-di-}i\text{tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{molybdän(III)}\}]$ (**18**). Die Resonanzsignale bei 5.58 und 5.37 ppm können den Protonen am Ringgerüst zugeordnet werden. Die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen treten bei 1.24 ppm in Resonanz. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1.69 ppm entspricht den Protonen der Methyl-Gruppe des Acetato-Liganden (Tabelle 94).

Tabelle 94: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **18** (400 MHz, 293.7 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante	Zuordnung
5.58	d	$J_{\text{HH}} = 2.18 \text{ Hz}$	H-3 (4H, Cp''-Ring)
5.37	t	$J_{\text{HH}} = 2.23 \text{ Hz}$	H-1 (2H, Cp''-Ring)
1.69	s	--	H-7 (6H, OAc)
1.24	s	--	H-5 (36H, (tBu))

**Abbildung 112:** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3Mo})_2(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-OAc})]$ (400 MHz, 293.7 K, C_6D_6).

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Produktes aus dem Pentan-Extrakt werden neun Resonanzsignale detektiert. Analog zum $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können diese in zwei Signalsätze unterteilt werden. Es werden insgesamt sieben Signale für die Kohlenstoff-Atome von $[(\mu\text{-Acetato})\text{-tris}(\mu\text{-bromido})\text{bis}\{(1,3\text{-di-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{molybdän(III)}\}]$ (**18**) (Tabelle 95) und zwei intensitätsschwache Signale für die C-Atome eines 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden einer unbekanntes Spezies detektiert (Abbildung 113, A, B). Die Resonanzsignale der Kohlenstoff-Atome der Ringgerüste von 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden vom Komplex **18** werden bei 130.1, 103.6 und 94.5 ppm detektiert. Die Kohlenstoff-Atome der

tert-Butyl-Gruppen treten bei 33.5 und 31.2 ppm in Resonanz. Bei den Verschiebungen von 192.2 und 26.7 ppm werden die Signale für die Kohlenstoff-Atome der Acetato-Liganden detektiert.

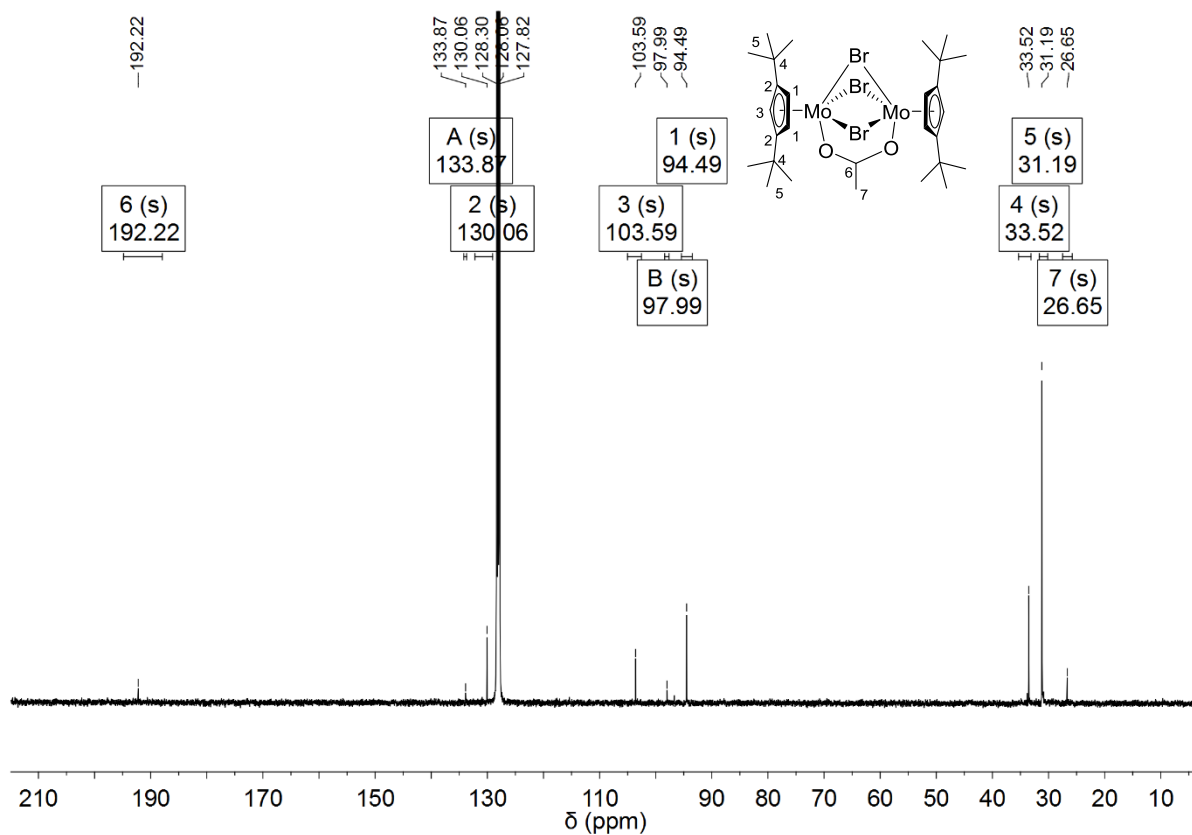


Abbildung 113: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{Mo}]_2(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-OAc})$ (100 MHz, 294.8 K, C_6D_6).

Tabelle 95: ^{13}C -NMR-Daten von **18** (100 MHz, 294.8 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Zuordnung
192.2	C-6 (OAc)
130.1	C-2 (Cp''-Ring)
103.6	C-3 (Cp''-Ring)
94.5	C-1 (Cp''-Ring)
33.5	C-4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (tBu))
31.2	C-5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (tBu))
26.7	C-7 (OAc)

Das Produkt aus dem Pentan-Extrakt wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht. Da es sich dabei um ein Gemisch handelt, wird an dieser Stelle auf eine Diskussion und Zuordnung einzelner Schwingungsbanden verzichtet.

Dunkelbraune Einkristalle von **18** konnten durch Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten werden. Dabei konnte nur der Feststoff aus dem Pentan-Extrakt für die Kristallisation verwendet werden. Das Strukturmotiv der kristallisierten Verbindung konnte dabei röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden. $[(\mu\text{-Acetato})\text{-tris}(\mu\text{-bromido})\text{bis}(\{1,3\text{-di-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl}\})\text{molybdän(III)}]$ (**18**) liegt als ein Zweikernkomplex vor, bei dem die Metallzentren durch drei Bromido- und einen Acetato-Liganden verbrückt sind (Abbildung 114). Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **17** liegen die Metallzentren im Fall von **18** in der Oxidationsstufe +III vor. Die 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an die Molybdän(II)-Kationen gebunden. Es wird jedoch ein kleiner Unterschied in den Bindungslängen zwischen dem jeweiligen Metallzentrum und den Kohlenstoff-Atomen der Fünfringe beobachtet (Tabelle 96). Die Molybdän-Atome werden vollständig von den umgebenden Liganden verdeckt (Abbildung 116). Bei der Betrachtung des Moleküls **17** entlang der Mo-Mo-Achse wird die Lage des Acetato-Liganden, der sich zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen der Cyclopentadienyl-Liganden anordnet, sehr gut veranschaulicht (Abbildung 115).

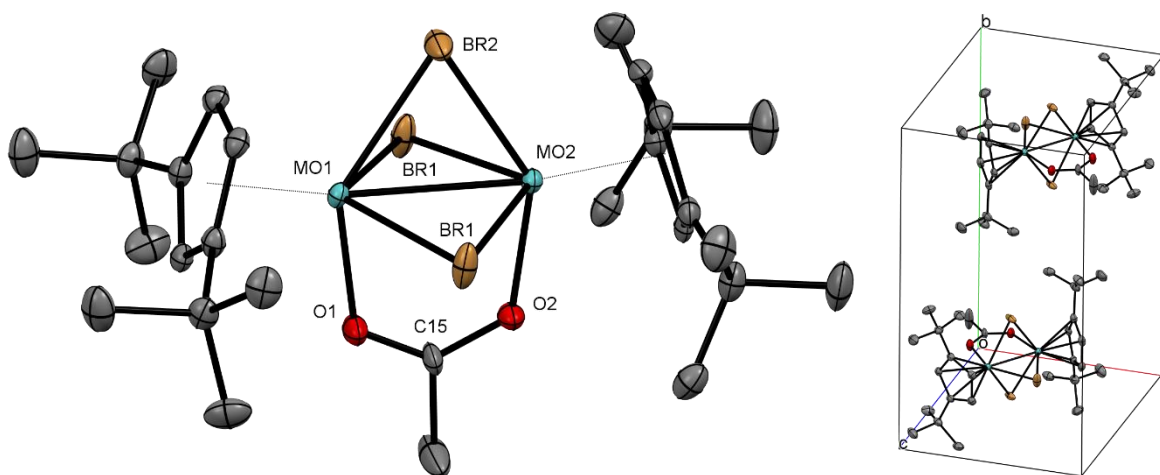


Abbildung 114: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3})\text{Mo}]_2(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-OAc})$ (**18**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Verbindung **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 114). Die Metallzentren liegen in einem Abstand von $2.7915(5)$ Å zueinander. Mit der Veränderung der Oxidationsstufen von +II zu +III, einem partiellen Austausch der Brücken-Liganden und der Einführung dreier

4-Elektronen-3-Zentren-Bromido-Brücken wird eine Verlängerung der Mo-Mo-Bindung um 0.6 Å beobachtet. Die Schwerpunkte der Fünfringe sind etwa 1.95 Å von den Metallzentren entfernt. Die Bromido-Liganden liegen im Abstand von 2.57 bis 2.63 Å zu den Molybdän(III)-Kationen vor. Die Sauerstoff-Atome des Acetato-Liganden sind 2.108(3) und 2.141(3) Å von den Metallzentren entfernt. Die genauen Bindungslängen sind in Tabelle 96 angegeben. Die Durchnummerierung der Kohlenstoff-Atome beider Fünfringe von 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden sind in Abbildung 117 gezeigt.



Abbildung 115: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{Mo}]_2(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-OAc})$ (**18**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung: Mo-Mo-Achse.

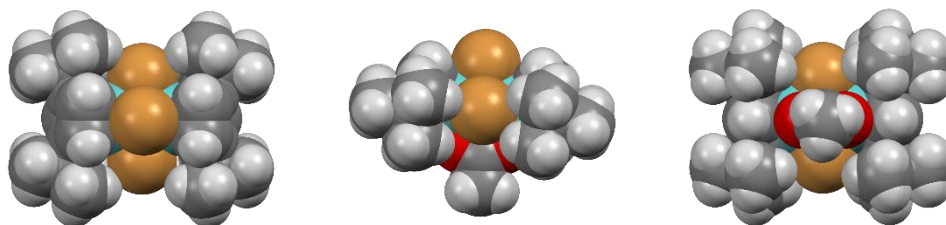


Abbildung 116: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{Mo}]_2(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-OAc})$ (**18**) als Kalotten-Modell.

Wie aus Abbildung 115 ersichtlich ist, zeigen die gegenüberliegenden Bromido-Liganden eine leichte Abwinkelung. Der Winkel $\text{Br1-Mo1Mo2}_{\text{cent}}\text{-Br1}'$ beträgt dabei 169.44° . Der Winkel, der durch den Schwerpunkt der Mo_2 -Einheit, den Bromido-Liganden (Br2) und das Carboxylat-C-Atom (C15) des Acetato-Liganden aufgespannt wird, ist 179.45° groß. Zwei weitere Bromido-Liganden befinden sich in einem Winkel von 84.73° zum Acetato-Liganden. Die Mo-Br-Mo-Winkel sind nahezu identisch und betragen $64.253(14)^\circ$ und $65.572(12)^\circ$. Weitere Winkelangaben sind in Tabelle 97 zusammengefasst.

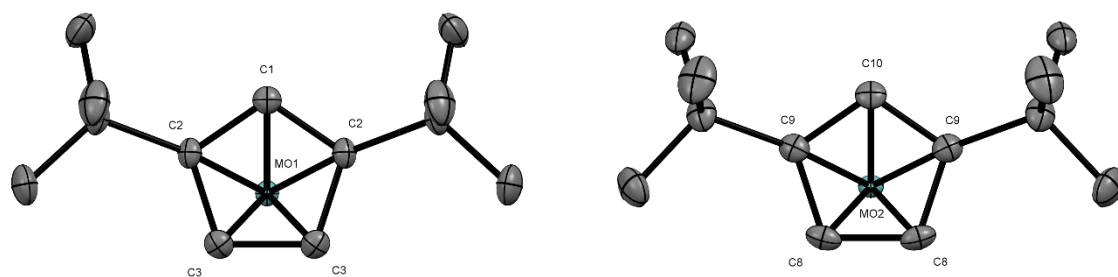


Abbildung 117: Nummerierung der Atome von Cyclopentadienyl-Liganden im Komplex **18**. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 96: Ausgewählte Abstände von **18**.

[[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3})\text{Mo}$] $_2(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-OAc})$] (18)					
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent} -Mo1	1.948	Mo1-Br1	2.5726(4)	Mo2-Br1	2.5824(4)
Cp _{cent} -Mo2	1.947	Mo1-Br2	2.6310(5)	Mo2-Br2	2.6182(5)
Mo1-Mo2	2.7915(5)	Mo1-C1	2.379(4)	Mo2-C8	2.208(3)
O1-O2	2.247	Mo1-C2	2.345(3)	Mo2-C9	2.339(3)
		Mo1-C3	2.201(3)	Mo2-C10	2.378(4)
		Mo1-O1	2.141(3)	Mo2-O2	2.108(3)

Tabelle 97: Ausgewählte Winkel von **18**.

[[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3})\text{Mo}$] $_2(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-OAc})$] (18)	
Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -Mo1-Mo2	169.90
Cp _{cent} -Mo2-Mo1	172.00
Mo1-Br1-Mo2	65.572(12)
Mo1-Br2-Mo2	64.253(14)
Br1-Mo1Mo2 _{cent} -Br1'	169.44
Br1-Mo1Mo2 _{cent} -Br2	95.28
Br1-Mo1Mo2 _{cent} -C15	84.73
Br2-Mo1Mo2 _{cent} -C15	179.45

Der Syntheseweg^[48,49] zur Darstellung von reaktiven Halogenido-verbrückten Zweikernkomplexen des Chroms in der Oxidationsstufe +II mit Alkylcyclopentadienyl-Liganden konnte nicht auf die Molybdän-Komplexe übertragen werden. Es konnten keine Acetato-verbrückten Zweikernkomplexe des Molybdäns(II) mit sehr sperrigen Alkyl-cyclopentadienyl-Vertretern dargestellt werden. Bei der Umsetzung von Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)molybdän(II)] (**17**) mit Trimethylbromsilan konnte der Zielkomplex, Bis[(μ -bromido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)molybdän(II)], nicht isoliert werden. Aufgrund einer Oxidation der Molybdän-Atome wurde als Hauptprodukt ein Mo(III)-Zweikernkomplex [(η^5 -C₅H₃tBu₂-1,3)Mo]₂(μ -Br)₃(μ -OAc)] (**18**) gebildet.

5 Wolframkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden

Im nächsten Kapitel der Arbeit sollten zunächst die Komplexe des Typs $^R\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ mit unterschiedlichen sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden ausgehend von Wolframhexacarbonyl dargestellt werden. Da in unserem Arbeitskreis bereits Erfahrungen auf dem Gebiet der Tricarbonylmethyl-Verbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs gesammelt werden konnten, sollten die Umsetzungen nach ausgearbeiteten Synthesevorschriften durchgeführt werden.^[49,191–193] Anschließend sollten die Komplexe in unterschiedliche Halogenido-Wolfram(V)Spezies überführt werden, die ihrerseits geeignete Ausgangsverbindungen zu weiteren Reduktionsversuchen darstellen.^[194–196] Durch eine Reduktion der Halbsandwichkomplexe sollte es versucht werden, zunächst zweikernige Verbindungen des Wolframs mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden zu erhalten.

5.1 Ausgangsverbindungen

Die 18-VE-Komplexe der Form $^R\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ stellen eine lang bekannte Verbindungsart mit Carbonyl-Liganden dar. Im Jahre 1956 präsentierte Wilkinson drei Syntheserouten zur Darstellung von Komplexen der Form $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ mit $M = \text{Cr}, \text{Mo}$ und W .^[197] Unabhängig davon wurde der Komplex $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ jedoch ein Jahr früher, 1955, vom Fischer zum ersten Mal in seiner Publikation erwähnt.^[198] Bis zum heutigen Tag konnte eine große Vielzahl an analogen Verbindungen dargestellt und untersucht werden. Dabei wurden die Verbindungen nicht nur mit dem Cyclopentadienyl-Grundkörper, sondern auch mit unterschiedlich sperrigen Derivaten synthetisiert (Tabelle 98).^[49,193,195,199–207] Neben den charakteristischen CO-Schwingungsbanden der Komplexe des Typs $^R\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ werden auch die Abstände zwischen dem Schwerpunkt der fünf Ring-C-Atome des jeweiligen Cyclopentadienyl-Liganden und dem Wolfram-Atom dargestellt. Die Komplexe, für die keine Kristallstruktur bekannt ist, sind in der Spalte für Cp-W-Abstand mit einem Stern (*) markiert.

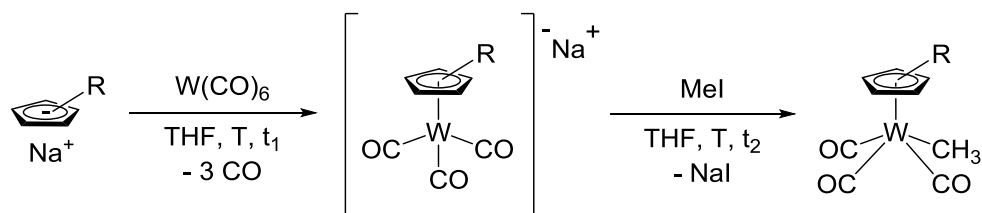
Tabelle 98: Daten zu den ausgewählten Komplexen des Typs ${}^R\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$.

Verbindung	Cp-W [Å]	ν (CO) [cm^{-1}]	Medium
$[\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]^{[197]}$	*	2020 (vs), 1930(vs), 1740 (w)	CCl_4
$[(\text{MeCp})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]^{[195]}$	*	2014, 1919	*
$[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]^{[195]}$	*	2011, 1908	*
$[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]^{[200]}$	*	2013 (s), 1920 (vs)	Pentan/ Hexan
$[((\text{MeC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2)\text{Me}_4\text{Cp})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]^{[202]}$	*	2017 (s), 1918 (s)	Pentan
$[(\text{MeCyclohexyl})_2\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]^{[204]}$	*	2010, 1925	Hexan
$[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]^{[206]}$	*	2015 (vs), 1923 (vs)	CCl_4
$[(\text{Et}_5\text{Cp})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]^{[193]}$	*	2008 (m), 1917 (s)	Pentan
$[(\text{Bz}_5\text{Cp})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]^{[207]}$	2.022(5)	2009 (s), 1926(s), 1893(s)	KBr
$[\text{cyp}^3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]^{[49]}$	2.012	1989 (s), 1918 (vs)	KBr
$[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]^{[49,193]}$	2.010(3)	2002 (vs), 1918 (vs)	THF

* keine Angabe

5.1.1 $[\text{R}^R\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ mit $\text{R}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$, Cp''' , ${}^4\text{Cp}$ und ${}^2_3\text{Cp}$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten Wolframkomplexe der Form ${}^R\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ nach Literaturvorschriften synthetisiert werden.^[49,191–193] Zwei von vier Zielkomplexen konnten bereits zuvor isoliert und charakterisiert werden. Tricarbonyl-methyl(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-wolfram (**19b**) wurde von *Bastian* in bisher unveröffentlichter Arbeit dargestellt, wobei damals keine Kristallstruktur des Komplexes erhalten werden konnte. Tricarbonylmethyl(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19c**) wurde sowohl im Rahmen der Dissertation von *Gidt*^[49] als auch in der veröffentlichten Arbeit von *Bastian*^[193] als Ausgangsverbindung verwendet. Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19a**) und Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19d**) sind neue Vertreter des altbekannten Typs. Vor den Synthesen wurden 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadien, 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadien, 1,2,3,4-Tetra-isopropyl-cyclopentadien und 1,2-Diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadien mit Natriumamid metalliert. Die Natrium-Cyclopentadienide wurden anschließend vom überschüssigen Natriumamid und von organischen Verunreinigungen befreit.



Schema 29: Darstellung von Tricarbonylmethyl-Halbsandwichkomplexen des Wolframs.

Tabelle 99: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram (**19a**), Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram (**19b**), Tricarbonylmethyl(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram (**19c**) und Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethylcyclopentadienyl)wolfram (**19d**).

#	Na^RCp	LM	T [°C]	t_1 [h]	t_2 [h]	Produkt	Nummer	Ausbeute
1	NaCp''	THF	78	16	3	$[\text{Cp}''\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	(19a)	75%
2	NaCp'''	THF	80	16	2	$[\text{Cp}'''\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	(19b)	71%
3	Na^4Cp	THF	85	86	3	$[\text{}^4\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	(19c)	52%
4	Na^2_3Cp	THF	85	48	16	$[\text{}^2_3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$	(19d)	42%

Wie bereits erwähnt, wurden die Komplexe der Form ${}^R\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ mit $R = \text{Cp}''$ (**19a**), Cp''' (**19b**), ${}^4\text{Cp}$ (**19c**) und ${}^2_3\text{Cp}$ (**19d**) nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt.^[49,191–193] Wolframhexacarbonyl wurde dabei mit dem Natrium-Cyclopentadienid in THF unter Rückfluss umgesetzt (Schema 29). In allen vier Fällen wurde Gasentwicklung nebst Verdunkelung der Reaktionsmischung beobachtet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und einer Zugabe von Methyljodid wurde die Reaktionsmischung einige Stunden unter Rückfluss gerührt (Tabelle 99). Das Lösungsmittel wurde schließlich im Ölpumpenvakuum entfernt und ein gelber (**19a**, **19b**, **19d**) bzw. ein orange-gelber (**19c**) Feststoff mit Pentan aus dem jeweiligen Rückstand extrahiert. Die Reaktionsbedingungen und die jeweiligen Ausbeuten sind in Tabelle 99 zusammengefasst. Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram (**19a**), Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram (**19b**) und Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethylcyclopentadienyl)wolfram (**19d**) konnten ohne weitere Umkristallisation in einer sehr guten Reinheit isoliert werden (Tabelle 100). Verunreinigungen lassen sich leicht durch Kristallisation der Rohprodukte aus Pentan bei -30 °C entfernen. Tricarbonylmethyl(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram (**19c**) wurde nur mittels NMR-Spektroskopie untersucht, da die Verbindung bereits vollständig charakterisiert werden konnte.^[49,193]

Tabelle 100: Elementaranalysen von Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-wolfram (**19a**), Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19b**) und Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19d**).

	C ₁₇ H ₂₄ O ₃ W (19a)		C ₂₁ H ₃₂ O ₃ W (19b)		C ₁₈ H ₂₆ O ₃ W (19d)	
	M = 460.22 g/mol		M = 516.32 g/mol		M = 474.24 g/mol	
	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]
berechnet	44.37	5.26	48.85	6.25	45.59	5.53
gefunden	44.58	5.44	48.56	6.38	45.52	5.61

Die Verbindungen **19a**, **19b**, **19c** und **19d** sind in Pentan, Toluol, THF und Dichlormethan sehr gut löslich. Die 18-VE-Komplexe zeigen eine leichte Verdunkelung der Eigenfarbe nach einer kurzzeitigen Lufteinwirkung. Eine starke Braunfärbung mit Verschlechterung der Konsistenz wird bei längerem Lagern der Komplexe ohne Schutzgas beobachtet.

Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19a**), Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19b**), Tricarbonylmethyl(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19c**) und Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19d**) weisen diamagnetische Eigenschaften auf. In den ¹H-NMR-Spektren werden die Resonanzsignale für die Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden und der jeweiligen Methyl-Gruppe am Metallzentrum detektiert. Links und rechts vom Signal für die metallgebundene Methyl-Gruppe werden Wolframsatelliten beobachtet. Die dazugehörigen Kopplungskonstanten ²J_{WH} liegen im Bereich zwischen 1.85 und 1.72 Hz. Die chemische Verschiebung aller Signale der Komplexe und eine genaue Zuordnung sind im experimentellen Teil der Arbeit dargestellt.

In den ¹³C-NMR-Spektren werden im Bereich von +300 bis 0 ppm die Resonanzsignale für die Kohlenstoff-Atome der Carbonyl- und alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden detektiert. Das Signal für das C-Atom der Methyl-Gruppe am jeweiligen Metallzentrum befindet sich im Bereich zwischen -23.6 bis -32.5 ppm und weist Satellitensignale auf. Die Kopplungskonstanten ¹J_{WC} liegen im Bereich zwischen 14.11 und 15.26 Hz. Die Resonanzsignale der Carbonyl-Liganden liegen oberhalb von +210 ppm stark tieffeld-verschoben und besitzen ebenfalls Satellitensignale. Die entsprechenden Kopplungskonstanten ¹J_{WC} fallen größer aus und liegen im Bereich zwischen 66.01 und 77.94 Hz. Die vollständige Zuordnung der Resonanzsignale zu den jeweiligen Kohlenstoff-Atomen der Verbindungen **19a**, **19b**, **19c** und **19d** sind im experimentellen Teil der Arbeit dargestellt. Die Richtigkeit der Zuordnung für die Komplexe **19c** und **19d** konnte mit Hilfe von ¹H-¹³C-HMQC-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

In den IR-Spektren werden für die Komplexe **19a** und **19d** jeweils zwei und für den Komplex **19b** drei CO-Schwingungsbanden detektiert (Tabelle 101). Da Verbindung **19c** bereits vollständig untersucht werden konnte, wurde an dieser Stelle kein IR-Spektrum davon aufgenommen. Die Lage der CO-Schwingungsbanden stimmt sehr gut mit den Literaturdaten ähnlicher Komplexe überein. Hierzu können die detektierten Werte aus Tabelle 101 mit den Literaturbeispielen aus Tabelle 98 verglichen werden.

Tabelle 101: Lage der CO-Schwingungsbanden von **19a**, **19b**, **19c**, **19d**.

Verbindung	Wellenzahl [cm ⁻¹]
[Cp''W(CO) ₃ CH ₃] (19a)	2007, 1906
[Cp'''W(CO) ₃ CH ₃] (19b)	1997, 1912, 1887
[⁴ CpW(CO) ₃ CH ₃] (19c)	2002* ^[193] , 1908* ^[193]
[² ₃ CpW(CO) ₃ CH ₃] (19d)	1995, 1896

*gemessen in THF

Von Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19a**) konnten im Rahmen dieser Arbeit keine Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Beim Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung konnten nur kleine, stark deformierte Kristalle erhalten werden, die für eine RSA-Untersuchung ungeeignet waren. Der Austausch des Lösungsmittels beim Eindunsten brachte ebenfalls keinen Erfolg. In der Kälte konnte bei der Kristallisation aus Pentan nur ein feinkristallines Pulver von **19a** beobachtet werden.

Obwohl Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19b**) bereits in den unveröffentlichten Arbeiten von *Bastian* dargestellt werden konnte, wurde **19b** nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden gelbe Einkristalle vom Komplex **19b** durch Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung für die Kristallstrukturanalyse erhalten (Abbildung 118). Die Verbindung **19b** liegt als ein Einkernkomplex vor, bei dem 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand, drei Carbonyl-Gruppen und eine Methyl-Gruppe an das Metallzentrum gebunden sind (Abbildung 119). Zwei von drei Carbonyl-Liganden befinden sich dabei gegenüber den *tert*-Butyl-Gruppen des Cyclopentadienyl-Liganden (Abbildung 121). Der dritte CO-Ligand ordnet sich versetzt an, sodass dieser sowohl auf eine *tert*-Butyl-Gruppe, als auch auf die Lücke zeigt. Der Methyl-Rest liegt gegenüber der Lücke der Alkyl-Substituenten des Hilfsliganden vor. Das Metallzentrum wird dabei vollständig von den Liganden abgeschirmt (Abbildung 122).



Abbildung 118: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**19b**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Pr}_{2-1,2\text{-Me}_3-3,4,5})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**19d**) von links nach rechts: 1.) Kristall von **19b**; 2.) Kristall von **19b**; 3.) Kristall von **19d**; 4.) Kristall von **19d**; 5.) Kristall von **19d**.

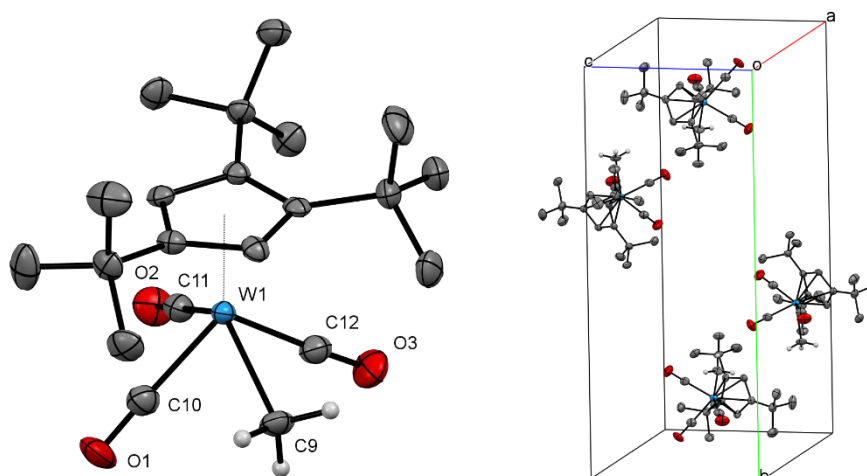


Abbildung 119: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**19b**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind nur an der Methyl-Gruppe aus Gründen der Übersichtlichkeit dargestellt.

Gelbe Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19d**) wurden ebenfalls durch Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten (Abbildung 118). Der Komplex **19d** besitzt hervorragende Kristallisationseigenschaften. Im Rahmen dieser Arbeit konnten Kristalle in verschiedenen Größen erhalten werden. Das größte Exemplar besitzt Kantenlängen von etwa 1cm zu 2cm und ist in Abbildung 118 gezeigt. Die Verbindung **19d** zeigt gleiches Strukturmotiv wie **19b**. Der 1,2-Diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl-Ligand ist neben drei Carbonyl- und einer Methyl-Gruppen an das Metallzentrum gebunden (Abbildung 120). Zwei von drei Carbonyl-Liganden liegen nahezu gegenüber von zwei Methyl-Gruppen des Cyclopentadienyl-Liganden (Abbildung 121). Der dritte Carbonyl-Ligand ist zwischen gegenüberliegenden Isopropyl-Substituenten angeordnet. Die metallgebundene Methyl-Gruppe zeigt direkt auf die mittlere

Methyl-Gruppe am Fünfring. Analog zu **19b** wird das Wolfram(II)-Kation ebenfalls von den umgebenden Liganden vollständig verdeckt (Abbildung 123).

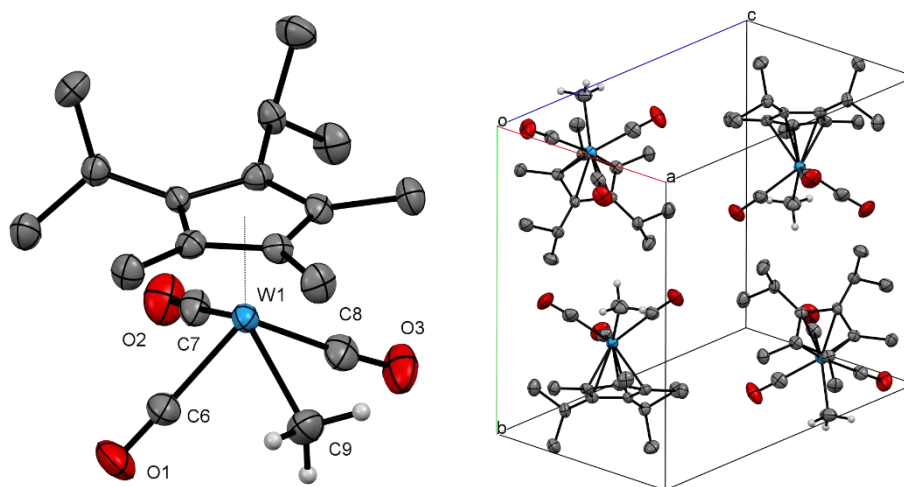


Abbildung 120: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_2\text{-1,2-Me}_3\text{-3,4,5})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**19d**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind nur an der Methyl-Gruppe aus Gründen der Übersichtlichkeit dargestellt.

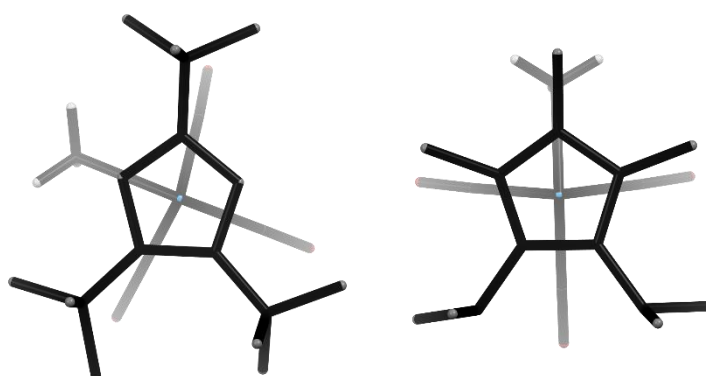


Abbildung 121: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}''\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**19b**) (links) und $[\text{}^{23}\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**19d**) (rechts) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind nur an der Methyl-Gruppe aus Gründen der Übersichtlichkeit dargestellt. Blickrichtung: senkrecht zur Ebene der Fünfringe.

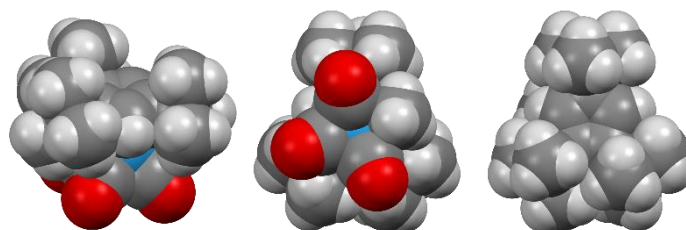


Abbildung 122: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**19b**) als Kalotten-Modell.

Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19b**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung **119**). Der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand ist über eine η^5 -Koordination an das Wolfram-Atom gebunden. Der Abstand zwischen dem Schwerpunkt der fünf Ring-C-Atomen des Hilfsliganden und dem Metallzentrum beträgt dabei 2.014 Å. Ähnliche Abstände werden auch bei ausgewählten Literaturbeispielen beobachtet (Tabelle 98). Die Methyl-Gruppe befindet sich 2.324(3) Å vom Wolfram(II)-Kation entfernt. Die Carbonyl-Liganden haben ähnliche Abstände zum Metallzentrum, die im Bereich zwischen 1.992 und 1.974 Å liegen. Eine CO-Gruppe in *trans*-Position zu einer anderen CO-Gruppe besitzt eine interne C-O-Bindung von 1.146(5) Å. Alle wichtigen Bindungslängen sind in Tabelle 102 aufgelistet.

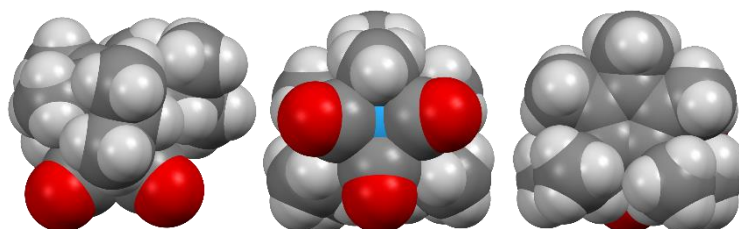


Abbildung 123: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Pr}_2\text{-1,2-Me}_3\text{-3,4,5})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**19d**) als Kalotten-Modell.

Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19d**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit ebenfalls vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 120). Das Strukturmotiv von **19d** ist dem davor diskutierten Derivat **19b** sehr ähnlich. Der 1,2-Diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl-Ligand liegt ebenfalls über eine η^5 -Koordination an das Metallzentrum gebunden vor. Der Cyclopentadienyl-Wolfram-Abstand fällt bei der Verbindung **19d** am kürzesten unter den bekannten Vertretern aus und beträgt 1.999 Å (Tabelle 98). Die Methyl-Gruppe ist 2.302(4) Å und die Carbonyl-Liganden sind im Bereich zwischen 1.988 und 1.978 Å vom Wolfram(II)-Kation entfernt. Im Fall vom Komplex **19d** besitzt der Carbonyl-Ligand, der sich gegenüber der Methyl-Gruppe befindet, einen Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand von 1.153(5) Å. Dieser ist somit um 0.05 - 0.09 Å länger als die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen restlicher Carbonyl-Liganden. Die Rückbindung vom Wolfram in das antibindende π^* -Orbital des CO-Liganden, der sich in *trans*-Position zur Methyl-Gruppe befindet, fällt stärker aus und die C-O-Bindung wird dabei länger. Die Abstände sind alle in Tabelle 102 zusammengefasst und können direkt mit den Daten von **19b** verglichen werden.

Tabelle 102: Ausgewählte Abstände von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**19b**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_2\text{-1,2-Me}_3\text{-3,4,5})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**19d**).

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (19b)		$[\text{}^2_3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (19d)	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent} -W	2.014	Cp _{cent} -W	1.999
C9-W	2.324(3)	C9-W	2.302(4)
C10-W	1.992(4)	C6-W	1.988(4)
C11-W	1.974(4)	C7-W	1.978(4)
C12-W	1.977(3)	C8-W	1.986(4)
C10-O1	1.153(5)	C6-O1	1.148(5)
C11-O2	1.153(4)	C7-O2	1.153(5)
C12-O3	1.146(5)	C8-O3	1.144(5)

Die *tert*-Butyl-Gruppen des Cyclopentadienyl-Liganden im Komplex **19b** sind aus der Fünfringebene ausgelenkt. Die jeweiligen Cp_{cent}-C-CMe₃-Winkel liegen bei 166.25°, 169.53° und 170.75°. Die Winkel, die durch den Schwerpunkt des 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden, das Wolfram(II)-Kation und die Kohlenstoff-Atome weiterer Liganden definiert werden, besitzen unterschiedliche Größen. Die Carbonyl-Gruppe und die gegenüberliegende Methyl-Gruppe weisen dabei kleinere Winkel über Wolfram zum Cyclopentadienyl-Liganden auf. Die gleichen Winkel beider *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden sind mindestens um 4° größer. Alle Winkel mit Atombenennung und Größen sind in Tabelle 103 zusammengefasst.

Ähnliches Verhalten wird auch beim Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethylcyclopentadienyl)wolfram (**19d**) beobachtet. Die Alkyl-Substituenten des Cyclopentadienyl-Liganden liegen nicht in der Ringebene. Die Cp_{cent}-W-C-Winkel weisen ebenfalls unterschiedliche Größen auf. Die gegenüberliegenden Carbonyl-Liganden liegen dabei ebenfalls schwächer abgewinkelt im Vergleich zu der Methyl-Gruppe und dem Carbonyl-Liganden in *trans*-Stellung. Die Größenangaben sind in Tabelle 103 gezeigt.

Tabelle 103: Ausgewählte Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**19b**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_{2-1,2}\text{-Me}_{3-3,4,5})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**19d**).

$[\text{Cp}'''\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (19b)		$[\text{}^2_3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (19d)	
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C9}$	112.89	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C9}$	112.31
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C10}$	126.81	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C6}$	126.47
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C11}$	119.69	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C7}$	115.28
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C12}$	124.12	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C8}$	122.91
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C1-C6}$	169.53	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C1-C11}$	173.54
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C2-C7}$	166.25	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C2-C21}$	171.79
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C4-C8}$	170.75	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C3-C31}$	174.94
		$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C4-C41}$	175.08
		$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C5-C51}$	173.33

5.1.2 $[\text{}^R\text{CpWCl}_4]$ mit $\text{}^R\text{Cp} = \text{Cp}'', \text{Cp}''', \text{}^4\text{Cp}$ und $\text{}^2_3\text{Cp}$

In einem weiteren Syntheseschritt sollte die nächste Stufe der Ausgangsverbindungen hergestellt werden. Hierzu sollten Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-wolfram (**19a**), Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19b**), Tricarbonylmethyl(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19c**) und Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19d**) chloriert werden, sodass die Verbindungen des Typs $\text{}^R\text{CpWCl}_4$ mit $\text{R} = \text{Cp}''$ (**20a**), Cp''' (**20b**), $\text{}^4\text{Cp}$ (**20c**) und $\text{}^2_3\text{Cp}$ (**20d**) erhalten werden. Die Vorschriften zur Darstellung solcher Halbsandwichkomplexe des Wolframs mit vier Chlorido-Liganden sind bereits literaturbekannt. Die Literaturbeispiele wurden dabei mit Phosphorpentachlorid^[49,194,195,207,208] oder mit Iodbenzol-Dichlorid^[193] hergestellt (Tabelle 104). Da Iodbenzol-Dichlorid jedes Mal frisch hergestellt werden musste, wurde im Rahmen dieser Arbeit das Phosphorpentachlorid für die Halogenierung verwendet. Die Synthese der Zielverbindungen wurde dabei nach literaturbekannten Vorschriften durchgeführt.^[49,194,195,207,208] Zwei von vier Zielkomplexen, Tetrachlorido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20b**) und Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20c**), konnten bereits isoliert und charakterisiert werden. Verbindung **20b** wurde von *Bastian* in bisher unveröffentlichter Arbeit dargestellt und kristallographisch untersucht. Die dazugehörigen Daten, die in Tabelle 104 abgebildet sind, wurden in der Dissertation von *Gidt* zusammengestellt.^[49] Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20c**)

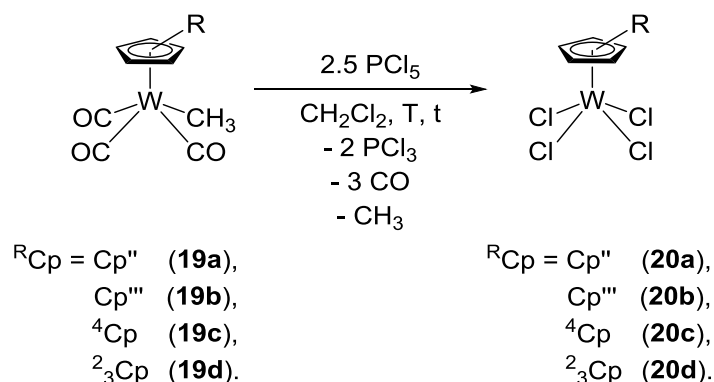
wurde von *Bastian* 2002 beschrieben, wobei damals keine Kristallstruktur von **20c** erhalten werden konnte.^[193] Die Verbindung **20c** wurde ebenfalls im Rahmen der Dissertation von *Gidt* als Zwischenstufe verwendet.^[49] **20c** konnte dabei ebenfalls nicht kristallographisch untersucht werden.

Tabelle 104: Ausgewählte Abstände literaturbekannter Wolframkomplexe der Form ${}^R\text{CpWCl}_4$.

Verbindung	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W}$ [Å]	W-Cl [Å]
$[(i\text{PrCp})\text{WCl}_4]^{[195]}$	1.992	2.339(1), 2.339(1), 2.346(1), 2.347(1)
$[\text{Cp}'''\text{WCl}_4]^*$	2.021	2.326, 2.334, 2.350, 2.365
$[(\text{Bz}_5\text{Cp})\text{WCl}_4]^{[207]}$	2.028(7)	2.247(8), 2.263(6), 2.279(7), 2.308(7)
$[(\text{Et}_5\text{Cp})\text{WCl}_4]^{[193]}$	2.053(4)	2.2894(16), 2.3380(12), 2.3381(15), 2.3403(12)

* dargestellt und kristallographisch untersucht: *Bastian*, unveröffentlichte Arbeit; Zusammenstellung der Daten: *Gidt*, Dissertation.^[49]

Orientierende Experimente zeigten, dass bei einer Zugabe von zwei Äquivalenten Phosphorpentachlorid meist eine unvollständige Chlorierung stattfindet. Aus diesem Grund wurde die Menge des eingesetzten PCl_5 auf 2.5 Äquivalente erhöht.



Schema 30: Darstellung von Tetrachlorido-Halbsandwichkomplexen des Wolframs.

Tabelle 105: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Tetrachlorido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20a**), Tetrachlorido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20b**), Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20c**) und Tetrachlorido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20d**).

#	Na ^R Cp	LM	T [°C]	t [h]	Produkt	Nummer	Ausbeute
1	NaCp ^{''}	CH ₂ Cl ₂	RT	48	[Cp ^{''} WCl ₄]	(20a)	93%
2	NaCp ^{'''}	CH ₂ Cl ₂	RT	48	[Cp ^{'''} WCl ₄]	(20b)	93%
3	Na ⁴ Cp	CH ₂ Cl ₂	RT	144	[⁴ CpWCl ₄]	(20c)	88%
4	Na ² ₃ Cp	CH ₂ Cl ₂	RT	96	[² ₃ CpWCl ₄]	(20d)	95%

Zur Herstellung der Tetrachloride **20a** - **20d** wurden Tricarbonylmethyl-Komplexe **19a** - **19d** in Dichlormethan aufgenommen und jeweils zu einer Lösung von PCI₅ in Dichlormethan unter starkem Rühren portionsweise hinzugegeben (Schema 30). Dabei wurden eine starke Gasentwicklung und eine direkte Farbänderung aller Reaktionsmischungen von dunkelgelb nach dunkelrot beobachtet. Nach längerem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel jeweils destillativ entfernt und die Rohprodukte mit Pentan gewaschen. Schließlich konnten alle vier Zielverbindungen **20a**, **20b**, **20c** und **20d** als orange-rote Feststoffe in sehr guter Reinheit erhalten werden (Tabelle 106). Die Reaktionsbedingungen und die Ausbeuten sind in Tabelle 105 zusammengefasst.

Tabelle 106: Elementaranalysen von Tetrachlorido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20a**), Tetrachlorido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20b**), Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20c**) und Tetrachlorido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20d**).

	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₄ W (20a) M = 502.95 g/mol		C ₁₇ H ₂₉ Cl ₄ W (20b) M = 559.06 g/mol		C ₁₇ H ₂₉ Cl ₄ W (20c) M = 559.06 g/mol		C ₁₄ H ₂₃ Cl ₄ W (20d) M = 516.98 g/mol	
	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]
berechnet	31.05	4.21	36.52	5.23	36.52	5.23	32.53	4.48
gefunden	31.33	3.93	36.36	5.38	36.31	5.27	32.66	4.64

Die 15-VE-Komplexe **20a**, **20b**, **20c** und **20d** lösen sich sehr gut in Toluol, THF und Dichlormethan und sind oxidations- und hydrolyseempfindlich. Bei Luftkontakt werden sofortige Farbänderungen der Feststoffe von orange-rot nach braun beobachtet.

Im Normalbereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden keine Resonanzsignale der Protonen von Tetrachlorido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20a**), Tetrachlorido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram (**20b**), Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-wolfram (**20c**) und Tetrachlorido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20d**) detektiert. Aufgrund paramagnetischer Eigenschaften der Komplexe **20a**, **20b**, **20c** und **20d** konnten keine weiteren Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt werden.

Um die Vollständigkeit der Umsetzung der Ausgangsverbindungen **19a**, **19b**, **19c** und **19d** mit Phosphorpentachlorid zu überprüfen, wurden die Produkte jedes Mal mittels IR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde ganz besonders auf die Abwesenheit der Schwingungsbanden für die Carbonyl-Gruppen geachtet. Die Wellenlängen der IR-Absorptionsbanden für Tetrachlorido (1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20a**), Tetrachlorido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20b**), Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-wolfram (**20c**) und Tetrachlorido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20d**) sind im experimentellen Teil der Arbeit zusammengefasst.



Abbildung 124: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_1\text{Pr}_4\text{-1,2,3,4})\text{WCl}_4]$ (**20c**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_1\text{Pr}_2\text{-1,2-Me}_3\text{-3,4,5})\text{WCl}_4]$ (**20d**) von links nach rechts: 1.) Kristall von **20c**; 2.) Kristall von **20c**; 3.) Kristall von **20d**; 4.) Kristall von **20d**; 5.) Kristall von **20d**.

Tetrachlorido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20a**) konnte mittels Röntgenstrukturanalyse im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Beim Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung konnten kleine, stark verwachsene Kristalle erhalten werden, die für eine RSA-Untersuchung ungeeignet waren. Der Austausch des Lösungsmittels beim Eindunsten brachte ebenfalls keinen Erfolg.

Obwohl Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20c**) bereits von *Bastian*^[193] und im Rahmen der Dissertation von *Gidt*^[49] dargestellt werden konnte, wurde **20c** nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden rote Einkristalle vom Komplex **20c** durch langsames Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 124). Die Verbindung **20c** liegt dabei, wie

erwartet, als ein Einkernkomplex vor (Abbildung 125). 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienyl-Ligand und vier weitere Chlorido-Liganden sind dabei an das Metallzentrum gebunden. Alle Chlorido-Liganden ordnen sich zwischen den Isopropyl-Gruppen des gegenüberliegenden Hilfsliganden an (Abbildung 127). Die Größe des alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden kann am Kalotten-Modell des Moleküls **20c** veranschaulicht werden (Abbildung 128).

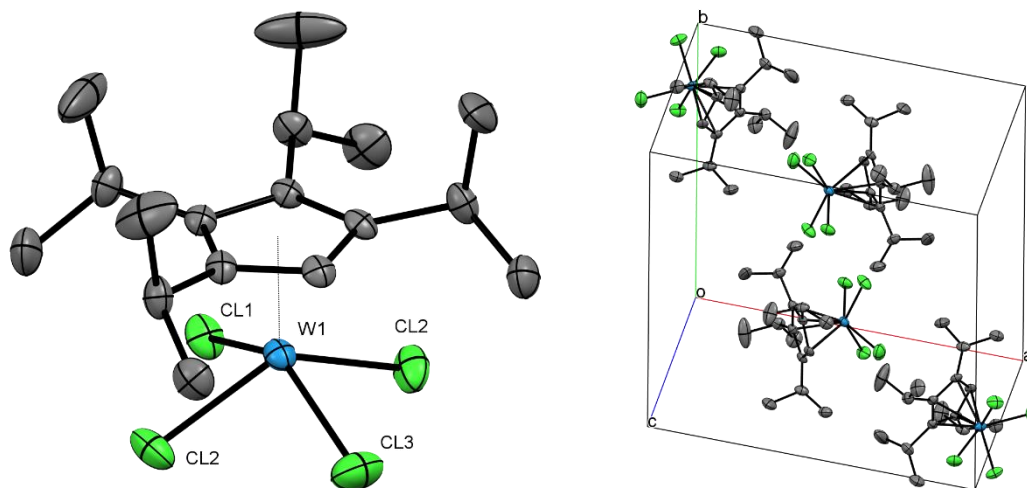


Abbildung 125: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_1\text{Pr}_4\text{-1,2,3,4})\text{WCl}_4]$ (**20c**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die roten Einkristalle von Tetrachlorido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)-wolfram (**20d**) konnten ebenfalls durch langsames Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung erhalten werden (Abbildung 124). Die Röntgenstruktur-analyse zeigte das Vorliegen eines Einkernkomplexes mit dem erwarteten Strukturmotiv (Abbildung 126). Ähnlich zu **20c** sind neben dem 1,2-Diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl-Liganden noch vier Chlorido-Liganden an das Metallzentrum des Komplexes **20d** gebunden. Die Chloride ordnen sich nur zum Teil zwischen den Alkyl-Resten des gegenüberliegenden Cyclopentadienyl-Liganden an. Dies wird eindeutig sichtbar, wenn das Molekül senkrecht zur Eben des Fünfringes betrachtet wird (Abbildung 127).

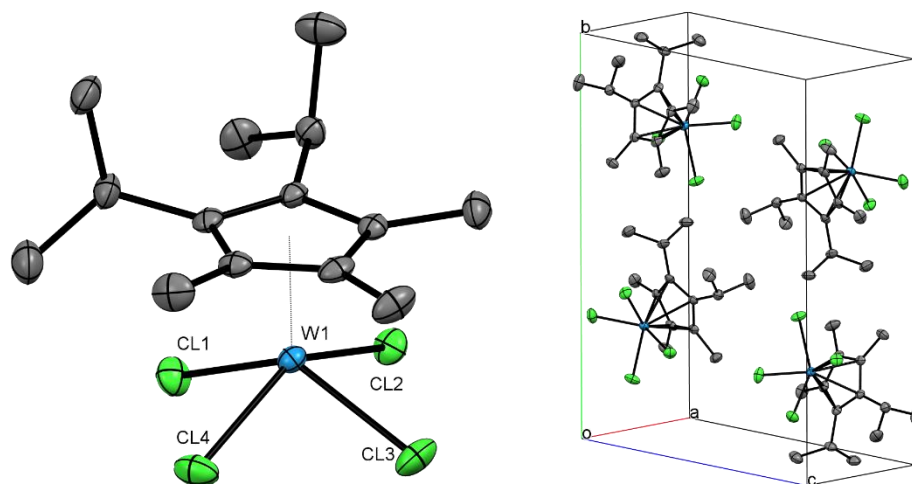


Abbildung 126: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Pr}_2\text{-1,2-Me}_3\text{-3,4,5})\text{WCl}_4]$ (**20d**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

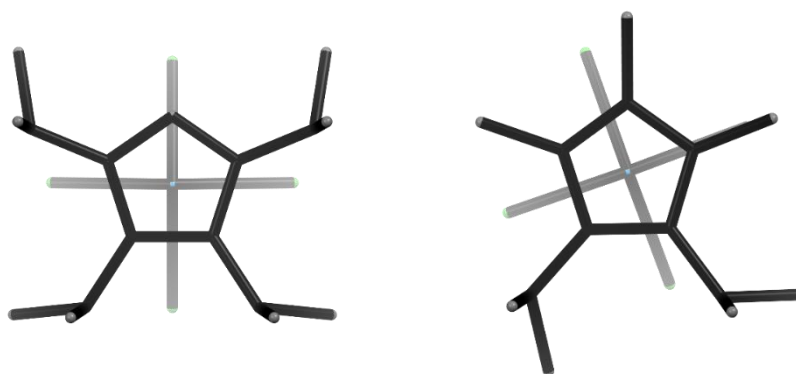


Abbildung 127: Festkörperstruktur von $[\text{}^4\text{CpWCl}_4]$ (**20c**) (links) und $[\text{}^2_3\text{CpWCl}_4]$ (**20d**) (rechts) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung: senkrecht zur Ebene der Fünfringe.

Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20c**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 125). Der 1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl-Ligand ist über eine η^5 -Koordination an das Metallzentrum gebunden. Der Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Liganden liegt dabei 2.023 \AA vom Wolfram(V)-Kation entfernt. Die W-Cl-Abstände liegen im Bereich zwischen $2.3429(11)$ und $2.3681(18) \text{ \AA}$ (Tabelle 107). Alle Atomabstände innerhalb des Komplexes **20c** zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Strukturdaten der Literaturbeispiele (Tabelle 104).

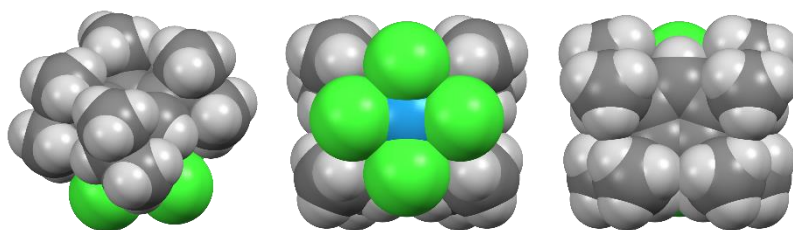


Abbildung 128: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HPr}_4\text{-1,2,3,4})\text{WCl}_4]$ (**20c**) als Kalotten-Modell.

Tetrachlorido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20d**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit ebenfalls vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 126). Der 1,2-Diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl-Ligand, der über eine η^5 -Koordination an das Metallzentrum gebunden ist, liegt 2.025 Å vom Wolfram(V)-Kation entfernt. Die Chlorido-Liganden befinden sich in einem Abstand zwischen 2.3322(7) und 2.3579(8) Å vom Metallzentrum. Ähnlich wie bei **20c** zeigen die Abstände von **20d** eine gute Übereinstimmung mit den Abständen der literaturbekannten Komplexe (Tabelle 104). Die Angaben zu den ausgewählten Bindungslängen sind in Tabelle 107 zusammengefasst.

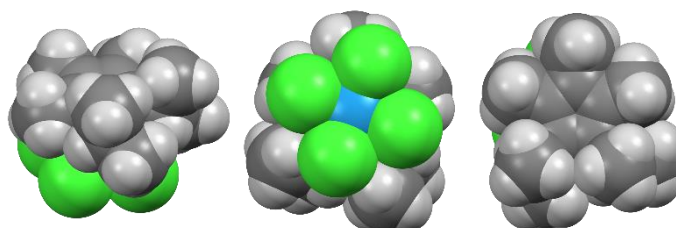


Abbildung 129: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HPr}_2\text{-1,2-Me}_3\text{-3,4,5})\text{WCl}_4]$ (**20d**) als Kalotten-Modell.

Die Isopropyl-Gruppen des Hilfsliganden im Komplex **20c** sind aus der Ringebene um ca. 8° ausgelenkt. Die Winkel, die durch den Schwerpunkt des 1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl-Liganden, das Wolfram(V)-Kation und die Chlorido-Liganden definiert werden, besitzen paarweise ähnliche Größen. Diese liegen zum einen bei etwa 111° und zum anderen bei 113° . Genaue Winkelangaben nennt Tabelle 108.

Tabelle 107: Ausgewählte Abstände von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}/\text{Pr}_{4-1,2,3,4})\text{WCl}_4]$ (**20c**) und $[(\eta^5\text{-C}_5/\text{Pr}_{2-1,2\text{-Me}_3\text{-}3,4,5})\text{WCl}_4]$ (**20d**).

$[\text{}^4\text{CpWCl}_4]$ (20c)		$[\text{}^2_3\text{CpWCl}_4]$ (20d)	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent} -W	2.023	Cp _{cent} -W1	2.025
Cl1-W	2.3541(16)	Cl1-W1	2.3322(7)
Cl2-W	2.3429(11)	Cl2-W1	2.3576(7)
Cl3-W	2.3681(18)	Cl3-W1	2.3441(7)
		Cl4-W1	2.3579(8)

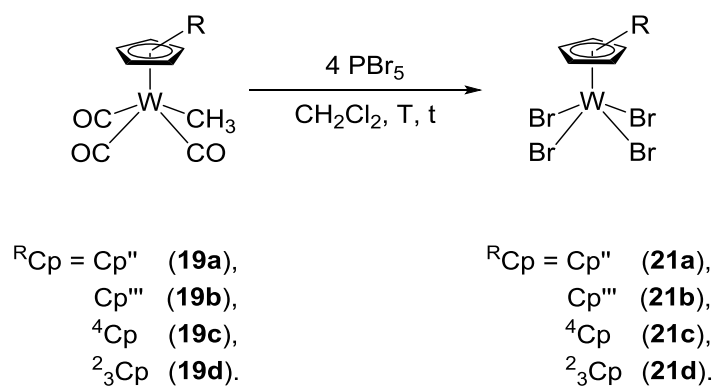
Ähnliches Verhalten der Alkyl-Substituenten des Cyclopentadienyl-Liganden wird auch beim Komplex **20d** beobachtet. Diese ragen ebenfalls aus der Ringebene heraus. Die Cp_{cent}-W-Cl-Winkel weisen unterschiedliche Größen auf. Im Fall von Verbindung **20d** werden Winkel im Bereich zwischen 108° und 115° beobachtet, die nicht paarweise ähnlich sind. Diese sind mit den entsprechenden Größen in Tabelle 108 zusammengefasst.

Tabelle 108: Ausgewählte Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}/\text{Pr}_{4-1,2,3,4})\text{WCl}_4]$ (**20c**) und $[(\eta^5\text{-C}_5/\text{Pr}_{2-1,2\text{-Me}_3\text{-}3,4,5})\text{WCl}_4]$ (**20d**).

$[\text{}^4\text{CpWCl}_4]$ (20c)		$[\text{}^2_3\text{CpWCl}_4]$ (20d)	
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -W1-Cl1	110.73	Cp _{cent} -W1-Cl1	115.35
Cp _{cent} -W1-Cl2	112.55	Cp _{cent} -W1-Cl2	110.78
Cp _{cent} -W1-Cl2'	112.55	Cp _{cent} -W1-Cl3	110.73
Cp _{cent} -W1-Cl3	110.31	Cp _{cent} -W1-Cl4	108.30
Cp _{cent} -C1-C11	171.54	Cp _{cent} -C1-C11	173.69
Cp _{cent} -C2-C21	171.60	Cp _{cent} -C2-C21	169.63
		Cp _{cent} -C3-C31	175.58
		Cp _{cent} -C4-C41	175.53
		Cp _{cent} -C5-C51	173.50

5.1.3 [$R\text{CpWBr}_4$] mit $R\text{Cp} = \text{Cp}''$, Cp''' , ${}^4\text{Cp}$ und ${}^2_3\text{Cp}$

Die Halbsandwichkomplexe des Wolframs mit Bromido-Liganden sollten in Anlehnung an eine Synthesevorschrift nach *Green et al.* nach dem gleichen Prinzip wie die Chlorido-Komplexe **20a-d** synthetisiert werden.^[195,196] Die Ausgangsverbindungen, Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19a**), Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19b**), Tricarbonylmethyl-(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19c**) und Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19d**), sollten demnach mit Phosphorpentabromid anstelle von Phosphorpentachlorid umgesetzt werden. Obwohl einige Komplexe der Form $R\text{CpWBr}_4$ bereits literaturbekannt sind, konnten keine kristallographischen Daten zu einzelnen Vertretern gefunden werden.



Schema 31: Darstellung von Tetrabromido-Halbsandwichkomplexen des Wolframs.

Um eine vollständige Halogenierung der Ausgangsverbindungen **19a-19d** zu gewährleisten, wurden vier Äquivalente PBr_5 benötigt. Mit 2.5 Äquivalenten Phosphorpentabromid blieb die Bromierung der Edukte häufig unvollständig. Mit der Erhöhung der Menge an PBr_5 konnten auch höhere Ausbeuten der Zielverbindungen erzielt werden. Die Darstellung der Zielkomplexe Tetrabromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram (**21a**), Tetrabromido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21b**), Tetrabromido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21c**) und Tetrabromido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21d**) verläuft analog zur Synthese gleicher Chlorido-Spezies **20a**, **20b**, **20c** und **20d** im Kapitel 5.1.2. Hierzu wurden die Ausgangsverbindungen **19a**, **19b**, **19c** und **19d** in Dichlormethan aufgenommen und jeweils zu einer Lösung von PBr_5 in Dichlormethan unter starkem Rühren in noch kleineren Portionen hinzugegeben (Schema 31). Dabei wurde eine sofortige Farbänderung der Reaktionsgemische von dunkelgelb nach dunkelviolet (**21a**), violett (**21b**) oder bläulichviolett (**21c** und **21d**) beobachtet. Nach dem Ende

der starken Gasentwicklung wurden die jeweiligen Reaktionsmischungen mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Tabelle 109). Das Lösungsmittel wurde anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt und die Rohprodukte mit Pentan gewaschen. Die Zielverbindungen **21a**, **21b**, **21c** und **21d** konnten als violette Feststoffe in einer sehr guten Reinheit erhalten werden (Tabelle 110). Die Ausbeuten liegen im Fall von **21a**, **21c** und **21d** über 90% und im Fall von **21b** bei 79% (Tabelle 109).

Tabelle 109: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Tetrabromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram (**21a**), Tetrabromido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram (**21b**), Tetrabromido(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram (**21c**) und Tetrabromido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethylcyclopentadienyl)wolfram (**21d**).

#	Na ^R Cp	LM	T [°C]	t [h]	Produkt	Nummer	Ausbeute
1	NaCp ^{''}	CH ₂ Cl ₂	RT	144	[Cp ^{''} WBr ₄]	(21a)	98%
2	NaCp ^{'''}	CH ₂ Cl ₂	RT	144	[Cp ^{'''} WBr ₄]	(21b)	79%
3	Na ⁴ Cp	CH ₂ Cl ₂	RT	144	[⁴ CpWBr ₄]	(21c)	96%
4	Na ² ₃ Cp	CH ₂ Cl ₂	RT	192	[² ₃ CpWBr ₄]	(21d)	90%

Tabelle 110: Elementaranalysen von Tetrabromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram (**21a**), Tetrabromido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram (**21b**), Tetrabromido-(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram (**21c**) und Tetrabromido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethylcyclopentadienyl)wolfram (**21d**).

	C ₁₃ H ₂₁ Br ₄ W (21a)		C ₁₇ H ₂₉ Br ₄ W (21b)		C ₁₇ H ₂₉ Br ₄ W (21c)		C ₁₄ H ₂₃ Br ₄ W (21d)	
	M = 680.77 g/mol		M = 736.88 g/mol		M = 736.88 g/mol		M = 694.79 g/mol	
	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]
berechnet	22.94	3.11	27.71	3.97	27.71	3.97	24.20	3.34
gefunden	22.24	3.13	27.51	4.13	27.96	3.91	24.28	3.52

Analog zu den Tetrachlorido-Komplexen **20a-20d** sind Tetrabromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram (**21a**), Tetrabromido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram (**21b**), Tetrabromido(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram (**21c**) und Tetrabromido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethylcyclopentadienyl)wolfram (**21d**) in Toluol, THF und Dichlormethan sehr gut löslich. Aufgrund der Oxidations- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit der Komplexe werden sofortige Farbänderungen der Feststoffe von violett nach braun unter Luft- und Feuchtigkeits-Einwirkung beobachtet.

Tetrabromido-Komplexe **21a-21d** weisen paramagnetische Eigenschaften auf. Im Normalbereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren können keine Resonanzsignale der Protonen für die Bromido-Spezies beobachtet werden. Analog zu den Komplexen **20a**, **20b**, **20c** und **20d** können keine weiteren Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie an dieser Stelle durchgeführt werden.

Die Vollständigkeit der Umsetzung der Ausgangsverbindungen **19a**, **19b**, **19c** und **19d** mit Phosphorpentabromid wurde auch mittels IR-Spektroskopie bestätigt. Die IR-Spektren der Verbindungen **21a**, **21b**, **21c** und **21d** weisen keine Schwingungsbanden der Carbonyl-Liganden auf. Die Wellenlängen der IR-Banden für Tetrabromido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21a**), Tetrabromido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21b**), Tetrabromido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21c**) und Tetrabromido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21d**) sind im experimentellen Teil der Arbeit zusammengefasst.

Tetrabromido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21a**) und Tetrabromido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21d**) konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Kristalle beider Komplexe, die beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung heranwuchsen, wiesen eine stark verwachsene Form auf. Der Austausch des Lösungsmittels bei den Kristallisationsversuchen brachte keinen Erfolg.

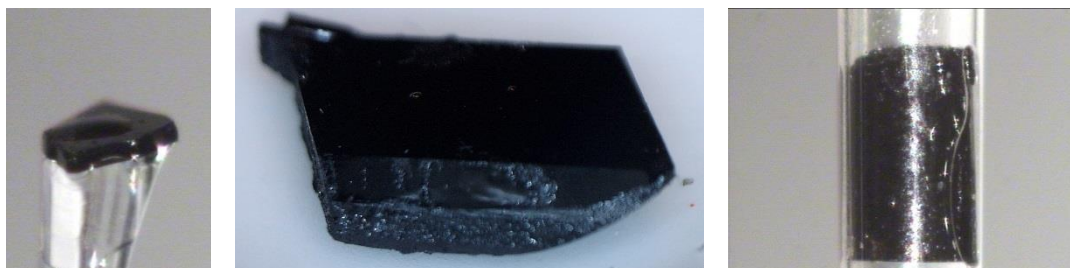


Abbildung 130: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{WBr}_4]$ (**21b**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_1\text{Pr}_{4-1,2,3,4})\text{WBr}_4]$ (**21c**) von links nach rechts: 1.) Kristall von **21b**; 2.) Kristall von **21b**; 3.) Kristall von **21c**.

Dunkelviolette Einkristalle von Tetrabromido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21b**) konnten durch langsames Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung in unterschiedlichen Größen erhalten werden (Abbildung 130). Die Struktur des Komplexes **21b** konnte durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Die Verbindung **21b** weist dabei, analog zu **20c** und **20d**, eine „four-legged piano-stool“-Geometrie auf und liegt als ein Einkernkomplex vor (Abbildung 131). Bei **21b** sind 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand

und vier weitere Bromido-Liganden an das Metallzentrum gebunden. Keiner der vier Bromido-Liganden ordnet sich exakt ekliptisch zu einer *tert*-Butyl-Gruppe des gegenüberliegenden Hilfsliganden an (Abbildung 133). Die Größe des alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden in Bezug auf die Bromide kann am Kalotten-Modell des Moleküls **21b** veranschaulicht werden (Abbildung 134).

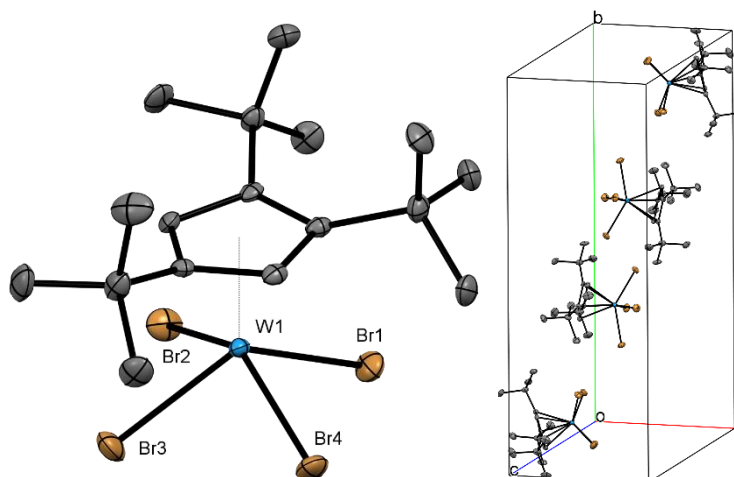


Abbildung 131: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{WBr}_4]$ (**21b**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Auch Tetrabromido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21c**) konnte mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Kleine, dunkelviolette Einkristalle von **21c** konnten durch langsames Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung erhalten werden. Da zum Zeitpunkt der Messung die Kühleinheit des Diffraktometers defekt war, musste die Messung bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Hierzu wurden die Kristalle passend zugeschnitten und in der Glovebox unter einem Mikroskop in ein Mark-Röhrchen eingespannt (Abbildung 130). Nach dem Abschmelzen des Röhrchens in einer passenden Länge wurde die Messung durchgeführt. Aufgrund der Messtemperatur und der Qualität der Kristalle, konnte kein guter Datensatz für den Komplex **21c** erhalten werden. Das Strukturmotiv der Verbindung kann zwar bestätigt werden, auf eine Diskussion der Bindungslängen innerhalb des Moleküls muss jedoch verzichtet werden. In Tabelle 111 und Tabelle 112 werden ausgewählte Abstände und Winkelgrößen zur Vervollständigung angeführt. Der Einkernkomplex **21c** weist im Einklang mit analoger Verbindung **21b** eine „four-legged piano-stool“-Geometrie auf und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 132). 1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl-Ligand und vier weitere Bromido-Liganden sind dabei an das Wolfram(V)-

Kation gebunden. Die Bromide liegen dabei auf den Lücken der Substituenten des gegenüberliegenden Cyclopentadienyl-Liganden (Abbildung 133).

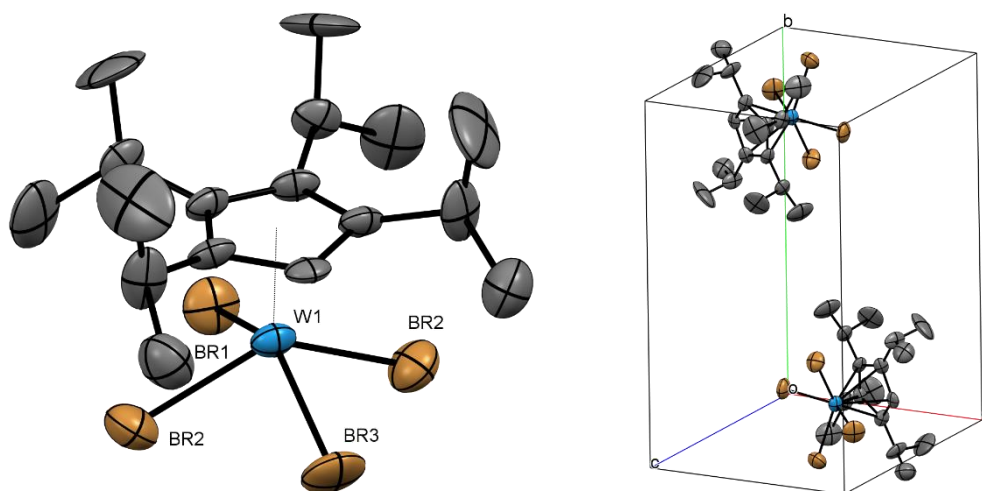


Abbildung 132: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_1\text{Pr}_4\text{-1,2,3,4})\text{WBr}_4]$ (**21c**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

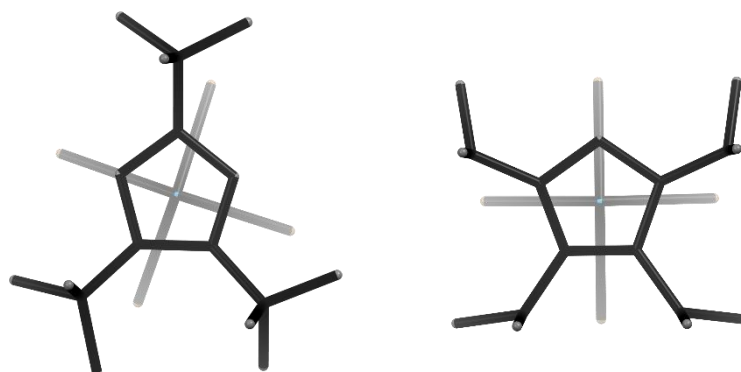


Abbildung 133: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}'''\text{WBr}_4]$ (**21b**) (links) und $[\text{}^4\text{CpWBr}_4]$ (**21c**) (rechts) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung: senkrecht zur Ebene der Fünfringe.

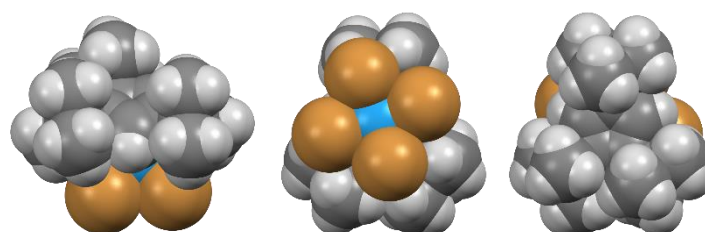


Abbildung 134: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{WBr}_4]$ (**21b**) als Kalotten-Modell.

Tetrabromido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21b**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 131). Der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand ist über eine η^5 -Koordination an das Metallzentrum gebunden. Der Abstand vom Schwerpunkt der fünf Ring-C-Atome des Hilfsliganden zum Metallzentrum liegt bei 2.032 Å. Dabei ist dieser um 0.011 Å länger als beim Chlorido-Analogon (Tabelle 104). Die Brom-Atome weisen ähnliche Abstände zum Metallzentrum auf. Diese liegen im Bereich zwischen 2.4756(5) und 2.5276(4) Å. Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes **21b** sind in Tabelle 111 zusammengefasst.

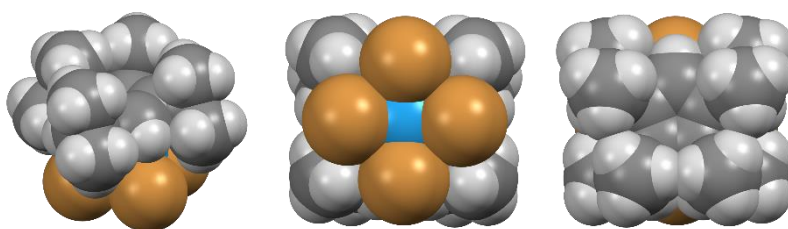


Abbildung 135: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{WBr}_4]$ (**21c**) als Kalotten-Modell.

Tabelle 111: Ausgewählte Abstände von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{WBr}_4]$ (**21b**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Pr}_4\text{-1,2,3,4})\text{WBr}_4]$ (**21c**).

$[\text{Cp}^*\text{WBr}_4]$ (21b)		$[\text{}^4\text{CpWBr}_4]$ (21c)	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1}$	2.032	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1}$	2.038
Br1-W1	2.4756(5)	Br1-W1	2.508(3)
Br2-W1	2.5276(4)	Br2-W1	2.4906(18)
Br3-W1	2.4923(5)	Br3-W1	2.531(3)
Br4-W1	2.5192(4)		

Die Substituenten des Cyclopentadienyl-Liganden in Tetrabromido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21b**) ragen aus der Ringebene heraus. Die jeweiligen $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C-CMe}_3$ -Winkel liegen bei 164.81° , 165.35° und 166.11° . Dabei fallen diese ein wenig kleiner aus, als bei der Verbindung **19b**. Die Winkel, die durch den Schwerpunkt des 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden, das Wolfram(V)-Kation und die Bromide definiert werden, liegen im Bereich zwischen 108° und 115° . Die genauen Angaben zu den Winkeln sind in Tabelle 112 gezeigt.

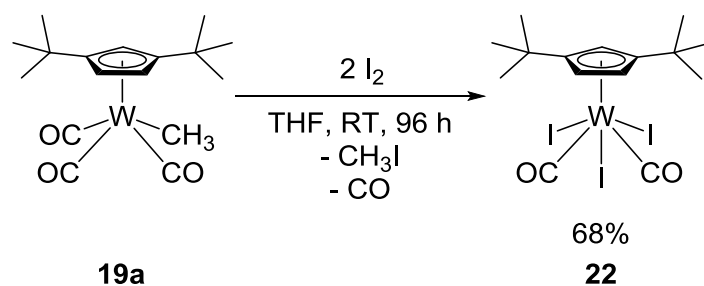
Tabelle 112: Ausgewählte Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{WBr}_4]$ (**21b**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}i\text{Pr}_{4-1,2,3,4})\text{WBr}_4]$ (**21c**).

$[\text{Cp}'''\text{WBr}_4]$ (21b)		$[\text{Cp}''\text{WBr}_4]$ (21c)	
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Br1}$	114.80	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Br1}$	110.31
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Br2}$	111.81	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Br2}$	113.54
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Br3}$	115.48	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Br2}'$	113.54
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Br4}$	108.19	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Br3}$	110.22
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C1-C6}$	164.81	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C1-C11}$	170.55
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C2-C10}$	165.35	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C2-C21}$	169.35
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C4-C14}$	166.11		

5.1.4 $[\text{Cp}''\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_3]$

Zur Darstellung von Halbsandwichkomplexen des Wolframs mit Iodido-Liganden sollten die Ausgangsverbindung **19a** mit elementarem Iod umgesetzt werden. Dabei sollte auf die Anzahl noch verbleibender CO-Liganden am Metallzentrum geachtet werden. Unabhängig von der Struktur des Endproduktes sollten anschließend Reduktionsversuche durchgeführt werden.

Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19a**) wurde in THF aufgenommen und mit elementarem Iod bei Raumtemperatur versetzt (Schema 32). Ein sofortiger Farbwechsel des Reaktionsgemisches von orange nach dunkelbraun-rot konnte beobachtet werden. Nach vier Tagen Rühren wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und ein dunkelrot-violetter, kristalliner Feststoff mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Die Elementaranalyse des Produktes zeigte eine gute Übereinstimmung der theoretischen und der gemessenen Werte für einen Komplex mit dem alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden, drei Iodido- und zwei Carbonyl-Liganden am Metallzentrum (Tabelle 113). Die Ausbeute an **22** aus der Umsetzung von **19a** mit Iod betrug 68%.



Schema 32: Darstellung von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid (**22**).

Durch Erhöhung der Temperatur auf ca. 70 °C wurde versucht, die restlichen zwei Carbonyl-Liganden durch Iodide zu ersetzen. Das anschließend isolierte Produkt wies ähnliche Werte der Elementaranalyse für den bei Raumtemperatur erhaltenen Komplex **22** auf. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die letzten zwei Carbonyl-Liganden eine sehr starke Bindung zum Wolfram(IV)-Zentrum ausüben. Das elementare Iod vermag offenbar die Oxidationsstufe des Wolframs nicht über +IV anzuheben.

Tabelle 113: Elementaranalyse von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-wolfram(IV)iodid (**22**).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{I}_3\text{O}_2\text{W}$ (22) $M = 797.88 \text{ g/mol}$	C [%]	H [%]
berechnet	22.58	2.65
gefunden	22.34	2.50

Die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid (**22**) zeigt sich in der Änderung der Eigenfarbe bei einer Lagerung des Komplexes **22** ohne Schutzgas. Dabei wird ein Farbwechsel von dunkelviolet-rot zu dunkelbraun beobachtet.

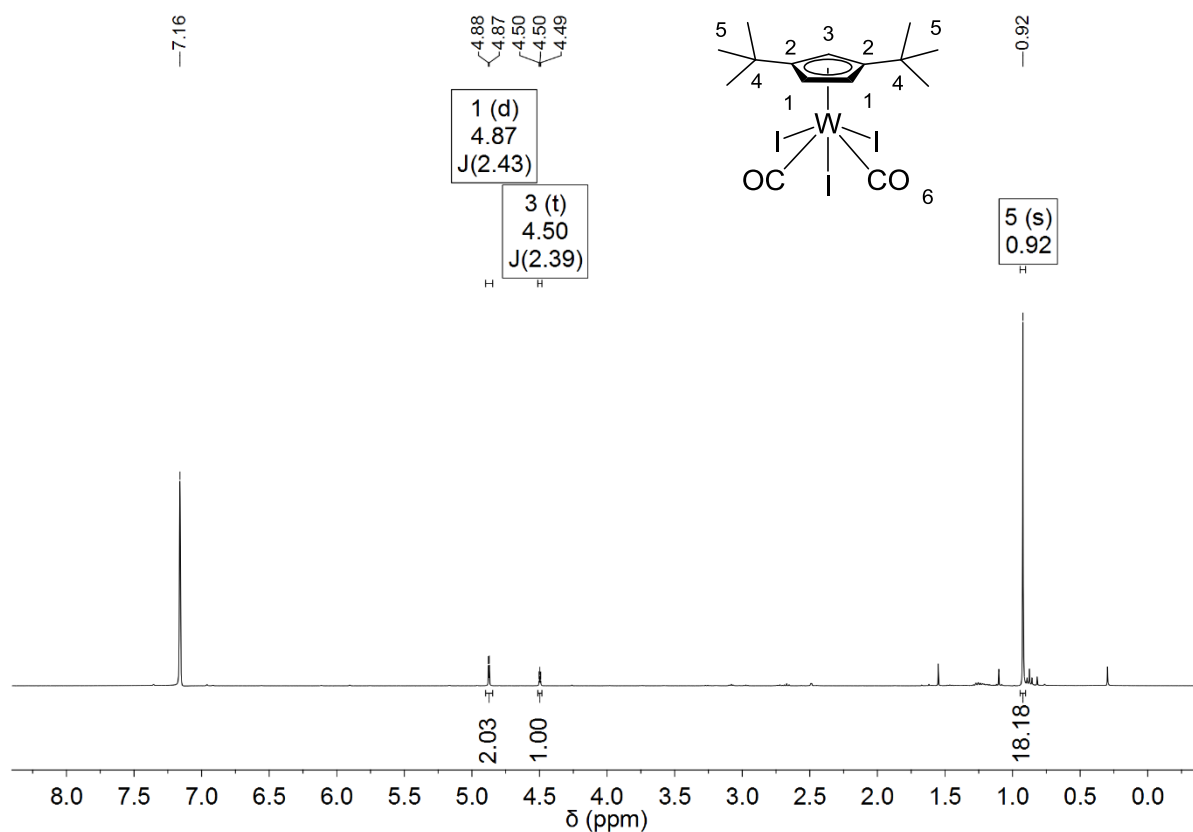


Abbildung 136: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_3]$ (400 MHz, 294.8 K, C_6D_6).

Der 18-VE-Komplex **22** besitzt diamagnetische Eigenschaften. Im Normalbereich eines ^1H -NMR-Spektrums werden drei Resonanzsignale für die Protonen des 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden detektiert (Tabelle 114). Bei einer chemischen Verschiebung von 4.87 ppm wird das Signal für die benachbarten Protonen am Fünfring detektiert. Dieses spaltet zu einem Dublett auf und besitzt eine Kopplungskonstante von 2.43 Hz. Das Proton, das sich zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen am Ringgerüst befindet, tritt bei 4.50 ppm in Resonanz. Die Kopplungskonstante des Triplets ist dabei 2.39 Hz. Das Signal bei der Verschiebung von 0.92 ppm kann den Protonen der *tert*-Butyl-Substituenten zugeordnet werden. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der Integrale.

Tabelle 114: ^1H -NMR-Daten von **22** (400 MHz, 294.8 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante	Zuordnung
4.87	d	$J_{\text{HH}} = 2.43$ Hz	H-1 (2H, Cp''-Ring)
4.50	t	$J_{\text{HH}} = 2.39$ Hz	H-3 (1H, Cp''-Ring)
0.92	s	--	H-5 (18H, <i>t</i> Bu)

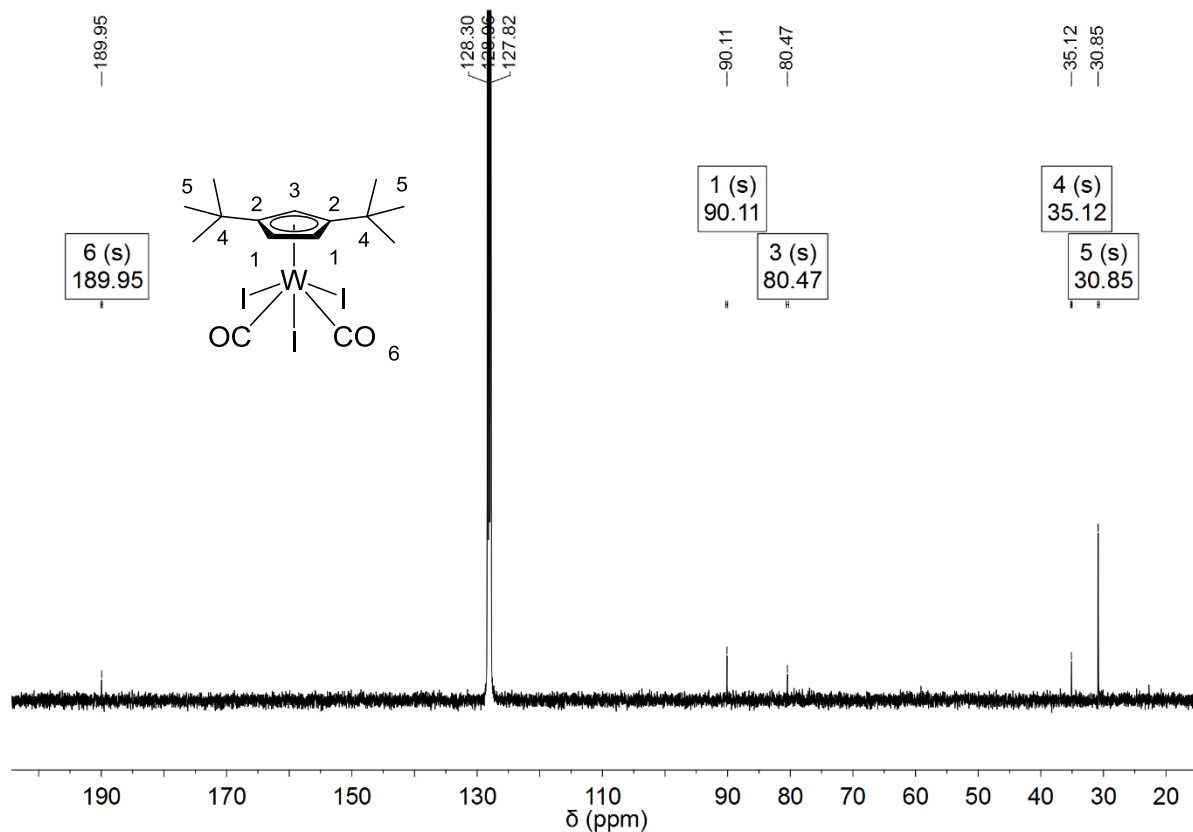


Abbildung 137: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_3]$ (100 MHz, 295.6 K, C_6D_6).

Vier Resonanzsignale für die Kohlenstoff-Atome des 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden und ein weiteres Signal für die Carbonyl-Gruppen am Metallzentrum werden im ^{13}C -NMR-Spektrum von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid (**22**) detektiert (Tabelle 115). Das Resonanzsignal mit der größten Tieffeldverschiebung kann den Metall-gebundenen CO-Liganden zugeordnet werden. Aufgrund einer niedrigen Konzentration der Probe im deuterierten Lösungsmittel konnten keine Satellitensignale der W-CO-Bindungen detektiert werden. Für die Kohlenstoff-Atome des Ringgerüsts werden zwei von drei erwarteten Signalen detektiert. Bei 90.1 ppm und 80.5 ppm treten die C-Atome in Resonanz, die keine Substituenten tragen. Das Signal für die quartären Kohlenstoff-Atome des Fünfrings wird nicht detektiert. Normalerweise werden diese im Bereich zwischen 135 bis 120 ppm erwartet. Die Ursache hierfür kann in einer Überlagerung des Lösungsmittelsignals bei 128 ppm mit dem Signal für die C-Atome liegen. Die Kohlenstoff-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen treten bei 35.1 und 30.9 ppm in Resonanz.

Tabelle 115: ^{13}C -NMR-Daten von **22** (100 MHz, 295.6 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Zuordnung
190.0	C-6 (W-CO)
90.1	C-1 (Cp''-Ring)
80.5	C-3 (Cp''-Ring)
35.1	C-4 (C(CH ₃) ₃ (tBu))
30.9	C-5 (C(CH ₃) ₃ (tBu))

Im IR-Spektrum von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid (**22**) werden zwei Schwingungsbanden für die Carbonyl-Liganden bei 2049 und 2007 cm^{-1} detektiert (Tabelle 116). Die Lage der CO-Schwingungsbanden stimmt sehr gut mit den Literaturdaten strukturanaloger Komplexe überein, obwohl bei den Messungen unterschiedliche Medien verwendet wurden.^[209–212] Diese werden in Tabelle 116 dargestellt.

Tabelle 116: CO-Valenzschwingungen von **22** mit Literaturbeispielen.

Verbindung	ν (CO) [cm^{-1}]	Medium
[Cp''W(CO) ₂ I ₃] (22)	2049 (s), 2007 (s)	KBr
[CpW(CO) ₂ I ₃] ^[209]	2068 (s), 2027 (s), 2010 (sh)	Nujol und Hexachlorobutadien
[CpW(CO) ₂ I ₃] ^[210]	2058 (ms), 2025 (s)	CH ₂ Cl ₂
[CpW(CO) ₂ I ₃] ^[212]	2061(1), 2017(3)	Allyliodid
[Cp*W(CO) ₂ I ₃] ^[211]	2043, 1996	THF

Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolframiodid (**22**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Es konnten keine Einkristalle von **22** durch langsames Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten werden. Auch aus anderen Lösungsmitteln konnten durch Eindunsten keine Einkristalle erhalten werden.

5.2 Reduktion von Ausgangsverbindungen

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Reduktion der Halogenido-Komplexe aus Kapitel 5.1. Da orientierende Versuche zur Darstellung von Wolfram(II)-Zweikernkomplexe der Form $[\text{R}^i\text{CpW}(\mu\text{-X})_2]_2$ mit zwei Halogenido-Brücken erfolglos blieben, sollte versucht werden, Wolfram-Spezies mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden in der Oxidationsstufe +III darzustellen. Struktur motive von Cyclopentadienylwolfram(III)-Halogenido-Komplexen sind bekannt und können in drei unterschiedliche Typen aufgeteilt werden (Abbildung 138).^[213]

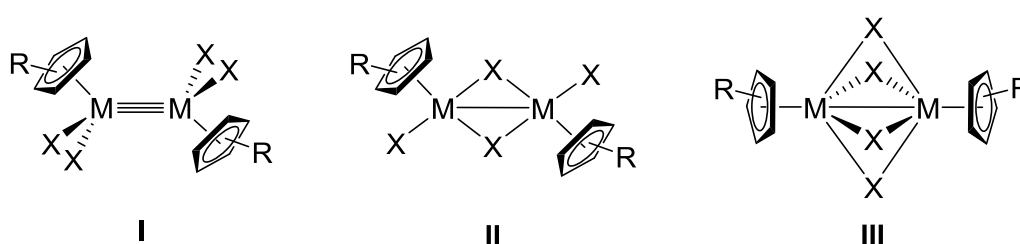


Abbildung 138: Strukturtypen zweikerniger Cyclopentadienyl-M-Halogenido-Komplexe
(M = Mo, W; X = Cl, Br, I).

Beim Strukturtyp **I** sind die Halogenido-Liganden endständig am jeweiligen Metallzentrum angeordnet. Dabei wird eine Dreifachbindung zwischen den Metallzentren ausgebildet. Typ **II** weist zwei verbrückende und zwei endständige Halogenide auf. Bei den Komplexen mit dem Strukturtyp **III** werden die $\text{R}^i\text{Cp-M}$ -Einheiten durch vier Halogenido-Brücken miteinander verknüpft. Der M-M-Abstand liegt im Vergleich zum Typ **I** deutlich verlängert vor. Dabei wird eine Wechselwirkung in Form einer Bindung zwischen den Metallzentren beobachtet. Die Bindungsordnung kann aufgrund vorhandener Halogenido-Brücken nicht genau festgelegt werden. Die Literaturbeispiele zu den Zielkomplexen mit ausgewählten Daten sind in Tabelle 117 gezeigt. Die Verbindungsklasse wird dabei von den Komplexen des Wolframs und Molybdäns präsentiert. Die Verbindungen mit zwei verbrückenden und zwei endständigen Halogeniden an Metallzentren (Typ **II**) konnten bei der Literaturrecherche nicht gefunden werden. Die Wolfram(III)-Komplexe besitzen, je nach Sperrigkeit des Cyclopentadienyl-Liganden, unterschiedliche Strukturtypen. Bei $[\text{iPrCpW}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ ^[195,214] wird eine Dreifachbindung zwischen den Metallzentren beobachtet und die Chloride sind endständig an die Wolfram-Atome gebunden (Typ **I**). Ähnlich hierzu besitzen die Cyclopentadienyl-Liganden des Komplexes $[\text{MeO}_2\text{CCpW}(\mu\text{-Br})_2]_2$ ^[196] ebenfalls nur einen Substituenten. Vier Bromido-Liganden liegen jedoch verbrückend vor, sodass der Strukturtyp **III** beobachtet wird. Bei

weiteren Wolfram(III)-Komplexen werden sperrigere Alkylcyclopentadienyl-Liganden verwendet, sodass alle Verbindungen den Strukturtyp **III** aufweisen.^[215,216]

Tabelle 117: Literaturbekannte zweikernige Cyclopentadienyl-/Indenyl-M-Halogenido-Komplexe (M = Mo, W; X = Cl, Br, I).

#	Verbindung	Typ	M-M [Å]	^R Cp-M [Å]	M-X [Å]	M-X-M [°]
1	$[(iPrCp)W(Cl)_2]_2$ ^[195,214]	I	2.3678(6)	2.054	2.321(2), 2.312(2)	--
2	$[Cp^*W(\mu-Cl)_2]_2$ ^[215]	III	2.626(1)	1.896	2.482(3), 2.482(3)	63.73(6), 63.85(6)
3	$[(EtMe_4Cp)W(\mu-Cl)_2]_2$ ^{*[216]}	III	2.624	1.894	2.491 - 2.477	63.57, 63.89
4	$[(MeO_2C)CpW(\mu-Br)_2]_2$ ^[196]	III	2.665(2)	1.918	2.600(3) - 2.614(3)	61.29(9), 61.59(8)
5	$[(EtMe_4Cp)Mo(\mu-Cl)_2]_2$ ^[217]	III	2.596(2)	1.879	2.487(2), 2.494(2)	62.81(6), 62.80(6)
6	$[(EtMe_4Cp)Mo(\mu-Cl)_2]_2$ ^[217]	III	2.600(2)	1.918	2.484(2) - 2.490(2)	62.99(6), 63.03(6)
7	$[(iPrCp)Mo(\mu-Cl)_2]_2$ ^[218]	III	2.607(1)	1.923	2.479(1) - 2.493(1)	63.17(2), 63.34(2)
8	$[Cp^*Mo(\mu-Br)_2]_2$ ^[219]	III	2.641(4)	1.93(2)	2.600(3) - 2.625(3)	60.9(1), 61.1(1)
9	$[Cp^*Mo(\mu-Br)_2]_2$ ^[219]	III	2.645(2)	1.93(2), 1.92(2)	2.604(3) - 2.617(3)	60.4(1) - 61.0(1)
10	$[^{\#}CpMo(\mu-Br)_2]_2$ ^{**[220]}	III	2.691(4)	1.963	2.608(3) - 2.629(3)	61.8(1), 61.9(1)
11	$[Cp^*Mo(\mu-I)_2]_2$ ^[213]	III	2.708(3)	keine Angabe	2.780(2) - 2.798(3)	57.9(1) - 58.2(1)
12	$[IndMo(\mu-I)_2]_2$ ^[221]	III	2.720(4)	1.954	2.801(4) - 2.816(5)	57.85(11), 57.95(10)

* Ermittelt aus dem .cif-File der Verbindung

** #Cp = 1-(2,5-Dimethoxyphenyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienyl-

Beim Vergleich der Komplexen des Typs **I** und **III**, die Chlorido-Liganden besitzen, wird ein deutlicher Unterschied in der Wolfram-Wolfram-Bindung beobachtet (Tabelle 117, Eintrag 1-3). Dieser liegt im Bereich zwischen 0.26 - 0.30 Å, wobei sich die Metalle bei Anwesenheit von Halogenidbrücken weiter voneinander entfernen. Der größere M-M-Abstand und die 18 Valenzelektronen-Regel sind mit der Annahme einer M-M-Einfachbindung für Komplexe des Typs **III** mit vier Halogenidbrücken im Einklang. Beim Vergleich der Komplexe des Typs **III** mit unterschiedlichen Halogenidbrücken werden

folgende Auffälligkeiten beobachtet (Tabelle 117, Eintrag 2-4). Mit Bromid werden etwas längere W-W- und W-X-Bindungen beobachtet als beim Chlorid. Der Winkel W-Br-W ist etwas kleiner als der Winkel W-Cl-W bei den Chlorido-Komplexen.

Gleiche Beobachtungen werden bei den Derivaten der Halogenido-verbrückten Alkylcyclopentadienyl-Komplexe des Molybdäns gemacht (Tabelle 117, Eintrag 5-12). Metall-Metall- und Metall-Halogenid-Bindungen verlängern sich in der Reihe der Brückenliganden von Chlorid über Bromid nach Iodid. Ähnlich verhält sich der Molybdän-Halogenid-Molybdän-Winkel. Dieser wird in der gleichen Reihe der Brückenliganden von Chlorid über Bromid nach Iodid kleiner.

Da im Rahmen dieser Arbeit sperrige Alkylcyclopentadienyl-Liganden verwendet werden, werden die Verbindungen mit vier verbrückenden Halogeniden erwartet (Typ III).

5.2.1 $[\text{Cp}''\text{W}(\mu\text{-X})_2]_2$ mit X = Cl, Br

Für die Reduktion von Tetrachlorido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20a**) und Tetrabromido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21a**) stellte sich die Frage nach der Auswahl des Reduktionsmittels. Hierzu wurden orientierende Experimente mit dem Komplex **20a** durchgeführt. Neben den klassischen Reduktionsmitteln wie Natriumamalgam, Kalium und Zink wurde auch Manganpulver verwendet.

Bei einer Reduktion mit elementarem Zink bestand keine Gefahr einer Überreduktion durch einen Überschuss des Reduktionsmittels. Auch bei einem zehnfachen Überschuss an Zink konnte die gewünschte Wolfram(III)-Spezies erhalten werden. Ein sehr großer Aufwand entstand jedoch bei der Aufreinigung des Zielkomplexes, da ZnCl_2 überall mitgeführt wurde und aus diesem Grund mehrmals in der Kälte ausgefällt werden musste. Dies erwies sich bei größeren Mengen an Edukt sehr zeitintensiv und aufwändig.

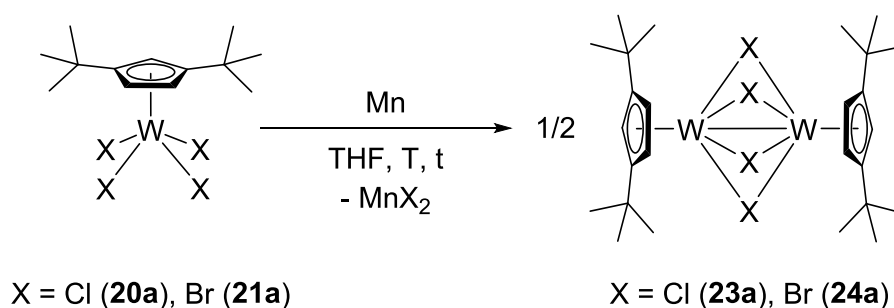
Nach den Vorexperimenten mit Zink wurde nach einem etwas stärkeren Reduktionsmittel gesucht. Eine sehr gute Alternative stellte dabei elementares Mangan dar. Das Mitführen von Zinkchlorid im Pentan-Extrakt und die daraus resultierenden Probleme bei der Reinigung wurden auf den teilweise kovalenten Charakter des Zinkchlorids zurückgeführt, das sich mit einem Schmelzpunkt von 293 °C und einem Siedepunkt von 732 °C^[13] vom typischen Verhalten ionischer Verbindungen distanziert und offensichtlich auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich ist. Als Alternative wurde Mangan in Aussicht genommen, dessen Dichlorid im high-spin-Zustand vorliegt und einen nahezu rein ionischen Charakter zeigt. Die ersten Experimente mit Mangan zeigten zufriedenstellende Ergebnisse. Im Vergleich zu Zink musste Mangan sehr genau abgewogen werden, da Manganüberschuss zur Überreduktion

führte. Nach beendeter Reaktion konnten die Zielverbindungen mit Dichlormethan aus dem Rückstand extrahiert werden, ohne eine Spur an MnCl_2 mitzunehmen.

Nach der Reduktion der Ausgangsverbindung mit Natriumamalgam musste das Nebenprodukt Quecksilber als giftiger Sondermüll aufwändig entsorgt werden. Da viele Versuche geplant waren und Natriumamalgam zu ca. 99% aus Quecksilber besteht, erwies sich Natriumamalgam als unpraktisch.

Im Fall vom elementaren Kalium, welches ein sehr starkes Reduktionsmittel mit einem niedrigen Äquivalentgewicht ist, musste stets sehr genau auf die Stöchiometrie geachtet werden.

Die besten Ergebnisse bei den Reduktionen von Tetrahalogenido-Wolfram(V)-Halbsandwichkomplexen konnten mit Natriumamalgam und elementarem Mangan erzielt werden. Aufgrund einer bereits erwähnten hohen Quecksilberbelastung fiel die Auswahl auf Mangan, welches anschließend zur Darstellung von Halogenido-verbrückten Zweikernkomplexen des Wolframs(III) verwendet wurde. Bei den Reduktionen von Bromido-Spezies des Wolframs wurde in mehreren Fällen eine Bildung von $\text{MnBr}_2(\text{THF})_2$ beobachtet. Zu dessen Abtrennung wurde das gelöste Rohprodukt immer durch eine pH-neutrale Al_2O_3 -Schicht filtriert.



Schema 33: Darstellung von Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23a**) und Bis[(μ -dibromido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24a**).

Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23a**) und Bis[(μ -dibromido)-(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24a**) wurden nach gleicher Synthesevorschrift dargestellt (Schema 33, Tabelle 118). Hierzu wurden Tetrachlorido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20a**) und Tetrabromido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21a**) in THF aufgenommen, mit Mangan versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Im Verlauf der Reaktion wurden Farbänderungen der Reaktionsgemische nach dunkelgelb (**23a**) und dunkelbraun-gelb (**24a**) beobachtet. Nach dem Ende der jeweiligen Reaktion wurde ein farbloser Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Zielverbindungen **23a** und **24a** wurden anschließend mit Dichlormethan aus dem

Rückstand extrahiert. Im Fall von **24a** musste der Dichlormethan-Extrakt durch eine pH-neutrale Al_2O_3 -Schicht filtriert werden. Beide Rohprodukte wurden anschließend getrocknet und lagen jeweils als dunkelbraun-gelber (**23a**) und sumpfgrüner (**24a**) Feststoff vor. Ohne weitere Aufreinigung konnte eine sehr gute Reinheit von Bis[(μ -dichlorido)-(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23a**) und Bis[(μ -dibromido)-(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24a**) erzielt und mithilfe von Elementaranalysen bestätigt werden (Tabelle 119). Verunreinigte Rohprodukte können vor der Dichlormethan-Extraktion mit kaltem Pentan gewaschen werden. Dies war jedoch selten notwendig, da die Komplexe **23a** und **24a** fast immer analysenrein vorlagen. Die Ausbeuten und weitere Angaben zu den Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 118 zusammengefasst.

Tabelle 118: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23a**) und Bis[(μ -dibromido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24a**).

#	X	LM	T [°C]	t [h]	Produkt	Nummer	Ausbeute
1	Cl	THF	RT	144	$[\text{Cp}^*\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$	(23a)	94%
2	Br	THF	RT	144	$[\text{Cp}^*\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$	(24a)	91%

Tabelle 119: Elementaranalysen von Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23a**) und Bis[(μ -dibromido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24a**).

$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{W}_2$ (23a) M = 864.10 g/mol	C [%]	H [%]	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Br}_4\text{W}_2$ (24a) M = 1041.92 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	36.14	4.90	berechnet	29.97	4.06
gefunden	36.25	4.93	gefunden	29.67	4.20

Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23a**) und Bis[(μ -dibromido)-(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24a**) sind in Toluol, THF und Dichlormethan sehr gut und in Pentan mäßig löslich. Unter Lufteinwirkung zeigen die Verbindungen **23a** und **24a** eine sofortige Änderung der Eigenfarbe von dunkelbraun-gelb (**23a**) oder sumpfgrün (**24a**) nach braun. Dieses Verhalten deutet auf die Oxidations- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen hin.

Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23a**) und Bis[(μ -dibromido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24a**) besitzen diamagnetische Eigenschaften. Für beide Komplexe werden in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren jeweils drei Signale für die Protonen der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden detektiert (Tabelle 120). Diese liegen dabei im gleichen Muster mit nur einem kleinen Unterschied in der chemischen Verschiebung vor.

Bei Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23a**) treten die Protonen, die sich in direkter Nachbarschaft am Ringgerüst befinden, bei einer chemischen Verschiebung von 5.98 ppm in Resonanz (Tabelle 120). Dieses Signal liegt als Dublett vor und weist eine Kopplungskonstante von 1.94 Hz auf. Das Signal für die Protonen in der 2-Position zwischen den *tert*-Butyl-Substituenten wird bei 5.90 ppm detektiert und spaltet zu einem Triplet auf. Bei einer Verschiebung von 1.10 ppm wird ein scharfes Singulett für die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen beobachtet. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der Integrale.

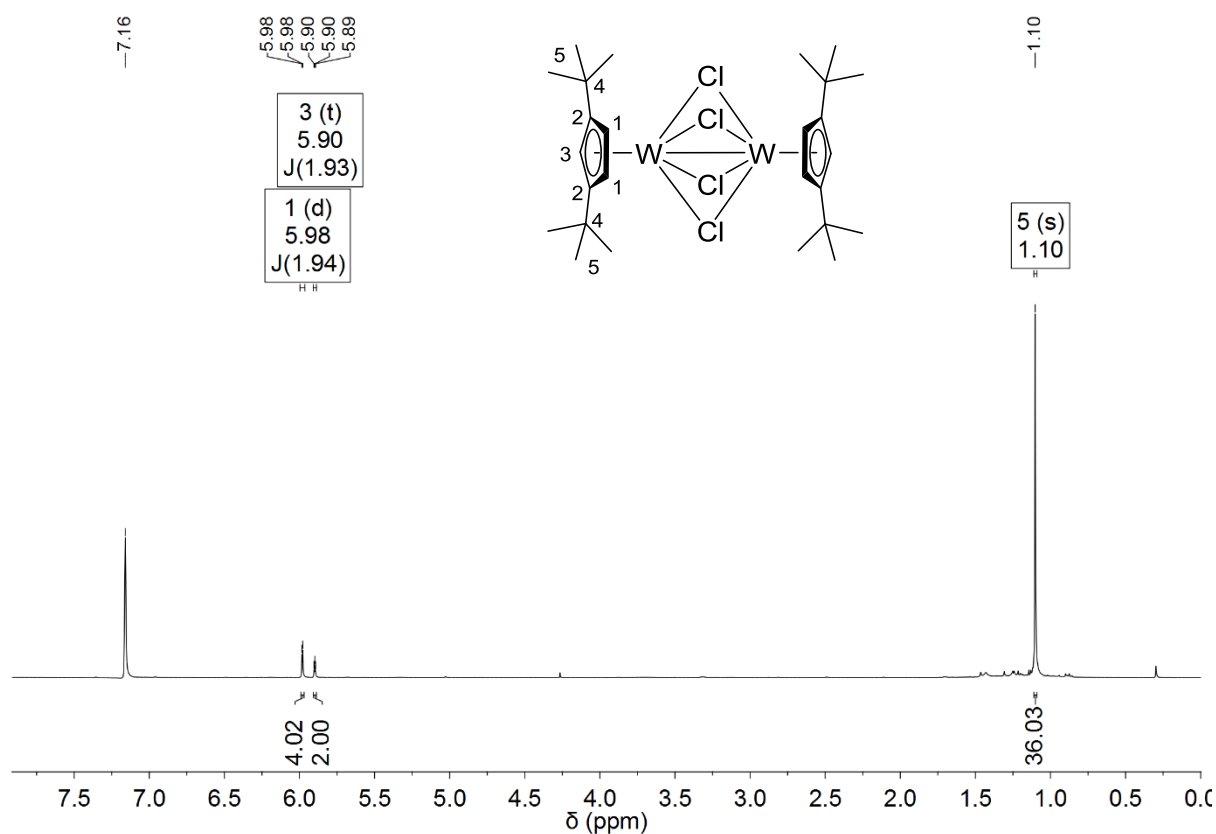


Abbildung 139: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23a**) (400 MHz, 300.0 K, C_6D_6).

Wie bereits erwähnt, wird ein ähnliches Bild auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis[(μ -dibromido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24a**) beobachtet (Tabelle 120). Bei einer chemischen Verschiebung von 5.83 ppm und 5.71 ppm werden die Signale für die Protonen detektiert, die direkt an ein Ring-C-Atom gebunden sind. Dabei spaltet

das Signal bei 5.83 ppm zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von 2 Hz auf. Das leicht hochfeldverschobene Signal bei 5.71 ppm liegt als Triplett mit einer Kopplungskonstante von 2 Hz vor. Die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen treten bei 1.14 ppm in Resonanz.

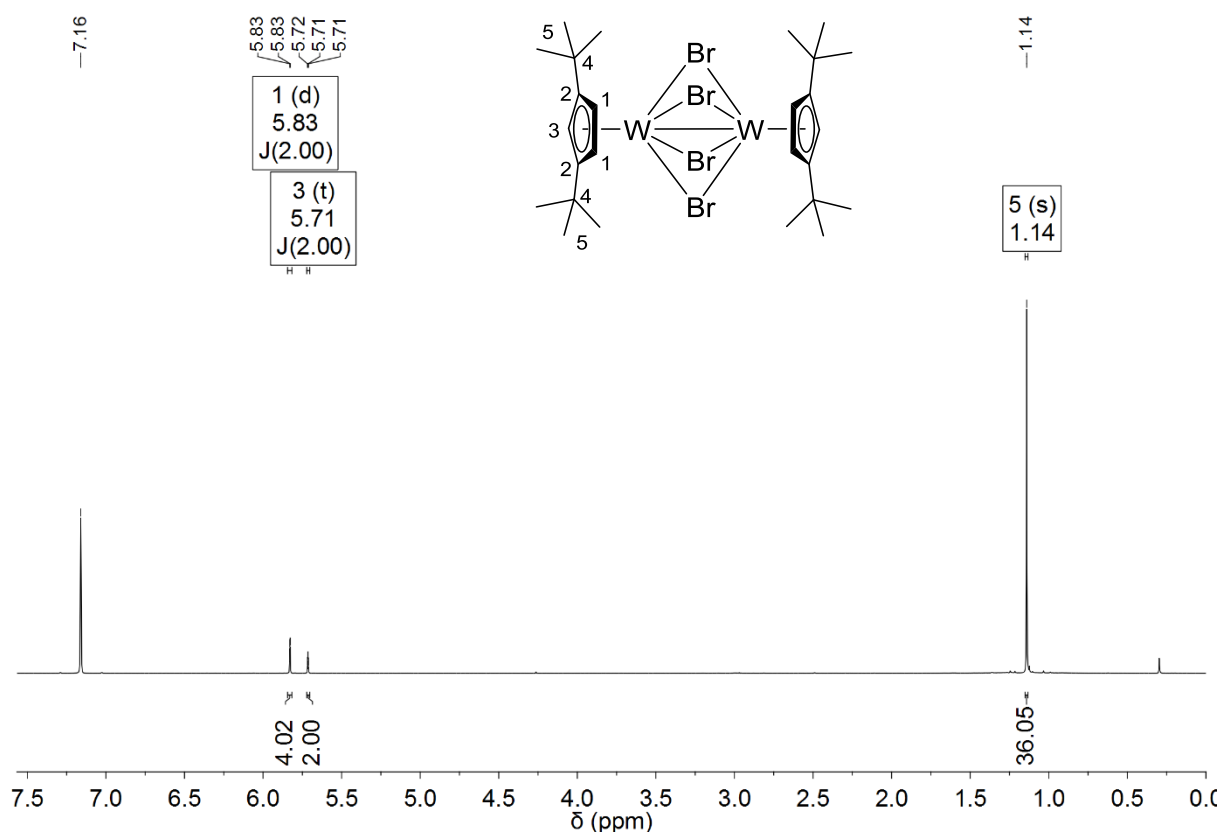


Abbildung 140: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (**24a**) (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

Tabelle 120: ^1H -NMR-Daten von **23a** (400 MHz, 300.0 K, C_6D_6) und **24a** (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

$[\text{Cp}''\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]$ (23a)		$[\text{Cp}''\text{W}(\mu\text{-Br})_2]$ (24a)		Mult.	Zuordnung
δ [ppm]	J	δ [ppm]	J		
5.98	$J_{\text{HH}} = 1.94$ Hz	5.83	$J_{\text{HH}} = 2.00$ Hz	d	H-1 (4H, Cp''-Ring)
5.90	$J_{\text{HH}} = 1.93$ Hz	5.71	$J_{\text{HH}} = 2.00$ Hz	t	H-3 (2H, Cp''-Ring)
1.10	--	1.14	--	s	H-5 (36H, <i>t</i> Bu)

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **23a** und **24a** zeigen im Bereich zwischen +140 und 0 ppm jeweils fünf Signale für die Kohlenstoff-Atome der alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden (Tabelle 121).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23a**) treten bei 130.5, 96.9 und 94.5 ppm die Kohlenstoff-Atome der Ringgerüste von 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden in Resonanz (Tabelle 121). Die Signale für die Kohlenstoff-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen werden bei einer Verschiebung von 35.4 und 31.7 ppm detektiert. Die Richtigkeit der Zuordnung wurde mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektroskopie bestätigt.

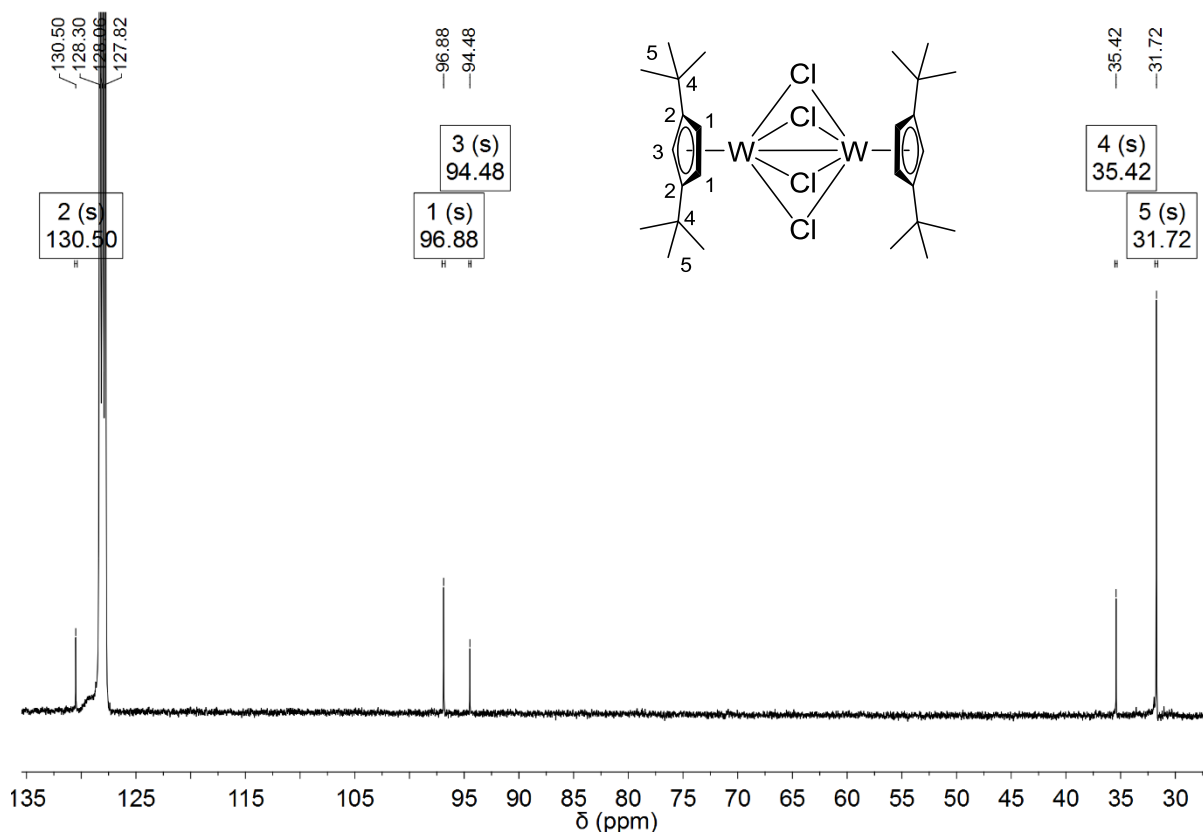


Abbildung 141: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23a**) (100 MHz, 300.0 K, C_6D_6).

Die Resonanzsignale der Kohlenstoff-Atome von Bis[(μ -dibromido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24a**) weisen eine ähnliche Lage im Vergleich zu **23a** auf (Tabelle 121). Die Kohlenstoff-Atome der aromatischen Fünfringe der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden treten leicht hochfeldverschoben bei 128.4, 93.2 und 91.4 ppm in Resonanz. Die Signale für die Kohlenstoff-Atome der *tert*-Butyl-Substituenten werden bei einer chemischen Verschiebung von 35.1 und 31.8 ppm detektiert. Die Richtigkeit der Zuordnung der Resonanzsignale wurde ebenfalls mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektroskopie bestätigt.

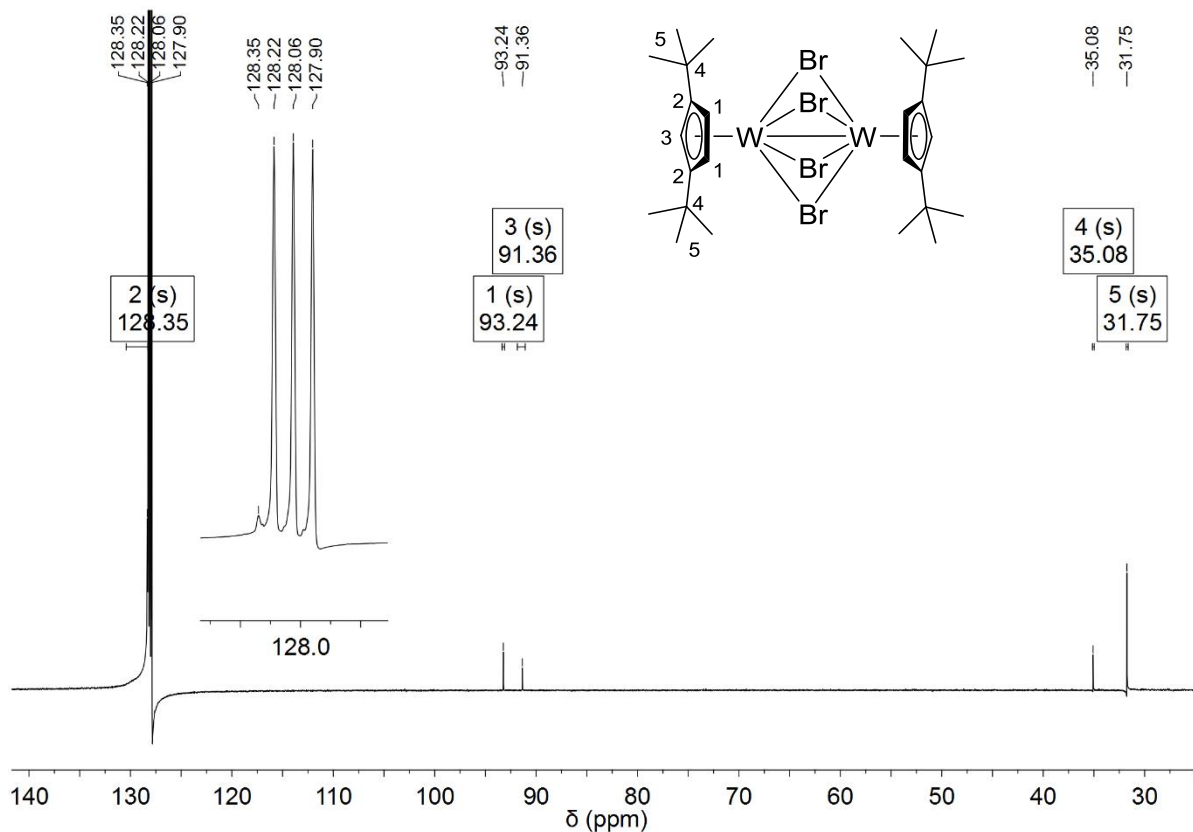


Abbildung 142: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (**24a**) (100 MHz, 295.0 K, C_6D_6).

Tabelle 121: ^{13}C -NMR-Daten von **23a** (100 MHz, 300.0 K, C_6D_6) und **24a** (100 MHz, 295.0 K, C_6D_6)

$[\text{Cp}''\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (23a)	$[\text{Cp}''\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (24a)	Zuordnung
δ [ppm]	δ [ppm]	
130.5	128.4	C-2 (Cp'' -Ring)
96.9	93.2	C-1 (Cp'' -Ring)
94.5	91.4	C-3 (Cp'' -Ring)
35.4	35.1	C-4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (<i>t</i> Bu))
31.7	31.8	C-5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (<i>t</i> Bu))

Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung konnten braun-gelbe Einkristalle von Bis $[(\mu\text{-dichlorido})(1,3\text{-di-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(III)}]$ (**23a**) erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Zweikernkomplex **23a** gehört dem Strukturtyp **III** an (Abbildung 138). Vier Chloride verbrücken dabei die Wolfram(III)-

Kationen (Abbildung 143). Die Verbindung **23a** besteht somit aus zwei Einheiten, die jeweils eine „four-legged piano-stool“-Geometrie aufweisen und über die Cl₄-Fläche miteinander verbunden sind. Die 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden, die über eine η⁵-Koordination an die Metallzentren gebunden sind, liegen gestaffelt vor (Abbildung 145). Drei von vier Chloriden weichen den *tert*-Butyl-Gruppen der Hilfsliganden aus und nur eins davon steht genau ekliptisch zu einem Alkylsubstituenten. Die Strukturdaten zur Verbindung **23a** zeigen eine komplette Fehlordnung des Moleküls. Da die zweite Orientierung des Moleküls nur zu einem Anteil von 7.8% vorliegt, wurde nur die Position der Schweratome in die endgültige Verfeinerung einbezogen (Abbildung 143). Die Größe des alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden kann in Bezug auf die Chloride am Kalotten-Modell des Moleküls **23a** veranschaulicht werden (Abbildung 146).

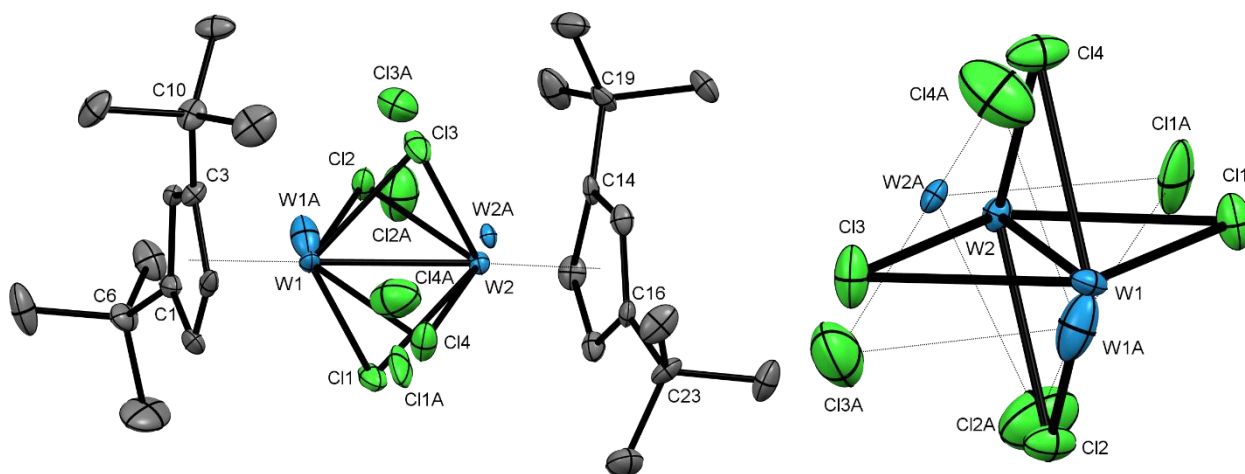


Abbildung 143: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23a**) mit Fehlordnung (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bis[$(\mu\text{-dichlorido})(1,3\text{-di-}i\text{tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(III)}$] (**23a**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 144). Der Wolfram-Wolfram-Abstand beträgt 2.6491(6) Å und liegt in der Größenordnung der beobachteten W-W-Abstände aus den Literaturbeispielen (Tabelle 117, Eintrag 2-4). Im Bereich zwischen 2.4582(19) und 2.5051(18) Å liegen die W-Cl-Abstände. Die Schwerpunkte der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind 1.901 Å und 1.912 Å vom jeweiligen Wolfram(III)-Kation entfernt. Ähnliche Bindungslängen werden auch in den literaturbekannten Komplexen verzeichnet (Tabelle 117). Die Abstände zwischen den Schweratomen des fehlgeordneten Moleküls und genaue Längen ausgewählter Bindungen von **23a** sind in Tabelle 122 angegeben.

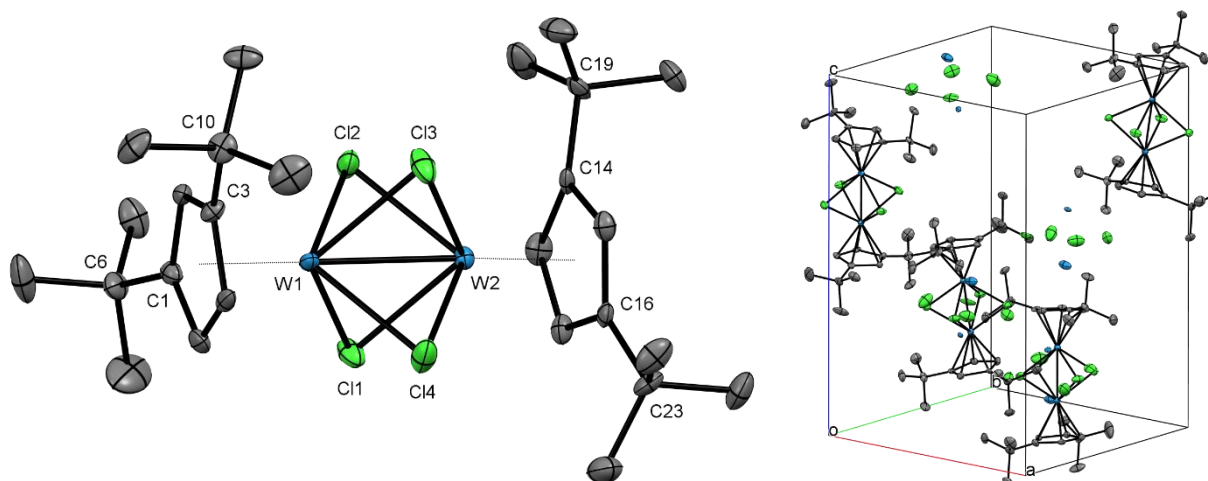


Abbildung 144: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23a**) ohne Fehlordnung (links) und Einheitszelle mit Fehlordnung (rechts) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

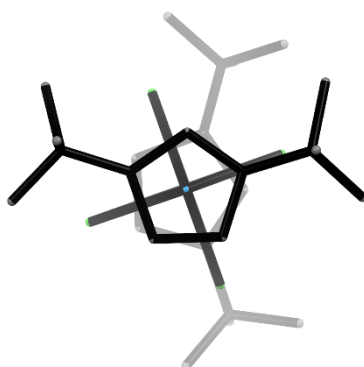


Abbildung 145: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}''\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23a**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung: W-W-Bindung.

Bei Bis $[(\mu\text{-dichlorido})(1,3\text{-di-}tert\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(III)}]$ (**23a**) liegen die Ringzentren der alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden und die Wolfram(III)-Kationen nahezu auf einer Geraden. Die lineare Anordnung der Atome kann durch die Winkel bestätigt werden, die durch die Schwerpunkte der Fünfringe der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden und beide Wolfram-Zentren aufgespannt werden. Diese betragen dabei 179.10° und 177.60° . Die *tert*-Butyl-Gruppen ragen aus der jeweiligen Ebene der aromatischen Fünfringe heraus. Die $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C-CMe}_3$ -Winkel liegen im Bereich zwischen 164.72° und 174.94° . Die Winkel, die durch den Schwerpunkt der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden, das Wolfram(III)-Kation und die Chlor-Atome definiert werden, sind 120.67° bis 124.08° groß. Jeder Brücken-Ligand liegt

in einem Winkel im Bereich zwischen $64.51(5)^\circ$ und $64.71(5)^\circ$ zwischen den Metallzentren. Ähnliche Winkelgrößen konnten auch bei den Literaturbeispielen detektiert werden (Tabelle 117). Alle Winkel und dazugehörige Größen sind in Tabelle 123 zusammengefasst.

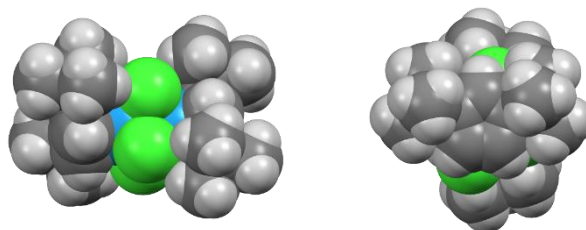


Abbildung 146: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23a**) als Kalotten-Modell.

Tabelle 122: Ausgewählte Abstände von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ mit W_2Cl_4 -Fehlordnung (**23a**).

$[\text{Cp}''\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (23a)			
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
W1-W2	2.6491(6)	W1A-W2A	2.754(8)
Cl1-W1	2.4913(19)	Cl1A-W1A	2.489(18)
Cl2-W1	2.485(2)	Cl2A-W1A	2.44(2)
Cl3-W1	2.4764(18)	Cl3A-W1A	2.502(19)
Cl4-W1	2.4582(19)	Cl4A-W1A	2.52(2)
Cl1-W2	2.470(2)	Cl1A-W2A	2.493(19)
Cl2-W2	2.4671(19)	Cl2A-W2A	2.53(2)
Cl3-W2	2.4741(19)	Cl3A-W2A	2.43(2)
Cl4-W2	2.5051(18)	Cl4A-W2A	2.42(2)
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1}$	1.912		
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W2}$	1.901		

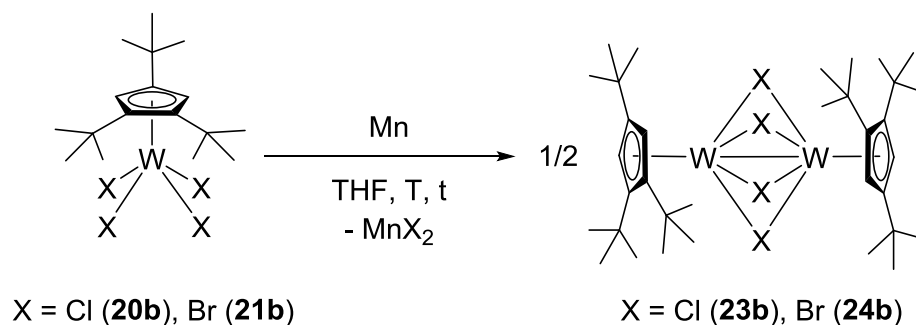
Tabelle 123: Ausgewählte Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ ohne Fehlordnung (**23a**).

[Cp ^{'''} W(μ-Cl) ₂] ₂ (23a)			
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -W1-W2	179.10	Cp _{cent} -W2-W1	177.60
Cp _{cent} -W1-Cl1	123.51	Cp _{cent} -W2-Cl1	120.67
Cp _{cent} -W1-Cl2	122.95	Cp _{cent} -W2-Cl2	124.08
Cp _{cent} -W1-Cl3	121.55	Cp _{cent} -W2-Cl3	123.49
Cp _{cent} -W1-Cl4	121.11	Cp _{cent} -W2-Cl4	121.02
Cp _{cent} -C1-C6	164.72	Cp _{cent} -C14-C19	164.98
Cp _{cent} -C3-C10	174.22	Cp _{cent} -C16-C23	174.94
Cl1-W1-Cl3	114.94(7)	Cl1-W2-Cl3	115.80(6)
Cl2-W1-Cl4	115.94(7)	Cl2-W2-Cl4	114.88(6)
W1-Cl1-W2	64.55(5)	W1-Cl3-W2	64.71(5)
W1-Cl2-W2	64.68(5)	W1-Cl4-W2	64.51(5)

Bis[(μ-dibromido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24a**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Einkristalle von **24a** konnten zwar durch langsames Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung erhalten werden, lieferten jedoch einen schlechten Datensatz. Es wurde in Analogie zu **23a** eine ausgeprägte Fehlordnung mit einer zweiten Orientierung des kompletten Moleküls beobachtet. Aus diesem Grund konnte keine endgültige Verfeinerung der Daten durchgeführt werden. Weitere Versuche zur Kristallisation von **24a** wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen, da das Strukturmotiv der Komplexe mit 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden am Chlorido-Derivaten **23a** aufgeklärt werden konnte.

5.2.2 [Cp^{'''}W(μ-X)₂]₂ mit X = Cl, Br

Die Zweikernkomplexe des Wolframs mit 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sollten auf dem gleichen Weg analog zu **23a** und **24a** synthetisiert werden. Da die Sperrigkeit des Hilfsliganden bei den Zielverbindungen erhöht wird, kann direkt vom Strukturtyp **III** für die gewünschten Komplexe ausgegangen werden (Abbildung 138).



Schema 34: Darstellung von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23b**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24b**).

Die Darstellung von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23b**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24b**) erfolgte nach der Synthesevorschrift für die Komplexe **23a** und **24a** (Schema 34, Tabelle 124). Hierzu wurden Tetrachlorido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20b**) und Tetrabromido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21b**) in THF aufgenommen und mit Mangan bei Raumtemperatur gerührt. Bei den Reduktionen von **20b** wurde eine Farbänderung von dunkelorange nach dunkelgelb und bei **21b** von dunkelviolett nach dunkelgrün beobachtet. Nach der Aufarbeitung konnten die Zielverbindungen **23b** und **24b** mit Dichlormethan aus dem Rückstand extrahiert werden. Die getrockneten Rohprodukte wurden als braun-grüner (**23b**) und dunkelgelb-grüner (**24b**) Feststoff in Ausbeuten über 90% erhalten. Ohne weitere Aufreinigung konnte eine sehr gute Reinheit von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23b**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24b**) erhalten und mithilfe von Elementaranalysen bestätigt werden (Tabelle 125). Ähnlich zu Bis[(μ -dibromido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24a**) kann eine Dichlormethan-Lösung von Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24b**) über eine pH-neutrale Al_2O_3 -Schicht filtriert werden, falls das Rohprodukt nicht rein genug ist. Weitere Verunreinigung der Zielverbindungen können vor der Dichlormethan-Extraktion mit kaltem Pentan entfernt werden. Die Ausbeuten und die Angaben zu den Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 124 zusammengefasst. Die Verbindungen sind in Pentan schlecht bis mäßig und in Toluol, THF und Dichlormethan sehr gut löslich. Der Schmelzpunkt von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23b**) liegt bei 180 °C. Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24b**) schmilzt dagegen oberhalb von 200 °C.

Tabelle 124: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23b**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24b**).

#	X	LM	T [°C]	t [h]	Produkt	Nummer	Ausbeute
1	Cl	THF	RT	264	[Cp ^{'''} W(μ -Cl) ₂] ₂	(23b)	92%
2	Br	THF	RT	120	[Cp ^{'''} W(μ -Br) ₂] ₂	(24b)	96%

Unter Luftwirkung zeigen die Verbindungen **23b** und **24b** eine sofortige Farbänderung von braun-grün (**23b**) und dunkelgelb-grün (**24b**) nach braun. Dieses Verhalten deutet auf die Oxidations- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit dieser Zweikernkomplexe hin.

Tabelle 125: Elementaranalysen von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23b**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24b**).

C ₃₄ H ₅₈ Cl ₄ W ₂ (23b) M = 976.32 g/mol	C [%]	H [%]	C ₃₄ H ₅₈ Br ₄ W ₂ (24b) M = 1154.13 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	41.83	5.99	berechnet	35.38	5.07
gefunden	41.68	6.09	gefunden	35.18	5.04

Da Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23b**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24b**) diamagnetische Eigenschaften besitzen, konnten diese mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie vollständig untersucht werden. Für die Protonen der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden beider Komplexe werden in den ¹H-NMR-Spektren jeweils drei Singulett-Signale detektiert (Tabelle 126). ¹³C-NMR-Spektren zeigen das Vorliegen von sieben Resonanzsignalen der Kohlenstoff-Atome der Verbindungen **23b** und **24b** (Tabelle 127).

Die Ringgerüst-Protonen der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden von **23b** treten bei einer chemischen Verschiebung von 6.18 ppm eines ¹H-NMR-Spektrums in Resonanz. Das Signal für die Protonen der benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen in 1- und 2-Position wird als Singulett bei 1.29 ppm detektiert. Die Resonanzsignale der Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 4-Position werden bei einer Verschiebung von 1.14 ppm beobachtet. Beide benachbarten Resonanzsignale liegen in einem Integralverhältnis von 2:1 zueinander. Alle Signale können somit eindeutig den entsprechenden Protonen anhand der Integrale zugeordnet werden (Tabelle 126).

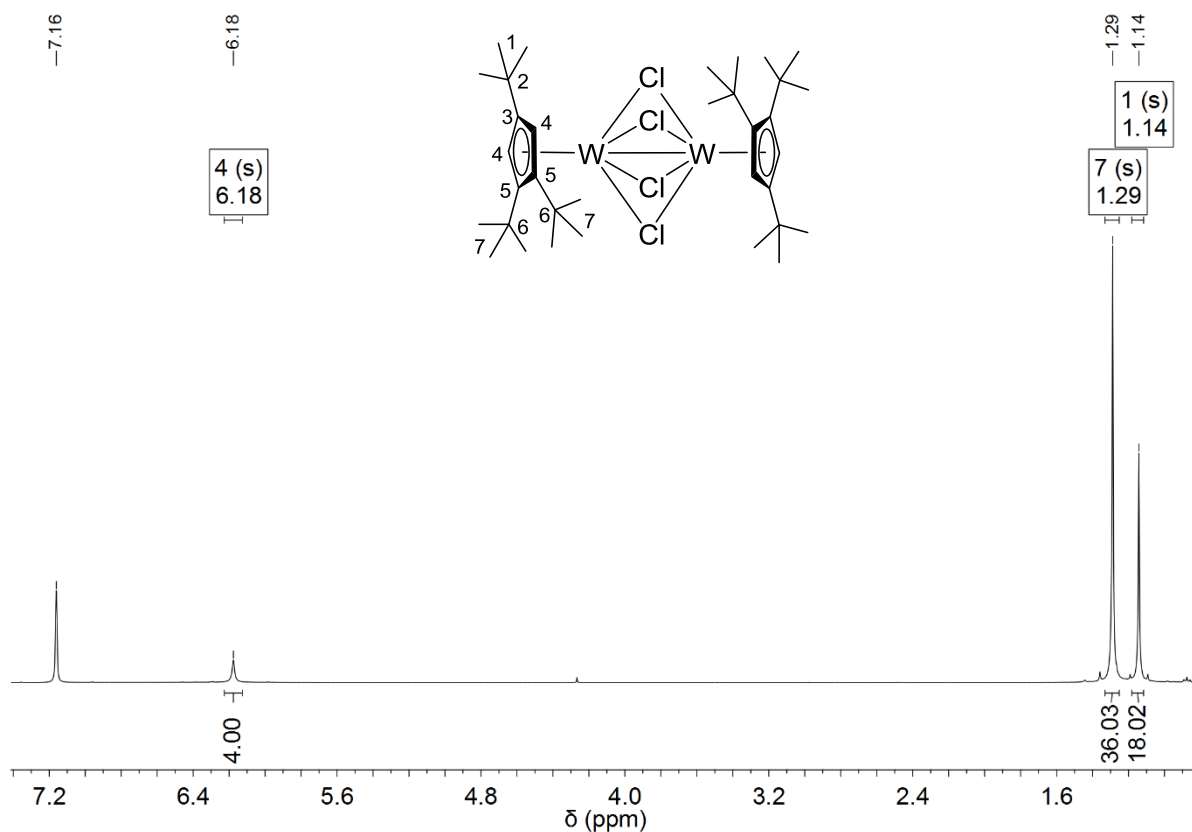


Abbildung 147: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23b**) (400 MHz, 295.8 K, C_6D_6).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis $[(\mu\text{-dibromido})(1,2,4\text{-tri-}tert\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(III)}]$ (**24b**) zeigt ein ähnliches Muster der Signale im Vergleich zum Chlorido-verbrückten Zweikernkomplex des Wolframs (**23b**). Die Protonen am Ringgerüst der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind leicht hochfeldverschoben und treten bei 6.04 ppm in Resonanz. Die Signale der *tert*-Butyl-Gruppen liegen bei 1.31 und 1.19 ppm in einem Integralverhältnis von 2:1 zueinander. Eine Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen erfolgte ebenfalls anhand der Integrale (Tabelle 126).

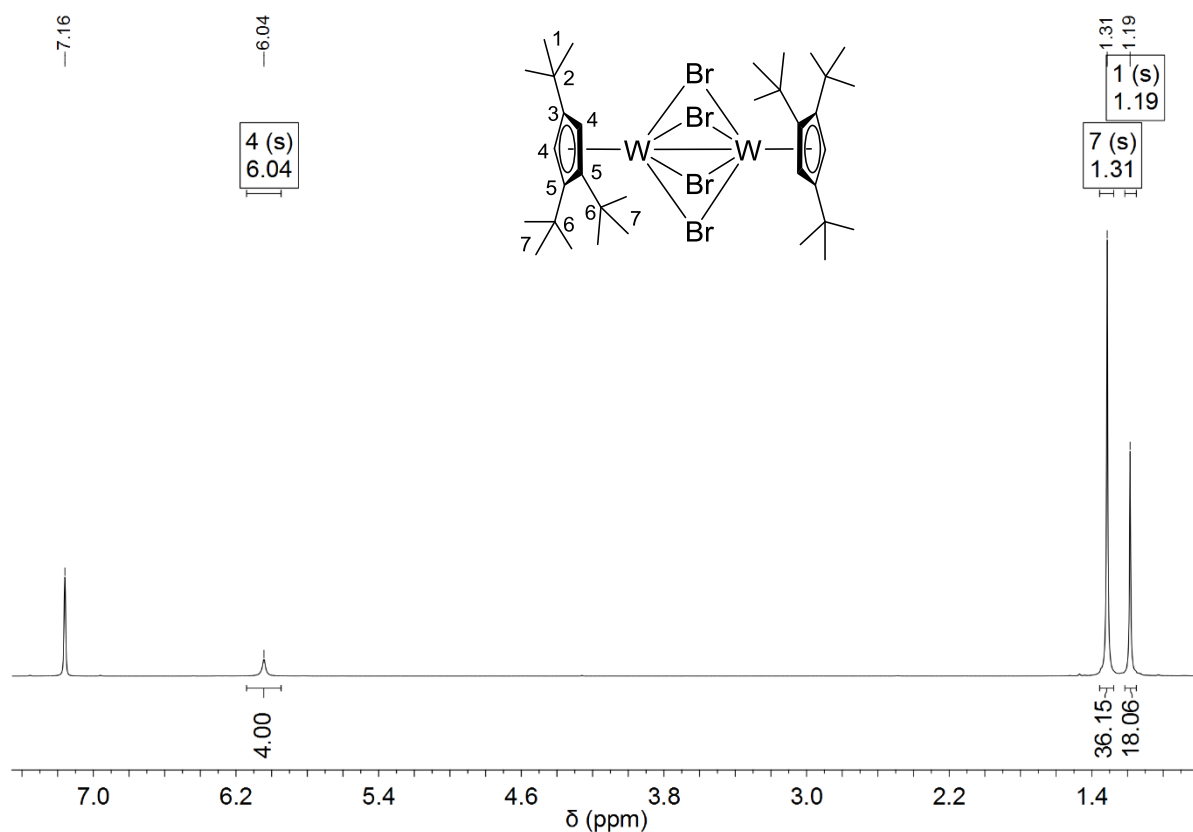


Abbildung 148: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (**24b**) (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

Tabelle 126: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **23b** (400 MHz, 295.8 K, C_6D_6) und **24b** (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

$[\text{Cp}^*\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (23b)	$[\text{Cp}^*\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (24b)	Mult.	Zuordnung
δ [ppm]	δ [ppm]		
6.18	6.04	s	H-4 (4H, Cp [*] -Ring)
1.29	1.31	s	H-7 (36H, tBu)
1.14	1.19	s	H-1 (18H, tBu)

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23b**) treten die Kohlenstoff-Atome der Ringgerüste bei einer Verschiebung von 130.5, 127.1 und 99.5 ppm in Resonanz. Dabei ist das Signal bei 99.5 ppm den Kohlenstoff-Atomen des aromatischen Fünfringes zuzuordnen, die keine Alkyl-Substituenten tragen. Im Bereich zwischen 39 und 30 ppm werden die Resonanzsignale für die Kohlenstoff-Atome aller *tert*-Butyl-Gruppen detektiert. Die quartären C-Atome der Alkyl-Substituenten treten bei

38.4 ppm und 34.0 ppm in Resonanz. Die Richtigkeit der Zuordnung konnte mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektroskopie bestätigt werden (Tabelle 127).

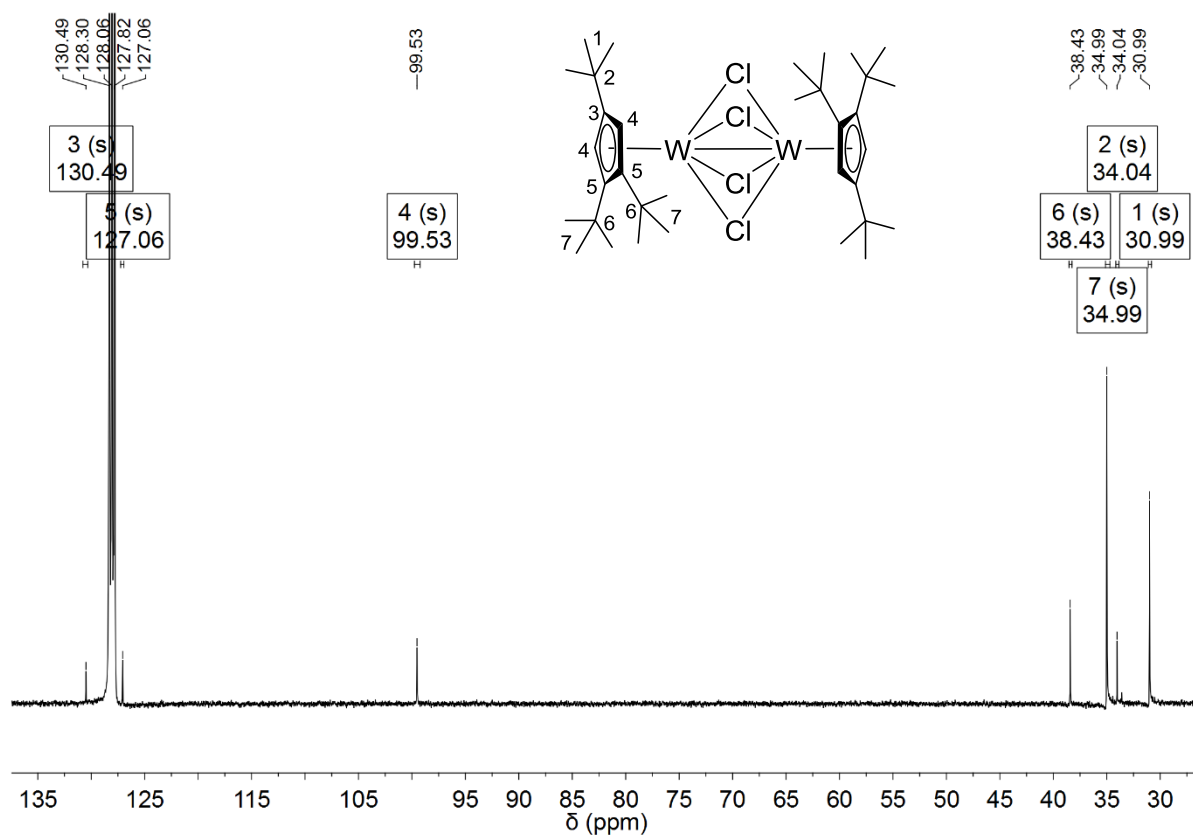


Abbildung 149: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23b**) (100 MHz, 296.5 K, C_6D_6).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Bis $[(\mu\text{-dibromido})(1,2,4\text{-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(III)}]$ (**24b**) wird das gleiche Signalmuster wie beim Komplex **23b** detektiert (Tabelle 127). Die Resonanzsignale der Kohlenstoff-Atome des jeweiligen Ringgerüsts mit Alkyl-Substituenten werden bei einer chemischen Verschiebung von 129.1 ppm und 122.8 ppm beobachtet. Die Ring-CH-Gruppen treten bei 96.5 ppm in Resonanz. Im Bereich zwischen 38 und 30 ppm werden die Resonanzsignale für die Kohlenstoff-Atome aller *tert*-Butyl-Gruppen detektiert. Die Richtigkeit der Zuordnung wurde wie bei **23b** mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektroskopie bestätigt.

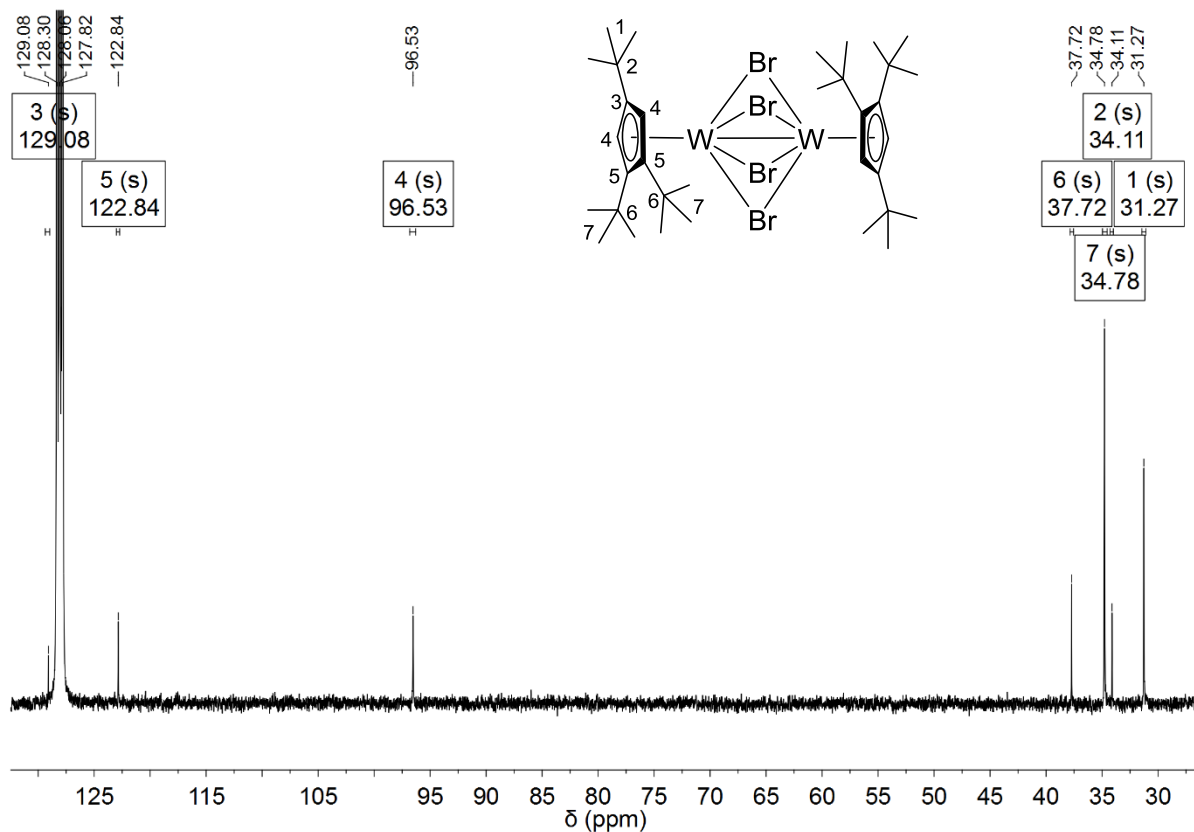


Abbildung 150: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (**24b**) (100 MHz, 296.0 K, C_6D_6).

Tabelle 127: ^{13}C -NMR-Daten von **23b** (100 MHz, 296.5 K, C_6D_6) und **24b** (100 MHz, 296.0 K, C_6D_6)

$[\text{Cp}'''\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (23b)	$[\text{Cp}'''\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (24b)	Zuordnung
δ [ppm]	δ [ppm]	
130.5	129.1	C-3 (Cp''' -Ring)
127.1	122.8	C-5 (Cp''' -Ring)
99.5	96.5	C-4 (Cp''' -Ring)
38.4	37.7	C-6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (<i>t</i> Bu))
35.0	34.8	C-7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (<i>t</i> Bu))
34.0	34.1	C-2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (<i>t</i> Bu))
31.0	31.3	C-1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (<i>t</i> Bu))

Die IR-Spektren von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23b**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24b**) sind einander sehr ähnlich. Lage und Intensität der Banden sind im experimentellen Teil der Arbeit angegeben.

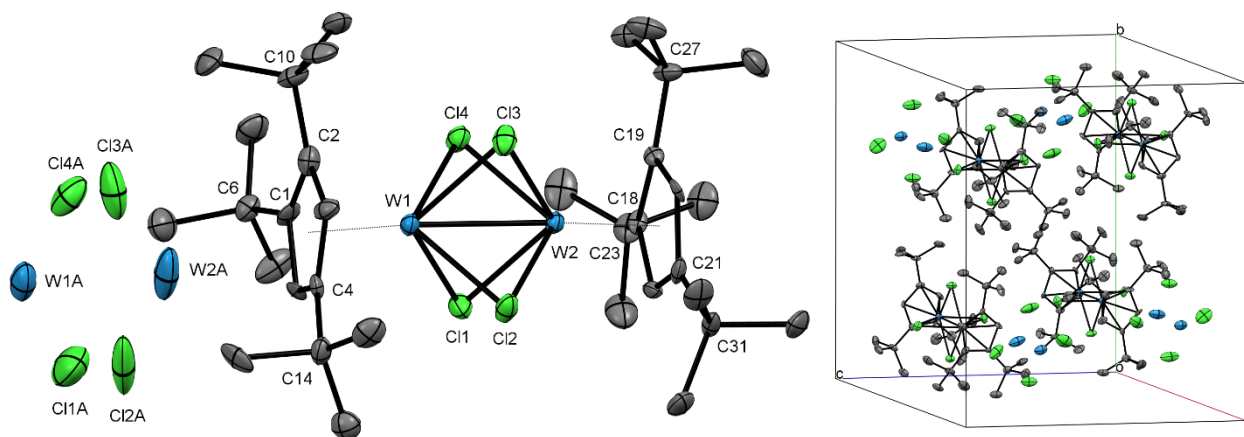


Abbildung 151: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{fBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23b**) mit Fehlordnung (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Durch langsames Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung konnten gelb-braune Einkristalle von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23b**) für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Der erwartete Strukturtyp **III** konnte dabei bestätigt werden (Abbildung 138). Ähnlich zum Komplex **23a**, liegt auch **23b** als Zweikernkomplex mit vier Chlorido-Brücken vor (Abbildung 151). Die Verbindung besteht aus zwei Einheiten, die jeweils eine „four-legged piano-stool“-Geometrie aufweisen. Die Schnittfläche beider Einheiten verläuft dabei durch die vier Chlor-Atome. Die 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden, die über eine η^5 -Koordination an die Metallzentren gebunden sind, sind ekliptisch zueinander angeordnet (Abbildung 154). Eins von vier Chlor-Atomen liegt genau gegenüber der *tert*-Butyl-Gruppen beider Hilfsliganden. Auch bei Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23b**) wird in Analogie zu **23a** eine komplette Fehlordnung des Moleküls detektiert. Die Daten der Röntgenstrukturanalyse zeigen das Vorliegen einer zweiten Orientierung des gesamten Moleküls mit einem Anteil von 7.8%. Unter Berücksichtigung der Schweratome aus der Fehlordnung kann dennoch ein guter Datensatz für den Komplex **23b** erhalten werden. Die Metallzentren der Verbindung werden vollständig von den umgebenden Liganden abgeschirmt. Dies wird am Kalotten-Modell des Moleküls verdeutlicht (Abbildung 155).



Abbildung 152: Fotoaufnahme von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (**24b**) als Kristall.

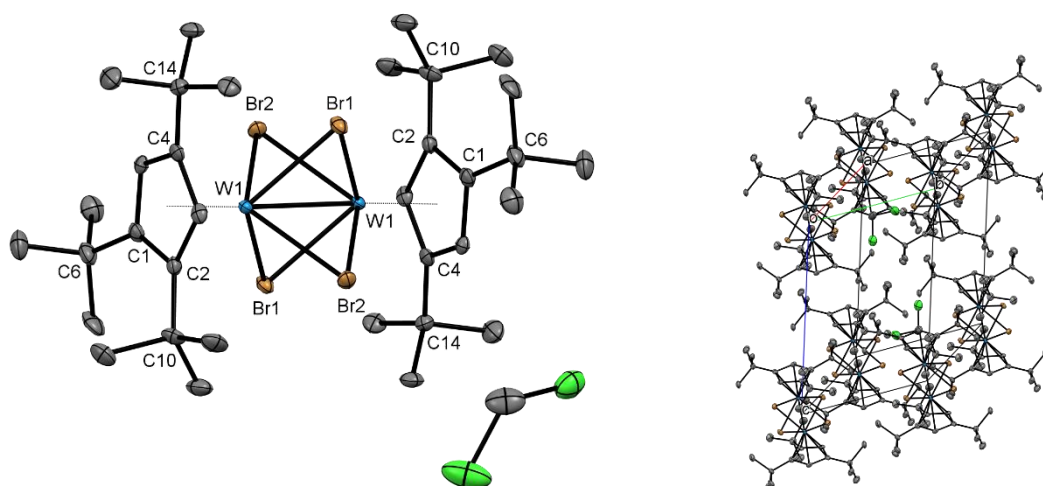


Abbildung 153: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (**24b**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Dunkelbraun-violette Einkristalle von Bis $[(\mu\text{-dibromido})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(III)}]$ (**24b**) wurden nach der Kristallisation aus Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 152). In Analogie zum Chlorido-Derivat **23b** liegt **24b** als Zweikernkomplex vor und weist ebenfalls den Strukturtyp **III** auf (Abbildung 138). Neben einem Molekül **24b** werden zwei zusätzliche Dichlormethan-Moleküle in der Einheitszelle detektiert (Abbildung 153). Die Struktur von **24b** unterscheidet sich nur in der Anordnung der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden zur Verbindung **23b**. Dabei liegen die *tert*-Butyl-Gruppen der Hilfsliganden im Fall von **24b** gestaffelt zueinander vor. Die Fläche aus vier Bromido-Brücken verknüpft zwei Einheiten des Moleküls, die jeweils „four-legged piano-stool“-Geometrie aufweisen. Die Brückenliganden ordnen sich im Festkörper so an, dass die Alkylsubstituenten der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden ekliptische Positionen meiden (Abbildung 154). Bei Bis $[(\mu\text{-dibromido})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(III)}]$ (**24b**) liegt im Vergleich zu **23a** und **23b** keine Fehlordnung des gesamten Moleküls vor.

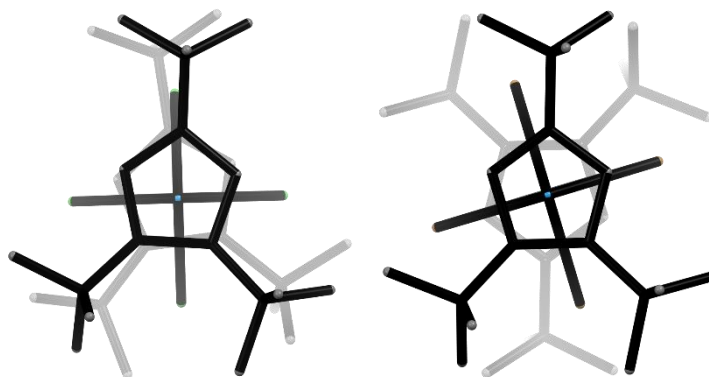


Abbildung 154: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}'''\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23b**) (links) und $[\text{Cp}'''\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (**24b**) (rechts) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung: W-W-Bindung.

Bis $[(\mu\text{-dichlorido})(1,2,4\text{-tri-}i\text{tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(III)}]$ (**23b**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 151). Der Wolfram-Wolfram-Abstand beträgt $2.6684(5)$ Å und ist somit um 0.019 Å größer als die W-W-Bindung des bereits gezeigten Derivates **23a** mit 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden. Der W-W-Abstand von **23b** fällt deutlich größer aus als die beobachteten W-W-Abstände der Chlorido-Derivate aus den Literaturbeispielen, die ebenfalls einen Strukturtyp **III** aufweisen (Tabelle 117, Eintrag 2, 3). Der Größenunterschied beträgt dabei etwa 0.04 Å. Die W-Br-Abstände von **24b** liegen im Bereich zwischen $2.473(2)$ und $2.494(2)$ Å. Die Ringzentren der 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden sind 1.908 Å und 1.914 Å vom jeweiligen Wolfram(III)-Kation entfernt. Ähnliche Bindungslängen werden sowohl bei **23a**, als auch in den literaturbekannten Komplexen verzeichnet (Tabelle 117). Die Abstände zwischen den Schweratomen im fehlgeordneten Molekül von **23b** sind in Tabelle 129 angegeben. Es wird dabei kein großer Unterschied der Bindungslängen zu bereits diskutierten Abständen beobachtet.

Das Bromido-Derivat, Bis $[(\mu\text{-dibromido})(1,2,4\text{-tri-}i\text{tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(III)}]$ (**24b**), kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit einem Molekül **24b** und zwei Molekülen Dichlormethan pro Einheitszelle (Abbildung 153). Der Wolfram-Wolfram-Abstand liegt bei $2.7161(3)$ Å. Der Abstand ist deutlich größer als die W-W-Abstände der Chlorido-Derivate, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt wurden, und der Literaturkomplexe (Tabelle 117). Das Literaturbeispiel mit den Bromido-Brücken besitzt einen W-W-Abstand von $2.665(2)$ Å,^[196] welcher ebenfalls um etwa 0.05 Å kleiner ist (Tabelle 117, Eintrag 4). W-Br-Abstände von **24b** liegen im Bereich zwischen $2.6082(5)$ und $2.6471(4)$ Å. Die Ringzentren der 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden sind 1.919 Å vom jeweiligen Wolfram(III)-Kation entfernt. Ähnliche Alkylcyclopentadienyl-Wolfram-Abstände werden sowohl bei **23a** und **23b**,

als auch in den literaturbekannten Komplexen verzeichnet (Tabelle 117). In Tabelle 128 sind Bindungslängen beider Derivate **23b** und **24b** mit genaueren Angaben zum Vergleich zusammengefasst.

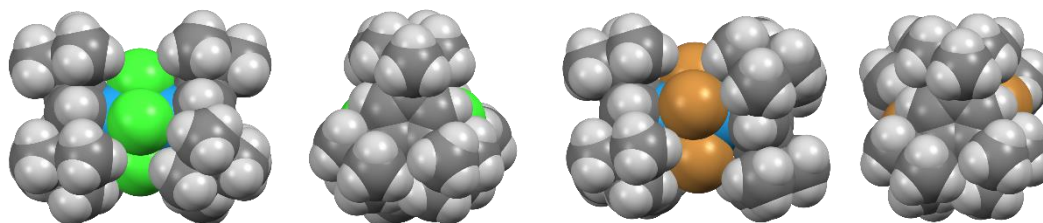


Abbildung 155: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23b**) (links) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (**24b**) (rechts) als Kalotten-Modell.

Tabelle 128: Ausgewählte Abstände von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23b**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (**24b**).

$[\text{Cp}'''\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (23b)		$[\text{Cp}'''\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (24b)	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent} -W1	1.914	Cp _{cent} -W1/W1'	1.919
Cp _{cent} -W2	1.908	--	--
W1-W2	2.6684(5)	W1-W1'	2.7161(3)
Cl1-W1	2.494(2)	Br1-W1	2.6082(5)
Cl2-W1	2.474(2)	Br2-W1	2.6211(5)
Cl3-W1	2.478(2)	Br1'-W1	2.6180(5)
Cl4-W1	2.478(2)	Br2'-W1	2.6471(4)
Cl1-W2	2.476(2)	Br1-W1'	2.6180(5)
Cl2-W2	2.476(2)	Br2-W1'	2.6471(4)
Cl3-W2	2.490(2)	Br1'-W1'	2.6082(5)
Cl4-W2	2.473(2)	Br2'-W1'	2.6211(5)

Tabelle 129: Ausgewählte Abstände von W_2Cl_4 - Fehlordnung von **23b**.

[Cp ^{'''} W(μ-Cl) ₂] ₂ (23b)			
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cl1A-W1A	2.54(4)	Cl1A-W2A	2.58(5)
Cl2A-W1A	2.49(4)	Cl2A-W2A	2.50(4)
Cl3A-W1A	2.45(4)	Cl3A-W2A	2.47(5)
Cl4A-W1A	2.47(3)	Cl4A-W2A	2.40(3)
W1A-W2A	2.662(7)		

Die Schwerpunkte der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden und die Wolfram(III)-Kationen liegen nahezu linear zueinander. Diese Anordnung der Atome kann durch die Winkel veranschaulicht werden, die durch die Ringzentren der Alkylcyclopentadienyl-Liganden und beide Wolfram-Zentren aufgespannt werden. Diese betragen dabei 175.90° und 175.93°. Die *tert*-Butyl-Substituenten ragen aus der jeweiligen Ebene der aromatischen Fünfringe aus. Die Winkel hierzu liegen im Bereich zwischen 163.79° und 174.58°. Die Winkel, die durch den Schwerpunkt der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden, das Wolfram(III)-Kation und das jeweilige Chlorid definiert werden, liegen im Bereich zwischen 118.64° bis 126.73°. Die Brücken-Liganden liegen in einem Winkel im Bereich zwischen 64.94(6)° und 65.24(5)° zwischen den Metallzentren. Die Literaturbeispiele weisen dagegen etwas kleinere Winkel auf (Tabelle 117, Eintrag 2 und 3). Alle Winkel und dazugehörige Größen zur Verbindung **23b** sind in Tabelle 130 zusammengefasst.

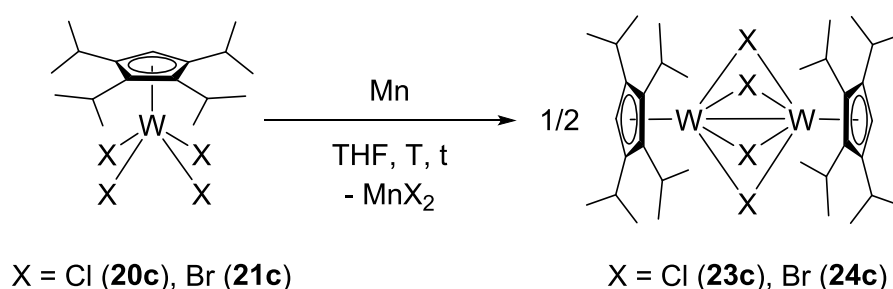
Die lineare Anordnung der Fünfring-Schwerpunkte der 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden und der Wolfram(III)-Kationen wird im Komplex **24b** noch deutlicher. Der Cp_{cent}-W1-W1'-Winkel beträgt dabei ca. 178°. Die *tert*-Butyl-Substituenten sind um 10.63° bis 17.09° aus den Ringebenen ausgelenkt. Die verbrückenden Bromido-Liganden weisen im Vergleich mit den Chlorido-Brücken kleinere W-Br-W-Winkel auf. Diese liegen bei 62.069(11)° und 62.625(12)°. In Tabelle 130 sind ausgewählte Winkel beider Derivate **23b** und **24b** mit genaueren Größenangaben zusammengefasst.

Tabelle 130: Ausgewählte Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23b**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4})\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (**24b**).

$[\text{Cp}'''\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (23b)		$[\text{Cp}'''\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (24b)	
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-W2}$	175.93	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-W1}'$	177.60
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W2-W1}$	175.90	--	--
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Cl1}$	122.14	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Br1}$	122.56
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Cl2}$	118.54	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Br2}$	118.64
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Cl3}$	122.78	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Br1}'$	120.03
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Cl4}$	126.73	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-Br2}'$	123.41
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W2-Cl1}$	122.62	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1}'\text{-Br1}$	120.03
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W2-Cl2}$	118.60	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1}'\text{-Br2}$	123.41
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W2-Cl3}$	122.09	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1}'\text{-Br1}'$	122.56
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W2-Cl4}$	126.60	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1}'\text{-Br2}'$	118.64
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C1-C6}$	164.02	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C1-C6}$	166.41
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C2-C10}$	163.79	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C2-C10}$	162.91
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C4-C14}$	174.58	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C4-C14}$	170.37
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C19-C27}$	165.06	--	--
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C18-C23}$	166.08	--	--
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C21-C31}$	173.50	--	--
Cl1-W1-Cl3	114.94(7)	$\text{Br1-W1-Br1}'$	117.374(12)
Cl2-W1-Cl4	114.73(7)	$\text{Br2-W1-Br2}'$	117.931(11)
Cl1-W2-Cl3	115.15(7)	$\text{Br1-W1}'\text{-Br1}'$	117.374(12)
Cl2-W2-Cl4	114.80(7)	$\text{Br2-W1}'\text{-Br2}'$	117.931(11)
W1-Cl1-W2	64.94(6)	$\text{W1-Br1-W1}'$	62.625(12)
W1-Cl2-W2	65.24(5)	$\text{W1-Br2-W1}'$	62.069(11)
W1-Cl3-W2	64.97(6)	--	--
W1-Cl4-W2	65.23(5)	--	--

5.2.3 $[\text{}^4\text{CpW}(\mu\text{-X})_2]_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20c**) und Tetrabromido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21c**) sollten durch Reduktion mit Mangan weitere Halogenido-verbrückte Zweikernkomplexe des Wolframs(III) mit einem sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden liefern. Analog zu den Komplexpaaren **23a**, **24a** und **23b** und **24b** sollten die Zielverbindungen **23c** und **24c** dargestellt werden. Da der 1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl-Ligand sehr sperrig ist, wird für den Fall von **23c** und **24c** der Strukturtyp III erwartet (Abbildung 138).



Schema 35: Darstellung von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23c**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24c**).

Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23c**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24c**) wurden durch die Reduktionen von Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**20c**) und Tetrabromido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (**21c**) mit Mangan in THF bei Raumtemperatur dargestellt (Schema 35). Im Verlauf der Umsetzungen wurde bei beiden Reaktionsmischungen eine Farbänderung nach dunkelbraun-gelb beobachtet. Nach den Aufarbeitungen wurden die Zielverbindungen **23b** und **24b** mit Dichlormethan aus dem trockenen Rückstand extrahiert und getrocknet. Die Rohprodukte wurden jeweils mit einer Ausbeute von 76% als gelb-grüner (**23c**) oder gelb-brauner (**24c**) Feststoff ohne weitere Reinigung in guter Reinheit erhalten, wie die Elementaranalyse bestätigt (Tabelle 132). Ähnlich zu Bis[(μ -dibromido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24a**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24b**) kann Bis[(μ -dibromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24c**) über eine pH-neutrale Al_2O_3 -Schicht filtriert werden, falls das Rohprodukt anorganische Verunreinigungen aufweist. Organische Verunreinigungen können vor der CH_2Cl_2 -Extraktion

mit kaltem Pentan entfernt werden. Alternativ können die Zielverbindungen aus Dichlormethan bei einer Temperatur von -30 °C umkristallisiert werden. Die Ausbeuten und die Angaben zu den Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 131 zusammengefasst.

Tabelle 131: Reaktionsbedingungen zur Darstellung Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23c**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24c**).

#	X	LM	T [°C]	t [h]	Produkt	Nummer	Ausbeute
1	Cl	Toluol/THF	RT	168	[⁴ CpW(μ -Cl) ₂] ₂	(23c)	76%
2	Br	Toluol/THF	RT	168	[⁴ CpW(μ -Br) ₂] ₂	(24c)	76%

Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23c**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24c**) sind in Pentan kaum bis mäßig löslich. In Toluol, THF und Dichlormethan weisen die Komplexe **23c** und **24c** eine sehr gute Löslichkeit auf. Unter Luftwirkung zeigen die Verbindungen **23c** und **24c** eine sofortige Farbänderung von gelb-grün (**23c**) und gelb-braun (**24c**) nach dunkelbraun. Dieses Verhalten deutet auf die Oxidations- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit der Zweikernkomplexe hin.

Tabelle 132: Elementaranalysen von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23c**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24c**).

C ₃₄ H ₅₈ Cl ₄ W ₂ (23c) M = 976.32 g/mol	C [%]	H [%]	C ₃₄ H ₅₈ Br ₄ W ₂ (24c) M = 1154.13 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	41.83	5.99	berechnet	35.38	5.07
gefunden	41.52	6.28	gefunden	35.90	5.03

Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23c**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24c**) besitzen diamagnetische Eigenschaften. Beide Komplexe konnten mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie vollständig untersucht werden. Die Resonanzsignale beider Komplexe zeigen gleiches Muster mit nur einem kleinen Unterschied in der chemischen Verschiebung. Für die Protonen der 1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl-Liganden von **23c** und **24c** werden in den ¹H-NMR-Spektren jeweils sieben Signale detektiert, wobei sich

zwei davon überlagern (Tabelle 133). ^{13}C -NMR-Spektren zeigen neun Resonanzsignale der Kohlenstoff-Atome der Verbindungen **23c** und **24c** (Tabelle 134). Mithilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektroskopie konnten die Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atome bestimmt werden, die direkt miteinander verbunden sind. Es war jedoch nicht möglich, die 1,4- bzw. 2,3-Positionen der Isopropylgruppen am Fünfring zuzuordnen. Deshalb wurden bei den betreffenden Signalen beide Möglichkeiten der Zuordnung durch Schrägstrich getrennt.

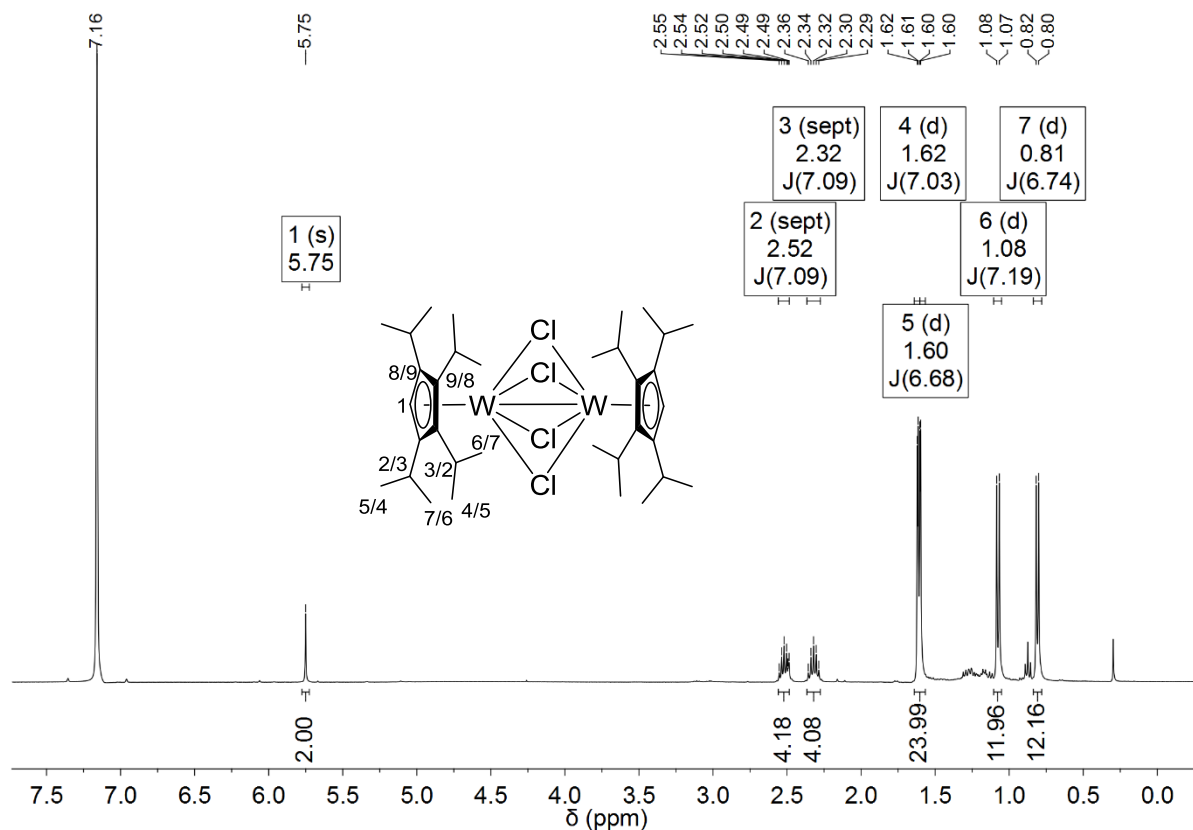


Abbildung 156: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Pr}_4\text{-1,2,3,4})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23c**) (400 MHz, 295.3 K, C_6D_6).

Das Resonanzsignal der Ringprotonen der 1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl-Liganden von **23c** wird bei einer Verschiebung von 5.75 ppm beobachtet. Für die Methin-Protonen der Isopropyl-Gruppen werden aufgrund der Symmetrie des Hilfsliganden zwei Septetts bei 2.52 ppm und 2.32 ppm detektiert. Diese besitzen jeweils eine gleiche Kopplungskonstante $^3J_{\text{HH}}$ von 7.09 Hz und liegen in einem Integralverhältnis von 1:1 vor. Vier Resonanzsignale für alle Methyl-Gruppen der Isopropyl-Substituenten werden bei den chemischen Verschiebungen von 1.62, 1.60, 1.08 und 0.81 ppm detektiert. Die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 133 zusammengefasst. Alle Resonanzsignale können eindeutig den entsprechenden Protonen anhand der Integrale zugeordnet werden.

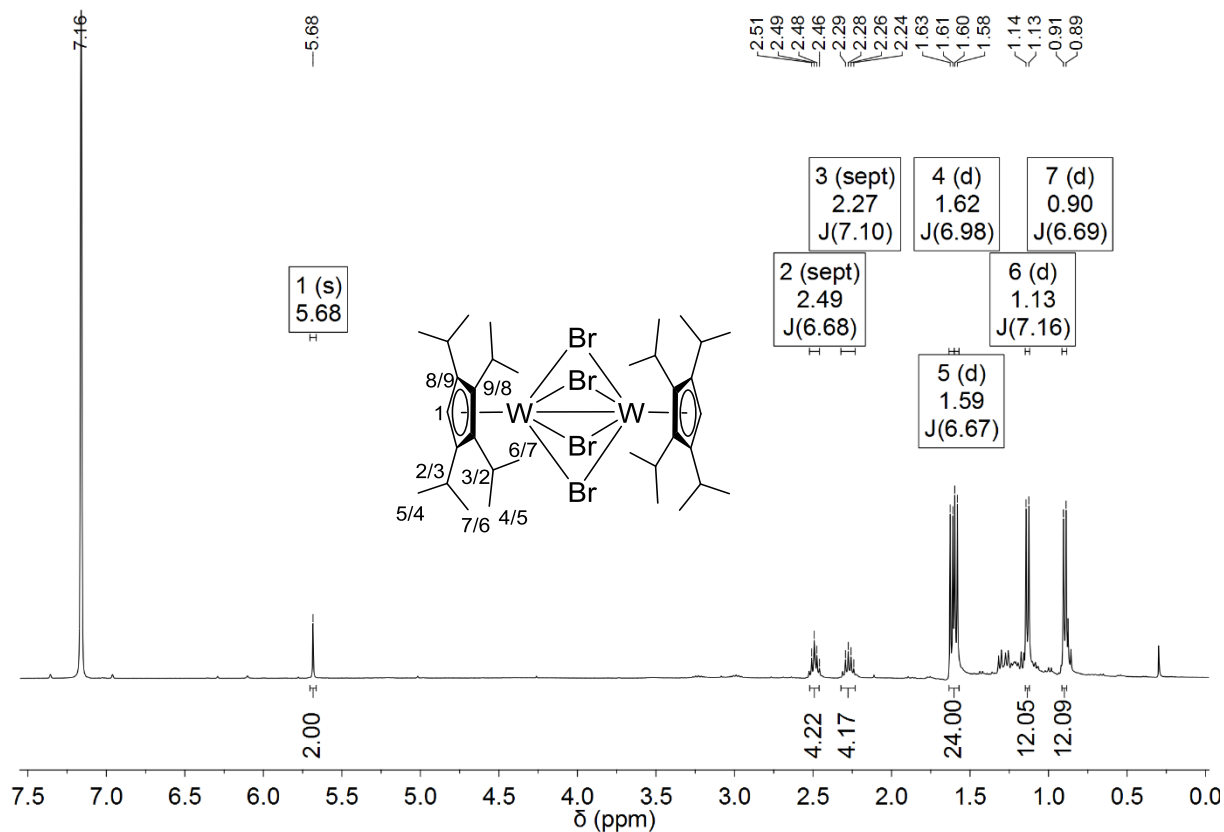


Abbildung 157: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Pr}_4\text{-1,2,3,4})\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (**24c**) (400 MHz, 295.2 K, C_6D_6).

Bis $[(\mu\text{-dibromido})(1,2,3,4\text{-tetrakisopropyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(III)}]$ (**24c**) weist im ^1H -NMR-Spektrum ein ähnliches Signalmuster wie der Chlorido-verbrückte Zweikernkomplex des Wolframs (**23c**) auf. Die Protonen am Ringgerüst der 1,2,3,4-Tetrakisopropyl-cyclopentadienyl-Liganden von **24c** treten im Vergleich zu **23c** leicht hochfeldverschoben bei 5.68 ppm in Resonanz. Die Signale der Methin-Protonen der Isopropyl-Gruppen liegen bei 2.49 und 2.27 ppm als Septetts in einem Integralverhältnis von 1:1 zueinander vor. Die Resonanzsignale für alle Methyl-Gruppen an den Isopropyl-Substituenten werden bei 1.62, 1.59, 1.13 und 0.90 ppm detektiert, wobei die Signale bei 1.62 ppm und 1.59 ppm überlagert sind. Alle $^3J_{\text{HH}}$ Kopplungskonstanten sind in Tabelle 133 bei entsprechenden Resonanzsignalen angegeben. Eine Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen erfolgte anhand der Integrale des Komplexes **24c**.

Tabelle 133: ^1H -NMR-Daten von **23c** (400 MHz, 295.3 K, C_6D_6) und **24c** (400 MHz, 295.2 K, C_6D_6).

$[\text{}^4\text{CpW}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (23c)		$[\text{}^4\text{CpW}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (24c)		Mult.	Zuordnung
δ [ppm]	J	δ [ppm]	J		
5.75	--	5.68	--	s	H-1 (2H, ^4Cp -Ring)
2.52	$^3J_{\text{HH}} = 7.09$ Hz	2.49	$^3J_{\text{HH}} = 6.68$ Hz	sept	H-2 (4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>i</i> Pr))
2.32	$^3J_{\text{HH}} = 7.09$ Hz	2.27	$^3J_{\text{HH}} = 7.10$ Hz	sept	H-3 (4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>i</i> Pr))
1.62	$^3J_{\text{HH}} = 7.03$ Hz	1.62	$^3J_{\text{HH}} = 6.98$ Hz	d	H-4 (12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>i</i> Pr))
1.60	$^3J_{\text{HH}} = 6.68$ Hz	1.59	$^3J_{\text{HH}} = 6.67$ Hz	d	H-5 (12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>i</i> Pr))
1.08	$^3J_{\text{HH}} = 7.19$ Hz	1.13	$^3J_{\text{HH}} = 7.16$ Hz	d	H-6 (12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>i</i> Pr))
0.81	$^3J_{\text{HH}} = 6.74$ Hz	0.90	$^3J_{\text{HH}} = 6.69$ Hz	d	H-7 (12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>i</i> Pr))

Wie bereits erwähnt, weist das ^{13}C -NMR-Spektrum von Bis[(μ -dichlorido)-(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23c**) neun Resonanzsignale auf. Bei den Verschiebungen von 122.8, 122.6 und 95.8 ppm werden die Signale für die Kohlenstoff-Atome der Ringgerüste von 1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl-Liganden detektiert. Die Methin-Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Gruppen treten bei einer Verschiebung von 32.3 ppm und 29.3 ppm in Resonanz. Die Signale für die Methyl-Gruppen der Isopropyl-Substituenten werden im Bereich zwischen 31 und 22 ppm detektiert. Genaue Angaben zur Lage einzelner Resonanzsignale sind in Tabelle 134 zusammengefasst. Die Richtigkeit der Zuordnung der Resonanzsignale wurde mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektren bestätigt.

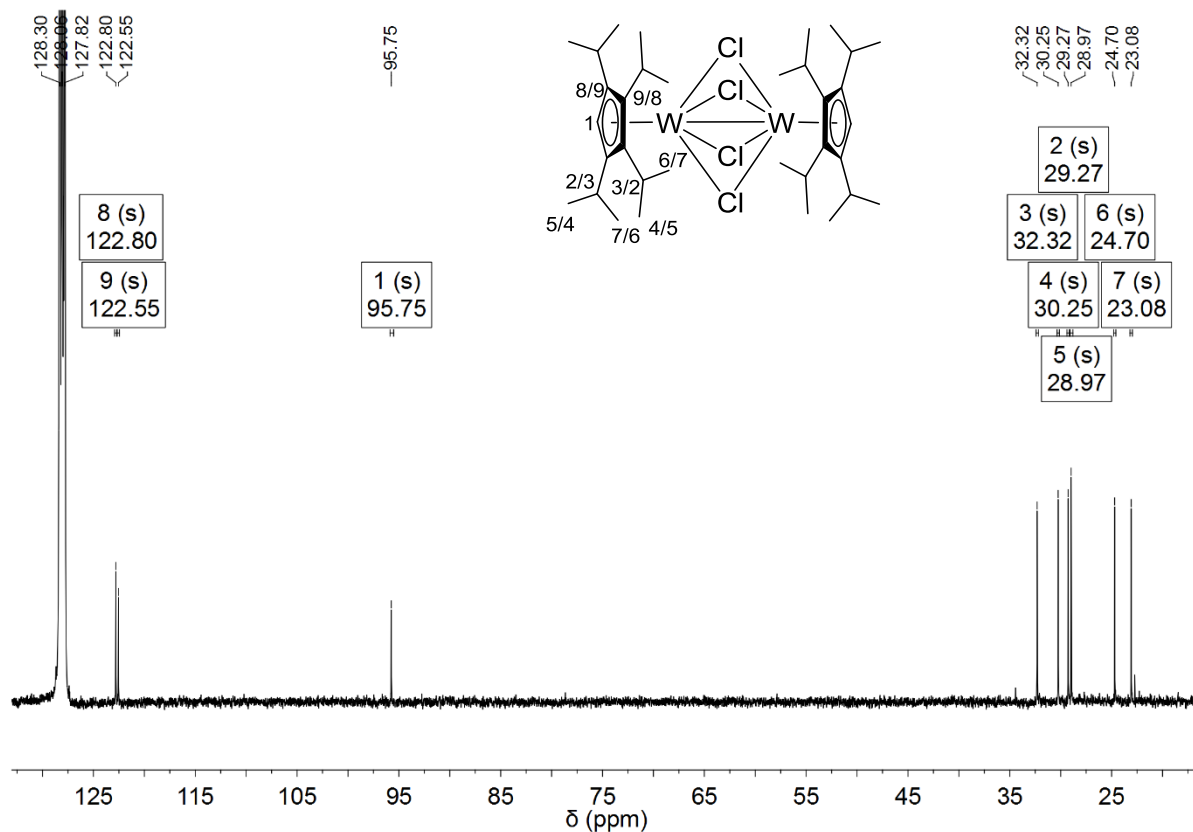


Abbildung 158: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_i\text{Pr}_4\text{-}1,2,3,4)\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**23c**) (100 MHz, 295.8 K, C_6D_6).

Die Resonanzsignale der Kohlenstoff-Atome von Bis[$(\mu$ -dibromido)(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24c**) weisen eine ähnliche Lage im Vergleich zu **23c** auf (Tabelle 134). Die Kohlenstoff-Atome der aromatischen Fünfringe der 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienyl-Liganden von **24c** liegen leicht hochfeldverschoben im Vergleich zu Verbindung **23c** vor und treten bei 120.5, 118.0 und 94.6 ppm in Resonanz. Die Signale für die Methin-Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Gruppen werden bei einer chemischen Verschiebung von 32.7 und 29.8 ppm detektiert. Die Methyl-C-Atome der Isopropyl-Substituenten treten im Bereich von 31 bis 22 ppm in Resonanz. Alle Signale mit ihren chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 134 dargestellt. Die Richtigkeit der Zuordnung der Resonanzsignale wurde in Analogie zu **23c** mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektren bestätigt.

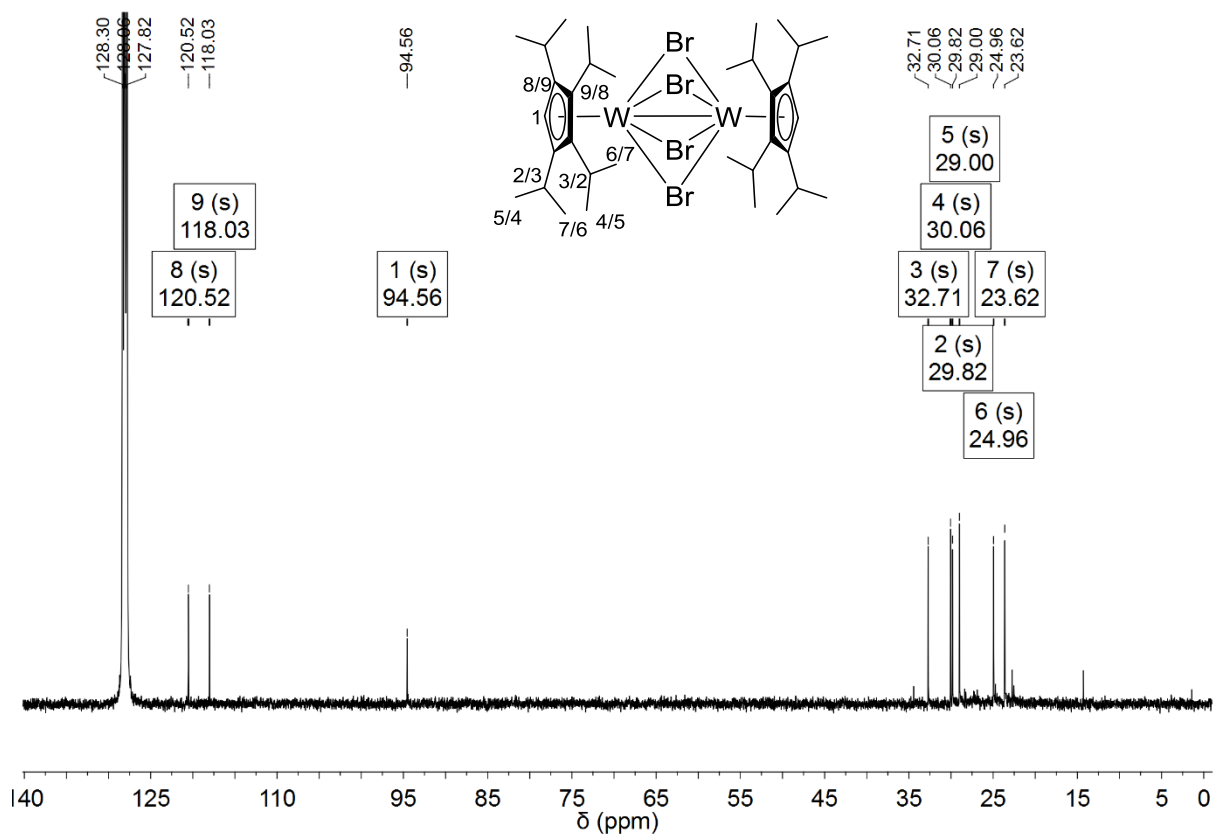


Abbildung 159: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_i\text{Pr}_4\text{-1,2,3,4})\text{W}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (**24c**) (100 MHz, 295.8 K, C_6D_6).

Tabelle 134: ^{13}C -NMR-Daten von **23c** (100 MHz, 295.8 K, C_6D_6) und **24c** (100 MHz, 295.8 K, C_6D_6)

$[\text{}^4\text{CpW}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (23c)	$[\text{}^4\text{CpW}(\mu\text{-Br})_2]_2$ (24c)	Zuordnung
δ [ppm]	δ [ppm]	
122.8	120.5	C-8 (^4Cp -Ring)
122.6	118.0	C-9 (^4Cp -Ring)
95.8	94.6	C-1 (^4Cp -Ring)
32.3	32.7	C-3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>i</i> Pr))
30.3	30.1	C-4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>i</i> Pr))
29.3	29.8	C-2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>i</i> Pr))
29.0	29.0	C-5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>i</i> Pr))
24.7	25.0	C-6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>i</i> Pr))
23.1	23.6	C-7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (<i>i</i> Pr))

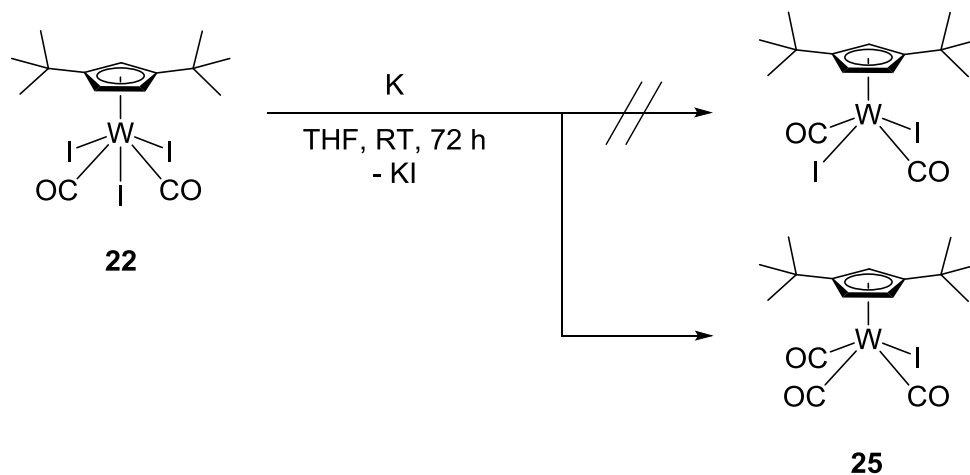
Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23c**) und Bis[(μ -dibromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24c**) konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Einkristalle von **23c** und **24c**, die durch langsames Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung mehrmals erhalten werden konnten, waren stark verwachsen. Der Austausch des Lösungsmittels beim Eindunsten gegen THF oder Toluol verlängerte die Zeit zur Kristallbildung und zeigte keine Verbesserung bei der Kristallisation beider Zielkomplexe. Bei den Kristallisationen von **23c** und **24c** bei einer Temperatur von -30 °C wurden die Verbindungen stets als feinkristallines Pulver erhalten. Da der 1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl-Ligand sehr sperrig ist, könnte davon ausgegangen werden, dass die Komplexe **23c** und **24c** dem Strukturtyp III im Festkörper angehören (Abbildung 138).

5.2.4 [Cp''W(CO)₃I]

Neben den Halbsandwichkomplexen des Wolframs(V) (**20a**, **20b**, **20c** und **21a**, **21b**, **21c**) sollte auch das im Kapitel 5.1.4 dargestellte Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-wolfram(IV)iodid (**22**) reduziert werden. Als Reduktionsmittel sollte dabei Kalium verwendet werden.

Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid (**22**) wurde in THF aufgenommen und mit einem Äquivalent Kalium bei Raumtemperatur versetzt (Schema 36). Während der Reduktion wurde ein Farbwechsel von orange-braun über dunkelgrün und anschließend nach dunkelviolet beobachtet. Nach drei Tagen Rühren wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und ein dunkelrot-violetter Feststoff mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Durch langsames Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurde eine kleine Menge an dunkelrot-violetten Einkristallen erhalten (Abbildung 162). Diese konnten anschließend mit unterschiedlichen spektroskopischen Methoden untersucht werden. Das Strukturmotiv des auskristallisierten Produktes konnte röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden. Dabei wurde nicht wie erwartet Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)diiodid, sondern Tricarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-wolfram(II)iodid (**25**) erhalten (Schema 36). Anschließend konnte das Vorliegen des Komplexes **25** auch mittels Elementaranalyse bestätigt werden (Tabelle 135). Hypothetisch könnte es während der Reaktion zu einer Disproportionierung des Primärproduktes kommen, sodass **25** gebildet wurde. Dies konnte zunächst durch die stark abweichenden Werte der Elementaranalyse des Rohproduktes belegt werden. Die theoretisch berechneten Werte für **25** stimmten dabei nicht mit den gemessenen Werten überein. Da die Menge des auskristallisierten Produktes sehr gering ausfiel, kann an dieser Stelle keine Angabe zur

Ausbeute gemacht werden. Die Menge des Rohproduktes wird im experimentellen Teil der Arbeit angegeben.



Schema 36: Reduktion von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid mit einem Äquivalent Kalium.

Tabelle 135: Elementaranalyse von Tricarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-wolfram(II)iodid (**25**).

C ₁₆ H ₂₁ I ₃ W (25) M = 572.09 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	33.59	3.70
gefunden	32.84	3.72

Ähnlich zu den Tricarbonylmethyl-Komplexen des Wolframs **19a**, **19b**, **19c** und **19d** ist Tricarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)iodid (**25**) in Pentan, Toluol und THF sehr gut löslich. Eine leichte Verdunkelung der Eigenfarbe von **25** wird nach kurzzeitiger Luftwirkung beobachtet. Eine starke Braunfärbung mit Verschlechterung der Konsistenz wird bei längerem Lagern von **25** ohne Schutzgas festgestellt.

Tricarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)iodid (**25**) besitzt diamagnetische Eigenschaften und kann mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Für die Protonen des 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden von **25** werden im ¹H-NMR-Spektrum drei Resonanzsignale detektiert (Tabelle 136). Die Protonen, die sich in 4- und 5-Position am Ringgerüst befinden, treten bei einer chemischen Verschiebung von 4.95 ppm in Resonanz. Dieses Signal liegt dabei als Dublett vor und weist eine Kopplungskonstante von 2.18 Hz auf. Das Signal für die Protonen in der 2-Position zwischen den *tert*-Butyl-Substituenten wird bei 4.79 ppm detektiert und spaltet zu einem Triplett mit einer Kopplungskonstante von ebenfalls 2.18 Hz auf. Bei einer Verschiebung von 0.93 ppm wird ein scharfes Singulett für die Protonen

beider *tert*-Butyl-Gruppen beobachtet. Eine Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen konnte anhand der Integrale durchgeführt werden.

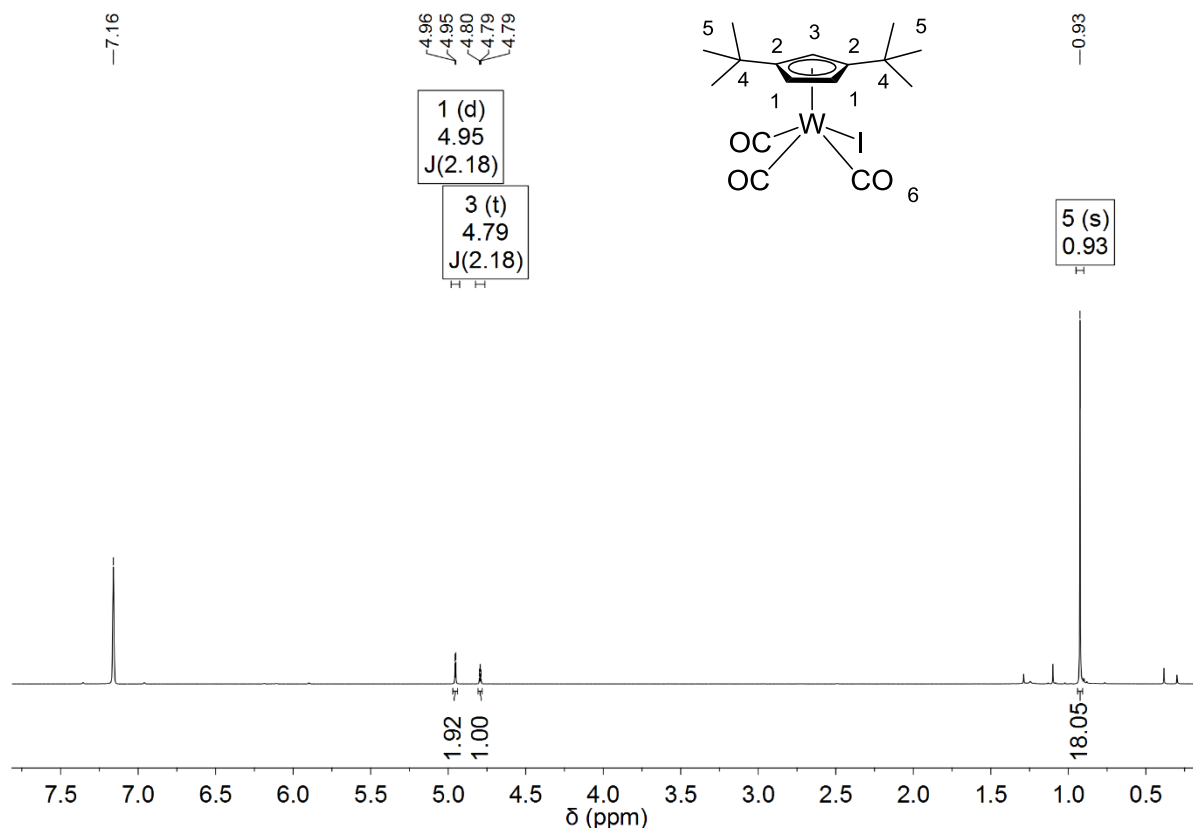


Abbildung 160: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_3\text{I}]$ (**25**) (400 MHz, 294.1 K, C_6D_6).

Tabelle 136: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **25** (400 MHz, 294.1 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante	Zuordnung
4.95	d	$J_{\text{HH}} = 2.18$ Hz	H-1 (2H, Cp''-Ring)
4.79	t	$J_{\text{HH}} = 2.18$ Hz	H-3 (1H, Cp''-Ring)
0.93	s	--	H-5 (18H, <i>t</i> Bu)

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Tricarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)iodid (**25**) werden sechs Signale für die Kohlenstoff-Atome der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl- und Carbonyl-Liganden im Bereich zwischen +270 bis 0 ppm beobachtet (Tabelle 137). Das Resonanzsignal für die Kohlenstoff-Atome der Carbonyl-Liganden werden bei einer Verschiebung von 211.7 ppm detektiert, Satelliten wurden nicht beobachtet. Bei 126.5, 90.1 und 87.8 ppm treten die Kohlenstoff-Atome der Ringgerüste von 1,3-Di-*tert*-butyl-

cyclopentadienyl-Liganden in Resonanz. Die Signale für die Kohlenstoff-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen werden bei einer Verschiebung von 32.2 und 31.4 ppm detektiert.

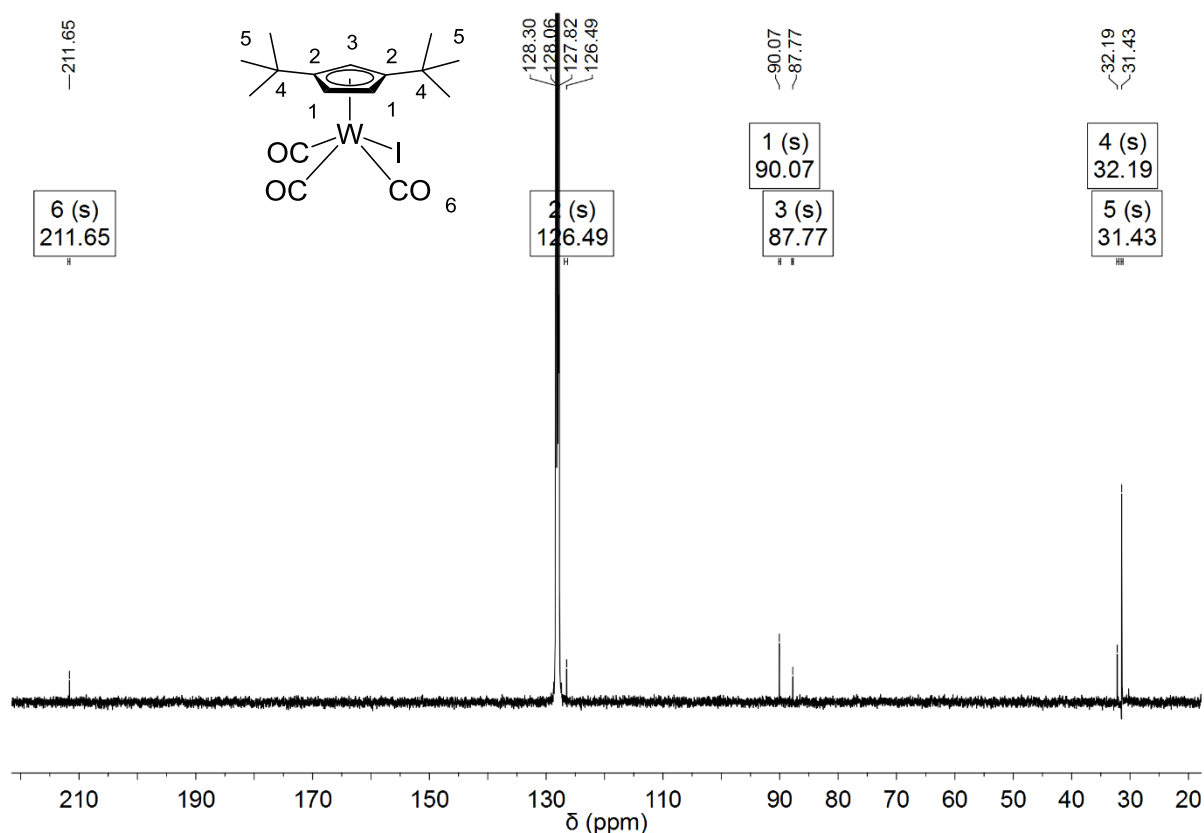


Abbildung 161: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_3\text{I}]$ (**25**) (100 MHz, 295.0 K, C_6D_6).

Tabelle 137: ^{13}C -NMR-Daten von **25** (100 MHz, 295.0 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Zuordnung
211.7	C-6 (W-CO)
126.5	C-2 (Cp''-Ring)
90.1	C-1 (Cp''-Ring)
87.8	C-3 (Cp''-Ring)
32.2	C-4 (C(CH ₃) ₃ (tBu))
31.4	C-5 (C(CH ₃) ₃ (tBu))

Im IR-Spektrum von Tricarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)iodid (**25**) werden drei Schwingungsbanden für die Carbonyl-Liganden bei 2026, 1938, 1922 cm^{-1} detektiert (Tabelle 138). Die Lage der CO-Schwingungsbanden stimmt gut mit den

Literaturdaten strukturähnlicher Komplexe überein, obwohl bei den Messungen unterschiedliche Medien verwendet wurden.^[201,210,212] Zum Vergleich werden in Tabelle 138 Angaben zu weiteren CO-Schwingungsbanden aus den Literaturbeispielen zusammengefasst.

Tabelle 138: CO-Schwingungsbanden von **25** und ausgewählter Literaturbeispiele.

Verbindung	ν (CO) [cm ⁻¹]	Medium
[Cp ^{''} W(CO) ₃ I] (25)	2026 (s), 1938 (s), 1922 (s, br)	KBr
[CpW(CO) ₃ I] ^[210]	2037 (ms), 1952 (s, br)	CH ₂ Cl ₂
[CpW(CO) ₃ I] ^[212]	2030 (0.88), 1944 (0.94), 1936 (1)	Allyliodid
[Cp [*] W(CO) ₃ I] ^[201]	2030 (s), 1936 (s, br)	CH ₂ Cl ₂

Dunkelrote Einkristalle von Tricarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)iodid (**25**), die durch Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten wurden, konnten mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abbildung 162). Die Verbindung **25** liegt als ein Einkernkomplex vor, bei dem ein 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand, drei Carbonyl-Reste und ein Iodid an das Metallzentrum gebunden sind (Abbildung 163). Zwei von drei Carbonyl-Liganden ordnen sich nahezu ekliptisch zu den *tert*-Butyl-Gruppen des Cyclopentadienyl-Liganden an (Abbildung 164). Der dritte Carbonyl- und der Iodido-Ligand befinden sich in den Lücken zwischen den Alkylsubstituenten des Hilfsliganden. Der Iodido-Ligand liegt dabei gegenüber der 4- und 5-Position des aromatischen Fünfringes. Das Wolfram(II)-Kation wird vollständig von den Liganden abgeschirmt (Abbildung 165).

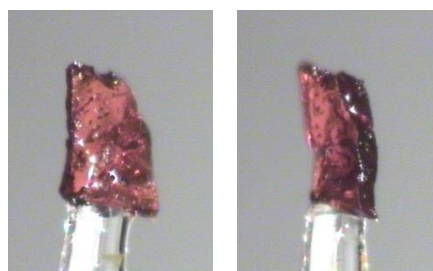


Abbildung 162: Fotoaufnahmen von [(η⁵-C₅H₃tBu₂-1,3)W(CO)₃I] (**25**) als Kristall.

Tricarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)iodid (**25**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit zwei unabhängigen und insgesamt acht Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 163). Der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Ligand ist in beiden

Fällen über eine η^5 -Koordination an das jeweilige Wolfram-Atom gebunden. Die Abstände zwischen den Schwerpunkten der Fünfringe der Hilfsliganden und den Metallzentren betragen dabei 2.002 und 1.993 Å. Das Iodid befindet sich 2.8429(9) bzw. 2.8501(10) Å vom jeweiligen Wolfram(II)-Kation entfernt. Die Abstände der Carbonyl-Liganden zum jeweiligen Metallzentrum liegen im Bereich zwischen 1.981(11) und 2.022(12) Å. Die C-O-Bindungen von Tricarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)iodid (**25**) liegen im Bereich zwischen 1.122(15) und 1.141(16) Å. Alle wichtigen Bindungslängen von Verbindung **25** sind in Tabelle 139 dargestellt.

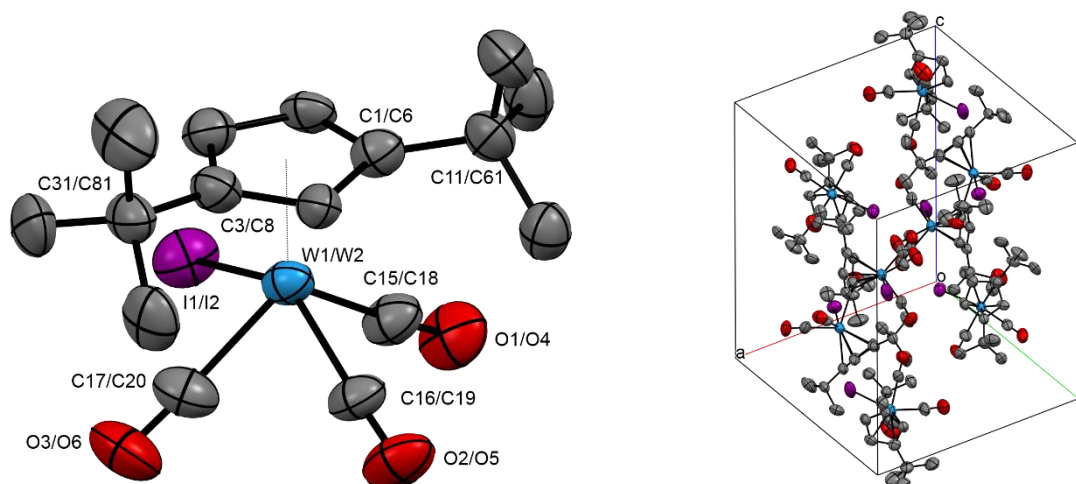


Abbildung 163: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_3\text{I}]$ (**25**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

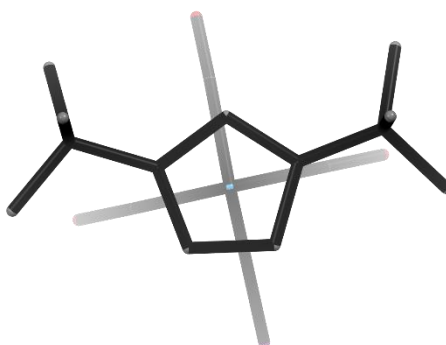


Abbildung 164: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_3\text{I}]$ (**25**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung: senkrecht zur Ebene der Fünfringe.

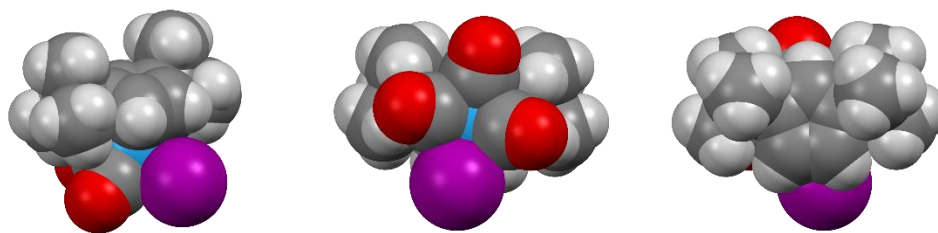


Abbildung 165: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_3\text{I}]$ (**25**) als Kalotten-Modell.

Die *tert*-Butyl-Gruppen der Cyclopentadienyl-Liganden im Komplex **25** liegen nicht in den Ebenen der aromatischen Fünfringe beider unabhängigen Moleküle. Die jeweiligen $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C-CMe}_3$ -Winkel liegen im Bereich zwischen 173.32° und 176.37° . Die Winkel, die durch den Schwerpunkt des 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden, das Wolfram(II)-Kation und die Kohlenstoff-Atome der Carbonyl-Liganden definiert werden, sind zwischen 113.71° und 127.30° groß. Ausgewählte Winkel mit Atombenennung und Größenangaben sind in Tabelle 140 zusammengefasst.

Tabelle 139: Ausgewählte Abstände von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_3\text{I}]$ (**25**).

[($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3}$)W(CO) ₃ I] (25).			
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent} -W1	2.002	Cp _{cent} -W2	1.993
I1-W1	2.8429(9)	I2-W2	2.8501(10)
C15-W1	2.022(12)	C18-W2	2.005(12)
C16-W1	1.981(11)	C19-W2	1.993(12)
C17-W1	2.002(13)	C20-W2	1.983(15)
C15-O1	1.122(15)	C18-O4	1.141(16)
C16-O2	1.137(15)	C19-O5	1.140(17)
C17-O3	1.129(17)	C20-O6	1.140(19)

Tabelle 140: Ausgewählte Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3})\text{W}(\text{CO})_3\text{I}]$ (**25**).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3})\text{W}(\text{CO})_3\text{I}]$ (25).			
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-I1}$	112.20	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-I2}$	110.68
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C15}$	126.07	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C18}$	127.30
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C16}$	114.40	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C19}$	113.71
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C17}$	125.93	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C20}$	126.31
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C1-C11}$	173.32	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C6-C61}$	176.37
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C3-C31}$	173.79	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C8-C81}$	168.77

5.2.5 $[\text{Cp}''\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})_2]$

Das Strukturmotiv des Zielkomplexes **26**, der durch Reduktion von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid (**22**) mit zwei Äquivalenten Kalium im Rahmen dieser Arbeit dargestellt werden sollte, konnte bereits an Beispielen analoger Komplexe des Molybdäns mit Chlorido- oder Iodido-Brücken aufgeklärt werden.^[222,223] Die ausgewählten Literaturbeispiele sind mit Angaben der Bindungslängen und Atomabständen in Tabelle 141 zusammengefasst. Einzelne Beispiele der Komplexe des Wolframs mit dem gleichen Strukturtyp sind zwar schon seit den 70er Jahren bekannt, konnten jedoch bisher nicht kristallographisch untersucht werden.^[211,224,225]

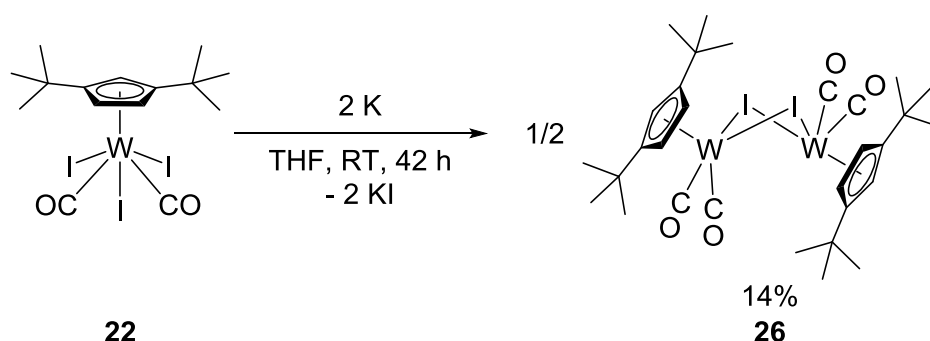
Tabelle 141: Daten zu ausgewählten Komplexen des Typs $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu\text{-X})_2]$.

Verbindung	Cp-M [Å]	M···M [Å]	M-X [Å]	X···X [Å]	M-X-M [°]
$[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})_2]$ ^[222]	1.991*	4.441(1)	2.852(1), 2.853(1)	3.581(1)	102.24(2)
$[(2\text{-Me-Ind})\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ^[223]	2.014*	3.973*	2.5348(6), 2.5398(7)	3.157*	103.06(3)
$[(4,7\text{-Me}_2\text{-Ind})\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ^[223]	2.010*	3.966*	2.5245(5), 2.5279(5)	3.130*	103.44(2)

* Ermittelt aus dem .cif-File der Verbindung.

Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid (**22**) wurde in THF aufgenommen, mit zwei Äquivalenten Kalium versetzt und bei Raumtemperatur gerührt (Schema 37). Im Verlauf der Reaktion wurden Farbänderungen des Reaktionsgemisches von

orange-braun über türkis nach dunkelvioletten beobachtet. Nach 42 Stunden wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt zunächst mit Pentan und anschließend mit Toluol extrahiert. Nach dem Trocknen wurde ein dunkelrot-violetter (Pentan-Extrakt) und ein violetter kristalliner Feststoff (Toluol-Extrakt) erhalten. Die Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse zeigten das Vorliegen eines Produktgemisches im Pentan-Extrakt. Die Zielverbindung **26** enthielt dabei zusätzlich das Nebenprodukt **25**. Im Toluol-Extrakt wurde ausschließlich Bis[(μ -iodido)dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)] (**26**) spektroskopisch nachgewiesen. Somit wurde bei der Angabe der Ausbeute von 14% nur die Menge des violetten Feststoffes aus dem Toluol-Extrakt berücksichtigt. In der Elementaranalyse stimmten die theoretisch berechneten Werte für die Zielverbindung **26** gut mit den gemessenen Werten überein (Tabelle 142).



Schema 37: Reduktion von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid mit zwei Äquivalenten Kalium.

Die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit von Bis[(μ -iodido)dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)] (**26**) zeigt sich in der Änderung der Eigenfarbe bei einer Lagerung des Komplexes **26** an der Luft. Dabei werden sowohl ein Farbwechsel von violett nach dunkelbraun, als auch eine Verschlechterung der Konsistenz des Produktes beobachtet.

Tabelle 142: Elementaranalyse von Bis[(μ -iodido)dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)] (**26**).

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{I}_2\text{O}_4\text{W}_2$ (26) $M = 1088.15 \text{ g/mol}$	C [%]	H [%]
berechnet	33.11	3.89
gefunden	32.53	3.75

Der Zweikernkomplex **26** besitzt diamagnetische Eigenschaften, wodurch eine vollständige Charakterisierung der Verbindung mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt werden konnte.

Im Normalbereich eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums werden drei Resonanzsignale für die Protonen der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden von **26** detektiert (Tabelle 143). Bei einer Verschiebung von 5.85 ppm wird das Signal für die benachbarten Protonen in 4- und 5-Position der Hilfsliganden detektiert. Dieses liegt als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 1.99 Hz vor. Das Proton, das sich zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen am Ringgerüst befindet, tritt bei 4.67 ppm in Resonanz. Die Kopplungskonstante des Triplets ist dabei ebenfalls 1.99 Hz. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 0.98 ppm kann den Protonen der *tert*-Butyl-Substituenten zugeordnet werden. Die Zuordnung einzelner Signale zu den jeweiligen Protonen erfolgte anhand der Integrale.

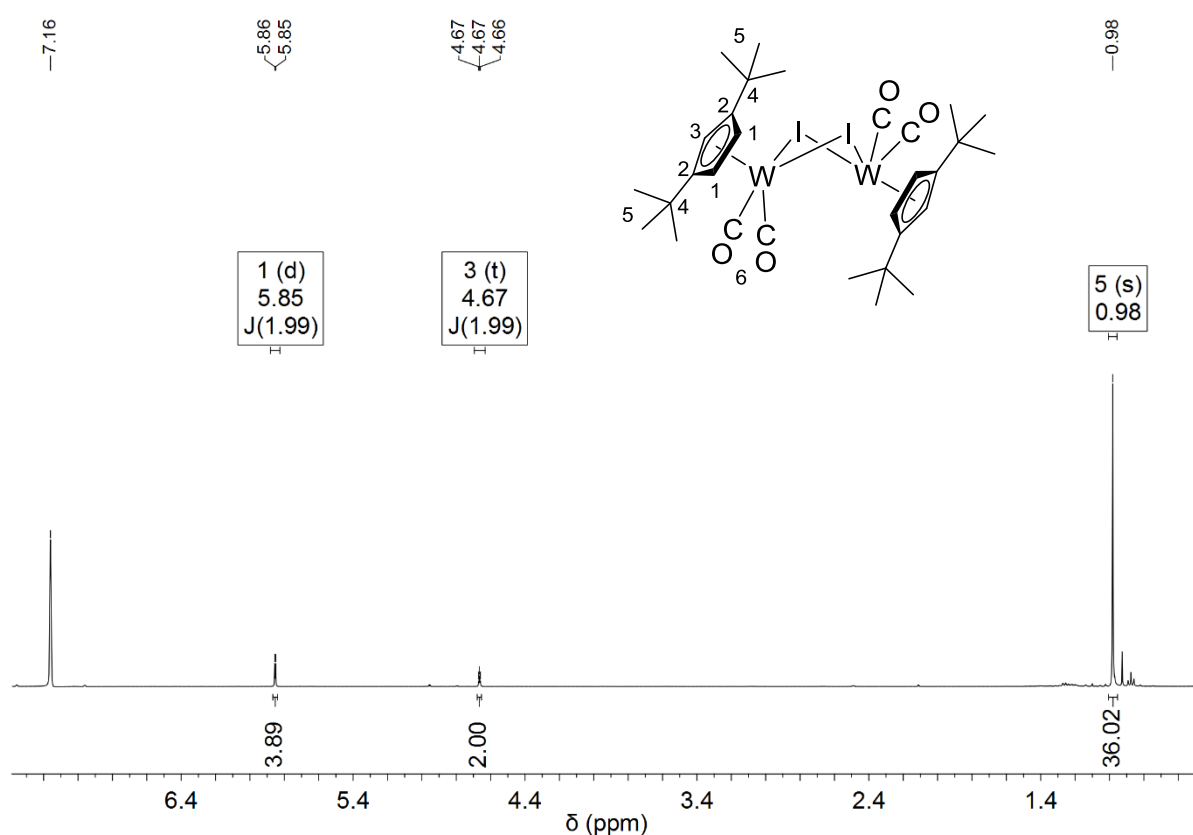


Abbildung 166: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})_2]$ (**26**), Toluol-Extrakt (400 MHz, 295.0 K, C_6D_6).

Tabelle 143: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **26** (400 MHz, 295.0 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante	Zuordnung
5.85	d	$J_{\text{HH}} = 1.99$ Hz	H-1 (4H, Cp''-Ring)
4.67	t	$J_{\text{HH}} = 1.99$ Hz	H-3 (2H, Cp''-Ring)
0.98	s	--	H-5 (36H, <i>t</i> Bu)

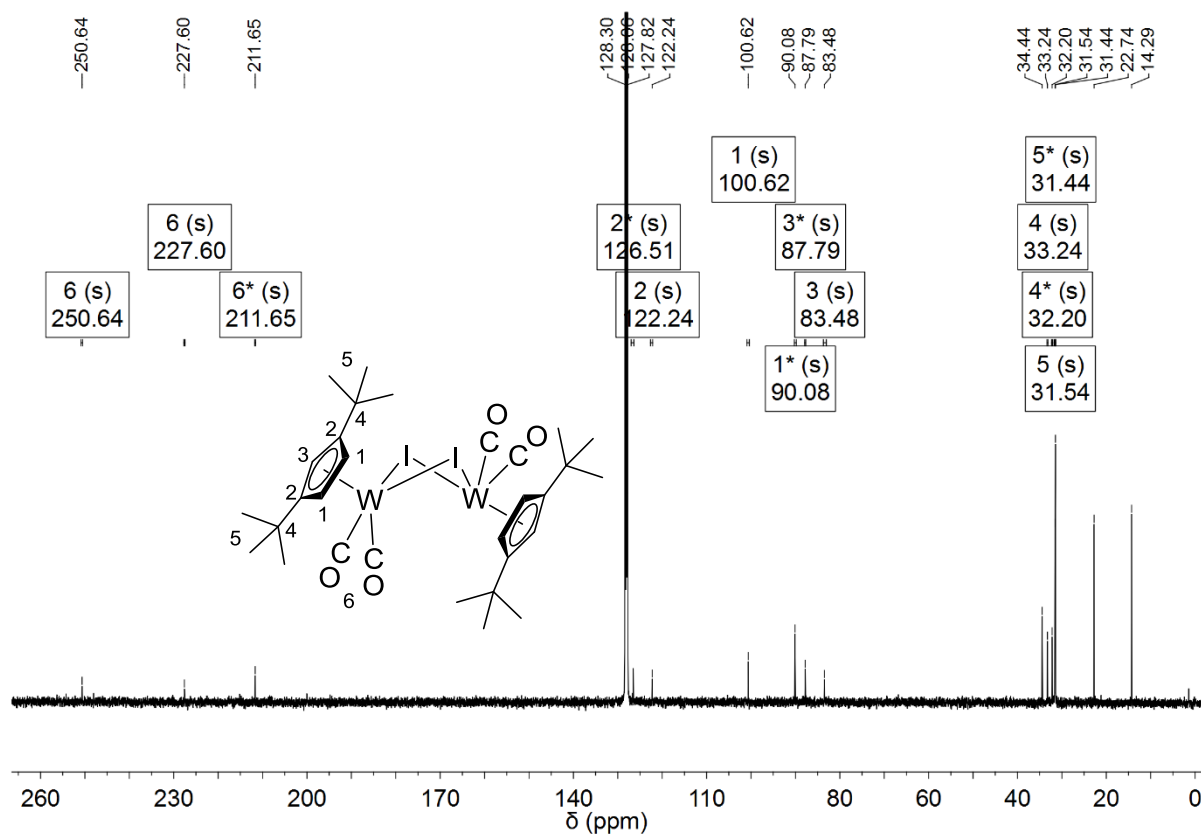


Abbildung 167: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})_2]_2$ (**26**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_3]$ (**25**) als Nebenprodukt, Pentan-Extrakt, Resonanzsignale für **25** sind mit einem Stern markiert (100 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

Aufgrund einer geringen Ausbeute an Verbindung **26** im Toluol-Extrakt wurde zur Ermittlung der Resonanzsignale für die Kohlenstoff-Atome von **26** der Pentan-Extrakt verwendet. Die Signale für **26** konnten so unter Berücksichtigung der Resonanzsignale von Komplex **25** bestimmt werden (siehe Abbildung 161 und Abbildung 167). Fünf Resonanzsignale für die Kohlenstoff-Atome der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden und zwei weitere Signale für die Carbonyl-Gruppen am jeweiligen Metallzentrum werden im Bereich von +270 bis 0 ppm eines ^{13}C -NMR-Spektrums von Bis[$(\mu\text{-iodido})$ dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-wolfram(II)] (**26**) detektiert (Tabelle 144). Die Resonanzsignale mit der größten Tieffeldverschiebung können den Metall-gebundenen CO-Liganden zugeordnet werden. Diese liegen bei 250.6 ppm und 227.6 ppm. Aufgrund einer niedrigen Probenkonzentration konnten an dieser Stelle keine Satellitensignale der W-CO-Bindungen detektiert werden. Die quartären Kohlenstoff-Atome der aromatischen Fünfringe treten bei 122.3 ppm in Resonanz. Bei 100.6 ppm und 83.5 ppm werden die Signale für die C-Atome in 2-, 4- und 5-Position detektiert. Die Signale für die Kohlenstoff-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen werden bei 33.2 und 31.5 ppm beobachtet.

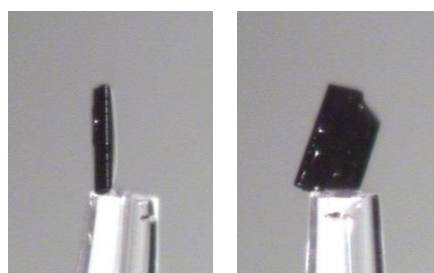
Tabelle 144: ^{13}C -NMR-Daten von **26** (100 MHz, 295.1 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Zuordnung
250.6	C-6 (W-CO)
227.6	C-6 (W-CO)
122.3	C-2 (Cp''-Ring)
100.6	C-1 (Cp''-Ring)
83.5	C-3 (Cp''-Ring)
33.2	C-4 (C(CH ₃) ₃ (tBu))
31.5	C-5 (C(CH ₃) ₃ (tBu))

Das IR-Spektrum von Bis[(μ -iodido)dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)] (**26**) zeigt das Vorliegen von zwei Schwingungsbanden für die Carbonyl-Liganden bei den Wellenzahlen von 1928 und 1844 cm^{-1} (Tabelle 145). Die Lage der CO-Schwingungsbanden stimmt dabei gut mit den Literaturdaten strukturähnlicher Komplexe überein, obwohl bei den Messungen unterschiedliche Medien verwendet wurden.^[211,223,226] Weitere Schwingungsbanden des Komplexes **26** sind im experimentellen Teil der Arbeit zusammengefasst.

Tabelle 145: CO-Schwingungsbanden von **26** und ausgewählter Literaturbeispiele.

Verbindung	ν (CO) [cm^{-1}]	Medium
[Cp''W(CO) ₂ (μ -I)] ₂ (26)	1928 (s), 1844 (s)	KBr
[Cp*W(CO) ₂ (μ -Cl)] ₂ ^[211]	2030, 1939, 1922	THF
[CpMo(CO) ₂ (μ -I)] ₂ ^[226]	1950, 1940, 1860	Pentan
[(2-Me-Ind)Mo(CO) ₂ (μ -Cl)] ₂ ^[223]	1951 (vs), 1873 (s), 1850(s)	Nujol
[(4,7-Me ₂ -Ind)Mo(CO) ₂ (μ -Cl)] ₂ ^[223]	1952 (vs), 1856(vs)	Nujol


Abbildung 168: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3})\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})]_2$ (**26**) als Kristall.

Dunkelviolette Einkristalle von **26** für die Röntgenstrukturanalyse wurden beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung erhalten (Abbildung 168). Bis[$(\mu\text{-iodido})\text{-dicarbonyl}(1,3\text{-di-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(II)}$] (**26**) liegt als ein Zweikernkomplex vor, bei dem die $\text{Cp}''\text{-W}(\text{CO})_2$ -Einheiten durch zwei Iodido-Liganden verbrückt sind (Abbildung 169). Die Verbindung **26** besteht somit aus zwei Fragmenten mit „four-legged piano-stool“-Geometrie, die eine gemeinsame I_2 -Kante besitzen. Der Komplex **26** weist keine direkten W-W- und I-I-Bindungen auf. Die 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an die Wolfram(II)-Kationen gebunden. Neben den alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden sind zwei Carbonyl-Gruppen am jeweiligen Metallzentrum gebunden. Alle Liganden ordnen sich so an, dass keine sterische Abstoßung mit den *tert*-Butyl-Gruppen des Hilfsliganden stattfindet (Abbildung 170). Die Größe des alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden kann in Bezug auf die Iodido- und Carbonyl-Liganden am Kalotten-Modell des Moleküls **26** veranschaulicht werden (Abbildung 171).

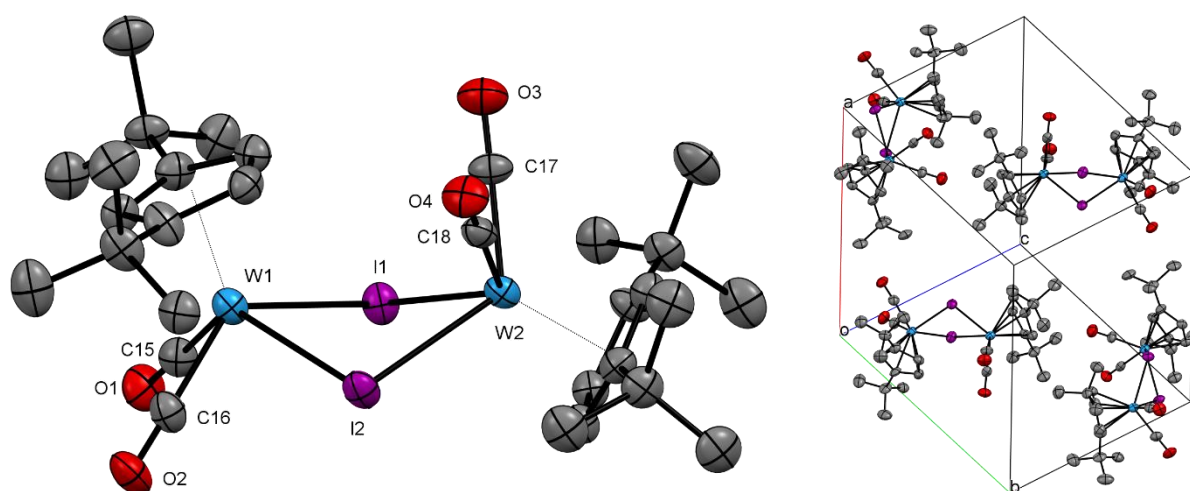


Abbildung 169: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3t\text{Bu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})]_2$ (**26**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

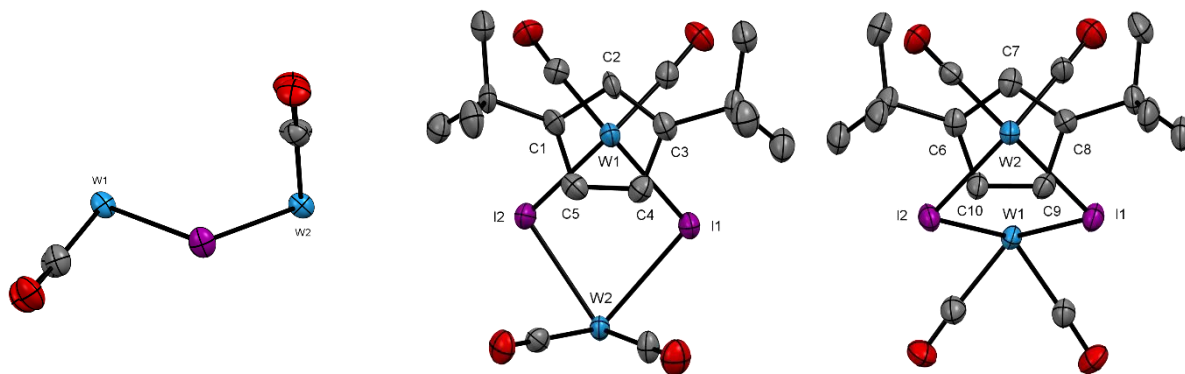


Abbildung 170: Fragmente von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})]_2$ (**26**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung: Iod-Iod-Achse (links), senkrecht zur Ebene der Fünfringe (Mitte, rechts).

Bis $[(\mu\text{-iodido})\text{dicarbonyl}(1,3\text{-di-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(II)}]$ (**26**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 169). Der Wolfram-Wolfram-Abstand beträgt 4.244 \AA und die Iodide sind 3.455 \AA voneinander entfernt (Tabelle 146). Somit liegen im Komplex **26** weder W-W- noch I-I-Bindungen vor. Die W-I-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen $2.8389(6) \text{ \AA}$ und $2.8652(6) \text{ \AA}$. Die Carbonyl-Liganden sind im Bereich zwischen $1.949(9) \text{ \AA}$ und $1.973(9) \text{ \AA}$ vom jeweiligen Metallzentrum entfernt. Die Abstände zwischen den Schwerpunkten der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden und den Wolfram(II)-Kationen betragen 1.996 \AA und 2.001 \AA . Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich von $1.137(12)$ bis $1.164(12) \text{ \AA}$. Die Bindungslängen und Atomabstände von Bis $[(\mu\text{-iodido})\text{dicarbonyl}(1,3\text{-di-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{wolfram(II)}]$ (**26**) sind alle in Tabelle 146 zusammengefasst und können mit Literaturdaten strukturähnlicher Komplexe verglichen werden (Tabelle 141).

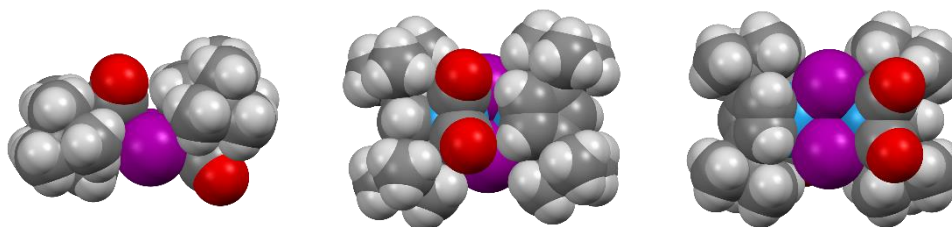


Abbildung 171: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3t\text{Bu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})]_2$ (**26**) als Kalottenmodell.

Tabelle 146: Ausgewählte Abstände von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3})\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})_2]$ (**26**).

[Cp ^W W(CO) ₂ (μ-I) ₂ (26)			
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent} -W1	2.001	Cp _{cent} -W2	1.996
„W1-W2“	4.244	„I1-I2“	3.455
I1-W1	2.8502(6)	I1-W2	2.8652(6)
I2-W1	2.8467(6)	I2-W2	2.8389(6)
C15-W1	1.949(9)	C17-W2	1.952(8)
C16-W1	1.973(9)	C18-W2	1.968(8)
C15-O1	1.164(12)	C17-O3	1.141(12)
C16-O2	1.137(12)	C18-O4	1.143(11)

Das Molekül von Bis[(μ-iodido)dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)] (**26**) zeigt keine lineare Anordnung der Metallzentren und der Ringzentren alkylierter Cyclopentadienyl-Liganden zueinander (Abbildung 170). Die Abwinkelung kann durch den Winkel an der Schnittgerade zweier Ebenen veranschaulicht werden, die jeweils durch ein Wolfram-Atom und beide Iod-Atome definiert werden. Dieser beträgt dabei 138.73°. Außerdem können noch Winkel β und Winkel γ herangezogen werden (Abbildung 172). Der Winkel β besitzt eine Größe von 130.35° und der Winkel γ ist, analog zum Winkel der Ebenen, 138.73° groß. Die *tert*-Butyl-Gruppen des Cyclopentadienyl-Liganden im Komplex **26** sind aus der Ringebene ausgelenkt. Die jeweiligen Cp_{cent}-C-CMe₃-Winkel liegen im Bereich zwischen 167.76° und 170.58°. Die Winkel, die jeweils durch den Schwerpunkt des 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden, das Wolfram(II)-Kation und die Atome weiterer Liganden definiert werden, sind in Tabelle 147 zusammengefasst. Ausgewählte Winkel mit Atombenennung und Größenangaben sind ebenfalls in Tabelle 147 aufgelistet.

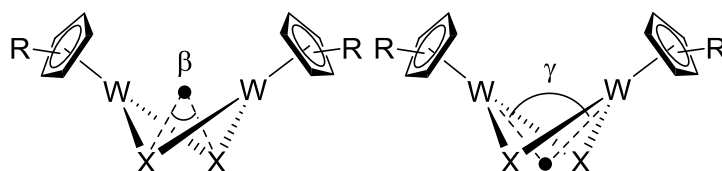

Abbildung 172: Zusätzlich definierte Winkel von **26**.

Tabelle 147: Ausgewählte Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})_2]$ (**26**).

[Cp''W(CO) ₂ (μ-I)] ₂ (26)			
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
Cp _{cent} -W1-W2	102.23	Cp _{cent} -W2-W1	144.40
Cp _{cent} -W1-I1	114.50	Cp _{cent} -W2-I1	115.65
Cp _{cent} -W1-I2	116.69	Cp _{cent} -W2-I2	116.89
Cp _{cent} -W1-C15	119.84	Cp _{cent} -W2-C17	121.62
Cp _{cent} -W1-C16	120.30	Cp _{cent} -W2-C18	120.23
Cp _{cent} -C1-C11	168.38	Cp _{cent} -C6-C61	167.76
Cp _{cent} -C3-C31	169.24	Cp _{cent} -C8-C81	170.58
W1-I1-W2	95.886(17)	W2-I2-W1	96.552(17)
I1-W1-I2	74.659(16)	I2-W2-I1	74.546(16)
W1-I1I2 _{cent} -W2 (γ)	138.73	I1-W1W2 _{cent} -I2 (β)	130.35
W1I1I2 _{plane} -W2I1I2 _{plane}	41.27, 138.73		

5.2.6 [Cp''W(CO)₂]₂

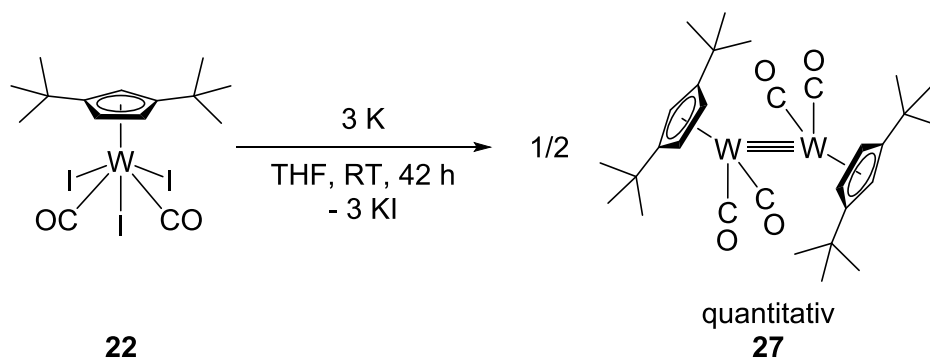
Im nächsten Kapitel der vorliegenden Arbeit sollte Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid (**22**) mit drei Äquivalenten Kalium reduziert werden. Die Zielverbindung, Bis[dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram] (**27**) sollte anschließend isoliert und charakterisiert werden. Der Zielkomplex **27** stellt dabei einen neuen Vertreter der bereits bekannten dimeren Carbonyl-Verbindungen der 6. Gruppe dar. Eine Vielzahl strukturähnlicher Derivate der Form $[\text{R}^n\text{CpM}(\text{CO})_2]_2$ mit Chrom,^[46,227] Molybdän^[228–234] oder Wolfram^[235–238] als Metallzentrum ist bereits literaturbekannt. Die Beispieldaten wurden in Tabelle 148 zusammengefasst.

Tabelle 148: Daten ausgewählter Literaturbeispiele des Typs
 $[\text{R}^n\text{CpM}(\text{CO})_2]_2$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$.

#	Verbindung	Cp-M [Å]	M-M [Å]	M-CO [Å]	M...CO [Å]	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-M-M}$ [°]
1	$[(\text{Me}_3\text{Cp})\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ ^[227]	1.864	2.267(1)	1.844(5) 1.860(6)	2.559(5) 2.609(4)	158.2(2)
2	$[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ ^[46]	1.857	2.280(2)	1.842(6) 1.822(6)	2.474(5) 2.633(5)	158.7
3	$[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ ^[228]	keine Angabe	2.4477(12)	2.14(2) 2.14(2) 2.06(2) 2.17(2)	2.52(2) 2.62(2) 2.51(2) 2.57(2)	**
4	$[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ^[229]	1.993	2.488(3)	2.010(19) 2.193(21)	2.351(28) 2.707(19)	168.3
5	$[\text{Cp}''\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ^[230]	2.015 2.025	2.533(1)	1.946(5) 1.965(5) 1.945(5) 1.970(4)	2.530(4) 3.027* 2.593(5) 2.938*	159.5 163.2
6	$[(\text{EtO}_2\text{CCp})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ ^[238]	1.991(8)	2.5064(6)	1.948(8) 1.946(9)	2.636* 2.969*	159.1(2)

* Ermittelt aus dem .cif-File der Verbindung; ** lineare Anordnung des kompletten Moleküls.

Eine der wichtigsten Gemeinsamkeiten der vorgestellten Verbindungsklasse ist die Lage der Carbonyl-Liganden zwischen den Metallzentren. Die meisten Komplexe besitzen somit zwei terminale und zwei „semibridging“-Carbonyl-Liganden an den Metallzentren. Des Weiteren wurden für diese Verbindungsklasse mit Ausnahme von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ ^[228] keine weiteren Beispiele mit einer linearen Anordnung der Ringmittelpunkte und der beiden Metallatome gefunden. Nähere Erläuterungen zur Metall-Metall-Dreifachbindung dieser Substanzklasse können aus der Literatur entnommen werden.^[46,227–238]



Schema 38: Reduktion von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid mit drei Äquivalenten Kalium.

Die Darstellung der Zielverbindung **27** erfolgte durch Reduktion von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid (**22**) mit drei Äquivalenten Kalium. Hierzu wurde die Ausgangsverbindung **22** in THF gelöst, mit elementarem Kalium versetzt und fast zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt (Schema 38). Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und die Zielverbindung in quantitativer Ausbeute aus dem Rückstand mit Pentan extrahiert. Ein orange-roter Feststoff konnte nach dem Trocknen des Pentan-Extraktes in guter Reinheit erhalten werden (Tabelle 149). Bis[dicarbonyl-(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-wolfram] (**27**) ist in Pentan, Toluol und THF sehr gut löslich und ist oxidations- und hydrolyseempfindlich. Unter Lufteinwirkung wird eine sofortige Änderung der Eigenfarbe von **27** von orange-rot nach braun und eine Verschlechterung der Konsistenz beobachtet.

Tabelle 149: Elementaranalyse von Bis[dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-wolfram] (**27**).

$C_{30}H_{42}O_4W_2$ (27) M = 834.34 g/mol	C [%]	H [%]
berechnet	43.19	5.07
gefunden	42.98	5.18

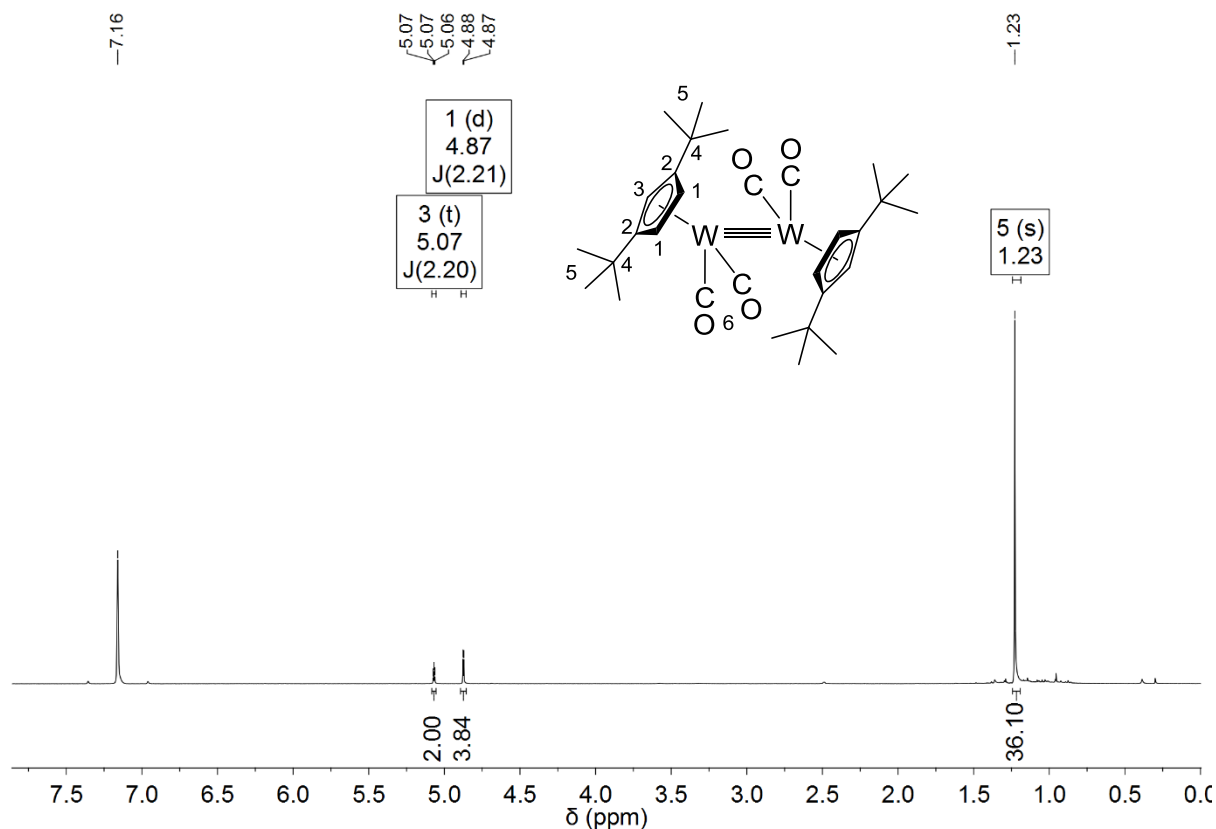


Abbildung 173: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (**27**) (400 MHz, 293.8 K, C_6D_6).

Der Zweikernkomplex **27** weist diamagnetische Eigenschaften auf. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis[dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram] (**27**) zeigt im Normalbereich drei Resonanzsignale für die Protonen der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden (Tabelle 150). Bei einer chemischen Verschiebung von 5.07 ppm treten die Protonen in Resonanz, die sich jeweils zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen an beiden Ringgerüsten befindet. Das Signal spaltet dabei zu einem Triplett auf und besitzt eine Kopplungskonstante von 2.20 Hz. Das Dublett bei einer Verschiebung von 4.87 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2.21 Hz kann den benachbarten Protonen am aromatischen Fünfring des Hilfsliganden zugeordnet werden. Die Resonanzsignale für die Protonen der *tert*-Butyl-Substituenten werden bei 1.23 ppm detektiert. Die Zuordnung einzelner Signale zu den jeweiligen Protonen erfolgte anhand der Integrale.

Tabelle 150: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **27** (400 MHz, 293.8 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante	Zuordnung
5.07	t	$J_{\text{HH}} = 2.20$ Hz	H-3 (4H, Cp''-Ring)
4.87	d	$J_{\text{HH}} = 2.21$ Hz	H-1 (2H, Cp''-Ring)
1.23	s	--	H-5 (36H, <i>t</i> Bu)

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Bis[dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram] (**27**) zeigt das Vorliegen von sieben Signalen im Bereich von +240 bis 0 ppm (Tabelle 151). Die Resonanzsignale für die Metall-gebundenen CO-Liganden werden bei den Verschiebungen von 226.7 ppm und 185.9 ppm detektiert. Aufgrund einer niedrigen Konzentration der Probe im deuterierten Lösungsmittel können keine Angaben zu den Satellitensignalen der W-CO-Bindungen gemacht werden. Die quartären Kohlenstoff-Atome der aromatischen Fünfringe treten bei 125.1 ppm in Resonanz. Bei 93.0 ppm und 88.1 ppm werden Signale für die CH-Gruppen beider Ringe detektiert. Die ^{13}C -Atome der *tert*-Butyl-Gruppen treten bei 32.2 und 31.9 ppm in Resonanz.

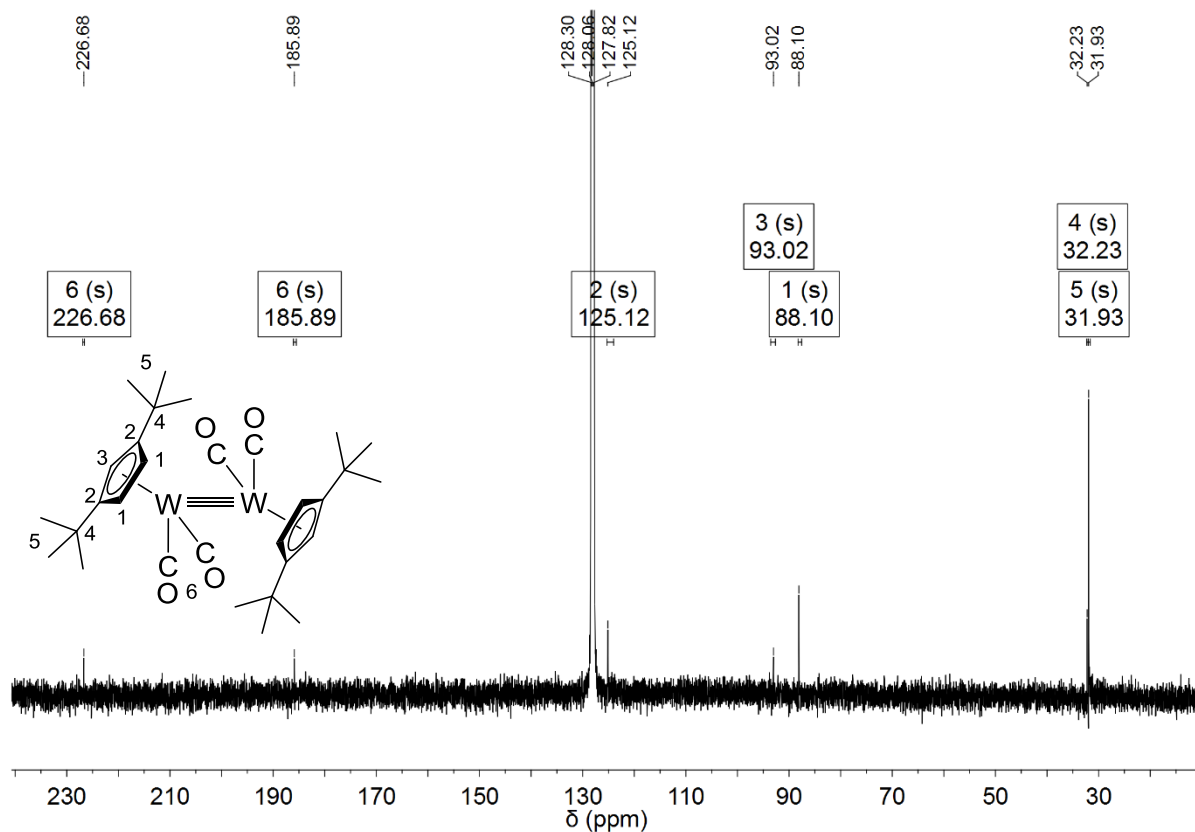


Abbildung 174: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (**27**) (100 MHz, 294.6 K, C_6D_6).

Tabelle 151: ^{13}C -NMR-Daten von **27** (100 MHz, 294.6 K, C_6D_6).

δ [ppm]	Zuordnung
226.7	C-6 (W-CO)
185.9	C-6 (W-CO)
125.1	C-2 (Cp''-Ring)
93.0	C-3 (Cp''-Ring)
88.1	C-1 (Cp''-Ring)
32.2	C-4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (tBu))
31.9	C-5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (tBu))

Im IR-Spektrum von Bis[dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram] (**27**) werden vier Schwingungsbanden für die Carbonyl-Gruppen detektiert (Tabelle 152). Dabei werden die Schwingungsbanden für terminale Carbonyl-Liganden bei 1944 und 1866 cm^{-1} und für die verbrückenden CO-Liganden bei den Wellenzahlen von 1823 und 1785 cm^{-1} detektiert.^[230] Die Lage der CO-Schwingungsbanden stimmt sehr gut mit den Literaturdaten strukturähnlicher

Komplexe überein (Tabelle 152). Die Verbindung **27** kann mit dem Molybdän-Derivat, $[\text{Cp}''\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$,^[230] direkt verglichen werden. Dieser besitzt ebenfalls vier CO-Schwingungsbanden, die in einem ähnlichen Bereich analog zu **27** bei leicht verschobenen Wellenzahlen detektiert werden. Weitere Schwingungsbanden des Komplexes **27** sind im experimentellen Teil der Arbeit zusammengefasst.

Tabelle 152: CO-Schwingungsbanden von **27** und ausgewählter Literaturbeispiele.
Schulterbanden werden nicht angegeben.

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	Medium
$[\text{Cp}''\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (27)	1944 (s), 1866 (s), 1823 (s), 1785 (s)	KBr
$[\text{Cp}''\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ^[230]	1942 (vs), 1872 (vs), 1830 (vs), 1798 (s)	KBr
$[\text{Cp}''\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ^[230]	1948 (vs), 1876 (vs), 1826(vs)	CH_2Cl_2
$[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ^[230]	1936 (s), 1894 (vs, br), 1884 (vs, br), 1830 (vs)	KBr
$[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ^[230]	1948 (vs), 1910 (s), 1886 (vs), 1842 (vs)	CH_2Cl_2
$[\text{Cp}\text{W}(\text{CO})_2]_2$ ^[235]	1885, 1830	Isooctan
$[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2]_2$ ^[237]	1874, 1828	<i>n</i> -Tetradecan
$[(\text{EtO}_2\text{CCp})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ ^[238]	1909.4 (s), 1851.9 (s), 1712.5 (s)	KBr



Abbildung 175: Fotoaufnahmen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (**27**) als Kristall.

Rosarote Einkristalle von **27** konnten durch langsames Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abbildung 175). Bis[dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram] (**27**) liegt wie erwartet als ein Zweikernkomplex vor (Abbildung 176). Das Molekül kann in zwei $\text{Cp}''\text{-W}(\text{CO})_2$ -Fragmente unterteilt werden, die durch eine direkte Metall-Metall-Bindung miteinander verbunden sind. Die 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 -Koordination an die Wolfram-Zentren gebunden. Neben den alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden liegen jeweils zwei Carbonyl-Gruppen an jedem Metallzentrum gebunden. Dabei können diese in zwei

terminale und zwei „semibridging“ CO-Liganden unterteilt werden. Alle Carbonyle ordnen sich so an, dass möglichst keine sterische Abstoßung mit den *tert*-Butyl-Gruppen des Hilfsliganden stattfindet (Abbildung 177). Die Größe des alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden kann in Bezug auf die Carbonyl-Liganden am Kalotten-Modell des Moleküls **27** veranschaulicht werden (Abbildung 178).

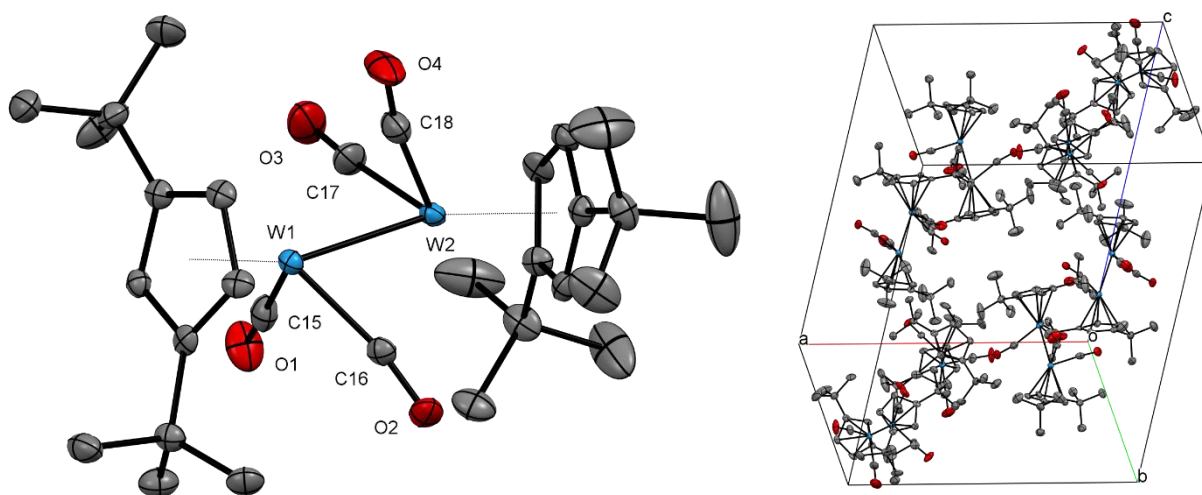


Abbildung 176: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (**27**) (ORTEF-Plot, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

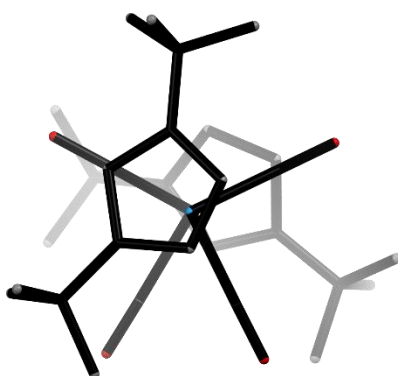


Abbildung 177: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (**27**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Blickrichtung: W-W-Achse.

Bis[dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram] (**27**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 176). Der Wolfram-Wolfram-Abstand beträgt 2.5347(3) Å und ist

somit um 0.028 Å länger als die W-W-Bindung von $[(\text{EtO}_2\text{CCp})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ ^[238] (Tabelle 148, Eintrag 6). Im Vergleich zum analogen Molybdänkomplex, $[\text{Cp}''\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ^[230] ist der W-W-Abstand von **27** nahezu gleich groß. Der Unterschied liegt bei nur 0.001 Å (Tabelle 148, Eintrag 5). Im Fall von **27** kann von einer Dreifachbindung zwischen den Wolfram-Atomen ausgegangen werden. Die Bindungslängen der literaturbekannten Hexacarbonyl-Zweikernkomplexe des Wolframs mit Cyclopentadienyl-Liganden, die einer Metall-Metall-Einfachbindung entsprechen, liegen bei etwa 3.2 Å^[239–241] und sind deutlich höher als die detektierte W-W-Bindung von **27** (Tabelle 153). Die Schwerpunkte der Fünfringe der 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden befinden sich 2.014 Å und 2.018 Å vom jeweiligen Metallzentrum entfernt. Die W-C(Carbonyl)-Bindungslängen liegen zwischen 1.966(5) Å und 1.944(6) Å. Das C-Atom eines „semibridging“ CO-Liganden ist vom anderen W-Atom 2.614 Å oder 2.547 Å entfernt. Ähnliche Größen werden bei den literaturbekannten Vertretern der Verbindungsklasse beobachtet (Tabelle 148). Die Abstände der Kohlenstoff-Atome der terminalen CO-Liganden vom jeweils anderen Metallzentrum liegen bei 2.953 Å und 3.053 Å. Die C-O-Abstände der Carbonyl-Liganden liegen im Bereich zwischen 1.155(7) und 1.176(7) Å. Alle Bindungslängen und Atomabstände von Bis[dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram] (**27**) sind in Tabelle 154 zusammengefasst und können mit den Daten strukturähnlicher Literaturkomplexe aus Tabelle 148 verglichen werden.

Tabelle 153: Literaturbekannte Komplexe der Form $[\text{R}^i\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$.

Literaturbeispiel	W-W [Å]
$[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ ^[239]	3.222(1)
$[(\text{HO}_2\text{CCp})\text{W}(\text{CO})_3]_2$ ^[240]	3.215(3)
$[(\text{H}_3\text{CO}_2\text{CCp})\text{W}(\text{CO})_3]_2$ ^[241]	3.216(1)

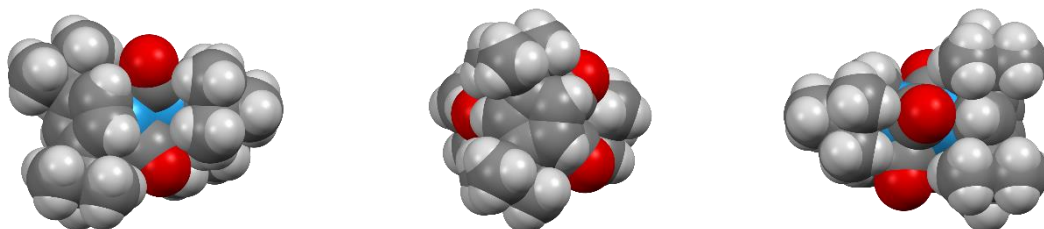


Abbildung 178: Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (**27**) als Kalotten-Modell.

Die Metallzentren und die Schwerpunkte alkylierter Cyclopentadienyl-Liganden von Bis[dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram] (**27**) sind nicht linear angeordnet

(Abbildung 176). Die beiden W-W-Cp^{cent}-Winkel betragen 158.41° und 162.01°. Ähnliche Winkel werden bei den literaturbekannten Vertretern der Verbindungsklasse beobachtet (Tabelle 148, letzte Spalte). Die *tert*-Butyl-Gruppen sind aus der Ebene der aromatischen Fünfringe ausgelenkt. Die Cp_{cent}-C-CMe₃-Winkel liegen im Bereich zwischen 171.98° und 174.69°. Die Winkel, die jeweils durch den Schwerpunkt des 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden, das Metallzentrum und die Kohlenstoff-Atome der Carbonyl-Liganden definiert werden, besitzen unterschiedliche Größen und sind in Tabelle 155 zusammengefasst. Die W-C-O-Winkel des Komplexes **27** von den terminalen Carbonyl-Liganden besitzen eine Größe von 174.1(5)° und 175.9(5)°. Die semi-verbrückenden Carbonyl-Gruppen spannen die W-C-O-Winkel von 169.4(4)° und 170.1(4)° auf. Genaue Angaben zu allen Winkeln mit Atombenennung und Größen sind in Tabelle 155 zu finden.

Tabelle 154: Ausgewählte Abstände von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (**27**).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (27)			
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent} -W1	2.018	Cp _{cent} -W2	2.014
W1-W2	2.5347(3)	--	--
C15-W1	1.966(5)	C15-W2	3.053
C16-W1	1.947(5)	C16-W2	2.547
C17-W1	2.953	C17-W2	1.958(5)
C18-W1	2.614	C18-W2	1.944(6)
C15-O1	1.155(7)	C17-O3	1.159(7)
C16-O2	1.169(6)	C18-O4	1.176(7)

Tabelle 155: Ausgewählte Winkel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (**27**).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3})\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (27)			
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-W2}$	158.41	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W2-W1}$	162.01
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C15}$	114.40	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W2-C17}$	114.19
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W1-C16}$	121.50	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-W2-C18}$	118.40
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C1-C11}$	171.98	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C6-C61}$	174.69
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C3-C31}$	173.73	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-C8-C81}$	173.00
W1-C15-O1	175.9(5)	W2-C17-O3	174.1(5)
W1-C16-O2	169.4(4)	W2-C18-O4	170.1(4)
W1-C18-O4	124.3(4)	W2-C16-O2	123.5(3)

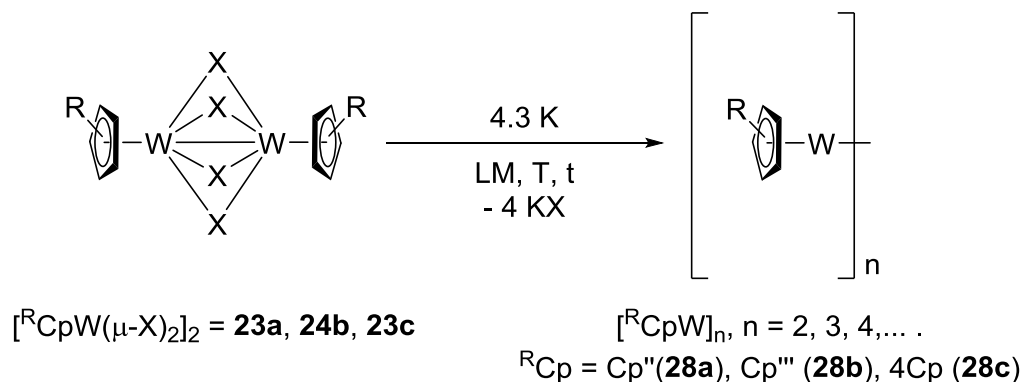
5.3 Orientierende Experimente zur Darstellung von Komplexen mit Cyclopentadienyl-Wolfram-Fragmenten

Im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit sollten die in den Kapiteln 5.2.1, 5.2.2 und 5.2.3 dargestellten Zweikernkomplexe der Form $[\text{R}^n\text{CpW}(\mu\text{-X})_2]_2$ mit $\text{R}^n\text{Cp} = \text{Cp}''$, Cp''' , ${}^4\text{Cp}$ und $\text{X} = \text{Cl}$, Br weiter reduziert werden. Dabei sollten beispielhaft Verbindungen mit unterschiedlichen alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden zur Herstellung von Komplexen verwendet werden, die außer Cyclopentadienyl-Liganden keine weiteren Liganden am Metallzentrum aufweisen. Da bei den Ausgangsverbindungen bereits eine starke Metall-Metall-Bindung besteht, könnte die Reduktion ohne Bildung von einkernigen Intermediaten und ohne die durch deren hohe Reaktivität verursachten Nebenreaktionen zu Dimetalloenen oder anderen mehrkernigen Verbindungen führen. Dieses Thema konnte leider im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht vollständig bearbeitet werden. Die nachstehend beschriebenen Synthesen sollten daher als orientierende Experimente betrachtet werden.

5.3.1 $[\text{R}^n\text{CpW}]_n$ mit $\text{R}^n\text{Cp} = \text{Cp}''$, Cp''' , ${}^4\text{Cp}$ und $n = 2, 3, 4$ usw.

Als Ausgangsverbindung mit unterschiedlichen alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden wurden Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23a**), Bis[(μ -dibromido)-

(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24b**) und Bis[(μ -dichlorido)-(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23c**) verwendet.



Schema 39: Reduktion von Bis[(μ -halogenido)(alkyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]-Komplexen (**23a**, **24b** und **23c**) mit Kalium.

Die Zweikernkomplexe **23a**, **24b** und **23c** wurden nach gleicher Vorschrift reduziert (Schema 39, Tabelle 156). Hierzu wurden die Ausgangsverbindungen in Pentan suspendiert (**23a**) oder in THF gelöst (**24b**, **23c**) und mit einem Überschuss an Kalium und einer kleinen Menge an Glassplittern bei Raumtemperatur mehrere Tage gerührt. Die Glassplitter dienen dabei zur Vergrößerung der Oberfläche des Reduktionsmittels. In allen drei Fällen wurde eine starke Verdunkelung der Reaktionsgemische beobachtet. Danach wurde jeweils ein farbloser Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die dunkelbraun-schwarzen Rohprodukte wurden anschließend mit Pentan aus dem jeweiligen Rückstand extrahiert und getrocknet. Die Produkte **28a**, **28b** und **28c** sind sehr gut in Pentan, Toluol und THF löslich. Da die Rohprodukte leider in keinem Fall brauchbare Kristallisationseigenschaften aufwiesen, konnten diese nicht durch Umkristallisieren gereinigt und erst recht nicht in Form von Einkristallen erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Im experimentellen Teil der Arbeit sind die Rohausbeuten zu den Produkten **28a**, **28b** und **28c** angegeben. Weitere Angaben zu den Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 156 zusammengefasst.

Tabelle 156: Reaktionsbedingungen bei den Reduktionen von Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23a**), Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**24b**) und Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (**23c**).

#	Edukt	Produkt	Nummer	LM	T [°C]	t [h]
1	[Cp''W(μ -Cl) ₂] ₂ (23a)	[Cp''W] _n	(28a)	Pentan	RT	216
2	[Cp''W(μ -Br) ₂] ₂ (24b)	[Cp''W] _n	(28b)	THF	RT	216
3	[⁴ CpW(μ -Cl) ₂] ₂ (23c)	[⁴ CpW] _n	(28c)	THF	RT	168

Bei den Berechnungen von Theoriewerten für die Elementaranalysen wurde jeweils hypothetisch von Diwolframocenen ausgegangen. Beim Vorliegen anderer mehrkerniger Komplexe als Produkt bleiben die Wasserstoff- und Kohlenstoff-Verhältnisse unverändert. Dabei handelt es sich stets um ein Verhältnis von Wolfram zu den Kohlestoff- und Wasserstoff-Atomen des jeweiligen alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden.

Die Elementaranalyse des Rohproduktes **28a** zeigt eine große Abweichung der theoretischen Werte von den gemessenen Werten (Tabelle 157). Die Produkte aus zwei weiteren Reduktionen zeigen jeweils eine bessere Übereinstimmung der berechneten und erhaltenen Werte der Elementaranalysen. Deshalb könnte davon ausgegangen werden, dass die Produkte **28b** und **28c** aus ^RCp-W-Fragmenten bestehen. Das Vorliegen von Hydrido-Liganden kann an dieser Stelle wegen der paramagnetischen Eigenschaften der Präparate nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 157: Elementaranalysen von Produkten aus den Reduktionen von Komplexen **23a**, **24b** und **23c** mit Kalium.

	(C ₁₃ H ₂₁ W) _n (28a)		(C ₁₇ H ₂₉ W) _n (28b)		(C ₁₇ H ₂₉ W) _n (28c)	
	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]
berechnet	43.23	5.86	48.94	7.01	48.94	7.01
gefunden	42.07	5.81	48.51	7.37	48.60	6.91

Die Rohprodukte **28a**, **28b** und **28c** wurden mittels NMR-Spektroskopie untersucht. In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen werden im Bereich von +300 bis -300 (**28a**, **28b**) und im Normalbereich (**28c**) neben dem charakteristischen Signal des deuterierten Lösungsmittels nur Resonanzsignale für die Protonen der Cyclopentadiene in protonierter Form detektiert. Da diese in einem sehr geringen Anteil vorliegen, kann davon ausgegangen werden, dass die

Produkte aus den Reduktionen paramagnetische Eigenschaften aufweisen. Somit können keine Resonanzsignale der Protonen von **28a**, **28b** und **28c** detektiert werden.

Die Untersuchungen mittels ESI-Massenspektrometrie lieferten keine Hinweise zur Zusammensetzung des jeweiligen Produktes der Reduktion. In den ESI-Massenspektren können ebenfalls keine Massenzahlen für die Diwolframocene detektiert werden.

Angaben zur Ausbeute des jeweiligen Produktes können nicht gemacht werden, weil die Verbindungen nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

Die Produkte **28a**, **28b** und **28c** konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Durch langsames Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurde z. B. ein Block von **28b** erhalten, der auf dem Diffraktometer als röntgenamorph erkannt wurde, worauf die Messung abgebrochen wurde. Der Austausch des Lösungsmittels beim Eindunsten gegen Diethylether, THF oder Toluol zeigte keine Verbesserung der Kristallisation. Es wurde ebenfalls versucht die Produkte **28a**, **28b** und **28c** bei einer Temperatur von -30 °C zu kristallisieren. Dies verlief erfolglos, da **28a**, **28b** und **28c** auch bei tiefen Temperaturen sehr gut Pentan-löslich sind. In Analogie zu bereits gezeigten Fehlordnungen der Halogenido-verbrückten Komplexe des Wolframs in den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 könnte eine zweite mögliche Orientierung der Moleküle von **28a**, **28b** und **28c** eine Verschlechterung der Kristallisationseigenschaften als Konsequenz haben. Da für Diwolframocene mit gegebenen alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden nahezu gleiche Höhe, Breite und Länge des jeweiligen Moleküls erwartet werden, könnten Fehlordnungen in mehreren Raumrichtungen für die Kristallisationsprobleme verantwortlich sein.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Chromkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden

Aufbauend auf der Arbeit von *Gidt* konnten unter Variation der Reaktionsbedingungen Bis[$(\mu\text{-acetato})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**1a**) und Bis[$(\mu\text{-acetato})(\text{penta-isopropyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**1b**) dargestellt werden. Der Komplex **1b** besitzt dabei den sperrigsten Vertreter der alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden im Arbeitskreis, ist der erste Chrom-Komplex mit diesem Liganden und konnte im Rahmen dieser Arbeit kristallographisch untersucht und charakterisiert werden. Die anschließende Bromierung der Komplexe **1a** und **1b** mit Trimethylbromsilan ergab in hoher Ausbeute Bis[$(\mu\text{-bromido})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**2a**) und Bis[$(\mu\text{-bromido})(\text{penta-isopropyl-cyclopentadienyl})\text{chrom(II)}$] (**2b**), die sich als sehr reaktive Ausgangsverbindungen erwiesen haben und mit einer Vielzahl an Nucleophilen umgesetzt werden konnten (Abbildung 179).

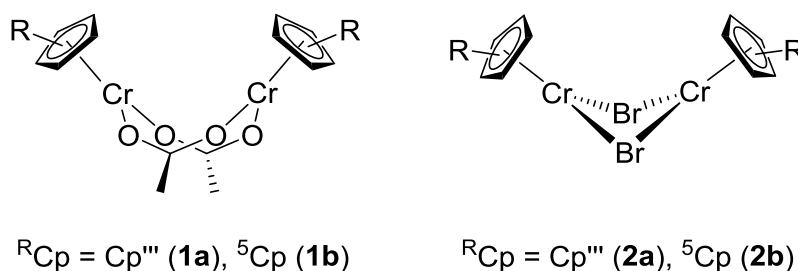
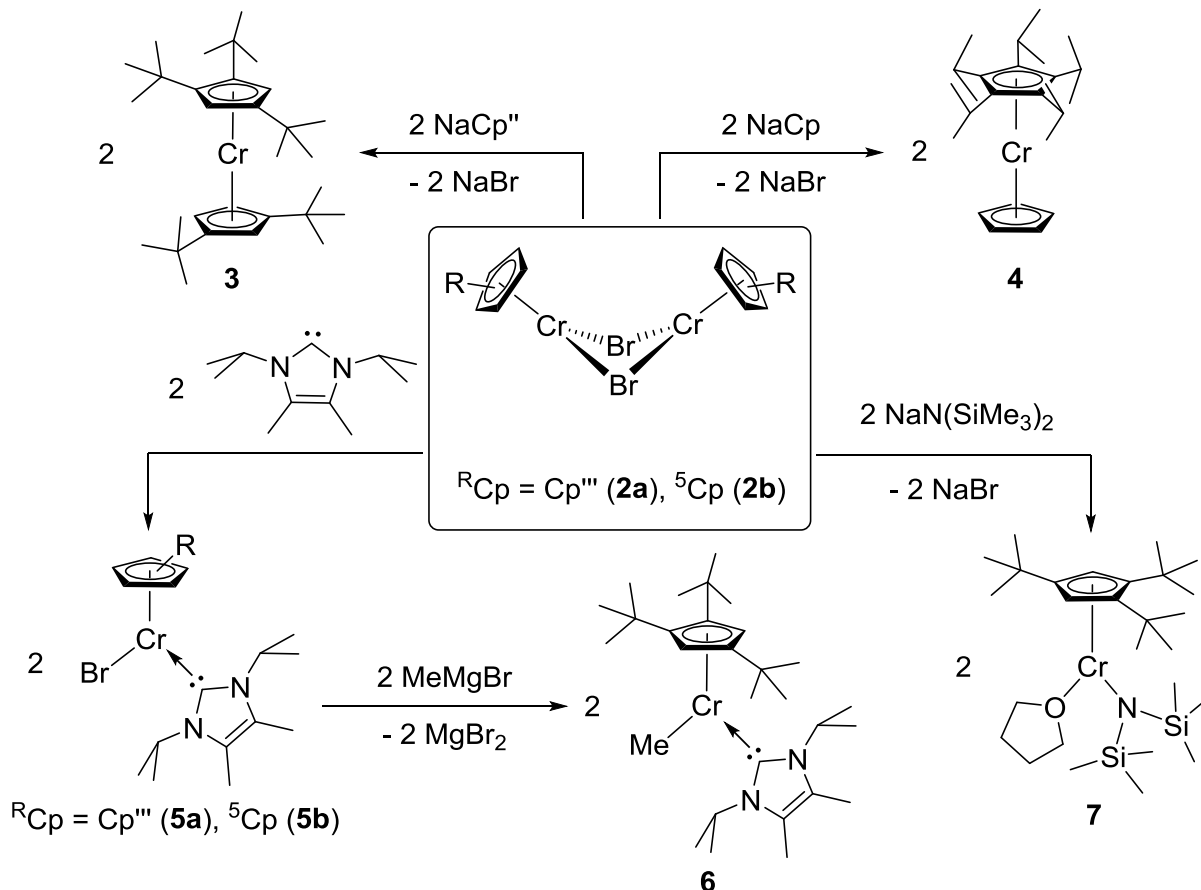


Abbildung 179: Ausgangsverbindungen des Chroms.

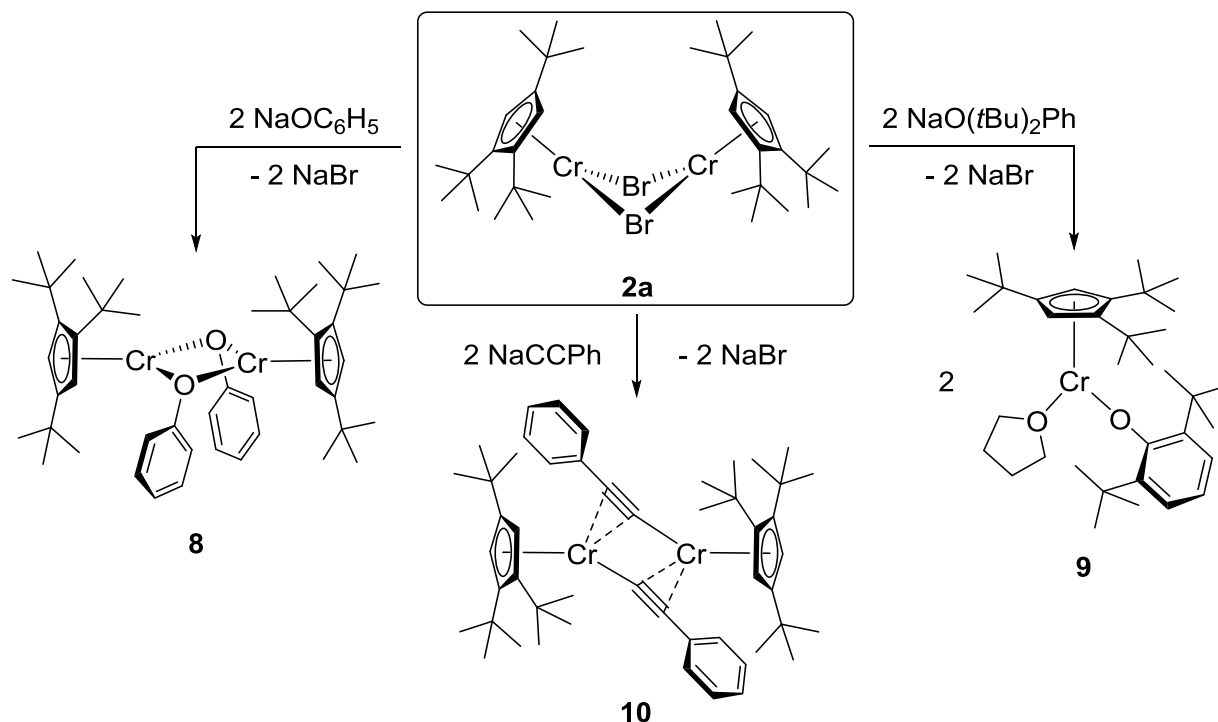
Die gemischt substituierten Pentaalkyl-Chromocene, die ihre Alkyl-Substituenten an unterschiedlichen Cyclopentadienyl-Liganden tragen, konnten erfolgreich isoliert und charakterisiert werden. Während das Penta(*tert*-butyl)-chromocen **3** einen 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl- und einen 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden aufweist, ist das Penta-isopropyl-chromocen **4** aus einem Penta-isopropyl-cyclopentadienyl- und dem unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden aufgebaut (Schema 40). Die Synthese von Halbsandwichkomplexen des Chroms mit einem Vertreter der *N*-Heterocyclischen Carbene wurde durch eine Addition vom NHC-Liganden an die entsprechende Bromido-verbrückte Ausgangsverbindung durchgeführt. Da in der Literatur der Zugang zu den Komplexen dieser Verbindungsklasse von Chromocenen ausgeht, wird durch vorgestellte Syntheseroute eine atomökonomische Darstellung von analogen Komplexen mit sehr sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden ermöglicht. Dabei wird das Carben an die Ausgangs-

Verbindung addiert, ohne eine Abgangsgruppe zu benötigen. Die Umsetzung des Komplexes **5a** mit MeMgBr ergab die Verbindung **6** mit einer Methyl-Gruppe am Cp^{'''}Cr(NHC)-Fragment (Schema 40). Der Halbsandwichkomplex **7** mit dem Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden wurde als THF-Addukt mit 14 Valenzelektronen isoliert und kristallographisch charakterisiert.



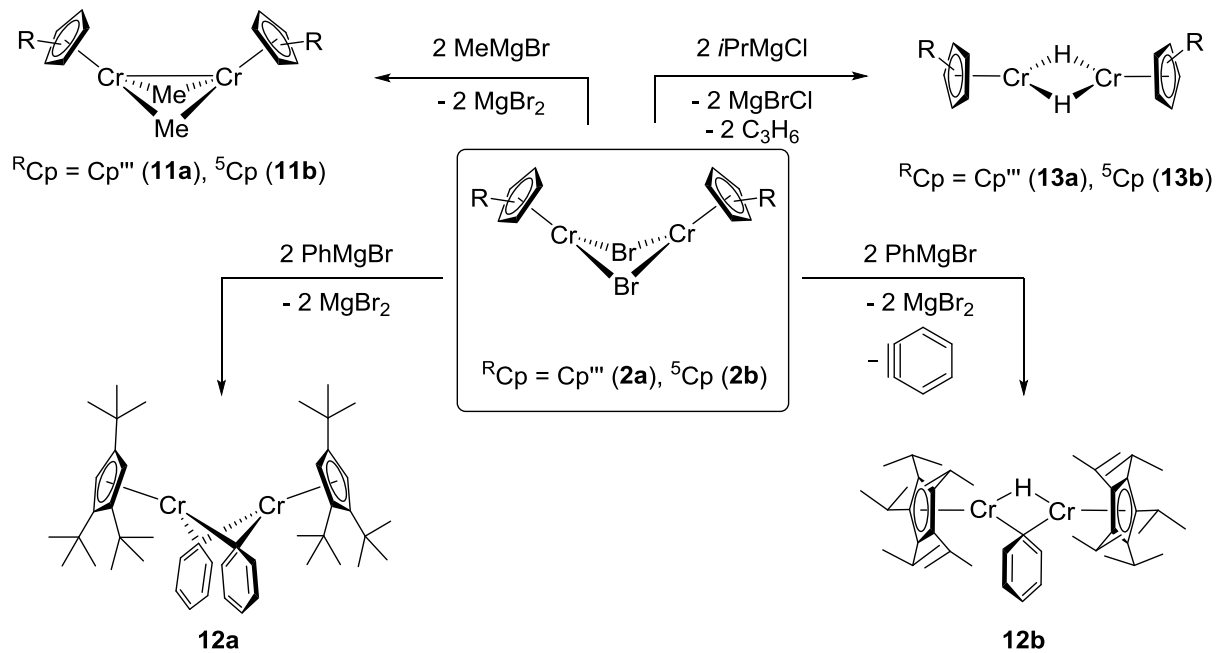
Schema 40: Sandwich- und Halbsandwichkomplexe des Chroms.

Reaktionen der Bromido-verbrückten Ausgangsverbindung **2a** mit unterschiedlich sperrigen Phenolaten oder Phenylacetyliden zeigt Schema 41. Beim Einsatz des Phenolat-Grundkörpers wurde der Zweikernkomplex **8** erhalten, das sperrigere 2,6-Di(*tert*-butyl)phenolat führte zum einkernigen THF-Addukt **9**. In einer bisher unveröffentlichten Arbeit konnte *Bauer* eine Bindungsknüpfung zweier Phenylacetylido-Liganden bei einem Zweikernkomplex des Eisens mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden zeigen. Im analogen Chrom-Komplex wird keine oxidative Kupplung der Liganden zu einer C₄-Kette beobachtet. Dies konnte röntgenkristallographisch am Beispiel des Komplexes Bis[(μ-phenylacetylido)-(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**10**) gezeigt werden.



Schema 41: Phenolato- und Phenylacetylido-Komplexe des Chroms.

Einen Überblick über Umsetzungen von **2a** und **2b** mit unterschiedlichen Grignard-Reagenzien liefert Schema 42. Zu den unerwarteten Produkten zählen die Hydrido-Komplexe **13a** und **13b**, die infolge einer β -H-Eliminierung entstanden sind. Die Positionen der verbrückenden Wasserstoff-Atome für den Komplex **13a** konnten bei einer RSA-Untersuchung eindeutig identifiziert werden. Die Methyl-verbrückten Zweikernkomplexe **11a** und **11b** zeigen eine zunehmende Verbreiterung der NMR-Signale für Protonen, die näher an den Metallzentren gelegen sind. Ein längerer Cr-Cr-Abstand wird im Fall des Pentaisopropyl-cyclopentadienyl-Derivats **11b** beobachtet. Die Umsetzungen von **2a** und **2b** mit Phenylmagnesiumbromid lieferten zwei strukturell unterschiedliche Produkte. Während die Verbindung **12a** als ein Zweikernkomplex mit zwei verbrückenden Phenyl-Liganden vorliegt, wurde im Fall von **12b** ein Komplex mit einer Hydrido- und einer Phenyl-Brücken zwischen den Metallzentren kristallographisch ermittelt (Schema 42). Eine erste Hypothese zur Entstehung dieses Komplexes geht von der Eliminierung eines Arin-Moleküls aus.



Schema 42: Umsetzungen mit den Grignard-Reagenzien.

Ein vierkerniger Hydrido-Komplex wurde aus der Umsetzung von **2a** mit Lithiumaluminiumhydrid isoliert. Dabei konnte kristallographisch aufgeklärt werden, dass es sich um einen Vierkernkomplex handelt, bei dem vier AlH_4 -Einheiten vier $\text{Cp}^{\text{**}}\text{Cr}$ -Fragmente verbrücken (Abbildung 180). Aufgrund der diamagnetischen Eigenschaften und des Cr-Al-Abstands von **14** kann eine Chrom-Aluminium-Wechselwirkung nicht ausgeschlossen werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte in hoher Ausbeute ein Nitrido-Komplex mit einer Cuban-Struktur erhalten werden. Drei von vier Chrom-Zentren tragen dabei 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden, das vierte Chrom-Atom lediglich einen Bromido-Liganden. Die Cubanstruktur konnte mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Analog zum Aluminium-Komplex **14** wurde auch ein Vierkernkomplex erhalten, bei dem die Metallzentren durch CN-Gruppen verbrückt sind. Der gleiche Strukturtyp mit vier Tetraisopropylcyclopentadienyl-Liganden wurde bereits im Rahmen der Dissertation von *Gidt* beobachtet.^[49]

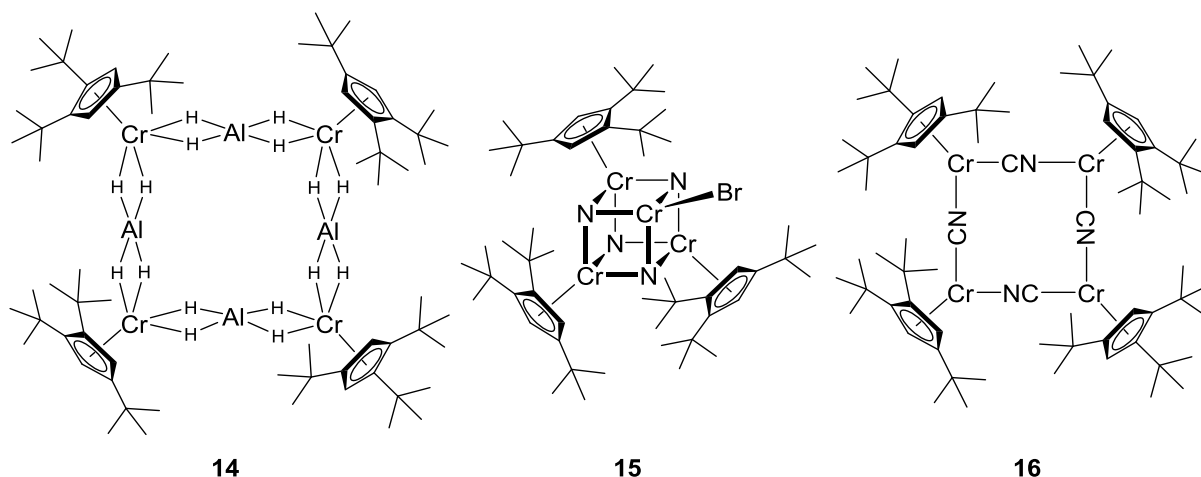


Abbildung 180: Vierkernkomplexe des Chroms.

Auf dem Gebiet der Chrom(II)-Komplexe mit Alkylnorbornadienyl-Liganden konnte die Vielfalt der Produkte aus den Umsetzungen von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2a**) und Bis[(μ -bromido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**2b**) mit unterschiedlichen C-, N- und O-Nucleophilen gezeigt werden. Dabei ist das Feld der möglichen Verbindungen sehr ausbaufähig. Die Substitutionen der Halogenido-Liganden sollten sowohl bei den Zweikernkomplexen als auch bei den Halbsandwichkomplexen mit NHC-Liganden weiterhin verfolgt werden. Neben weiteren C-, N- oder O-Nucleophilen können auch S- oder P-Nucleophile sowie monoanionische Chelat-Liganden eingesetzt werden.

Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)tetrahydrofuran (**7**) stellt eine interessante Verbindung zur Übertragung der Cp⁺Cr-Einheiten dar. Durch den Einsatz von **7** müssten Ligandvorstufen mit OH- oder NH-Gruppen vor der Umsetzung nicht metalliert werden. Der Bis(trimethylsilyl)amid-Ligand von **7** könnte mit einem Proton der Ligandvorstufe Bis(trimethylsilyl)amin bildet und so das Cp⁺Cr-Fragment auf den Liganden übertragen.

Da der 2,6-Di-*tert*-butyl-phenolato-Ligand im (1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)-(2,6-di-*tert*-butyl-phenolato)(tetrahydrofuran) (**9**) einen merklichen Oxocyclohexadienyl-Charakter andeutet, könnte eine Umsetzung der Verbindung **9** mit einer Lewis-Säure wie z.B. AlMe₃ eine σ/π -Umlagerung des Phenolat-Liganden bewirken.

Die Kupplung beider Brückenliganden im Bis[(μ -phenylacetylido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (**10**) könnte eventuell durch Addition zusätzlicher neutraler Liganden wie CO oder PR₃ und daraus resultierender Erhöhung der Elektronenzahl pro Metallzentrum begünstigt werden. Mit einem weiteren Liganden pro Metallzentrum würde für **10** die gleiche Elektronenbilanz wie beim analogen Eisenkomplex vorliegen, bei dem die Bildung eines Ph-CCCC-Ph-Brückenliganden aus zwei Phenylacetyliden in bisher

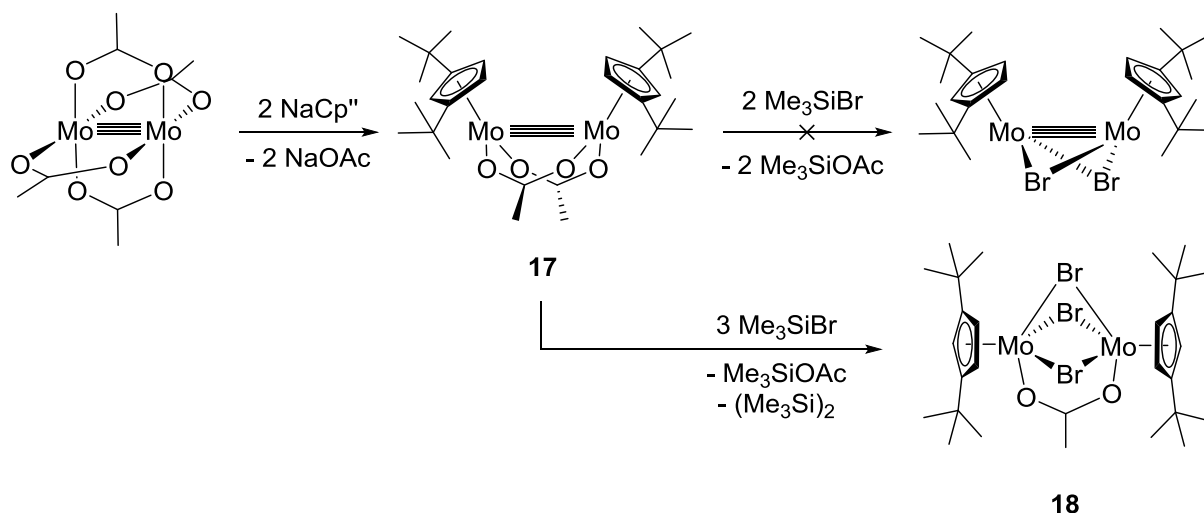
unveröffentlichter Arbeit von *Bauer* gezeigt werden konnte. Phenylacetylido-Komplex **10** könnte ebenfalls einer Reduktion unterzogen werden. Unter Einsatz von Kalium, Kaliumamalgam oder auch Kaliumgraphit in Gegenwart von [18]Krone-6 könnte die Kupplung zur tetraanionischen C₄-Zickzack-Kette wie beim Fe-Komplex bewirkt werden. Durch eine Umsetzung der Komplexes **10** mit Silber- oder Ferroceniumsalzen könnte die beiden Phenylacetylid-Anionen zu Radikalen oxidiert werden und zum Diphenylbutadiin kuppeln.

Es könnte versucht werden, den Bromido-Liganden von Tris((1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom)(bromidochrom)tetra(μ₃-nitrid) (**15**) durch ein Nukleophil zu ersetzen. Da das Bromido-tragende Chrom-Kation sehr stark durch umgebende Liganden abgeschirmt ist, sollte dabei ein kleines Teilchen verwendet werden.

Die Hydrido-verbrückten Komplexe **13a** und **13b** könnten unter anderem mit ungesättigten Molekülen umgesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit bietet die Addition eines NHC-Liganden zu den Hydrido-Komplexen **13a** und **13b**. Wenn dies gelingt, würde direkt eine 14 Valenzelektronen-Spezies mit einer Metall-H-Bindung vorliegen, die ohne Aktivierung bei einer Olefinpolymerisation eingesetzt werden könnte. [Cp^{'''}CrMe(THF)]⁺ könnte aus dem methylverbrückten Cr(II)-Dimer **11a** durch Oxidation in THF-Lösung hergestellt und anschließend ebenfalls in der Olefinpolymerisation eingesetzt werden. Unterschiedliche katalytische Untersuchungen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Cr(II)-Verbindungen sind mit einem hohen Aufwand verbunden, da die Komplexe extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich sind.

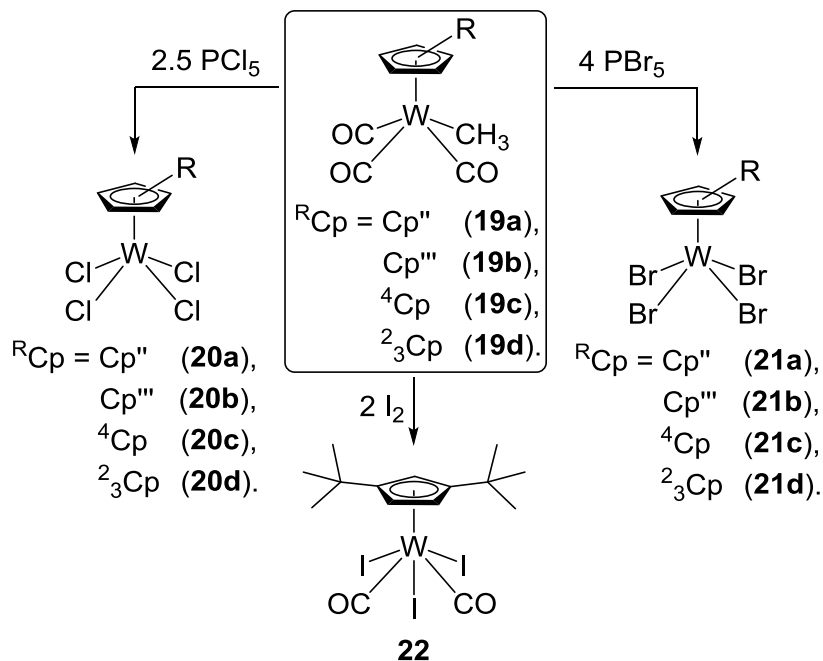
Molybdänkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden

Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)molybdän(II)] (**17**) konnte im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit aus Molybdän(II)acetat dargestellt werden (Schema 43). Die Kristallstruktur des Komplexes **17** zeigt zwei bemerkenswerte Unterschiede zu den analogen Komplexen des Chroms (z.B. zu **1b**). Zu einem änderte sich der Mo-Mo-Abstand nach der Umsetzung mit Natrium-1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienid nur minimal im Vergleich zum Molybdän(II)acetat. Zum anderen konnte eine η^3 -Koordination der Hilfsliganden an die Molybdän(II)-Kationen mittels Röntgenstrukturanalyse von **17** gezeigt werden.



Schema 43: Synthese von Zweikernkomplexen des Molybdäns.

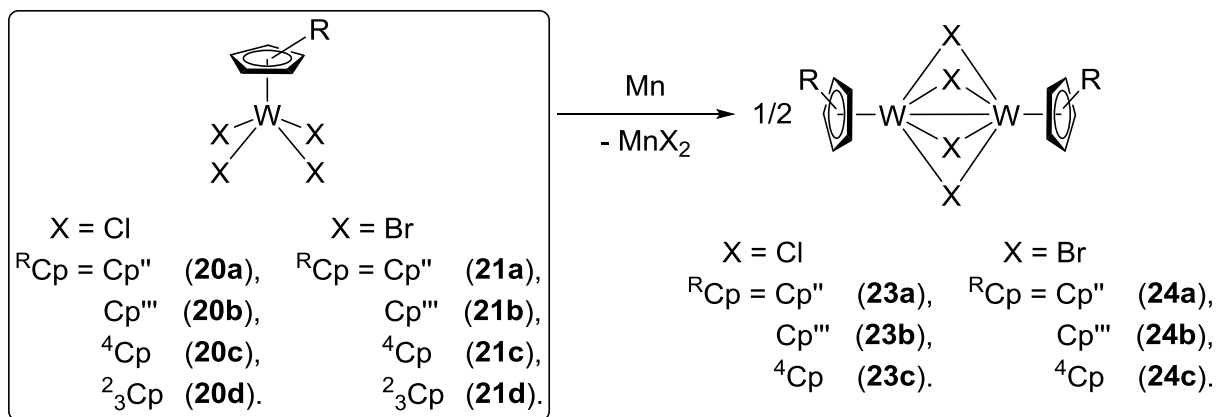
Ein Austausch der Acetato- gegen Halogeno-Brücken mit Halogensilanen gelang nicht. Bei der Umsetzung von **17** mit Trimethylbromsilan wurde eine Oxidation der Metallzentren zu Molybdän(III) beobachtet, wobei das Produkt der Umsetzung kristallographisch aufgeklärt werden konnte (Schema 43). Durch diese Beobachtung konnte gezeigt werden, dass diese bei den analogen Chrom(II)Komplexen erfolgreiche Methode nicht auf die Molybdän-Komplexe übertragbar ist. Mit sperrigeren Alkylcyclopentadieniden gelang die Reaktion mit Molybdän(II)acetat zum Alkylcyclopentadienylmolybdän(II)acetat-Dimer nicht. Es wäre allerdings möglich, dass unter der Vielzahl von zweikernigen Mo(II)-Komplexen mit vier verbrückenden Chelat-Liganden und Mo-Mo-Vierfachbindung auch Vertreter mit wesentlich besseren Abgangsgruppen als Acetat zu finden sind, mit denen die geplanten Syntheseschritte umgesetzt werden könnten.

Wolframkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden


Schema 44: Darstellung der Ausgangsverbindungen des Wolframs und anschließenden Halogenierung.

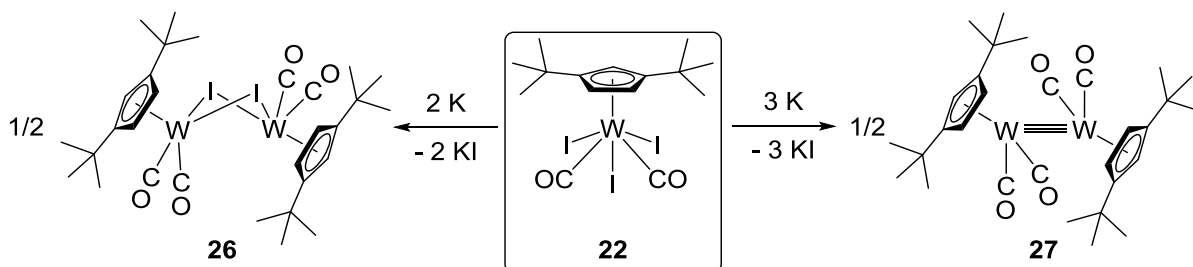
Vier Derivate der Tricarbonylmethyl-Komplexe des Wolframs wurden erfolgreich als Vorstufe für weiterführende Halogenierungen dargestellt (Schema 44). Anschließende Umsetzungen mit Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid lieferten die entsprechenden gewünschten Halbsandwichkomplexe **20 a-d** und **21 a-d**. Einige der isolierten Derivate konnten röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Durch die Umsetzung von Tricarbonylmethyl-(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (**19a**) mit elementarem Iod konnte der Komplex **22** isoliert werden, der neben 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl-Liganden drei Iodido- und zwei Carbonyl-Liganden am Metallzentrum aufweist.

Die Reduktionen der Halbsandwichkomplexe **20 a-c** und **21 a-c** mit Mangan als Reduktionsmittel ergab Zweikernkomplexe des Wolframs(III) mit jeweils vier Halogenido-Brücken und einer Einfachbindung zwischen den Metallzentren (Schema 45).



Schema 45: Darstellung von Zweikernkomplexen des Wolframs(III).

Durch Reduktion von **22** mit Kalium konnten zwei weitere Zweikernkomplexe des Wolframs erhalten werden (Schema 46). Mit zwei Äquivalenten Kalium bildete sich ein Iodido-verbrückter Komplex **26** ohne Metall-Metall-Bindung mit zwei Carbonyl-Liganden pro Metallzentrum. Beim Einsatz von drei Äquivalenten Kalium wurde das Derivat **27** einer gut erforschten Verbindungsklasse der Zweikernkomplexe mit „semibridging“ CO-Liganden und einer Dreifachbindung zwischen den Metallzentren erhalten. Die Struktur der beiden Produkte wurde röntgenkristallographisch bestimmt.



Schema 46: Darstellung weiterer Zweikernkomplexe des Wolframs.

Orientierende Experimente zur Reduktion der Halogenido-verbrückten Zweikernkomplexe des Wolframs **23 a-c** und **24 a-c** ergaben Präparate, deren C,H-Analysenwerte zur Formel ${}^{\text{R}}\text{CpW}$ passen und daher möglicherweise Diwolframocene $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{W}\text{W}^{\text{R}}\text{Cp}]$ oder höhere Oligomere des ${}^{\text{R}}\text{CpW}$ -Fragments sein könnten. Trotz vieler Kristallisationsversuche wurden von diesen Präparaten lediglich röntgenamorphe Proben erhalten, weshalb eine Strukturanalyse nicht durchgeführt werden konnte. Die Substanzen wurden ebenfalls mittels ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht und wiesen paramagnetische Eigenschaften auf. Keine Resonanzsignale der Protonen von Hilfsliganden konnten dabei detektiert werden.

Um das Kristallisationsverhalten der Produkte besser zu erforschen, sollte versucht werden weitere Ausgangsverbindungen mit unterschiedlichen Hilfsliganden zu synthetisieren und anschließend zu reduzieren. Hierbei soll der eingesetzte Cyclopentadienyl-Ligand einen weit herausragenden Substituenten aufweisen, damit eine periodische Anordnung des gesamten Komplexes im Festkörper ermöglicht werden kann. Dieses Verhalten sollte anschließend zu einer Verbesserung der Kristallisationseigenschaften der Substanzen führen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken und analytische Methoden

Alle experimentellen Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon 5.0 oder Stickstoff 5.0) durchgeführt. Dabei wurde ganz besonders darauf geachtet, dass die Synthesen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden. Hierfür wurden alle Glasgeräte und Apparaturen stets vor Gebrauch ausgeheizt und mehrmals evakuiert. Sowohl Standard-Schlenktechnik (Inertgas Argon 5.0 oder Stickstoff 5.0), als auch zwei Gloveboxen der Firmen *MBraun, Garching* (Inertgas Argon 5.0) und *GS GLOVEBOX, Systemtechnik GmbH* (Inertgas Argon 5.0) wurden dabei verwendet. Alle luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in den Gloveboxen aufbewahrt. Sofern nicht anders angegeben, wurden die kommerziell erworbenen Verbindungen (TCI Chemicals, Strem, Sigma Aldrich, Alfa Aesar, ABCR) wie erhalten verwendet. Die im Arbeitskreis bereits erhaltenen Substanzen wurden, je nach Bedarf, aufgereinigt und anschließend verwendet. Die Synthesen bei Raumtemperatur wurden sowohl innerhalb als auch außerhalb der Gloveboxen durchgeführt. Hierfür wurden die Substanzen in den Gloveboxen eingewogen (Messbereich bis 0.001 g) und umgesetzt. Ein Kühlschrank (eingestellte Temperatur: -30 °C) in der Glovebox ermöglichte schnelles und sicheres Arbeiten beim Umkristallisieren gelöster, oxidations- oder hydrolyseempfindlicher Komplexe. Die für die Synthesen verwendeten Lösungsmittel wurden nach Vorschrift getrocknet, destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. Dazu wurden folgende Trockenmittel verwendet: Kalium (Diethylether, THF), Natrium (Toluol, Toluol- d_8), Natrium/Kalium-Legierung (Benzol- d_6 , Diethylether, Pentan), Phosphorpentoxid (Acetonitril, Dichlormethan, Pentan). Benzol- d_6 wurde vor der Nutzung umkondensiert.

7.1.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden an Puls-FT-NMR-Geräten der Firma *Bruker* von Typ *ADVANCE 400* (^1H : 400.13 MHz, ^{13}C : 100.61 MHz) und *ADVANCE 600* (^1H : 600.13 MHz, ^{13}C : 150.90 MHz) aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt nach der δ -Skala in ppm. Die Kopplungskonstante J wird in Hertz (Hz) angegeben. Als interner Standard bei ^1H -NMR-Spektren dienen die Restprotonen der jeweiligen deuterierten Lösungsmittel (C_6D_6 : 7.16 ppm, Toluol- d_8 : 7.09 ppm). Bei ^{13}C -NMR-Spektren dienen die natürlich vorkommenden ^{13}C -Atome der deuterierten Lösungsmittel (C_6D_6 : 128.06 ppm,

Toluol- d_6 : 137.86 ppm) als Standard. Das deuterierte Lösungsmittel, die Messfrequenz und die Messtemperatur werden bei jeder Messung angegeben. Die Spinmultiplizitäten der Signale werden durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), sept (Septett), m (Multipllett), br (breites Signal). Die Halbwertsbreiten der breiten Resonanzsignale werden in Hertz (Hz) angegeben. Bei partieller Überlagerung wird der Abstand bei halber Höhe des Signals von einer Seite bis zur Mitte bestimmt und verdoppelt. Die Aufnahmen der ^{13}C -NMR-Spektren paramagnetischer Chrom-Verbindungen gelang aus den im Kapitel 3.1.1 erläuterten Gründen nicht.

7.1.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden von der Analytikabteilung des Fachbereichs Chemie an einem *Vario Micro Cube* Gerät der Firma *Elementar Analysetechnik/Hanau* durchgeführt. Die luftempfindlichen Substanzen wurden in der Glovebox unter Argonatmosphäre in Zinnkapseln abgefüllt und dicht verschlossen.

7.1.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem *FT/IR-4100 type A* Spektrometer der Firma *JASCO* aufgenommen. Die Substanzproben wurden in der Argonatmosphäre der Glovebox mit Kaliumbromid verrieben. Das Presswerkzeug mit der pulvrigen Probe wurde in einem mit Argon gefüllten Latexhandschuh zur Presse gebracht und direkt nach der Pressung bei Raumtemperatur vermessen. Kaliumbromid wurde über mehrere Tage in einem Ofen bei einer Temperatur von 160 °C unter Vakuum ausgeheizt und anschließend in der Glovebox aufbewahrt.

7.1.4 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalysen wurden an folgenden Röntgen-Diffraktometern von den genannten Kristallographen durchgeführt: *Oxford Diffraction Gemini S Ultra* (Dr. Yu Sun, Dr. Benjamin Oelkers, TU Kaiserslautern), *SuperNova, Dual, Cu at zero, AtlasS2* (Dr. Jens Langer, FAU Erlangen-Nürnberg), *Bruker Smart Apex II Quazar* (Dr. Tobias Böttcher, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg).

7.1.5 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung der Schmelzpunkte von Metallkomplexen wurde an einem *SMP-20* Gerät der Firma *Büchi* durchgeführt. Hierzu wurden kleine Mengen der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen in einer Glaskapillare unter vermindertem Druck abgeschmolzen und anschließend im *Rotitherm-H-Öl* in einem Temperaturbereich von 23 °C bis 200 °C erhitzt.

7.1.6 Gaschromatographie

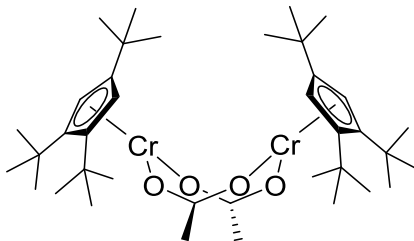
Die Gaschromatogramme wurden an einem *Hewlett Packard HP 5890 Series II* Gerät aufgenommen. Die Temperatur betrug 90 °C bei Injektion der Probe und konnte bis 280 °C mit einer Heizrate von 7 °C/min erhöht werden. Dabei wurde eine bis mindestens 340 °C temperaturstabile Säule *OPTIMA-1* aus 100 % Polydimethylsiloxan verwendet (50 m Länge, 0.32 mm Innendurchmesser und 0.5 µm Filmdicke).

7.1.7 ESI-Massenspektrometrie

Für die massenspektrometrische Messungen wurde ein *Esquire 3000* Massenspektrometer der Firma *Bruker* verwendet. Zur Auswertung der Daten wurde die „Data Analysis 3.3“-Software der Firma *Bruker* herangezogen. Die Substanzprobe wurde jeweils in der Glovebox unter Argon in THF mit wenig Pentan gelöst und in einem Druckschlenkrohr sofort zur Messung gebracht.

7.2 Synthesevorschriften

7.2.1 Bis[(μ -acetato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]

**1a**

Zu einer Suspension von Chrom(II)acetat (1.05 g, 3.04 mmol) in THF (10 mL) wurde eine Lösung von Natrium-1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienid (1.56 g, 6.08 mmol) in THF (20 mL) hinzugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde wurde ein Farbwechsel von braun nach rotbraun beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde nach insgesamt 48 h vom Lösungsmittel befreit. Das dunkelbraune Rohprodukt konnte aus dem Rückstand mit Pentan extrahiert werden. Nach Umkristallisation aus Pentan bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden dunkelbraun-violette Kristalle erhalten.

Ausbeute: 922 mg (1.34 mmol, 44%)

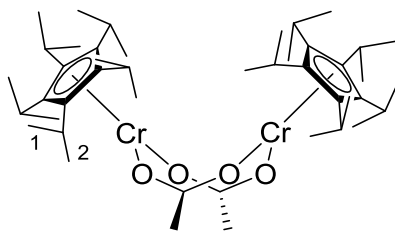
Farbe/Form: dunkelbraun-violetter, kristalliner Feststoff (dunkelbraun-violette Kristalle)

Elementaranalyse: $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{Cr}_2\text{O}_4$ (688.92)

berechnet: C: 66.25% H: 9.36%

gefunden: C: 66.13% H: 9.43%

7.2.2 Bis[(μ -acetato)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]



1b

Zu einer Suspension von Chrom(II)acetat (120 mg, 0.35 mmol) in Toluol (20 mL) wurde eine Lösung von Lithium-Penta-isopropyl-cyclopentadienid-Diethyletheraddukt (200 mg, 0.56 mmol) in Toluol (20 mL) hinzugegeben. Nach Zugabe von Tetrahydrofuran (2.5 mL) wurde die Reaktionsmischung im verschlossenen Druckschlenkrohr bei 90 °C Ölbadtemperatur gerührt. Innerhalb einer Stunde wurde ein Farbwechsel von braun nach dunkelviolett beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde nach insgesamt 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt und vom Lösungsmittel befreit. Der violette Rückstand wurde mit Pentan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte das Produkt als violetter, kristalliner Feststoff erhalten werden. Violette Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten.

Ausbeute: 214 mg (0.28 mmol, quantitativ)

Farbe/Form: violetter, kristalliner Feststoff

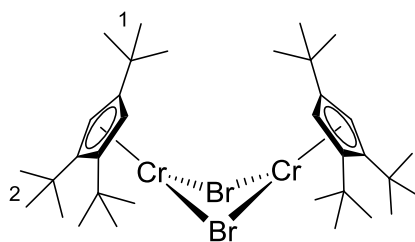
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 293.8 K, C_6D_6): δ = 92.90 (extrem breit, Phasenkorrektur nur bedingt möglich, Halbwertsbreite nicht definierbar auch nach Korrektur), 27.40 (br, 30H, H-2, $\Delta\nu_{1/2}$ = 1590 Hz), 10.26 (br, 30H, H-1, $\Delta\nu_{1/2}$ = 250 Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2976 (s), 2931 (s), 2871 (s), 1605 (s), 1582(s), 1438 (s), 1348 (s), 1384 (m), 1365 (m), 1163 (w), 1112 (w), 1087 (w), 699 (w), 666 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{Cr}_2\text{O}_4$ (773.08)

berechnet:	C: 68.36%	H: 9.91%
gefunden:	C: 68.34%	H: 9.77%

7.2.3 Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]



2a

Zu einer dunkelbraunen Lösung von Bis[(μ -acetato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (922 mg, 1.34 mmol) in Pentan (20 mL) wurde Trimethylbromsilan (0.35 mL, 410 mg, 2.68 mmol) bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 72 h gerührt, wobei ein Farbwechsel von dunkelbraun nach dunkelgrün beobachtet wurde. Ein farbloser Niederschlag wurde anschließend abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert. Nach Umkristallisation aus Pentan bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde ein smaragdgrüner, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 690 mg (0.94 mmol, 71%)

Farbe/Form: smaragdgrüner, kristalliner Feststoff

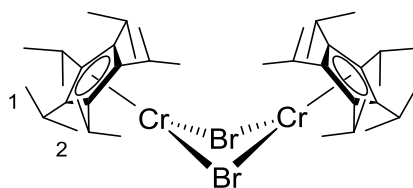
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 294.8 K, C_6D_6): $\delta = 158.15$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 4014$ Hz (abgelesen ohne Phasenkorrektur am invertierten Signal), 12.45 (br, 18H, H-1, $\Delta\nu_{1/2} = 283$ Hz), 9.61 (br, 36H, H-2, $\Delta\nu_{1/2} = 381$ Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958$ (s), 2921 (m), 2869 (m), 1486 (w), 1462 (w), 1394 (w), 1363 (m), 1240 (m), 845 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: $150 - 153\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1.3 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cr}_2\text{Br}_2$ (730.64)

berechnet:	C: 55.89%	H: 8.00%
gefunden:	C: 56.01%	H: 8.17%

7.2.4 Bis[(μ -bromido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]

2b

Zu einer dunkelvioletten Lösung von Bis[(μ -acetato)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (225 mg, 0.29 mmol) in Pentan (20 mL) wurde Trimethylbromsilan (0.08 mL, 89 mg, 0.58 mmol) bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt, wobei ein Farbwechsel von dunkelviolett nach türkis beobachtet wurde. Ein farbloser Niederschlag wurde abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert. Nach dem Entfernen vom Lösungsmittel und Trocknen wurde ein türkis-grüner, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 218 mg (0.27 mmol, 92%)

Farbe/Form: türkis-grüner, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 293.5 K, C_6D_6): $\delta = 22.69$ (br, 30H, H-2, $\Delta\nu_{1/2} = 1114$ Hz), 6.41 (br, 30H, H-1, $\Delta\nu_{1/2} = 378$ Hz) ppm.

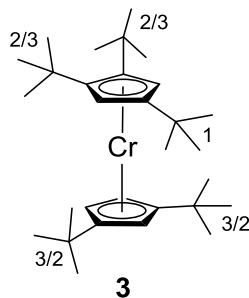
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2969$ (s), 2931 (s), 2872 (s), 1458 (m), 1384 (m), 1366 (m), 1163 (m), 1112 (m), 1086 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: über $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{Cr}_2\text{Br}_2$ (814.80)

berechnet:	C: 58.96%	H: 8.66%
gefunden:	C: 58.80%	H: 8.72%

7.2.5 [(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)]



Zu einer blauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (200 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL) wurde eine Lösung von Natrium-1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienid (110 mg, 0.54 mmol) in THF (10 mL) hinzugegeben. Direkt nach der Zugabe wurde eine Farbänderung der Reaktionsmischung nach orange-braun beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Farbloser Niederschlag wurde anschließend abzentrifugiert und Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach der Extraktion mit Pentan wurde das orange-braune Rohprodukt bei -30 °C mehrmals aus Pentan umkristallisiert. Bernsteinfarbene Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Pentan bei einer Temperatur von -30 °C erhalten.

Ausbeute: 240 mg (0.52 mmol, 95%)

Farbe/Form: orange-brauner, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.2 K, C_6D_6): δ = 367.44 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4165 Hz), 313.20 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4606 Hz), 2.85 (br, 9H, H-1, $\Delta\nu_{1/2}$ = 88 Hz), 1.16 (br, 18H, H-2, $\Delta\nu_{1/2}$ = 105 Hz), -0.66 (br, 18H, H-3, $\Delta\nu_{1/2}$ = 120 Hz) ppm.

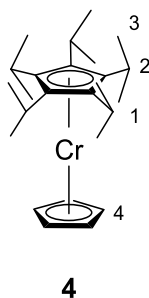
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2957 (s), 2921 (s), 2902 (s), 2865 (m), 1477 (m), 1458 (m), 1388 (m), 1359 (s), 1249 (m), 1237 (m), 1199 (w), 826 (w), 807 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 102 - 105 °C ($1.3 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{Cr}$ (462.73)

berechnet:	C: 77.87%	H: 10.89%
gefunden:	C: 77.05%	H: 10.96%

7.2.6 [(Pentaisopropyl-cyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)chrom(II)]



Zu einer blauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (200 mg, 0.25 mmol) in THF (10 mL) wurde eine Lösung von Natrium-cyclopentadienid (43 mg, 0.49 mmol) in THF (10 mL) hinzugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung direkt braun färbte. Das Reaktionsgemisch wurde 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Farbloser Niederschlag wurde anschließend abzentrifugiert und Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert. Nach Umkristallisation aus Pentan bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ fiel der Komplex als gelb-braunes Pulver aus. Gelb-braune Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten werden.

Ausbeute: 170 mg (0.43 mmol, 88%)

Farbe/Form: gelb-brauner, feinkristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6): $\delta = 6.03$ (br, 15H, H-2, $\Delta\nu_{1/2} = 146$ Hz), 5.16 (br, 15H, H-3, $\Delta\nu_{1/2} = 33$ Hz), -5.30 (br, 15H, H-1, $\Delta\nu_{1/2} = 110$ Hz) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6): $\delta = 309.04$ (br, 5H, H-4, $\Delta\nu_{1/2} = 1481$ Hz), 6.04 (br, 15H, H-2, $\Delta\nu_{1/2} = 111$ Hz), 5.16 (br, 15H, H-3, $\Delta\nu_{1/2} = 28$ Hz) ppm.

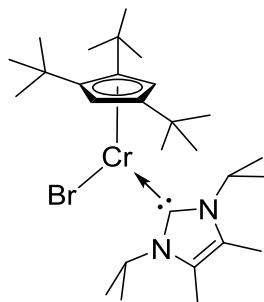
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2978$ (s), 2926 (s), 2869 (s), 1459 (m), 1379 (m), 1364 (s), 1160 (m), 1111 (m), 1084 (m), 989 (w), 776 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 160 - 163 $^{\circ}\text{C}$ ($1.3 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{Cr}$ (392.59)

berechnet:	C: 76.49%	H: 10.27%
gefunden:	C: 76.28%	H: 9.92%

7.2.7 Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]



5a

Zu einer grünen Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (200 mg, 0.27 mmol) in Pentan (10 mL) wurde 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (100 mg, 0.54 mmol) in Pentan (10 mL) hinzugefügt und bei Raumtemperatur gerührt. Direkt nach der Zugabe wurde eine Farbänderung der Reaktionsmischung nach rot-violett beobachtet und ein hellvioletter Feststoff fiel aus. Nach sechs Tagen wurde Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Eine leichte Spur des NHC-Liganden wurde durch Sublimation aus dem Rohprodukt entfernt. Anschließend wurde die Zielverbindung in Pentan aufgenommen und bei -30 °C umkristallisiert. Violette Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden aus Pentan bei einer Temperatur von -30 °C erhalten.

Ausbeute: 240 mg (0.44 mmol, 80%)

Farbe/Form: violetter, kristalliner Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, 295.2 K, C₆D₆): δ = 31.38 (br, $\Delta v_{1/2}$ = 1031 Hz), 30.18 (br, $\Delta v_{1/2}$ = 227 Hz), 23.29 (br, $\Delta v_{1/2}$ = 1338 Hz), 19.85 (br), 16.94 (br, $\Delta v_{1/2}$ = 1537 Hz) ppm.

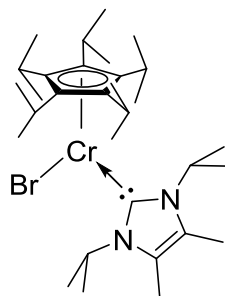
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2959 (s), 2870 (m), 1487 (w), 1461 (m), 1386 (m), 1365 (w), 1242 (m), 829 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 172 - 174 °C ($7 \cdot 10^{-3}$ mbar)

Elementaranalyse: C₂₈H₄₉BrCrN₂ (545.60)

berechnet:	C: 61.64%	H: 9.05%	N: 5.13%
gefunden:	C: 61.49%	H: 9.03%	N: 5.14%

7.2.8 Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]



5b

Zu einer grünen Lösung von Bis[(μ -bromido)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (200 mg, 0.25 mmol) in Pentan (10 mL) wurde 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (89 mg, 0.49 mmol) hinzugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Direkt nach der Zugabe wurde eine Farbänderung der Reaktionsmischung nach rot-violett beobachtet und ein hellvioletter Feststoff fiel aus. Nach 24 h wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Eine leichte Spur an NHC-Liganden wurde durch Sublimation aus dem Rohprodukt entfernt. Anschließend wurde der Sublimationsrückstand in Pentan aufgenommen und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Dunkelviolette Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Ausbeute: 190 mg (0.32 mmol, 66%)

Farbe/Form: violetter, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.0 K, C_6D_6): $\delta = 33.31$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 848$ Hz), 26.21 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 414$ Hz), 18.17 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 1382$ Hz), 9.45 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 547$ Hz) ppm.

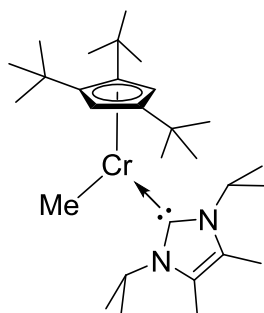
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2976$ (s), 2963 (s), 2939 (s), 2871 (s), 1464 (s), 1407 (w), 1383 (m), 1359 (s), 1222 (w), 1164 (m), 1127 (w), 1110 (m), 1084 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 192 - 194 $^{\circ}\text{C}$ ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{55}\text{BrCrN}_2$ (587.70)

berechnet:	C: 63.36%	H: 9.43%	N: 4.77%
gefunden:	C: 63.00%	H: 9.13%	N: 4.69%

7.2.9 [Methyl(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]



6

Zu einer dunkelvioletten Lösung von Bromido[1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (98 mg, 0.18 mmol) in THF (10 mL) wurde eine farblose Lösung von Methylmagnesiumbromid (21 mg, 0.18 mmol) in Diethylether (3.0 M, 0.06 mL) hinzugefügt. Bereits nach fünf Minuten änderte sich die Farbe von dunkelviolettschwarz nach braun. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine weitere Farbänderung zu beobachten war. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum konnte ein brauner Feststoff aus dem Rückstand mit Pentan extrahiert und anschließend getrocknet werden. Dunkelbraune Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Ausbeute: 50 mg (0.10 mmol, 58%)

Farbe/Form: dunkelbrauner, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.2 K, C_6D_6): $\delta = 33.41$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 1464$ Hz), 31.45 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 417$ Hz), 25.58 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 1685$ Hz), 20.64 (br), 19.34 (br), 17.99 (br) ppm.

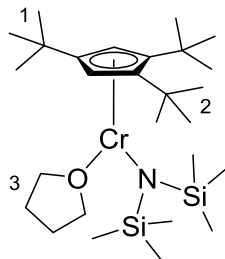
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960$ (s), 2900 (m), 2871 (m), 1461 (w), 1385 (w), 1357 (m), 1240 (w), 826 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 114 - 115 $^{\circ}\text{C}$ ($1.2 \cdot 10^{-3}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{CrN}_2$ (480.75)

berechnet:	C: 72.45%	H: 10.90%	N: 5.83%
gefunden:	C: 72.59%	H: 10.50%	N: 6.04%

7.2.10 Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)-tetrahydrofuran



7

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[μ -bromido](1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (200 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL) wurde eine farblose Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid (100 mg, 0.54 mmol) in THF (10 mL) hinzugegeben und vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Ein Farbumschlag von dunkelblau nach dunkelgrau wurde dabei beobachtet. Farbloser Niederschlag wurde anschließend abzentrifugiert und Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach der Extraktion mit Pentan wurde das Rohprodukt bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mehrmals umkristallisiert, wobei beim ersten Mal eine braune Mutterlauge dekantiert wurde. Als Produkt wurden blaue Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 128 mg (0.25 mmol, 45%)

Farbe/Form: blauer, kristalliner Feststoff

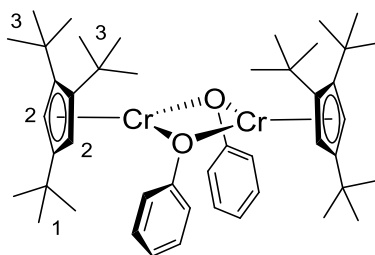
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 293.6 K, C_6D_6): δ = 49.13 (br, 9H, H-1, $\Delta\nu_{1/2}$ = 1667 Hz), 14.39 (br, 18H, H-2, $\Delta\nu_{1/2}$ = 1225 Hz), 3.41 (br, 8H, H-3, $\Delta\nu_{1/2}$ = 210 Hz), 0.10 (s) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2958 (ss), 2909 (s), 2870 (s), 1487(w), 1460 (m), 1388 (m), 1361 (s), 1245 (s), 930 (m), 841 (s) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 98 - 101 $^{\circ}\text{C}$ ($2.1 \cdot 10^{-2}$ mbar), leichte Farbänderung zu violett

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{CrNOSi}_2$ (517.91)

berechnet:	C: 62.62%	H: 10.70%	N: 2.70%
gefunden:	C: 62.47%	H: 10.74%	N: 2.24%

7.2.11 Bis[(μ -phenolato)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]

8

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (200 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL) wurde eine leicht orangefarbene Lösung von Natrium-phenolat (64 mg, 0.54 mmol) in THF (5 mL) hinzugegeben. Nach der Zugabe änderte sich die Farbe von dunkelblau nach dunkelviolet. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine weitere Farbänderung zu beobachten war. Farbloser Niederschlag wurde anschließend abzentrifugiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum konnte mit Pentan ein dunkelvioletter Feststoff aus dem Rückstand extrahiert und getrocknet werden. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden tiefviolette Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Ausbeute: 105 mg (0.14 mmol, 51%)

Farbe/Form: dunkelvioletter, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 299.3 K, C_6D_6): δ = 17.52 (br, 18H, H-1, $\Delta\nu_{1/2}$ = 776 Hz), 12.43 (br, 36H, H-3, $\Delta\nu_{1/2}$ = 795 Hz), 3.75 (br, 4H, vermutlich H-2, $\Delta\nu_{1/2}$ = 147 Hz) ppm.

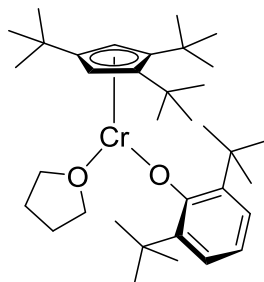
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2958 (s), 2920 (m), 2869 (m), 1586 (s), 1485 (s), 1393 (w), 1361 (m), 1279 (m), 1257 (s), 1240 (s), 859 (m), 831 (m), 762 (m), 691 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 166 - 168 °C ($2.2 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{Cr}_2\text{O}_2$ (757.04)

berechnet:	C: 72.98%	H: 9.05%
gefunden:	C: 72.69%	H: 9.14%

7.2.12 (1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)(2,6-di-*tert*-butylphenolato)(tetrahydrofuran)



9

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[μ -bromido](1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (200 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL) wurde eine leicht gelbliche Lösung von Natrium-2,6-di-*tert*-butyl-phenolat (125 mg, 0.54 mmol) in THF (10 mL) hinzugefügt und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von dunkelblau nach dunkelgrün beobachtet wurde. Farbloser Niederschlag wurde abzentrifugiert und Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach der Extraktion mit Pentan wurde das dunkelblau-türkisfarbene Rohprodukt bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Als Produkt wurden dunkelblaue Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 102 mg (0.18 mmol, 33%)

Farbe/Form: dunkelblauer, kristalliner Feststoff

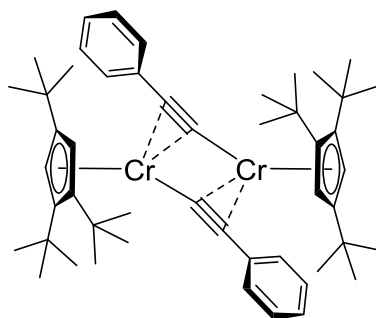
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6): $\delta = 46.21$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 7643$ Hz), 18.82 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 464$ Hz), 15.29 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 1717$ Hz), 12.08 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 2157$ Hz), 4.55 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 477$ Hz), 1.36 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 11$ Hz), 1.25 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 42$ Hz), - 2.86 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 209$ Hz), - 10.34 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 4074$ Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2955$ (s), 2910 (m), 2870 (m), 1484 (w), 1460 (w), 1426 (m), 1361 (m), 1240 (m), 1232 (m), 746 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 132 - 134 $^{\circ}\text{C}$ ($2.1 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{CrO}_2$ (562.38)

berechnet:	C: 74.69%	H: 10.39%
gefunden:	C: 74.07%	H: 10.29%

7.2.13 Bis[(μ -phenylacetylido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]**10**

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (200 mg, 0.27 mmol) in THF (15 mL) wurde Natrium-phenylacetylid (68 mg, 0.54 mmol) in THF (5 mL) hinzugefügt. Eine langsame Farbänderung des Reaktionsgemisches nach braun wurde innerhalb von drei Stunden beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine weitere Farbänderung zu beobachten war. Farbloser Niederschlag wurde anschließend abzentrifugiert. Nach dem Entfernen von Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum wurde der dunkelbraune Rückstand mit Pentan extrahiert. Das Produkt konnte als dunkelbrauner Feststoff erhalten werden. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden schwarze Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

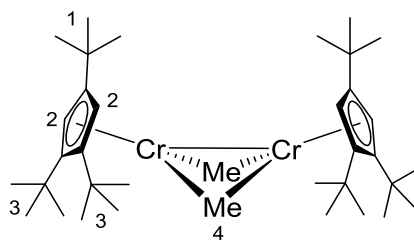
Ausbeute: 210 mg (0.27 mmol, 99%), Rohprodukt

Farbe/Form: dunkelbrauner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 294.3 K, C_6D_6): δ = 10.70 (br), 8.89 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 34 Hz), 4.74 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 164 Hz), 4.51 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 30 Hz), 2.55 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 132 Hz), 2.30 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 110 Hz) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{Cr}_2$ (773.09)

berechnet:	C: 77.68%	H: 8.87%
gefunden:	C: 71.23%	H: 8.89%

7.2.14 Bis[(μ -methyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]

11a

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (200 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL) wurde eine Lösung von Methylmagnesiumbromid (65 mg, 0.54 mmol) in Diethylether (3.0 M, 0.18 mL) hinzugegeben. Bereits bei der Zugabe änderte sich die Farbe von dunkelblau nach rot-violett. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt vier Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine weitere Farbänderung zu beobachten war. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum konnte ein kristalliner, violetter Feststoff mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert und anschließend getrocknet werden. Durch Umkristallisation aus Pentan bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden dunkelviolette Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 170 mg (0.28 mmol, quantitativ)

Farbe/Form: dunkelvioletter, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 296.5 K, C_6D_6): $\delta = 21.95$ (br, 6H, H-4, $\Delta\nu_{1/2} = 1365$ Hz), 9.41 (br, 4H, H-2, $\Delta\nu_{1/2} = 129$ Hz), 1.67 (s, 18H, H-1, $\Delta\nu_{1/2} = 15$ Hz), 1.52 (s, 36H, H-3, $\Delta\nu_{1/2} = 15$ Hz) ppm.

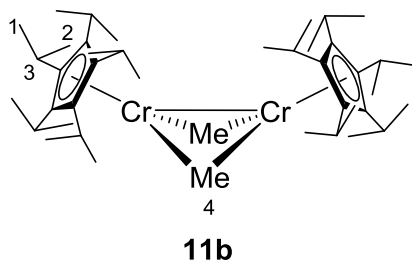
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, 296.5 K, C_6D_6): $\delta = 38.0$ (C-3), 36.0 (C-1) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958$ (s), 2920 (m), 2867 (m), 1483 (w), 1459 (w), 1387 (w), 1361 (m), 1242 (m), 837 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 134 - 136 $^{\circ}\text{C}$ ($1.0 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{Cr}_2$ (600.90)

berechnet:	C: 71.96%	H: 10.74%
gefunden:	C: 71.66%	H: 10.40%

7.2.15 Bis[(μ -methyl)(penta η -isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(penta η -isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (200 mg, 0.25 mmol) in THF (10 mL) wurde eine Lösung von Methylmagnesiumbromid (59 mg, 0.49 mmol) in Diethylether (3.0 M, 0.18 mL) hinzugefügt. Bereits bei der Zugabe änderte sich die Farbe von dunkelblau nach weinrot. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine weitere Farbänderung zu beobachten war. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum konnte ein kristalliner, violetter Feststoff mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert und anschließend getrocknet werden. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden dunkelviolette Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Ausbeute: 170 mg (0.25 mmol, quantitativ)

Farbe/Form: dunkelvioletter, kristalliner Feststoff

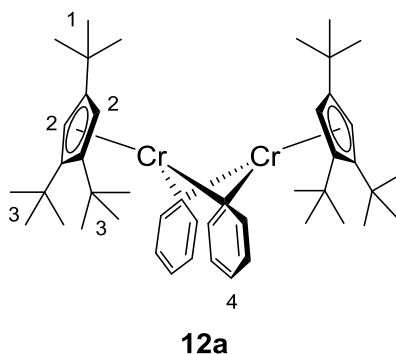
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298.8 K, C_6D_6): δ = 47.28 (br, 6H, H-4, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2252 Hz), 3.47 (br, 10H, H-3, $\Delta\nu_{1/2}$ = 56 Hz), 2.18 (br, 30H, H-2, $\Delta\nu_{1/2}$ = 69 Hz), 1.29 (br, 30H, H-1, $\Delta\nu_{1/2}$ = 23 Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2976 (s), 2928 (s), 2870 (s), 1456 (m), 1382 (m), 1364 (s), 1318 (w), 1181 (w), 1162 (m), 1109 (m), 1085 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: über 200 °C ($1.6 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{76}\text{Cr}_2$ (685.06)

berechnet:	C: 73.64%	H: 11.18%
gefunden:	C: 73.18%	H: 10.96%

7.2.16 Bis[(μ -phenyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (200 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL) wurde eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid (99 mg, 0.54 mmol) in Diethylether (3.0 M, 0.18 mL) hinzugegeben. Bereits bei der Zugabe änderte sich die Farbe von dunkelblau nach braun. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine weitere Farbänderung zu beobachten war. Nach dem Entfernen von Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum wurde ein schwarzbrauner Feststoff mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert und anschließend getrocknet. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden schwarzviolette Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Ausbeute: 186 mg (0.26 mmol, 94%)

Farbe/Form: schwarzvioletter, kristalliner Feststoff

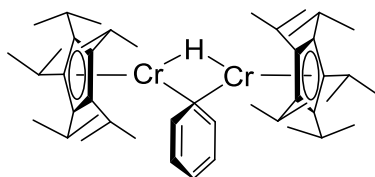
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 294.9 K, C_6D_6): $\delta = 25.75$ (br, 10H, H-4, $\Delta\nu_{1/2} = 991$ Hz), 6.82 (br, 4H, H-2, $\Delta\nu_{1/2} = 69$ Hz), 2.43 (br, 18H, H-1, $\Delta\nu_{1/2} = 163$ Hz), 1.85 (br, 36H, H-3, $\Delta\nu_{1/2} = 113$ Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2956$ (s), 2901 (m), 2869 (m), 1950 (vw), 1884 (vw), 1815(vw), 1766 (vw), 1562 (w), 1485 (w), 1459 (w), 1389 (w), 1359 (m), 1242 (m), 834 (m), 717 (m), 702 (m), 676 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 154 - 156 °C ($1.0 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{Cr}_2$ (725.04)

berechnet:	C: 76.20%	H: 9.45%
gefunden:	C: 76.08%	H: 9.47%

7.2.17 (μ -Hydrido)(μ -phenyl)bis[(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]

12b

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (200 mg, 0.25 mmol) in THF (10 mL) wurde eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid (89 mg, 0.49 mmol) in Diethylether (3.0 M, 0.16 mL) hinzugefügt. Bereits bei der Zugabe änderte sich die Farbe von dunkelblau nach dunkelviolett. Nach weiteren 15 Minuten zeigte die Lösung ein dunkles Gelbbraun. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine weitere Farbänderung zu beobachten war. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde ein orangebrauner, kristalliner Feststoff mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert und anschließend getrocknet. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden orangebraune Einkristalle als Produkt erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 120 mg (0.18 mmol, 67%)

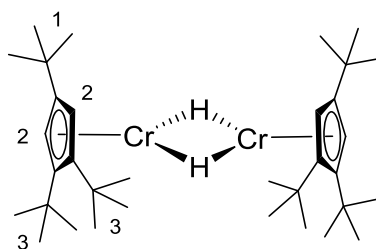
Farbe/Form: orange-brauner, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 296.8 K, C_6D_6): δ = 22.72 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 1261 Hz), 7.97 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 225 Hz), 1.99 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 69 Hz), 1.22 (br), 1.11 (br) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2975 (s), 2928 (s), 2870 (s), 1594 (m), 1502 (w), 1457 (m), 1380 (m), 1364 (m), 1263 (m), 1161 (m), 1085 (m), 757 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{Cr}_2$ (733.11)

berechnet:	C: 75.37%	H: 10.45%
gefunden:	C: 74.13%	H: 9.92%

7.2.18 Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]

13a

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (820 mg, 1.12 mmol) in THF (20 mL) wurde eine Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid (231 mg, 2.24 mmol) in THF (2.0 M, 1.12 mL) hinzugegeben. Bereits bei der Zugabe änderte sich die Farbe von dunkelblau nach himbeerrot. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe in ein dunkles Braunorange umschlug. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum konnte ein brauner Feststoff mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert und anschließend getrocknet werden. Durch Umkristallisation aus Pentan bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden Einkristalle in dunklem Rotbraun erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 480 mg (0.84 mmol, 75%)

Farbe/Form: dunkelrot-brauner, kristalliner Feststoff

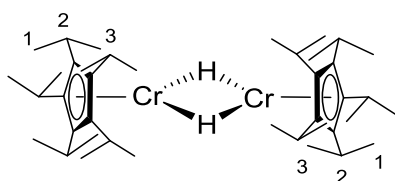
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.3 K, C_6D_6): δ = 25.41 (br, 4H, möglich H-2, $\Delta\nu_{1/2}$ = 340 Hz), 2.61 (s, 36H, H-3, $\Delta\nu_{1/2}$ = 41 Hz), 2.28 (s, 18H, H-1, $\Delta\nu_{1/2}$ = 28 Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2956 (s), 2916 (m), 2866 (m), 1481 (w), 1458 (m), 1387 (m), 1360 (m), 1241 (s), 828 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 141 - 143 $^{\circ}\text{C}$ ($1.5 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Cr}_2$ (572.85)

berechnet:	C: 71.29%	H: 10.56%
gefunden:	C: 71.11%	H: 10.50%

7.2.19 Bis[(μ -hydrido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)]

13b

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)chrom(II)] (200 mg, 0.24 mmol) in THF (10 mL) wurde eine Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid (50 mg, 0.49 mmol) in THF (2.0 M, 0.25 mL) hinzugefügt. Bereits bei der Zugabe änderte sich die Farbe von dunkelblau nach dunkelviolet. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt 64 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe in ein dunkles Rotbraun umschlug. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum konnte ein brauner Feststoff mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert und anschließend getrocknet werden. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden orange-braune Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Ausbeute: 170 mg (0.26 mmol, quantitativ), Rohprodukt

Farbe/Form: orange-brauner, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6): δ = 4.62 (br, 30H, H-3, $\Delta\nu_{1/2}$ = 101 Hz), 4.04 (br, 10H, H-2, $\Delta\nu_{1/2}$ = 72 Hz), 1.81 (s, 30H, H-1, $\Delta\nu_{1/2}$ = 15 Hz) ppm.

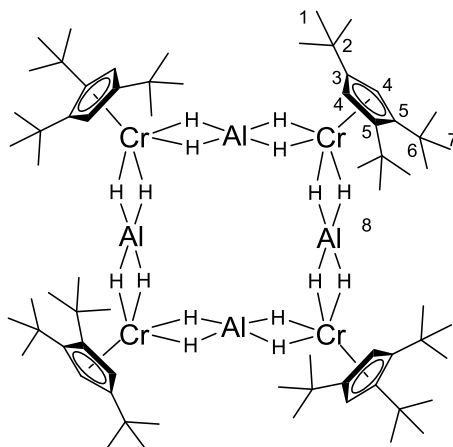
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2978 (s), 2955 (s), 2927 (s), 2870 (s), 1456 (m), 1381 (m), 1365 (m), 1162 (m), 1113 (m), 1086 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: über 200 °C ($1.6 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{Cr}_2$ (657.01)

berechnet:	C: 73.13%	H: 11.05%
gefunden:	C: 72.55%	H: 11.33%

7.2.20 Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromtetrahydridoaluminat]



14

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (200 mg, 0.27 mmol) in THF (15 mL) wurde Lithiumaluminiumhydrid (20 mg, 0.54 mmol) hinzugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Direkt nach der Zugabe wurde eine Farbänderung nach dunkelbraun beobachtet. Nach acht Tagen wurde ein farbloser Niederschlag abzentrifugiert und Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach der Extraktion mit Pentan wurde das braun-schwarze Produkt isoliert. Ein hellbrauner Feststoff konnte durch Umkristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden schwarze Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Ausbeute: 85 mg (0.07 mmol, 49%)

Farbe/Form: hellbrauner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6): $\delta = 4.53$ (s, 8H, H-4), 1.38 (s, 72H, H-7), 1.27 (s, 36H, H-1), - 11.13 (s, 16H, H-8) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 295.9 K, C_6D_6): $\delta = 115.2$ (C-3), 112.6 (C-5), 79.7 (C-4), 34.8 (C-7), 32.3 (C-1), 32.0 (C-6), 30.4 (C-2) ppm.

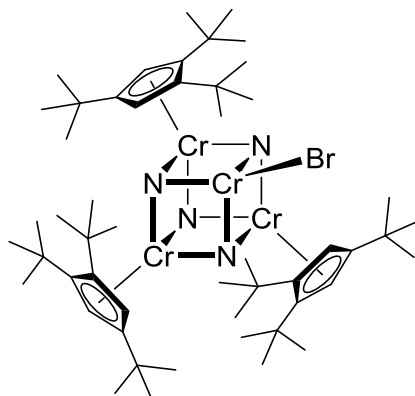
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958$ (s), 2920 (m), 2868 (m), 1482 (w), 1462 (w), 1389 (w), 1362 (m), 1245 (m), 831 (m), 816 (m), 790 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 176 - 177 $^{\circ}\text{C}$ ($2.1 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{68}\text{H}_{132}\text{Al}_4\text{Cr}_4$ (1265.71)

berechnet:	C: 64.53%	H: 10.51%
gefunden:	C: 62.89%	H: 10.27%

**7.2.21 Tris((1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chrom)(bromidochrom)-
tetra(μ_3 -nitrid)**



15

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[μ -bromido](1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (200 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL) wurde eine Suspension von Natriumazid (18 mg, 0.54 mmol) in THF (10 mL) hinzugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Sofortiger Farbumschlag der dunkelblauen Reaktionslösung in ein dunkles Braungelb wurde beobachtet. Nach 48 h wurde ein farbloser Niederschlag abzentrifugiert und Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach der Extraktion mit Pentan wurde das dunkelbraune Produkt im ÖPV getrocknet. Schwarze Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Pentan-Lösung bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Ausbeute: 140 mg (0.13 mmol, 92%) bezogen auf **15** mit einem Pentan-Molekül

Farbe/Form: schwarzer, kristalliner Feststoff

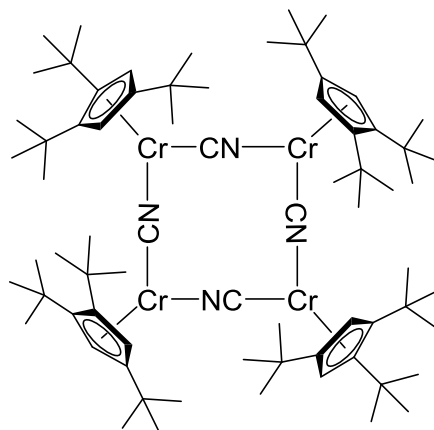
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2957$ (ss), 2914 (s), 2869 (s), 1484(m), 1462 (s), 1387 (m), 1361 (s), 1245 (s), 1170 (s), 851 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{51}\text{H}_{87}\text{BrCr}_4\text{N}_4$ (1044.17)

berechnet:	C: 58.66%	H: 8.40%	N: 5.37%
gefunden:	C: 60.62%	H: 8.89%	N: 4.85%

$\text{C}_{51}\text{H}_{87}\text{BrCr}_4\text{N}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$ (1116.32)

berechnet:	C: 60.25%	H: 8.94%	N: 5.02%
gefunden:	C: 60.62%	H: 8.89%	N: 4.85%

7.2.22 Tetrakis[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)chromcyanid]

16

Zu einer dunkelblauen Lösung von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-chrom(II)] (200 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL) wurde eine Suspension von Kaliumcyanid (36 mg, 0.54 mmol) in THF (10 mL) hinzugefügt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 min wurde eine Farbänderung nach schwarzgrün und nach sechs Tagen eine dunkelgelbgrüne Suspension beobachtet. Ein farbloser Niederschlag wurde abzentrifugiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum konnte ein braun-gelber Feststoff mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert werden. Dunkelgelbe Einkristalle wurden durch Umkristallisation bei -30 °C aus Pentan als Produkt erhalten. Dunkelgelbe Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden sowohl aus einer gesättigten Pentan-Lösung bei einer Temperatur von -30 °C als auch durch Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten.

Ausbeute: 64 mg (0.05 mmol, 38%)

Farbe/Form: gelber, kristalliner Feststoff

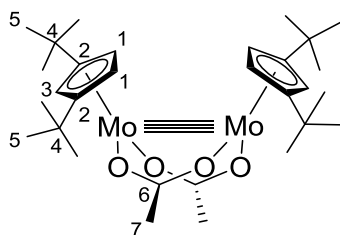
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 293.6 K, C_6D_6): δ = 15.86 (br), 15.24 (br), 10.44 (br), 9.89 (br), 9.71 (br), 8.95 (br), 8.40 (br), 7.83 (br), 4.70 (br) ppm.

keine Zuordnung der Resonanzsignale und keine Bestimmung der Halbwertsbreiten der einzelnen Signale der Verbindung **16** möglich.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2958 (ss), 2924 (s), 2871 (s), 2122 (m), 1487(m), 1463 (s), 1395 (m), 1363 (s), 1244 (s), 1202 (w), 1173 (m), 976 (m), 923 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{Cr}_4\text{N}_4$ (1245,73)

berechnet:	C: 69.42%	H: 9.39%	N: 4.50%
gefunden:	C: 68.32%	H: 9.46%	N: 4.38%

7.2.23 Bis[(μ -acetato)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)molybdän(II)]

17

Zu einer gelben Suspension von Molybdän(II)acetat (1.00 g, 2.34 mmol) in THF (10 mL) wurde eine Lösung von Natrium-1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienid (940 mg, 4.67 mmol) in THF (15 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde auf 50 °C erwärmt, wobei die Farbe der Lösung von dunklem Braungelb in ein dunkles Braunrot überging. Das Reaktionsgemisch wurde insgesamt 64 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten. Durch Umkristallisation aus Pentan bei einer Temperatur von -30 °C wurden dunkelrote Kristalle als Produkt erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden dunkelrote Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Ausbeute: 1.05 g (1.58 mmol, 68%)

Farbe/Form: dunkelroter, kristalliner Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, 294.3 K, C₆D₆): δ = 6.61 (d, 4H, $J_{\text{HH}} = 2.29$ Hz, H-1), 4.09 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 2.27$ Hz, H-3), 2.55 (s, 6H, H-7), 1.17 (s, 36H, H-5) ppm.

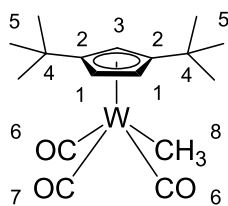
¹³C-NMR (100 MHz, 295.3 K, C₆D₆): δ = 183.8 (C-6), 136.4 (C-2), 96.3 (C-3), 86.6 (C-1), 32.0 (C-4), 31.6 (C-5), 23.6 (C-7) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961 (s), 2901 (m), 2869 (m), 1520 (m), 1491 (m), 1461 (m), 1428 (s), 1388 (m), 1359 (m), 1251 (m), 803 (m), 793 (m), 673 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₃₀H₄₈Mo₂O₄ (664.63)

berechnet: C: 54.22% H: 7.28%

gefunden: C: 54.23% H: 7.15%

7.2.24 Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)wolfram

19a

Zu einer orange-braunen Lösung von Natrium-1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienid (2.28 g, 11.4 mmol) in THF (35 mL) wurde Wolframhexacarbonyl (4.00 g, 11.4 mmol) hinzugegeben und 16 h bei einer Ölbadtemperatur von 78 °C unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dabei dunkelbraun. Methyljodid (1.61 g, 11.4 mmol, 0.71 mL) wurde nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung weitere 3 h unter Rückfluss bei einer Ölbadtemperatur von 78 °C gerührt. Ein heller Niederschlag wurde dabei beobachtet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde die gewünschte Verbindung mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Anschließende Trocknung des Produktes im Ölpumpenvakuum ergab einen gelben, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 3.91 g (8.50 mmol, 75%)

Farbe/Form: gelber, kristalliner Feststoff

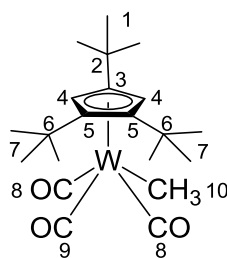
¹H-NMR (400 MHz, 294.3 K, C₆D₆): δ = 4.75 (t, 1H, *J*_{HH} = 2.19 Hz, H-3), 4.53 (d, 2H, *J*_{HH} = 2.19 Hz, H-1), 0.99 (s, 18H, H-5), 0.67 (s, 3H, ²*J*_{WH} = 1.85 Hz, H-8) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, 295.4 K, C₆D₆): δ = 231.9 (C-7), 218.2 (¹*J*_{WC} = 77.94 Hz, C-6), 125.4 (C-2), 89.5 (C-1), 85.03 (C-3), 31.9 (C-4), 31.7 (C-5), -32.5 (¹*J*_{WC} = 14.11 Hz, C-8) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963 (m), 2905 (w), 2870 (w), 2007 (s), 1906 (s), 1364 (w), 585 (w), 553 (w), 458 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₁₇H₂₄O₃W (460.22)

berechnet:	C: 44.37%	H: 5.26%
gefunden:	C: 44.58%	H: 5.44%

7.2.25 Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram

19b

Zu einer braunen Lösung von Natrium-1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienid (1.50 g, 5.85 mmol) in THF (50 mL) wurde Wolframhexacarbonyl (2.06 g, 5.85 mmol) hinzugefügt und 16 h bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C unter Rückfluss gerührt. Methyljodid (0.83 g, 5.83 mmol, 0.37 mL) wurde nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h unter Rückfluss bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C gerührt. Das dunkelbraune Gemisch wurde dabei gelb-orange und ein heller Niederschlag wurde beobachtet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde die gewünschte Verbindung mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Anschließende Trocknung des Produktes im Ölpumpenvakuum ergab einen gelben, kristallinen Feststoff. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden gelbe Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 2.15 g (4.15 mmol, 71%)

Farbe/Form: gelber, kristalliner Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, 293.9 K, C₆D₆): δ = 4.95 (s, 2H, H-4), 1.21 (s, 18H, H-7), 1.03 (s, 9H, H-1), 0.74 (s, 3H, ²J_{WH} = 1.82 Hz, H-10) ppm.

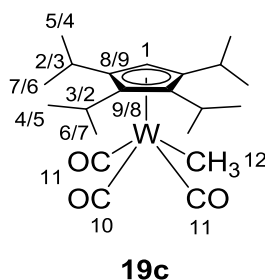
¹³C-NMR (100 MHz, 294.8 K, C₆D₆): δ = 233.5 (¹J_{WC} = 66.01 Hz, C-9), 219.3 (¹J_{WC} = 76.68 Hz, C-8), 121.6 (¹J_{WC} = 3.32 Hz, C-3), 118.5 (¹J_{WC} = 2.33 Hz, C-5), 92.8 (C-4), 34.1 (C-7), 33.8 (C-6), 31.9 (C-2), 31.3 (C-1), -31.5 (¹J_{WC} = 14.54 Hz, C-10) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961 (s), 2916 (m), 2871 (m), 1997 (s), 1912 (s), 1887(s), 1463 (m), 1396 (w), 1364 (m), 1245 (w), 877 (w), 669 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₂₁H₃₂O₃W (516.32)

berechnet:	C: 48.85%	H: 6.25%
gefunden:	C: 48.56%	H: 6.38%

7.2.26 Tricarbonylmethyl(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram



Zu einer dunkelbraunen Lösung von Natrium-tetraisopropylcyclopentadienid (2.19 g, 8.53 mmol) in THF (35 mL) wurde Wolframhexacarbonyl (3.00 g, 8.53 mmol) hinzugegeben und 86 h bei einer Ölbadtemperatur von 85 °C unter Rückfluss gerührt. Methyljodid (2.21 g, 8.53 mmol, 0.53 mL) wurde nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur zugegeben. Anschließend bildete sich ein heller Niederschlag, während die Reaktionsmischung weitere 3 h unter Rückfluss bei einer Ölbadtemperatur von 85 °C gerührt wurde. Ein heller Niederschlag wurde dabei beobachtet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde die gewünschte Verbindung mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Anschließende Trocknung des Produktes im Ölpumpenvakuum ergab einen orangegelben, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 2.31 g (4.47 mmol, 52%)

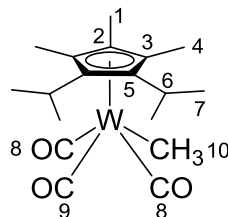
Farbe/Form: orangegelber, kristalliner Feststoff

Das erhaltene Produkt wurde nur mittels NMR charakterisiert, da es bereits veröffentlicht wurde.

¹H-NMR (400 MHz, 300.0 K, C₆D₆): δ = 4.72 (s, 1H, H-1), 2.60 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.80 Hz, H-2), 2.28 (sept, 2H, ³J_{HH} = 7.17 Hz, H-3), 1.22 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.18 Hz, H-4), 1.06 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.25 Hz, H-5), 1.04 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.44 Hz, H-6), 0.95 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.75 Hz, H-7), 0.63 (s, 3H, ²J_{WH} = 1.72 Hz, H-12) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, 300.0 K, C₆D₆): δ = 233.6 (C-11), 220.5 (C-10), 117.3 (¹J_{WC} = 2.92 Hz, C-8), 112.7 (C-9), 91.4 (C-1), 26.9 (C-7), 26.6 (C-2), 26.0 (C-3), 25.3 (C-4), 24.5 (C-6), 24.0 (C-5), -29.7 (¹J_{WC} = 15.18 Hz, C-12) ppm.

7.2.27 Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)-wolfram



19d

Zu einer beigefarbenen Suspension von Natrium-1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethylcyclopentadienid (10.0 g, 46.7 mmol) in THF (30 mL) wurde Wolframhexacarbonyl (16.4 g, 46.7 mmol) hinzugefügt und 48 h bei einer Ölbadtemperatur von 85 °C unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dabei dunkelbraun. Methyljodid (6.63 g, 46.7 mmol, 2.91 mL) wurde nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h unter Rückfluss bei einer Ölbadtemperatur von 85 °C gerührt. Das Gemisch wurde dabei dunkelbraun und ein heller Niederschlag wurde beobachtet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde die gewünschte Verbindung mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Anschließende Trocknung des Produktes im Ölpumpenvakuum ergab einen gelben, kristallinen Feststoff. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden gelbe Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 10.1 g (19.5 mmol, 42%)

Farbe/Form: gelber, kristalliner Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, 293.7 K, C₆D₆): δ = 2.43 (sept, 2H, ³J_{HH} = 7.17 Hz, H-6), 1.65 (s, 6H, H-4), 1.30 (s, 3H, H-1), 1.19 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.21 Hz, H-7), 1.01 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.09 Hz, H-7), 0.38 (s, 3H, ²J_{WH} = 1.76 Hz, H-10) ppm.

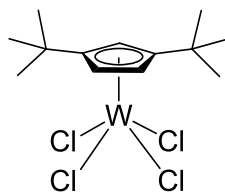
¹³C-NMR (100 MHz, 294.7 K, C₆D₆): δ = 233.6 (C-9), 220.6 (¹J_{WC} = 77.58 Hz, C-8), 112.2 (¹J_{WC} = 2.77 Hz, C-5), 109.3 (C-2), 101.4 (C-3), 26.2 (C-6), 25.3 (C-7), 23.6 (C-7), 11.2 (C-4), 9.3 (C-1), -23.6 (¹J_{WC} = 15.26 Hz, C-10) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2967 (w), 2931 (w), 2900 (w), 1995 (s), 1896 (s), 1463 (w), 1386 (w), 1364 (w), 1261 (w), 1165 (w), 1097 (w), 1023 (w), 803 (w), 584 (w), 548 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 122 - 125 °C (2.5 · 10⁻² mbar)

Elementaranalyse: C₁₈H₂₆O₃W (474.24)

berechnet:	C: 45.59%	H: 5.53%
gefunden:	C: 45.52%	H: 5.61%

7.2.28 Tetrachlorido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram**20a**

Zu einer farblosen Suspension von Phosphor(V)chlorid (2.83 g, 13.6 mmol) in Dichlormethan (20 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram **19a** (2.50 g, 5.43 mmol) in Dichlormethan (10 mL) innerhalb von 30 min unter starkem Rühren bei Raumtemperatur hinzugegeben. Unter Gasentwicklung ging die Farbe des Reaktionsgemisches von gelb in ein dunkles Braunrot über. Nach 48 h wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt mit Pentan gewaschen. Als Produkt wurde ein orangeroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.54 g (5.06 mmol, 93%)

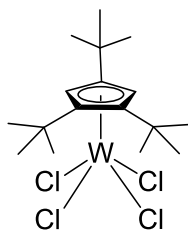
Farbe/Form: orangeroter Feststoff

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966 (m), 2912 (w), 2873 (w), 1487 (w), 1399 (w), 1374 (m), 1250 (w), 1169 (w), 1064 (w), 1019 (w), 947 (w), 892 (w), 859 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Cl}_4\text{W}$ (502.95)

berechnet: C: 31.05% H: 4.21%

gefunden: C: 31.33% H: 3.93%

7.2.29 Tetrachlorido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram**20b**

Zu einer farblosen Suspension von Phosphor(V)chlorid (3.02 g, 14.5 mmol) in Dichlormethan (30 mL) wurde eine dunkelgelbe Lösung von Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram **19b** (3.00 g, 5.81 mmol) in Dichlormethan (15 mL) innerhalb von 30 min unter starkem Rühren bei Raumtemperatur hinzugefügt. Eine Gasentwicklung und eine Farbänderung des Reaktionsgemisches von gelb nach dunkelrot konnten dabei sofort beobachtet werden. Nach 48 h wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt mit Pentan gewaschen. Als Produkt wurde ein hellorangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.02 g (5.40 mmol, 93%)

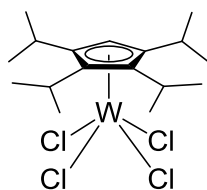
Farbe/Form: hellorangefarbener Feststoff

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2965 (m), 2930 (w), 2875 (w), 1497 (w), 1463 (w), 1400 (w), 1386 (w), 1368 (m), 1245 (w), 1173 (w), 577 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 174 °C ($2.4 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{W}$ (559.06)

berechnet:	C: 36.52%	H: 5.23%
gefunden:	C: 36.36%	H: 5.38%

7.2.30 Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram**20c**

Zu einer farblosen Suspension von Phosphor(V)chlorid (1.57 g, 7.50 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde eine dunkelgelbe Lösung von Tricarbonylmethyl(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram **19c** (1.55 g, 3.00 mmol) in Dichlormethan (15 mL) unter starkem Rühren bei Raumtemperatur hinzugegeben. Eine Gasentwicklung und eine Farbänderung des Reaktionsgemisches nach dunkelrot konnten sofort beobachtet werden. Nach sechs Tagen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt mit Pentan gewaschen. Als Produkt wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung wurden rote Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

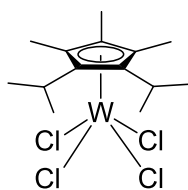
Ausbeute: 1.49 g (2.66 mmol, 88%)

Farbe/Form: orangefarbener Feststoff

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2979 (s), 2941 (m), 2879 (m), 1469(m), 1387 (w), 1372 (w), 1190(w), 1172 (w), 1153 (w), 1116 (w), 1067 (w), 911 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{W}$ (559.06)

berechnet:	C: 36.52%	H: 5.23%
gefunden:	C: 36.31%	H: 5.27%

7.2.31 Tetrachlorido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram**20d**

Zu einer farblosen Suspension von Phosphor(V)chlorid (1.29 g, 6.19 mmol) in Dichlor-methan (10 mL) wurde eine dunkelgelbe Lösung von Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram **19d** (1.17 g, 2.48 mmol) in Dichlormethan (15 mL) unter starkem Rühren bei Raumtemperatur hinzugefügt. Eine Gasentwicklung und eine Farbänderung des Reaktionsgemisches nach dunkelrot konnten dabei sofort beobachtet werden. Nach 96 h wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt mit Pentan gewaschen. Als Produkt wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung wurden rote Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 1.22 g (2.36 mmol, 95%)

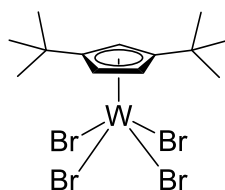
Farbe/Form: orangefarbener Feststoff

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2972 (m), 2931 (w), 2871 (w), 1472 (m), 1450(w), 1384 (m), 1113 (w), 1081 (w), 1016 (w), 998 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 165 °C ($4.0 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Cl}_4\text{W}$ (516.98)

berechnet:	C: 32.53%	H: 4.48%
gefunden:	C: 32.66%	H: 4.64%

7.2.32 Tetrabromido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram**21a**

Zu einer orangefarbenen Suspension von Phosphor(V)bromid (6.23 g, 14.4 mmol) in Dichlormethan (20 mL) wurde eine orangegelbe Lösung von Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram **19a** (1.67 g, 3.60 mmol) in Dichlormethan (10 mL) innerhalb von 30 min unter starkem Rühren bei Raumtemperatur hinzugegeben. Sofortige Gasentwicklung und Farbänderung des Reaktionsgemisches von orange nach dunkelviolet wurden dabei beobachtet. Nach sechs Tagen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Pentan gewaschen. Als Produkt wurde ein dunkelvioletter Feststoff erhalten.

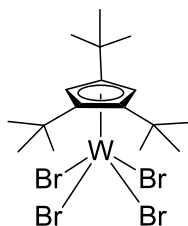
Ausbeute: 2.41 g (3.54 mmol, 98%)

Farbe/Form: dunkelvioletter Feststoff

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2964 (m), 2933 (w), 2871 (w), 1493 (m), 1460 (m), 1373 (m), 1363 (m), 1247 (m), 1166 (m), 1020 (w), 930 (w), 865 (m), 671 (w), 653 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Br}_4\text{W}$ (680.77)

berechnet:	C: 22.94%	H: 3.11%
gefunden:	C: 22.24%	H: 3.13%

7.2.33 Tetrabromido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram

21b

Zu einer orangefarbenen Suspension von Phosphor(V)bromid (4.73 g, 11.0 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde eine gelbe Lösung von Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram **19b** (1.42 g, 2.75 mmol) in Dichlormethan (15 mL) innerhalb von 30 min unter starkem Rühren bei Raumtemperatur hinzugefügt. Eine leichte Gasentwicklung und Farbänderung des Reaktionsgemisches von orange nach dunkelviolett konnten dabei sofort beobachtet werden. Nach sechs Tagen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Pentan gewaschen. Als Produkt wurde ein violetter Feststoff erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung wurden dunkelviolette Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 1.60 g (2.17 mmol, 79%)

Farbe/Form: violetter Feststoff

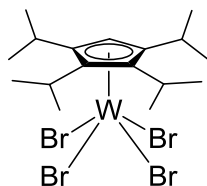
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961 (s), 2929 (m), 2873 (m), 1494 (m), 1461 (m), 1367 (s), 1243 (m), 1171 (m), 1018 (w), 921 (w), 665 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: über 200 °C ($2.3 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Br}_4\text{W}$ (736.88)

berechnet:	C: 27.71%	H: 3.97%
gefunden:	C: 27.51%	H: 4.13%

7.2.34 Tetrabromido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram



21c

Zu einer orangefarbenen Suspension von Phosphor(V)bromid (0.57 g, 1.32 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde eine dunkelgelbe Lösung von Tricarbonylmethyl(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram **19c** (0.27 g, 0.52 mmol) in Dichlormethan (15 mL) unter starkem Rühren bei Raumtemperatur hinzugegeben. Eine Gasentwicklung und eine Farbänderung des Reaktionsgemisches nach weinrot konnten dabei sofort beobachtet werden. Nach sechs Tagen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Pentan gewaschen. Als Produkt wurde ein blassvioletter Feststoff erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung wurden dunkelviolette Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das ausgewählte Einkristall musste wegen eines Defekts der Kühlvorrichtung in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen und die Messung bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

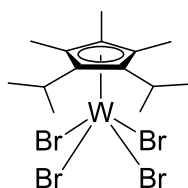
Ausbeute: 0.37 g (0.50 mmol, 96%)

Farbe/Form: blassvioletter Feststoff

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2976 (m), 2936 (w), 2874 (w), 1465 (m), 1385 (m), 1369 (m), 1150 (w), 1112 (w), 1065 (m), 907 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Br}_4\text{W}$ (736.88)

berechnet:	C: 27.71%	H: 3.97%
gefunden:	C: 27.96%	H: 3.91%

7.2.35 Tetrabromido(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram**21d**

Zu einer orangefarbenen Suspension von Phosphor(V)bromid (3.57 g, 8.29 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde eine dunkelgelbe Lösung von Tricarbonylmethyl(1,2-diisopropyl-3,4,5-trimethyl-cyclopentadienyl)wolfram **19d** (0.98 g, 2.07 mmol) in Dichlormethan (15 mL) unter starkem Rühren bei Raumtemperatur hinzugefügt. Eine leichte Gasentwicklung und eine Farbänderung des Reaktionsgemisches nach weinrot konnten dabei direkt beobachtet werden. Nach acht Tagen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Pentan gewaschen. Als Produkt wurde ein hellvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.29 g (1.86 mmol, 90%)

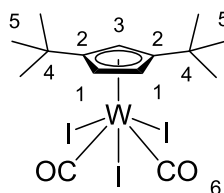
Farbe/Form: hellvioletter Feststoff

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2967 (m), 2928 (w), 2878 (w), 1473 (m), 1446 (w), 1381 (m), 1261 (m), 1095 (m), 1020 (m), 804 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: über 200 °C ($3.0 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Br}_4\text{W}$ (694.79)

berechnet:	C: 24.20%	H: 3.34%
gefunden:	C: 24.28%	H: 3.52%

7.2.36 Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid

22

Zu einer Lösung von Tricarbonylmethyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (300 mg, 0.65 mmol) in THF (20 mL) wurde Iod (330 mg, 1.30 mmol) hinzugegeben. Dabei schlug die Farbe der orangebraunen Reaktionsmischung sofort in ein dunkles Rotbraun um. Nach 96 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt aus dem Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde ein kristalliner Feststoff mit dunkler, rotvioletter Farbe erhalten.

Ausbeute: 353 mg (0.44 mmol, 68%)

Farbe/Form: dunkelrot-violetter, kristalliner Feststoff

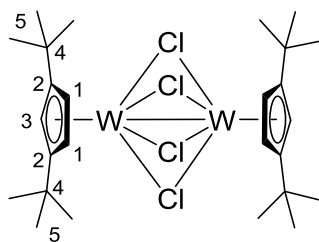
¹H-NMR (400 MHz, 294.8 K, C₆D₆): δ = 4.87 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 2.43$ Hz, H-1), 4.50 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.39$ Hz, H-3), 0.92 (s, 18H, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, 295.6 K, C₆D₆): δ = 190.0 (C-6), 90.1 (C-1), 80.5 (C-3), 35.1 (C-4), 30.9 (C-5) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2962$ (m), 2906 (w), 2871 (w), 2049 (s), 2007 (s), 1484 (w), 1465 (w), 1375 (w), 1243 (w), 1158 (w), 1055 (w), 873 (w), 528 (w), 476 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₁₅H₂₁I₃O₂W (797.88)

berechnet:	C: 22.58%	H: 2.65%
gefunden:	C: 22.34%	H: 2.50%

7.2.37 Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]

23a

Zu einer Lösung von Tetrachlorido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (2.00 g, 3.98 mmol) in THF (30 mL) wurde Manganpulver (218 mg, 3.98 mmol) hinzugegeben. Nach einer Stunde wurde ein Farbumschlag von dunklem Rotbraun nach dunkelgelb beobachtet. Nach sechs Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde ein farbloser Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Dichlormethan aus dem Rückstand extrahiert (alternativ kann zunächst mit Pentan und anschließend mit Toluol oder THF extrahiert werden). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde ein Feststoff mit dunkler, gelbbrauner Farbe erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung wurden braungelbe Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 1.62 g (1.87 mmol, 94%)

Farbe/Form: Feststoff, dunkles Gelbbraun

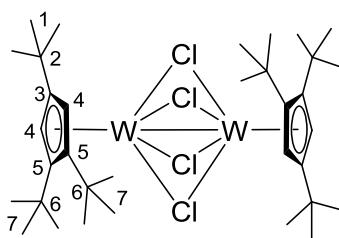
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300.0 K, C_6D_6): δ = 5.98 (d, 4H, $J_{\text{HH}} = 1.94$ Hz, H-1), 5.90 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 1.93$ Hz, H-3), 1.10 (s, 36H, H-5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 300.0 K, C_6D_6): δ = 130.5 (C-2), 96.9 (C-1), 94.5 (C-3), 35.4 (C-4), 31.7 (C-5) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (s), 2904 (s), 2869 (s), 1485 (m), 1462 (s), 1394 (m), 1365 (s), 1248 (s), 1200 (w), 1165 (w), 986 (m), 949 (m), 876 (m), 811 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{W}_2$ (864.10)

berechnet:	C: 36.14%	H: 4.90%
gefunden:	C: 36.25%	H: 4.93%

7.2.38 Bis[(μ -dichlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]

23b

Zu einer Lösung von Tetrachlorido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (1.50 g, 2.68 mmol) in einem Toluol/THF-Gemisch (15/5 mL) wurde Manganpulver (147 mg, 2.68 mmol) hinzugefügt. Nach 1 h wurde ein Farbumschlag von dunklem Braunorange in ein dunkles Gelb beobachtet. Nach elf Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde der farblose Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Dichlormethan aus dem Rückstand extrahiert (alternativ kann zunächst mit Pentan und anschließend mit Toluol oder THF extrahiert werden). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde ein braun-grüner Feststoff erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung wurden braun-gelbe Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 1.21 g (1.24 mmol, 92%)

Farbe/Form: braun-grüner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.8 K, C_6D_6): δ = 6.18 (s, 4H, H-4), 1.29 (s, 36H, H-7), 1.14 (s, 18H, H-1) ppm.

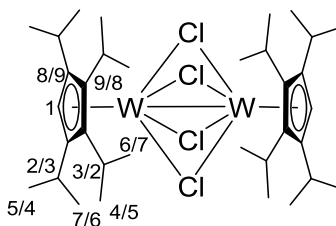
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 296.5 K, C_6D_6): δ = 130.5 (C-3), 127.1 (C-5), 99.5 (C-4), 38.4 (C-6), 35.0 (C-7), 34.0 (C-2), 31.0 (C-1) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961 (s), 2906 (m), 2872 (m), 1483 (m), 1462 (m), 1361 (m), 1245 (m), 1230 (m), 1166 (w), 946 (w), 565 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 180 °C ($2.7 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{W}_2$ (976.32)

berechnet:	C: 41.83%	H: 5.99%
gefunden:	C: 41.68%	H: 6.09%

7.2.39 Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]

23c

Zu einer Lösung von Tetrachlorido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (300 mg, 0.50 mmol) in einem Toluol/THF-Gemisch (15/5 mL) wurde Manganpulver (29 mg, 0.50 mmol) hinzugegeben. Nach einer Stunde wurde ein Farbumschlag von hellorange in ein dunkles Gelbbraun beobachtet. Nach 7 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde der farblose Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde ein gelb-grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 199 mg (0.20 mmol, 76%)

Farbe/Form: gelb-grüner Feststoff

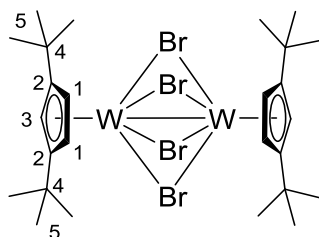
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.3 K, C_6D_6): δ = 5.75 (s, 2H), 2.52 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.09$ Hz), 2.32 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.09$ Hz), 1.62 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.03$ Hz), 1.60 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.68$ Hz), 1.08 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.19$ Hz), 0.81 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.74$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 295.8 K, C_6D_6): δ = 122.8 (C-8), 122.6 (C-9), 95.8 (C-1), 32.3 (C-3), 30.3 (C-4), 29.3 (C-2), 29.0 (C-5), 24.7 (C-6), 23.1 (C-7) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966 (s), 2931 (m), 2871 (m), 1462 (w), 1383 (m), 1364 (w), 1261 (w), 1188 (w), 1102 (w), 1057 (w), 802 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{W}_2$ (976.32)

berechnet:	C: 41.83%	H: 5.99%
gefunden:	C: 41.52%	H: 6.28%

7.2.40 Bis[(μ -dibromido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]

24a

Zu einer dunkelroten Lösung von Tetrabromido(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (1.00 g, 1.47 mmol) in THF (30 mL) wurde Manganpulver (80 mg, 1.47 mmol) hinzugefügt. Innerhalb von 16 h wurde ein Farbumschlag in ein dunkles Gelbbraun beobachtet. Dunkelbraun-gelb beobachtet. Nach sechs Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde ein farbloser Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Dichlormethan aus dem Rückstand extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde ein sumpfgrüner Feststoff erhalten. Um eine bessere Reinheit zu erzielen, kann die gewünschte Verbindung in Dichlormethan aufgenommen und über Al_2O_3 filtriert werden.

Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung wurden Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Diese lieferten jedoch einen schlechten Datensatz. Eine vollständige Fehlordnung der Moleküle im Kristall wurde analog zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3})\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ festgestellt.

Ausbeute: 694 mg (0.67 mmol, 91%)

Farbe/Form: sumpfgrüner Feststoff

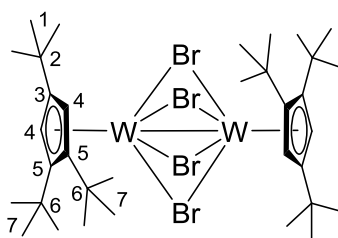
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6): δ = 5.83 (d, 4H, $J_{\text{HH}} = 2.00$ Hz, H-1), 5.71 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 2.00$ Hz, H-3), 1.14 (s, 36H, H-5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 295.0 K, C_6D_6): δ = 128.4 (C-2), 93.2 (C-1), 91.4 (C-3), 35.1 (C-4), 31.8 (C-5) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Br}_4\text{W}_2$ (1041.92)

berechnet: C: 29.97% H: 4.06%

gefunden: C: 29.67% H: 4.20%

7.2.41 Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]

24b

Zu einer Lösung von Tetrabromido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram (1.00 g, 1.36 mmol) in THF (30 mL) wurde Manganpulver (74.6 mg, 1.36 mmol) hinzugegeben. Nach 10 min wurde ein Farbumschlag von dunkelviolet nach dunkelgrün beobachtet. Nach fünf Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde der farblose Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Dichlormethan aus dem Rückstand extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde ein dunkelgelb-grüner Feststoff erhalten. Um eine bessere Reinheit zu erzielen, kann die gewünschte Verbindung in Dichlormethan aufgenommen und über Al_2O_3 filtriert werden. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan bei einer Temperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wurden dunkelbraun-violette Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 753 mg (0.65 mmol, 96%)

Farbe/Form: dunkelgelb-grüner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.1 K, C_6D_6): δ = 6.04 (s, 4H, H-4), 1.31 (s, 36H, H-7), 1.19 (s, 18H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 296.0 K, C_6D_6): δ = 129.1 (C-3), 122.8 (C-5), 96.5 (C-4), 37.7 (C-6), 34.8 (C-7), 34.1 (C-2), 31.3 (C-1) ppm.

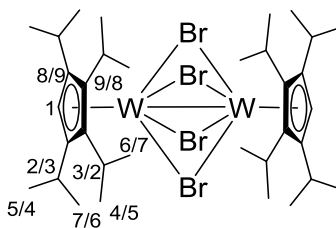
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (s), 2905 (m), 2870 (m), 1483 (w), 1460 (m), 1394 (m), 1361 (m), 1243 (m), 1230 (m), 1165 (w), 945 (w), 561 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: über $200\text{ }^\circ\text{C}$ ($2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Br}_4\text{W}_2$ (1154.13)

berechnet: C: 35.38% H: 5.07%

gefunden: C: 35.18% H: 5.04%

7.2.42 Bis[(μ -dibromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]

24c

Zu einer Lösung von Tetrabromido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram (260 mg, 0.35 mmol) in einem Toluol/THF-Gemisch (15 mL / 5 mL) wurde Manganpulver (19 mg, 0.35 mmol) hinzugefügt. Nach 30 min wurde ein Farbumschlag von dunkelviolett in ein dunkles Baungelb beobachtet. Nach sieben Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde der farblose Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen wurde ein gelb-brauner Feststoff erhalten. Um eine bessere Reinheit zu erzielen kann die gewünschte Verbindung in Dichlormethan aufgenommen und über Al_2O_3 filtriert werden.

Ausbeute: 154 mg (0.13 mmol, 76%)

Farbe/Form: gelb-brauner Feststoff

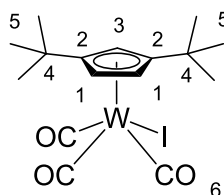
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.2 K, C_6D_6): δ = 5.68 (s, 2H), 2.49 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.68 Hz), 2.27 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.10 Hz), 1.62 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.98 Hz), 1.59 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.67 Hz), 1.13 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.16 Hz), 0.90 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.69 Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 295.8 K, C_6D_6): δ = 120.5 (C-8), 118.0 (C-9), 94.6 (C-1), 32.7 (C-3), 30.1 (C-4), 29.8 (C-2), 29.0 (C-5), 25.0 (C-6), 23.6 (C-7) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966 (s), 2932 (m), 2871 (w), 1462 (m), 1384 (m), 1365 (w), 1260 (w), 1103 (w), 1057 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Br}_4\text{W}_2$ (1154.13)

berechnet:	C: 35.38%	H: 5.07%
gefunden:	C: 35.90%	H: 5.03%

7.2.43 Tricarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)iodid

25

Zu einer Lösung von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid (100 mg, 0.13 mmol) in THF (20 mL) wurde Kalium (5 mg, 0.13 mmol) hinzugefügt. Nach 10 min wurde ein Farbumschlag von orange-braun über dunkelgrün nach dunkelviolett beobachtet. Nach 72 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt aus dem Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde ein kristalliner Feststoff mit dunkler, rotvioletter Farbe erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung wurden dunkelrote Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Gleiche Kristalle wurden auch für die analytischen Untersuchungen verwendet.

Ausbeute: 69 mg (Rohprodukt)

Farbe/Form: kristalliner Feststoff, dunkelrotviolett

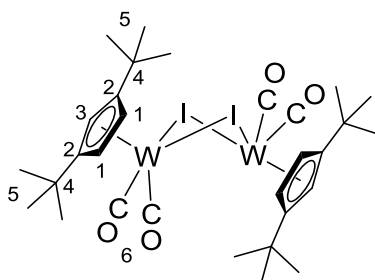
¹H-NMR (400 MHz, 294.1 K, C₆D₆): δ = 4.95 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 2.18$ Hz, H-1), 4.79 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.18$ Hz, H-3), 0.93 (s, 18H, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, 295.0 K, C₆D₆): δ = 211.7 (C-6), 126.5 (C-2), 90.1 (C-1), 87.8 (C-3), 32.2 (C-4), 31.4 (C-5) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966 (m), 2906 (w), 2871 (w), 2026 (s), 1938 (s), 1922 (s), 1252 (m), 565 (w), 525 (m), 481 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₁₆H₂₁IO₃W (572.09)

berechnet:	C: 33.59%	H: 3.70%
gefunden:	C: 32.84%	H: 3.72%

7.2.44 Bis[(μ -iodido)dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(II)]

26

Zu einer Lösung von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid (300 mg, 0.38 mmol) in THF (20 mL) wurde Kalium (29 mg, 0.76 mmol) hinzugegeben. Nach zehn Minuten wurde ein Farbumschlag von orange-braun über türkis nach dunkelviolet beobachtet. Nach 42 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt aus dem Rückstand mit Pentan und anschließend mit Toluol extrahiert (alternativ zunächst mit Pentan und anschließend mit Dichlormethan extrahiert). Nach dem Trocknen wurde ein dunkler, violetter bis rotvioletter kristalliner Feststoff erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung bildeten sich violette Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 58.0 mg (0.05 mmol, 14%)

Farbe/Form: violetter, kristalliner Feststoff

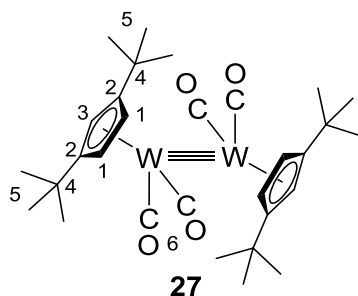
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.0 K, C_6D_6): δ = 5.85 (d, 4H, $J_{\text{HH}} = 1.99$ Hz, H-1), 4.67 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 1.99$ Hz, H-3), 0.98 (s, 36H, H-5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 295.1 K, C_6D_6): δ = 250.6 (C-6), 227.6 (C-6), 122.2 (C-2), 100.6 (C-1), 83.5 (C-3), 33.2 (C-4), 31.5 (C-5) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2906 (w), 2867 (w), 1928 (s), 1844 (s), 1462 (w), 1368 (w), 869 (w), 829 (w), 668 (w), 535 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{I}_2\text{O}_4\text{W}_2$ (1088.15)

berechnet:	C: 33.11%	H: 3.89%
gefunden:	C: 32.53%	H: 3.75%

7.2.45 Bis[dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram]

Zu einer Lösung von Dicarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(IV)iodid (200 mg, 0.25 mmol) in THF (20 mL) wurde Kalium (32 mg, 0.83 mmol) hinzugefügt. Nach zehn Minuten wurde ein Farbumschlag von orangebraun in ein dunkles Türkis beobachtet. Nach 42 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das orangebraunes Produkt aus dem Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen wurde ein orange-brauner, kristalliner Feststoff erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentan-Lösung bildeten sich rosarote Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 112 mg (0.13 mmol, quantitativ)

Farbe/Form: orange-brauner Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, 293.8 K, C₆D₆): δ = 5.07 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 2.20$ Hz, H-3), 4.87 (d, 4H, $J_{\text{HH}} = 2.21$ Hz, H-1), 1.23 (s, 36H, H-5) ppm.

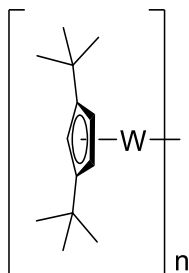
¹³C-NMR (100 MHz, 294.6 K, C₆D₆): δ = 226.7 (C-6), 185.9 (C-6), 125.1 (C-2), 93.0 (C-3), 88.1 (C-1), 32.2 (C-4), 31.9 (C-5) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963 (m), 2902 (w), 2865 (w), 1944 (s), 1866 (s), 1823 (s), 1785 (s), 1361 (w), 1253 (w), 1164 (w), 563 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₃₀H₄₂O₄W₂ (834.34)

berechnet:	C: 43.19%	H: 5.07%
gefunden:	C: 42.98%	H: 5.18%

7.2.46 Reduktion von Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]



28a

Zu einer Suspension von Bis[(μ -dichlorido)(1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (87 mg, 0.10 mmol) in Pentan (10 mL) wurde Kalium (18 mg, 0.45 mmol) mit wenig Glassplittern hinzugegeben. Innerhalb von 72 h wurde die dunkle, grünbraune Lösung grauschwarz. Nach neun Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde ein farbloser Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend wurde das schwarz-braune Rohprodukt wieder in Pentan aufgenommen und eine weitere kleine Menge an farblosem Rückstand abzentrifugiert. Lösungsmittel wurde anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt und das schwarze Produkt getrocknet. Es wurden mehrere Versuche unternommen, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu bekommen, die jedoch nicht zum Erfolg führten.

Ausbeute: 52 mg (Rohprodukt)

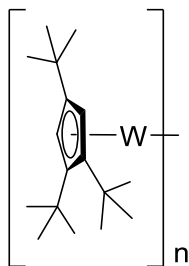
Farbe/Form: schwarzer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295.0 K, C_6D_6): keine Aussage, da nur Resonanzsignale für eine kleine Spur an 1,3-Di-*tert*-butyl-cyclopentadien beobachtet wurden.

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{W} \cdot n$ ($361.15 \cdot n$) mit $n = 2, 3$, usw.

berechnet:	C: 43.23%	H: 5.86%
gefunden:	C: 45.30%	H: 6.91%

7.2.47 Reduktion von Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-wolfram(III)]



28b

Zu einer Lösung von Bis[(μ -dibromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)] (500 mg, 0.43 mmol) in THF (20 mL) wurde Kalium (72 mg, 1.84 mmol) mit wenig Glassplittern hinzugefügt. Innerhalb von 72 h wurde eine Farbänderung nach dunkelbraun beobachtet. Nach neun Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde ein farbloser Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend wurde das dunkelbraune Rohprodukt in Pentan aufgenommen und eine weitere kleine Menge an farblosem Rückstand abzentrifugiert. Lösungsmittel wurde anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt und das schwarze Produkt getrocknet. Es wurden mehrere Versuche unternommen, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu bekommen, die jedoch nicht zum Erfolg führten.

Ausbeute: 368 mg (Rohprodukt)

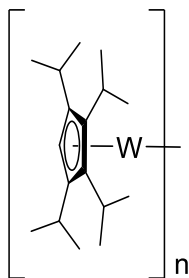
Farbe/Form: schwarzer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 294.7 K, C_6D_6): keine Aussage, da nur Resonanzsignale für eine kleine Spur an 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadien beobachtet wurden.

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{W} \cdot n$ ($417.26 \cdot n$) mit $n = 2, 3$, usw.

berechnet:	C: 48.94%	H: 7.01%
gefunden:	C: 48.51%	H: 7.37%

7.2.48 Reduktion von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)wolfram(III)]



28c

Zu einer Lösung von Bis[(μ -dichlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-wolfram(III)] (300 mg, 0.31 mmol) in THF (20 mL) wurde Kalium (0.06 g, 1.54 mmol) mit Glassplittern hinzugegeben. Innerhalb von vier Tagen wurde eine Farbänderung nach dunkelbraun beobachtet. Nach sieben Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde ein farbloser Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend wurde das dunkelbraune Rohprodukt in Pentan aufgenommen und eine weitere kleine Menge an farblosem Rückstand abzentrifugiert. Lösungsmittel wurde anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt und das schwarze Produkt getrocknet. Es wurde mehrere Versuche unternommen, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu bekommen, die jedoch nicht zum Erfolg führten.

Ausbeute: 252 mg (Rohprodukt)

Farbe/Form: schwarzer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300.0 K, C_6D_6): keine Aussage, da nur Resonanzsignale für eine kleine Spur an 1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadien beobachtet wurden.

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{W} \cdot n$ (417.26 \cdot n) mit $n = 2, 3$, usw.

berechnet:	C: 48.94%	H: 7.01%
gefunden:	C: 48.60%	H: 6.91%

8 Literaturverzeichnis

- [1] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.
- [2] W. Heitler, F. London, *Z. Für Phys.* **1927**, *44*, 455–472.
- [3] H. M. James, A. S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 825–835.
- [4] P. C. A. Coulson, M. I. Fischer, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1949**, *40*, 386–393.
- [5] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Cornell University Press, **1960**.
- [6] V. E. Bondybey, J. H. English, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 443–447.
- [7] M. D. Morse, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1049–1109.
- [8] E. J. Thomas, J. S. Murray, C. J. O'Connor, P. Politzer, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *487*, 177–182.
- [9] C. J. Barden, J. C. Rienstra-Kiracofe, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 690–700.
- [10] J. L. Jules, J. R. Lombardi, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1268–1273.
- [11] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [12] E. Clementi, D. L. Raimondi, W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1300–1307.
- [13] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, **2007**.
- [14] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [15] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [16] P. Pyykkö, S. Riedel, M. Patzschke, *Chem. – Eur. J.* **2005**, *11*, 3511–3520.
- [17] B. Weber, *Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends*, Springer Spektrum, **2014**.
- [18] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, Eds., *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Springer-Verlag, New York, **2005**.
- [19] F. A. Cotton, D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 483–490.
- [20] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, **2008**.
- [21] U. Radius, F. Breher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3072–3077.
- [22] R. H. Duncan Lyngdoh, H. F. Schaefer, R. B. King, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 11626–11706.
- [23] F. A. Cotton, R. H. Niswander, J. C. Sekutowski, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3541–3545.
- [24] F. A. Cotton, P. E. Fanwick, R. H. Niswander, J. C. Sekutowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4725–4732.
- [25] F. A. Cotton, C. E. Rice, G. W. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4704–4707.
- [26] A. Bino, F. A. Cotton, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3030–3034.
- [27] A. Bino, F. A. Cotton, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2506–2507.

- [28] Subhash. Baral, F. Albert. Cotton, W. H. Ilisley, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2696–2703.
- [29] K. M. Carlson-Day, J. L. Eglin, C. Lin, L. T. Smith, R. J. Staples, D. O. Wipf, *Polyhedron* **1999**, *18*, 817–824.
- [30] F. A. Cotton, L. M. Daniels, P. Huang, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 317–320.
- [31] F. Albert Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179–184.
- [32] F. A. Cotton, S. A. Koch, M. Millar, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2084–2086.
- [33] F. A. Cotton, M. Millar, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2014–2017.
- [34] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310*, 844–847.
- [35] R. Wolf, C. Ni, T. Nguyen, M. Brynda, G. J. Long, A. D. Sutton, R. C. Fischer, J. C. Fettinger, M. Hellman, L. Pu, et al., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11277–11290.
- [36] R. Wolf, M. Brynda, C. Ni, G. J. Long, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6076–6077.
- [37] K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, O. Dmitrenko, C. R. Landis, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14162–14163.
- [38] A. Noor, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7246–7249.
- [39] A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 322–325.
- [40] A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1149–1152.
- [41] A. Noor, T. Bauer, T. K. Todorova, B. Weber, L. Gagliardi, R. Kempe, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 9825–9832.
- [42] A. E. Ashley, R. T. Cooper, G. G. Wildgoose, J. C. Green, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15662–15677.
- [43] O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **1996**, *15*, 5462–5463.
- [44] C. Elschenbroich, J. Heck, W. Massa, R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 330–331.
- [45] M. D. Curtis, W. M. Butler, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, 131–145.
- [46] J. Potenza, P. Giordano, D. Mastropaolo, A. Efraty, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2540–2544.
- [47] R. A. Heintz, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11387–11396.
- [48] W. Gidt, I. Smytschkow, Y. Sun, J. Langer, T. Böttcher, D. Kratzert, J. Klingele, B. Oelkers, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 4472–4480.
- [49] W. Gidt, *Dissertation* **2015**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [50] J. Strähle, E. Schweda, *Jander Blasius Lehrbuch Der Analytischen Und Präparativen Anorganischen Chemie*, 16. Auflage, S. Hirzel Stuttgart, **2005**.

- [51] E.-M. Peligot, *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.* **1844**, 19, 609–611.
- [52] E.-M. Peligot, *Ann. Chim. Phys.* **1844**, 12, 528–549.
- [53] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, J. F. de Wet, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 501–504.
- [54] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. Laprade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2926–2927.
- [55] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, *Acta Crystallogr. B* **1971**, 27, 1664–1671.
- [56] S. N. Ketkar, M. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 338–340.
- [57] H. Sitzmann, *Z. Für Naturforschung B* **1989**, 44, 1293–1297.
- [58] H. Sitzmann, P. Zhou, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 3–9.
- [59] D. Weismann, D. Saurenz, R. Boese, D. Bläser, G. Wolmershäuser, Y. Sun, H. Sitzmann, *Organometallics* **2011**, 30, 6351–6364.
- [60] O. A. Groß, *Dissertation* **2015**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [61] K. D. Behringer, J. Blümel, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, 33, 729–733.
- [62] F. H. Koehler, B. Metz, W. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4402–4413.
- [63] M. Hesse, H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 8. überarb. Auflage* 2011, Thieme, **2014**.
- [64] L. H. Jones, E. McLaren, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1796–1800.
- [65] H. P. Fritz, L. Schäfer, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 1829–1833.
- [66] J. S. Overby, T. P. Hanusa, S. P. Sellers, G. T. Yee, *Organometallics* **1999**, 18, 3561–3562.
- [67] E. D. Brady, J. S. Overby, M. B. Meredith, A. B. Mussman, M. A. Cohn, T. P. Hanusa, G. T. Yee, M. Pink, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9556–9566.
- [68] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1882–1893.
- [69] M. P. Castellani, S. J. Geib, A. L. Rheingold, W. C. Trogler, *Organometallics* **1987**, 6, 1703–1712.
- [70] K. R. Flower, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 275–277.
- [71] J. S. Overby, N. J. Schoell, T. P. Hanusa, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 560, 15–19.
- [72] H. Bauer, J. Weismann, D. Saurenz, C. Färber, M. Schär, W. Gidt, I. Schädlich, G. Wolmershäuser, Y. Sun, S. Harder, et al., *J. Organomet. Chem.* **2016**, 809, 63–73.
- [73] I. Schädlich, *Dissertation* **2015**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [74] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- [75] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch* **1953**, 444–445.
- [76] E. Weiss, E. O. Fischer, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 284, 69–72.
- [77] F. H. Köhler, K. H. Doll, W. Prössdorf, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 224, 341–353.

- [78] H. Sitzmann, M. Schär, E. Dormann, M. Kelemen, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1850–1852.
- [79] M. P. Schär, *Dissertation* **1999**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [80] M. Schultz, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m3085–m3085.
- [81] M. B. Meredith, J. A. Crisp, E. D. Brady, T. P. Hanusa, G. T. Yee, M. Pink, W. W. Brennessel, V. G. Young, *Organometallics* **2008**, *27*, 5464–5473.
- [82] M. Reiners, D. Baabe, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Inorganica Chim. Acta* **2014**, *422*, 167–180.
- [83] M. Reiners, D. Baabe, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Organometallics* **2016**, *35*, 1986–1994.
- [84] B. Gloaguen, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4607–4609.
- [85] D. Buchholz, B. Gloaguen, J.-L. Fillaut, M. Cotrait, D. Astruc, *Chem. – Eur. J.* **1995**, *1*, 374–381.
- [86] D. Buchholz, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1721–1722.
- [87] H. Sitzmann, T. Dezember, M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3113–3116.
- [88] H. Sitzmann, T. Dezember, O. Schmitt, F. Weber, G. Wolmershäuser, M. Ruck, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2241–2244.
- [89] H. Sitzmann, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 553–556.
- [90] H. Sitzmann, R. Boese, P. Stellberg, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 751–755.
- [91] C. Müller, *Diplomarbeit* **2017**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [92] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43.
- [93] V. R. Jensen, K. Angermund, P. W. Jolly, K. J. Børve, *Organometallics* **2000**, *19*, 403–410.
- [94] A. Döhring, J. Göhre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, *19*, 388–402.
- [95] S. Conde-Guadano, A. A. Danopoulos, R. Pattacini, M. Hanton, R. P. Tooze, *Organometallics* **2012**, *31*, 1643–1652.
- [96] H. Zhang, J. Ma, Y. Qian, J. Huang, *Organometallics* **2004**, *23*, 5681–5688.
- [97] P. Fernández, H. Pritzkow, J. J. Carbó, P. Hofmann, M. Enders, *Organometallics* **2007**, *26*, 4402–4412.
- [98] S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2008**, *27*, 3232–3239.
- [99] C. D. Abernethy, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2329–2330.
- [100] M. H. Voges, C. Rømming, M. Tilset, *Organometallics* **1999**, *18*, 529–533.
- [101] W. Zhou, J. A. Therrien, D. L. K. Wence, E. N. Yallits, J. L. Conway, B. O. Patrick, K. M. Smith, *Dalton Trans.* **2010**, *40*, 337–339.
- [102] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [103] D. Munz, *Organometallics* **2018**, *37*, 275–289.

- [104] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492.
- [105] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458–6461.
- [106] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561–562.
- [107] M. Reiners, D. Baabe, K. Harms, M. Maekawa, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 250–262.
- [108] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 483–484.
- [109] M. Maekawa, M. Römelt, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, P. S. White, F. Neese, M. D. Walter, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2972–2979.
- [110] M. D. Walter, P. S. White, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11860–11872.
- [111] O. A. Groß, S. Lauk, C. Müller, W. Gidt, Y. Sun, S. Demeshko, F. Meyer, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3635–3643.
- [112] M. Peters, T. Bannenberg, D. Bockfeld, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4228–4238.
- [113] Y. Ohki, Y. Takikawa, T. Hatanaka, K. Tatsumi, *Organometallics* **2006**, *25*, 3111–3113.
- [114] Y. Ohki, T. Hatanaka, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17174–17186.
- [115] M. D. Walter, P. S. White, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8506–8508.
- [116] S. Scheuermayer, F. Tuna, E. M. Pineda, M. Bodensteiner, M. Scheer, R. A. Layfield, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3878–3883.
- [117] R. Messere, M.-R. Spirlet, D. Jan, A. Demonceau, A. F. Noels, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1151–1153.
- [118] H. Kriegsmann, H. Beyer, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *311*, 180–185.
- [119] J. Goubeau, J. Jimenéz-Barberá, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *303*, 217–226.
- [120] M. Rannenber, J. Weidlein, A. Obermeyer, *Z Naturforsch* **1991**, *46b*, 459–467.
- [121] S. N. König, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4585–4597.
- [122] M. W. Wallasch, *Dissertation* **2002**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [123] D. Weismann, *Dissertation* **2011**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [124] M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2653–2655.
- [125] M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2597–2599.
- [126] F. Zimmer, *Dissertation* **2003**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [127] D. Weismann, D. Saurenz, R. Boese, D. Bläser, G. Wolmershäuser, Y. Sun, H. Sitzmann, *Organometallics* **2011**, *30*, 6351–6364.
- [128] D. Saurenz, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [129] M. D. Walter, P. S. White, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11860–11872.
- [130] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 323–336.

- [131] D. J. Darensbourg, A. I. Moncada, W. Choi, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6523–6533.
- [132] M. Sun, Y. Mu, Y. Liu, Q. Wu, L. Ye, *Organometallics* **2011**, *30*, 669–675.
- [133] M. Luo, X.-H. Zhang, D. J. Darensbourg, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2209–2219.
- [134] K. Ni, V. Paniez-Grave, C. M. Kozak, *Organometallics* **2018**, *37*, 2507–2518.
- [135] H. Fan, D. Adhikari, A. A. Saleh, R. L. Clark, F. J. Zuno-Cruz, G. Sanchez Cabrera, J. C. Huffman, M. Pink, D. J. Mindiola, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17351–17361.
- [136] A. Igau, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 299–322.
- [137] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. C. Rideout, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 120–125.
- [138] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. Klein, *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*, Springer Spektrum, **2016**.
- [139] J. Schatz, R. Tammer, *Erste Hilfe - Chemie und Physik für Mediziner*, Springer-Verlag, **2007**.
- [140] U. Rosenthal, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, C4–C8.
- [141] H. J. Heeres, J. Nijhoff, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* **1993**, *12*, 2609–2617.
- [142] N. A. Ustynyuk, V. N. Vinogradova, V. N. Korneva, D. N. Kravtsov, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 285–296.
- [143] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. L. Wayda, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4115–4119.
- [144] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 709–714.
- [145] Q. Shen, D. Zheng, L. Lin, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 307–312.
- [146] D. S. Richeson, S. Wen. Hsu, N. H. Fredd, Gregory. Van Duyne, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8273–8274.
- [147] S. K. Noh, S. C. Sendlinger, C. Janiak, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9127–9129.
- [148] S. K. Noh, R. A. Heintz, C. Janiak, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 805–807.
- [149] B. J. Thomas, S. K. Noh, G. K. Schulte, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 893–902.
- [150] C. W. Hoganson, D. J. Doren, K. H. Theopold, *Macromolecules* **2004**, *37*, 566–572.
- [151] C. Janiak, J. Silvestre, K. H. Theopold, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 631–643.
- [152] J. A. Barrera, D. E. Wilcox, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1745–1752.

- [153] P. Betz, A. Döhring, R. Emrich, R. Goddard, P. W. Jolly, C. Krüger, C. C. Romão, K. U. Schönfelder, Y.-H. Tsay, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2651–2662.
- [154] G. Bhandari, Y. Kim, J. M. McFarland, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1995**, *14*, 738–745.
- [155] R. A. Heintz, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, H. Wan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1077–1079.
- [156] M. Kreye, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9052–9060.
- [157] M. W. Wallasch, D. Weismann, C. Riehn, S. Ambrus, G. Wolmershäuser, A. Lagutschenkov, G. Niedner-Schatteburg, H. Sitzmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 806–813.
- [158] G. Bhandari, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Chem. – Eur. J.* **1995**, *1*, 199–203.
- [159] V. C. Gibson, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1895–1903.
- [160] W. H. Monillas, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6692–6694.
- [161] R. A. Heintz, T. F. Koetzle, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, P. Wu, *Nature* **1995**, *378*, 359.
- [162] L. A. MacAdams, G. P. Buffone, C. D. Incarvito, J. A. Golen, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Chem. Commun.* **2003**, *0*, 1164–1165.
- [163] S. S. Rozenel, W. A. Chomitz, J. Arnold, *Organometallics* **2009**, *28*, 6243–6253.
- [164] M. D. Fryzuk, D. B. Leznoff, S. J. Rettig, R. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5528–5534.
- [165] K. Albahily, D. Al-Baldawi, S. Gambarotta, E. Koç, R. Duchateau, *Organometallics* **2008**, *27*, 5943–5947.
- [166] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Für Naturforschung B* **1955**, *10*, 140–143.
- [167] J. L. Petersen, R. K. Brown, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 158–165.
- [168] M. Y. Darensbourg, R. Bau, M. W. Marks, R. R. Burch, J. C. Deaton, S. Slater, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6961–6969.
- [169] L. Tang, E. T. Papish, G. P. Abramo, J. R. Norton, M.-H. Baik, R. A. Friesner, A. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10093–10102.
- [170] S. L. Matthews, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2615–2620.
- [171] C. Schnitter, H. W. Roesky, C. Röpken, R. Herbst-Irmer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1952–1955.
- [172] H. Sitzmann, M. F. Lappert, C. Dohmeier, C. Üffing, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 203–208.
- [173] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94–97.

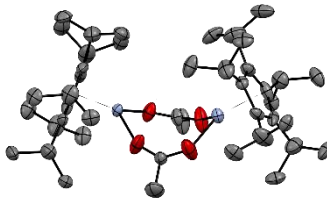
- [174] E. O. Fischer, K. Ulm, H. P. Fritz, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2167–2173.
- [175] F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5651–5657.
- [176] I. L. Eremenko, S. E. Nefedov, A. A. Pasynskii, B. Orazsakhmatov, O. G. Ellert, Yu. T. Struchkov, A. I. Yanovsky, D. V. Zagorevsky, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 185–192.
- [177] Frank. Bottomley, Jinhua. Chen, S. M. MacIntosh, R. C. Thompson, *Organometallics* **1991**, *10*, 906–912.
- [178] D. P. Allen, F. Bottomley, R. W. Day, A. Decken, V. Sanchez, D. A. Summers, R. C. Thompson, *Organometallics* **2001**, *20*, 1840–1848.
- [179] S. Reisinger, M. Bodensteiner, E. M. Pineda, J. J. W. McDouall, M. Scheer, R. A. Layfield, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2443–2448.
- [180] A. A. Pasynskii, I. L. Eremenko, Yu. V. Rakitin, V. M. Novotortsev, O. G. Ellert, V. T. Kalinnikov, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, S. V. Lindeman, T. Kh. Kurbanov, et al., *J. Organomet. Chem.* **1983**, *248*, 309–320.
- [181] L.-C. Song, H.-W. Cheng, X. Chen, Q.-M. Hu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 3147–3153.
- [182] L.-C. Song, H.-W. Cheng, Q.-M. Hu, *Organometallics* **2004**, *23*, 1072–1080.
- [183] R. A. Heintz, B. S. Haggerty, H. Wan, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1100–1102.
- [184] T. A. Stephenson, E. Bannister, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Resumed* **1964**, 2538–2541.
- [185] A. C. Davis, R. F. Hunter, C. M. Harris, T. N. Lockyer, J. N. Chaudhuri, S. Basu, N. V. S. Rao, C. V. Ratnam, A. F. Trotman-Dickenson, D. B. Powell, et al., *J. Chem. Soc. Resumed* **1959**, 3081–3102.
- [186] D. Lawton, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 921–922.
- [187] F. A. Cotton, Z. C. Mester, T. R. Webb, *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 2768–2770.
- [188] M. H. Kelley, M. Fink, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1407–1416.
- [189] R. Riemschneider, *Z. Für Naturforschung B* **1963**, *18*, 641–645.
- [190] G. Holste, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *398*, 249–256.
- [191] H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 203–214.
- [192] H. Sitzmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2311–2315.
- [193] M. Bastian, D. Morales, R. Poli, P. Richard, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 109–116.
- [194] R. Clark. Murray, Lauren. Blum, A. H. Liu, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, *4*, 953–954.
- [195] M. L. H. Green, J. D. Hubert, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3793–3800.
- [196] M. L. H. Green, P. C. McGowan, X. Morise, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2971–2977.

- [197] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 104–124.
- [198] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 475–482.
- [199] R. B. King, A. Efraty, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4950–4952.
- [200] R. B. King, A. Efraty, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3773–3779.
- [201] R. B. King, A. Efraty, W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, 125–137.
- [202] J. F. Buzinkai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2837–2846.
- [203] T. J. Clark, T. A. Nile, D. McPhail, A. T. McPhail, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1804–1806.
- [204] T. J. Clark, C. M. Killian, S. Luthra, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 247–257.
- [205] R. N. Austin, T. J. Clark, T. E. Dickson, C. M. Killian, T. A. Nile, D. J. Schabacker, A. T. McPhail, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 11–18.
- [206] M. El-Khateeb, N. Al-Rawashdeh, Q. Abu-Salem, *Acta Chim. Slov.* **2001**, *48*, 247–256.
- [207] A. M. Martins, R. Branquinho, J. Cui, A. R. Dias, M. T. Duarte, J. Fernandes, S. S. Rodrigues, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2368–2376.
- [208] A. H. Liu, R. C. Murray, J. C. Dewan, B. D. Santarsiero, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4282–4291.
- [209] M. L. H. Green, W. E. Lindsell, *J Chem SOC* **1967**, *3*.
- [210] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, J. S. Field, R. J. Haines, M. McMahon, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *181*, 117–130.
- [211] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, H. I. Hayen, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 287–295.
- [212] R. H. Hill, Anna. Becalska, Nghia. Chiem, *Organometallics* **1991**, *10*, 2104–2109.
- [213] J. H. Shin, G. Parkin, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1489–1493.
- [214] M. L. H. Green, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 732–734.
- [215] C. J. Harlan, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *Polyhedron* **1990**, *9*, 669–679.
- [216] R. Herbst-Irmer, K. Köhler, A. Kuhn, H. W. Roesky, A. Steiner, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **2010**, *210*, 541–542.
- [217] K. Fromm, E. Hey-Hawkins, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 261–270.
- [218] P. D. Grebenik, M. L. H. Green, A. Izquierdo, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 9–19.
- [219] J. U. Desai, J. C. Gordon, H.-B. Kraatz, V. T. Lee, B. E. Owens-Waltermire, R. Poli, A. L. Rheingold, C. B. White, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3752–3769.
- [220] C. Saadeh, S. B. Colbran, D. C. Craig, A. D. Rae, *Organometallics* **1993**, *12*, 133–139.
- [221] L. R. Falvello, S. P. Mattamana, R. Poli, *Acta Crystallogr. C* **1995**, *51*, 569–571.
- [222] M. D. Curtis, N. A. Fotinos, K. R. Han, W. M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2686–2694.

- [223] J. Honzíček, J. Vinklárek, M. Erben, J. Lodinský, L. Dostál, Z. Padělková, *Organometallics* **2013**, *32*, 3502–3511.
- [224] L. H. Ali, A. Cox, T. J. Kemp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1475–1478.
- [225] D. M. Allen, A. Cox, T. J. Kemp, L. H. Ali, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1899–1901.
- [226] M. D. Curtis, R. J. Klingler, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, 23–37.
- [227] T. Kh. Gasanov, I. R. Lyatifov, A. N. Shnulin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, 173–179.
- [228] R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5034–5039.
- [229] J.-S. Huang, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 57–68.
- [230] M. Scheer, K. Schuster, K. Schenzel, E. Herrmann, P. G. Jones, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 109–119.
- [231] J. Lin, P. Gao, B. Li, S. Xu, H. Song, B. Wang, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 4503–4510.
- [232] S. Namorado, J. Cui, C. G. de Azevedo, M. A. Lemos, M. T. Duarte, J. R. Ascenso, A. R. Dias, A. M. Martins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1103–1113.
- [233] H.-G. Stammer, P. Jutzi, B. Neumann, M. O. Kristen, *Acta Crystallogr. C* **1995**, *51*, 2496–2498.
- [234] M. D. Curtis, *Polyhedron* **1987**, *6*, 759–782.
- [235] D. S. Ginley, C. R. Bock, M. S. Wrighton, *Inorganica Chim. Acta* **1977**, *23*, 85–94.
- [236] M. D. Curtis, N. A. Fotinos, L. Messerle, A. P. Sattelberger, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1559–1561.
- [237] R. B. King, M. Z. Iqbal, A. D. King, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 53–63.
- [238] S. Li-Cheng, W. Ji-Quan, Z. Wei-Jun, H. Qing-Mei, F. Yan-Quan, Z. Shu-Ji, R.-J. Wang, H.-G. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 105–109.
- [239] R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1086–1090.
- [240] Alfred. Avey, S. C. Tenhaeff, T. J. R. Weakley, D. R. Tyler, *Organometallics* **1991**, *10*, 3607–3613.
- [241] T. J. R. Weakley, A. A. Avey, D. R. Tyler, *Acta Crystallogr. C* **1992**, *48*, 154–155.

9 Anhang

9.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{}^5\text{CpCr}(\mu\text{-OAc})_2]_2$ (1b)

Identification code	1870o		
Empirical formula	$\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{Cr}_2\text{O}_4$		
Formula weight	773.04		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	$a = 10.1205(4)$ Å $b = 12.8185(5)$ Å $c = 19.0588(7)$ Å		$\alpha = 77.920(3)^\circ$ $\beta = 74.900(3)^\circ$ $\gamma = 75.463(3)^\circ$
Volume	$2283.15(16)$ Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.124 Mg/m ³		
Absorption coefficient	4.189 mm ⁻¹		
F(000)	840		
Crystal colour and habit	Violet plate		
Crystal size	0.507 x 0.266 x 0.086 mm ³		
Theta range for data collection	3.605 to 62.693°		
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21		
Reflections collected	15996		
Independent reflections	7281 [R(int) = 0.0296]		
Completeness to theta = 62.693°	99.3 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.797 and 0.399		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	7281 / 0 / 473		
Goodness-of-fit on F ²	1.069		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0755, wR2 = 0.2051		
R indices (all data)	R1 = 0.0807, wR2 = 0.2117		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	1.699 and -0.569 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

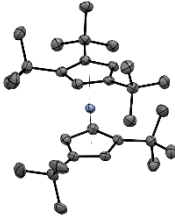
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 1870o.

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

9.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp''CrCp'] (3)

Identification code	18220o		
Empirical formula	C ₃₀ H ₅₀ Cr		
Formula weight	462.70		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2 ₁ /n		
Unit cell dimensions	a = 13.1989(3) Å b = 14.0530(3) Å c = 14.7873(4) Å		α = 90°. β = 96.446(2)°. γ = 90°.
Volume	2725.47(11) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.128 Mg/m ³		
Absorption coefficient	3.527 mm ⁻¹		
F(000)	1016		
Crystal colour and habit	Red block		
Crystal size	0.364 x 0.197 x 0.102 mm ³		
Theta range for data collection	4.259 to 62.887°.		
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 15		
Reflections collected	18996		
Independent reflections	4341 [R(int) = 0.0464]		
Completeness to theta = 62.887°	99.0 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.730 and 0.451		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	4341 / 0 / 295		
Goodness-of-fit on F ²	1.069		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.1141		
R indices (all data)	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1174		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.853 and -0.362 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

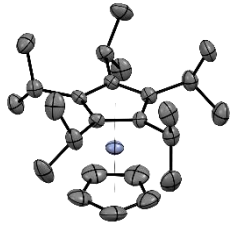
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 18220o.

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

9.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [5CpCrCp] (4)

Identification code	1950o		
Empirical formula	C ₂₅ H ₄₀ Cr		
Formula weight	392.57		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 15.8256(6) Å b = 16.6963(9) Å c = 16.8534(8) Å		α = 60.798(5)° β = 64.730(4)° γ = 86.746(4)°
Volume	3449.8(3) Å ³		
Z	6		
Density (calculated)	1.134 Mg/m ³		
Absorption coefficient	4.100 mm ⁻¹		
F(000)	1284		
Crystal colour and habit	Red block		
Crystal size	0.180 x 0.156 x 0.118 mm ³		
Theta range for data collection	3.090 to 62.787°		
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19		
Reflections collected	26429		
Independent reflections	10992 [R(int) = 0.0358]		
Completeness to theta = 62.787°	99.0 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.618 and 0.468		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	10992 / 0 / 862		
Goodness-of-fit on F ²	0.993		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0878		
R indices (all data)	R1 = 0.0504, wR2 = 0.0930		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	1.044 and -0.392 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

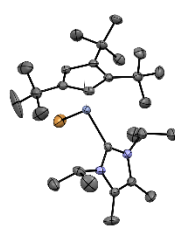
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 1950o.

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

9.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp''CrBrNHC] (5a)

Identification code	18258o		
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₉ BrCrN ₂		
Formula weight	545.60		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		
Unit cell dimensions	a = 9.2749(1) Å b = 9.3441(1) Å c = 34.3208(4) Å		α = 90° β = 90° γ = 90°
Volume	2974.43(6) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.218 Mg/m ³		
Absorption coefficient	4.841 mm ⁻¹		
F(000)	1160		
Crystal colour and habit	Brown prism		
Crystal size	0.549 x 0.254 x 0.221 mm ³		
Theta range for data collection	4.905 to 62.716°		
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -38 ≤ l ≤ 39		
Reflections collected	21458		
Independent reflections	4745 [R(int) = 0.0236]		
Completeness to theta = 62.716°	99.7 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.479 and 0.197		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	4745 / 0 / 304		
Goodness-of-fit on F ²	1.060		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0211, wR2 = 0.0544		
R indices (all data)	R1 = 0.0213, wR2 = 0.0545		
Absolute structure parameter	0.0120(16)		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.368 and -0.253 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

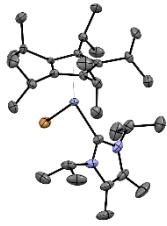
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 18258o.

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

9.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{CpCrBrNHC}]$ (5b)

Identification code	1906o		
Empirical formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{55}\text{BrCrN}_2$		
Formula weight	587.68		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	$P2_1$		
Unit cell dimensions	$a = 10.6859(1)$ Å $b = 26.0275(2)$ Å $c = 11.9428(1)$ Å		$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 105.677(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3198.05(5)$ Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.221 Mg/m ³		
Absorption coefficient	4.536 mm ⁻¹		
F(000)	1256		
Crystal colour and habit	Violet prism		
Crystal size	$0.303 \times 0.177 \times 0.134$ mm ³		
Theta range for data collection	3.396 to 62.692° .		
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$, $-28 \leq k \leq 29$, $-11 \leq l \leq 13$		
Reflections collected	22476		
Independent reflections	9447 [R(int) = 0.0246]		
Completeness to theta = 62.692°	99.8 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.636 and 0.446		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Data / restraints / parameters	9447 / 571 / 786		
Goodness-of-fit on F^2	1.033		
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0280$, $wR_2 = 0.0726$		
R indices (all data)	$R_1 = 0.0281$, $wR_2 = 0.0728$		
Absolute structure parameter	0.381(4)		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	1.223 and -0.248 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

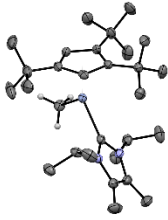
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

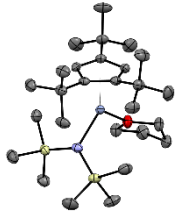
Notes on the refinement of 1906o.

The crystal was refined as an inversion twin. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

9.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp^{'''}CrMeNHC] (6)

Identification code	hasj190129c	
Empirical formula	C ₂₉ H ₅₂ CrN ₂	
Formula weight	480.72	
Temperature/K	100.0(1)	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
a/Å	8.89252(12)	
b/Å	19.0168(3)	
c/Å	17.5390(2)	
α/°	90	
β/°	96.5177(12)	
γ/°	90	
Volume/Å ³	2946.80(7)	
Z	4	
ρ _{calc} /g/cm ³	1.084	
μ/mm ⁻¹	3.297	
F(000)	1056.0	
Crystal size/mm ³	0.447 × 0.29 × 0.127	
Radiation	CuKα (λ = 1.54184)	
2θ range for data collection/°	6.88 to 147.472	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -22 ≤ k ≤ 22, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	22760	
Independent reflections	5847 [R _{int} = 0.0290, R _{sigma} = 0.0212]	
Data/restraints/parameters	5847/0/305	
Goodness-of-fit on F ²	1.058	
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0339, wR ₂ = 0.0924	
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0351, wR ₂ = 0.0936	
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.30/-0.34	

9.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp^{'''}Cr(N(SiMe₃)₂)(THF)] (7)

Identification code	18100o		
Empirical formula	C ₂₇ H ₅₅ CrNOSi ₂		
Formula weight	517.90		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 10.4676(4) Å b = 11.5156(5) Å c = 13.1551(5) Å		α = 78.431(3)° β = 84.169(3)° γ = 86.258(3)°
Volume	1543.83(11) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.114 Mg/m ³		
Absorption coefficient	3.910 mm ⁻¹		
F(000)	568		
Crystal colour and habit	Violet block		
Crystal size	0.357 x 0.251 x 0.143 mm ³		
Theta range for data collection	3.444 to 62.730°		
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 13, -12 ≤ l ≤ 15		
Reflections collected	9806		
Independent reflections	4907 [R(int) = 0.0197]		
Completeness to theta = 62.730°	99.1 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.480 and 0.209		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	4907 / 0 / 304		
Goodness-of-fit on F ²	1.037		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0735		
R indices (all data)	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0740		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.280 and -0.229 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

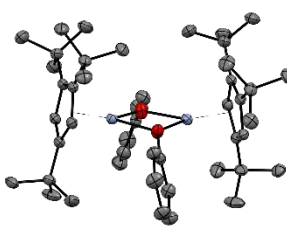
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 18100o.

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

9.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-OPh})_2]$ (8)

Identification code	18164o		
Empirical formula	$\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{Cr}_2\text{O}_2$		
Formula weight	757.00		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	$a = 11.5824(3)$ Å $b = 19.5677(7)$ Å $c = 20.1500(7)$ Å		$\alpha = 110.259(3)^\circ$. $\beta = 97.471(3)^\circ$. $\gamma = 90.779(3)^\circ$.
Volume	$4239.5(3)$ Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.186 Mg/m ³		
Absorption coefficient	4.471 mm ⁻¹		
F(000)	1632		
Crystal colour and habit	Brown block		
Crystal size	0.298 x 0.241 x 0.152 mm ³		
Theta range for data collection	3.857 to 62.804°.		
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -22 ≤ k ≤ 22, -22 ≤ l ≤ 23		
Reflections collected	31701		
Independent reflections	13478 [R(int) = 0.0250]		
Completeness to theta = 62.804°	98.8 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.607 and 0.415		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	13478 / 0 / 937		
Goodness-of-fit on F ²	1.030		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0753		
R indices (all data)	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0787		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.328 and -0.323 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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


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

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 18164o.

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

9.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp^{'''}Cr(O(*t*Bu)₂C₆H₃)(THF)] (9)

Identification code	1921o		
Empirical formula	C ₃₅ H ₅₈ CrO ₂		
Formula weight	562.81		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2 ₁ /n		
Unit cell dimensions	a = 12.2602(2) Å b = 15.4340(3) Å c = 17.7159(3) Å		α = 90°. β = 92.836(2)°. γ = 90°.
Volume	3348.17(10) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.117 Mg/m ³		
Absorption coefficient	2.998 mm ⁻¹		
F(000)	1232		
Crystal colour and habit	Brown plate		
Crystal size	0.501 x 0.278 x 0.100 mm ³		
Theta range for data collection	3.800 to 62.756°.		
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20		
Reflections collected	24308		
Independent reflections	5338 [R(int) = 0.0291]		
Completeness to theta = 62.756°	99.3 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.813 and 0.452		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	5338 / 0 / 358		
Goodness-of-fit on F ²	1.036		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0828		
R indices (all data)	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0850		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.231 and -0.186 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

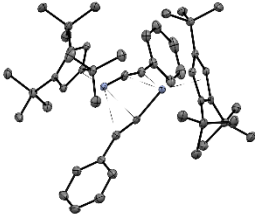
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

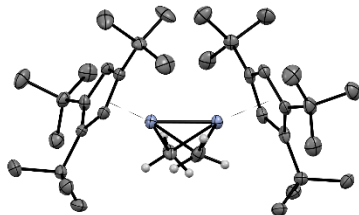
Notes on the refinement of 1921o.

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

9.10 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^1: \eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})]_2$ (10)

Identification code	hasj180826a	
Empirical formula	$\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{Cr}_2$	
Formula weight	773.04	
Temperature/K	100.0(1)	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
$a/\text{\AA}$	17.8309(3)	
$b/\text{\AA}$	14.2131(3)	
$c/\text{\AA}$	18.1964(4)	
$\alpha/^\circ$	90	
$\beta/^\circ$	108.908(2)	
$\gamma/^\circ$	90	
Volume/ \AA^3	4362.71(15)	
Z	4	
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.177	
μ/mm^{-1}	4.322	
F(000)	1664.0	
Crystal size/ mm^3	$0.217 \times 0.193 \times 0.14$	
Radiation	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$)	
2θ range for data collection/ $^\circ$	6.032 to 147.9	
Index ranges	$-19 \leq h \leq 21, -13 \leq k \leq 17, -22 \leq l \leq 22$	
Reflections collected	25097	
Independent reflections	8534 [$R_{\text{int}} = 0.0455, R_{\text{sigma}} = 0.0436$]	
Data/restraints/parameters	8534/0/487	
Goodness-of-fit on F^2	1.031	
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0378, wR_2 = 0.0951$	
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0431, wR_2 = 0.0996$	
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.48/-0.44	

9.11 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp''Cr(μ-Me)]₂ (11a)

Identification code	18131o		
Empirical formula	C ₃₆ H ₆₄ Cr ₂		
Formula weight	600.87		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2 ₁ /c		
Unit cell dimensions	a = 15.6168(8) Å b = 9.7000(4) Å c = 46.5405(26) Å		
			α = 90°. β = 91.604(5)°. γ = 90°.
Volume	7047.3(6) Å ³		
Z	8		
Density (calculated)	1.133 Mg/m ³		
Absorption coefficient	5.208 mm ⁻¹		
F(000)	2624		
Crystal colour and habit	Brown plate		
Crystal size	0.390 x 0.291 x 0.133 mm ³		
Theta range for data collection	3.365 to 62.712°.		
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 8, -53 ≤ l ≤ 51		
Reflections collected	28443		
Independent reflections	11208 [R(int) = 0.0616]		
Completeness to theta = 62.712°	99.2 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.608 and 0.276		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	11208 / 12 / 757		
Goodness-of-fit on F ²	1.139		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0607, wR2 = 0.1923		
R indices (all data)	R1 = 0.0713, wR2 = 0.2017		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.527 and -0.632 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

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

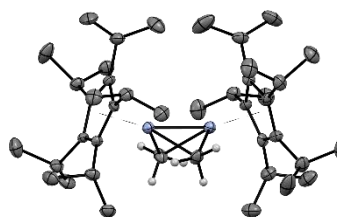
n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 18131o.

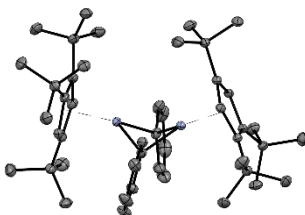
The hydrogen atoms, which are bound to C41, C42, C91 and C92, were observed clearly in the following difference Fourier synthesis, and then were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.5 times the *U*(eq) values of corresponding carbon atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

9.12 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{}^5\text{CpCr}(\mu\text{-Me})]_2$ (11b)

Identification code	hasj180829c
Empirical formula	$\text{C}_{42}\text{H}_{76}\text{Cr}_2$
Formula weight	685.02
Temperature/K	100.0(1)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	13.0786(2)
b/Å	19.0690(3)
c/Å	19.4279(3)
$\alpha/^\circ$	110.4890(10)
$\beta/^\circ$	106.0610(10)
$\gamma/^\circ$	103.6690(10)
Volume/Å ³	4051.86(11)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.123
μ/mm^{-1}	4.583
F(000)	1504.0
Crystal size/mm ³	0.269 × 0.144 × 0.081
Radiation	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	7.326 to 147.646
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$, $-23 \leq k \leq 23$, $-21 \leq l \leq 23$
Reflections collected	54447
Independent reflections	15985 [$R_{\text{int}} = 0.0405$, $R_{\text{sigma}} = 0.0355$]
Data/restraints/parameters	15985/1197/1245
Goodness-of-fit on F^2	1.039
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0399$, $wR_2 = 0.1072$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0442$, $wR_2 = 0.1115$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.72/-0.64

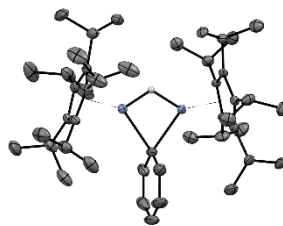


9.13 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp''Cr(μ -Ph)]₂ (12a)

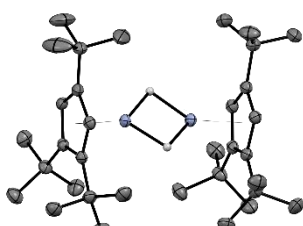
Identification code	P21n_a		
Empirical formula	C ₄₆ H ₆₈ Cr ₂		
Formula weight	725.00		
Temperature	100(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2 ₁ /n		
Unit cell dimensions	a = 14.7081(3) Å b = 15.9700(3) Å c = 17.7585(4) Å		$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 103.5150(10)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Volume	4055.76(15) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.187 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.565 mm ⁻¹		
F(000)	1568		
Crystal size	0.47 x 0.47 x 0.40 mm ³		
Theta range for data collection	1.623 to 29.664°.		
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -22 ≤ k ≤ 22, -24 ≤ l ≤ 24		
Reflections collected	129493		
Independent reflections	11463 [R(int) = 0.0239]		
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.7459 and 0.6624		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	11463 / 0 / 451		
Goodness-of-fit on F ²	1.027		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0981		
R indices (all data)	R1 = 0.0423, wR2 = 0.1050		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.692 and -0.498 e.Å ⁻³		

9.14 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(^5\text{CpCr})_2(\mu\text{-Ph})(\mu\text{-H})]$ (12b)

Identification code	hasj180831b
Empirical formula	$\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{Cr}_2$
Formula weight	733.06
Temperature/K	100.0(1)
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pnma
a/Å	25.147(5)
b/Å	15.562(3)
c/Å	10.989(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	4300.2(15)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.132
μ/mm^{-1}	4.352
F(000)	1600.0
Crystal size/mm ³	0.287 × 0.167 × 0.095
Radiation	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	7.03 to 147.196
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 30, -19 ≤ k ≤ 19, -11 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	47302
Independent reflections	4501 [$R_{\text{int}} = 0.0291$, $R_{\text{sigma}} = 0.0125$]
Data/restraints/parameters	4501/335/441
Goodness-of-fit on F ²	1.034
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0278$, $wR_2 = 0.0781$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0291$, $wR_2 = 0.0794$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.44/-0.40



9.15 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-H})_2]$ (13a)

Identification code	18134o	
Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Cr}_2$	
Formula weight	572.82	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$\text{Pna}2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 23.7709(2)$ Å $b = 13.8549(1)$ Å $c = 10.1613(1)$ Å	
Volume	$3346.56(5)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.137 Mg/m ³	$\alpha = 90^\circ$
Absorption coefficient	5.462 mm ⁻¹	$\beta = 90^\circ$
F(000)	1248	$\gamma = 90^\circ$
Crystal colour and habit	Red prism	
Crystal size	0.427 x 0.301 x 0.148 mm ³	
Theta range for data collection	3.693 to 62.709°	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 27, -15 ≤ k ≤ 15, -11 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	24398	
Independent reflections	5236 [R(int) = 0.0256]	
Completeness to theta = 62.709°	99.9 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.549 and 0.273	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5236 / 1 / 351	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0636	
R indices (all data)	R1 = 0.0243, wR2 = 0.0640	
Absolute structure parameter	0.001(3)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.234 and -0.249 e.Å ⁻³	

Definitions:

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

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

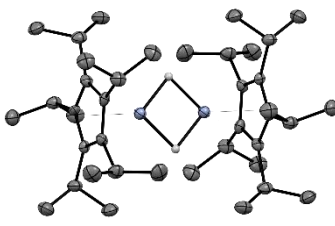
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 18134o.

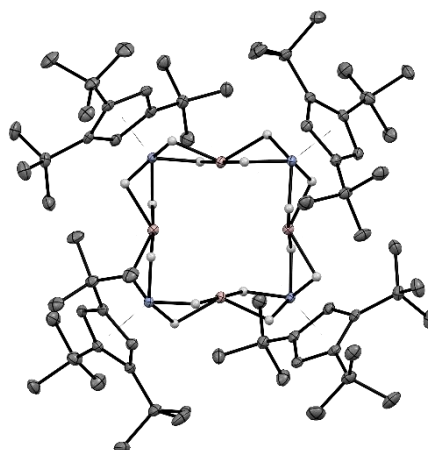
The hydrogen atoms H1 and H2, which are bound to Cr1 and Cr2, were observed clearly in the following difference Fourier synthesis, and then were allowed to be refined freely. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

9.16 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{}^5\text{CpCr}(\mu\text{-H})]_2$ (13b)

Identification code	hasj180826b	
Empirical formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{Cr}_2$	
Formula weight	656.97	
Temperature/K	100.0(1)	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$I2/a$	
$a/\text{\AA}$	16.3405(4)	
$b/\text{\AA}$	9.9385(2)	
$c/\text{\AA}$	25.6930(8)	
$\alpha/^\circ$	90	
$\beta/^\circ$	106.687(3)	
$\gamma/^\circ$	90	
Volume/ \AA^3	3996.82(19)	
Z	4	
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1.092	
μ/mm^{-1}	4.628	
$F(000)$	1440.0	
Crystal size/ mm^3	$0.259 \times 0.252 \times 0.051$	
Radiation	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$)	
2θ range for data collection/ $^\circ$	7.184 to 148.438	
Index ranges	$-20 \leq h \leq 20$, $-12 \leq k \leq 9$, $-31 \leq l \leq 32$	
Reflections collected	27155	
Independent reflections	3997 [$R_{\text{int}} = 0.0530$, $R_{\text{sigma}} = 0.0271$]	
Data/restraints/parameters	3997/336/299	
Goodness-of-fit on F^2	1.076	
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0348$, $wR_2 = 0.0998$	
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0373$, $wR_2 = 0.1027$	
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.93/-0.45	

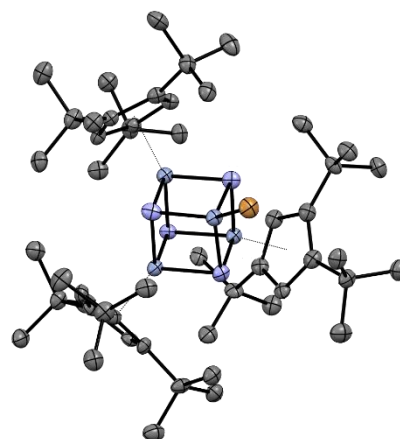
9.17 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-AlH}_4)]_4$ (14)

Identification code	hasj180825a
Empirical formula	$\text{C}_{68}\text{H}_{132}\text{Al}_4\text{Cr}_4$
Formula weight	1265.65
Temperature/K	100.0(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	31.8394(7)
$b/\text{\AA}$	9.50148(10)
$c/\text{\AA}$	29.9503(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	125.870(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	7342.3(3)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1.145
μ/mm^{-1}	5.463
$F(000)$	2752.0
Crystal size/ mm^3	$0.25 \times 0.135 \times 0.108$
Radiation	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$)
2θ range for data collection/ $^\circ$	6.442 to 147.184
Index ranges	$-39 \leq h \leq 39, -11 \leq k \leq 11, -37 \leq l \leq 36$
Reflections collected	28425
Independent reflections	7258 [$R_{\text{int}} = 0.0310, R_{\text{sigma}} = 0.0254$]
Data/restraints/parameters	7258/0/455
Goodness-of-fit on F^2	1.030
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0276, wR_2 = 0.0694$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0309, wR_2 = 0.0713$
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.37/-0.36



9.18 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{Cp}'''\text{Cr})_3(\mu_3\text{-N})_4(\text{CrBr})]$ (15)

Identification code	hasj180430a_twin1_hklf5
Empirical formula	$\text{C}_{53.5}\text{H}_{93}\text{BrCr}_4\text{N}_4$
Formula weight	1080.22
Temperature/K	100.0(3)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	14.6187(13)
b/Å	14.6624(15)
c/Å	14.7521(4)
$\alpha/^\circ$	89.894(5)
$\beta/^\circ$	89.926(5)
$\gamma/^\circ$	61.380(10)
Volume/Å ³	2775.7(4)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.292
μ/mm^{-1}	7.390
F(000)	1146.0
Crystal size/mm ³	0.164 × 0.119 × 0.061
Radiation	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
2 Θ range for data collection/ $^\circ$	5.992 to 146.834
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	11432
Independent reflections	11432 [$R_{\text{int}} = ?$, $R_{\text{sigma}} = 0.0300$]
Data/restraints/parameters	11432/45/616
Goodness-of-fit on F ²	1.109
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0658$, $wR_2 = 0.2031$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0747$, $wR_2 = 0.2087$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.95/-1.71

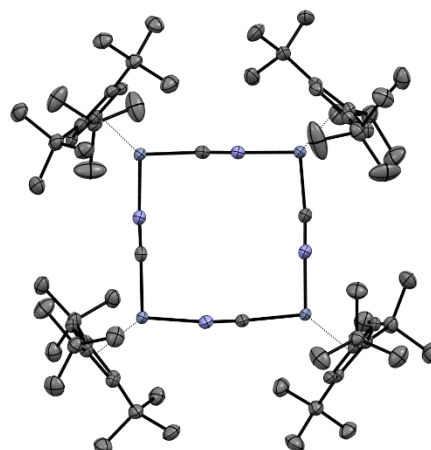


A black crystal of $[(1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{Cp})_3\text{Cr}_4(\mu_3\text{-N})_4\text{Br}] \cdot 0.5(\text{Pentane})$ was embedded in inert perfluoropolyalkylether (viscosity 1800 cSt; ABCR GmbH) and mounted using a Hampton Research CryoLoop. The crystal was then flash cooled at 100.0(3) K in a nitrogen gas stream. The crystal structure was measured on a SuperNova, Dual, Cu at zero, AtlasS2 diffractometer. The measured data was processed with the CrysAlisPro (v38.46) software package. The investigated crystal was a non-merohedral twin. The relative contribution of the two twin domains was later on refined to 0.2620(19) and 0.7380(19). Using Olex2, the structure was solved by Intrinsic Phasing (ShelXT) and refined with ShelXL using Least Squares minimization. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters.

The co-crystallized *n*-Pentane was found to be disordered around an inversion center. A suitable disorder model was build using similarity (SIMU) and rigid bond restraints (RIGU).

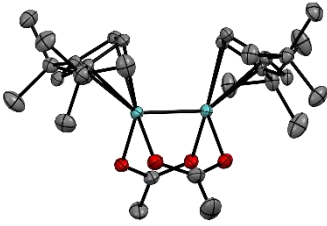
9.19 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}^* \text{Cr}(\mu\text{-CN})_4]$ (16)

Identification code	hasj180429a
Empirical formula	$\text{C}_{77}\text{H}_{128}\text{Cr}_4\text{N}_4$
Formula weight	1317.83
Temperature/K	99.9(4)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	14.5917(3)
b/Å	14.6937(3)
c/Å	20.5442(4)
$\alpha/^\circ$	79.0822(16)
$\beta/^\circ$	78.8960(16)
$\gamma/^\circ$	66.882(2)
Volume/Å ³	3943.53(15)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.110
μ/mm^{-1}	4.711
F(000)	1428.0
Crystal size/mm ³	0.423 × 0.308 × 0.18
Radiation	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	6.594 to 146.67
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	58355
Independent reflections	15445 [$R_{\text{int}} = 0.0439$, $R_{\text{sigma}} = 0.0335$]
Data/restraints/parameters	15445/0/855
Goodness-of-fit on F ²	1.043
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0413$, $wR_2 = 0.1095$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0447$, $wR_2 = 0.1127$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.82/-0.42



A black crystal of $[\{(1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{Cp})\text{Cr}(\text{CN})\}]_4$ -Pentane was embedded in inert perfluoropolyalkylether (viscosity 1800 cSt; ABCR GmbH) and mounted using a Hampton Research CryoLoop. The crystal was then flash cooled at 99.9(4) K in a nitrogen gas stream. The crystal structure was measured on a SuperNova, Dual, Cu at zero, AtlasS2 diffractometer. The measured data was processed with the CrysAlisPro (v38.46) software package. Using Olex2, the structure was solved by Intrinsic Phasing (ShelXT) and refined with ShelXL using Least Squares minimization. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms with relative isotropic displacement parameters. The bridging cyanide anions did not show a preferred orientation (CN vs. NC) and hence, substitutional disorder was observed. Both alternative orientations of each of the four cyanides were included in the model, using EXYZ and EADP constraints. Their relative contribution was freely refined to 0.50(2)/0.50(2) (1. CN), 0.51(2)/0.49(2) (2. CN), 0.46(2)/0.54 (3. CN) and 0.54(2)/0.46 (4. CN).

9.20 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp''Mo(μ -OAc)]₂ (17)

Identification code	1855o		
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₈ Mo ₂ O ₄		
Formula weight	664.56		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 10.3104(3) Å b = 12.4037(4) Å c = 13.7687(5) Å		$\alpha = 108.144(3)^\circ$ $\beta = 102.625(3)^\circ$ $\gamma = 101.833(3)^\circ$
Volume	1560.39(10) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.414 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.834 mm ⁻¹		
F(000)	688		
Crystal colour and habit	Red plate		
Crystal size	0.520 x 0.256 x 0.058 mm ³		
Theta range for data collection	2.841 to 32.410°.		
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20		
Reflections collected	18007		
Independent reflections	10110 [R(int) = 0.0429]		
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.957 and 0.720		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	10110 / 0 / 339		
Goodness-of-fit on F ²	1.051		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0678		
R indices (all data)	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0736		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.855 and -0.643 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

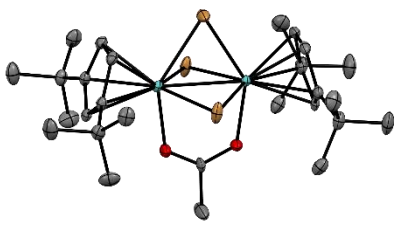
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

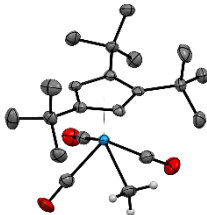
Notes on the refinement of 1855o.

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

9.21 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{Cp}''\text{Mo})_2(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-OAc})]$ (18)

Identification code	P21m_a		
Empirical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{Br}_3\text{Mo}_2\text{O}_2$		
Formula weight	845.25		
Temperature	100(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	$P2_1/m$		
Unit cell dimensions	$a = 9.0158(5)$ Å $b = 17.8569(10)$ Å $c = 9.9261(6)$ Å		$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.204(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$1585.43(16)$ Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.771 Mg/m ³		
Absorption coefficient	4.594 mm ⁻¹		
F(000)	836		
Crystal size	$0.270 \times 0.200 \times 0.050$ mm ³		
Theta range for data collection	2.068 to 28.446° .		
Index ranges	$-12 \leq h \leq 11$, $-23 \leq k \leq 23$, $-13 \leq l \leq 13$		
Reflections collected	42936		
Independent reflections	4082 [R(int) = 0.0460]		
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.4930		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Data / restraints / parameters	4082 / 0 / 179		
Goodness-of-fit on F^2	1.074		
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0898		
R indices (all data)	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0945		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	2.720 and -1.644 e.Å ⁻³		

9.22 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp^{'''}W(CO)₃CH₃] (19b)

Identification code	1736o		
Empirical formula	C ₂₁ H ₃₂ O ₃ W		
Formula weight	516.31		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2 ₁ /c		
Unit cell dimensions	a = 8.7620(2) Å b = 26.3232(3) Å c = 9.9796(2) Å		α = 90°. β = 114.522(2)°. γ = 90°.
Volume	2094.12(7) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.638 Mg/m ³		
Absorption coefficient	10.338 mm ⁻¹		
F(000)	1024		
Crystal colour and habit	Yellow prism		
Crystal size	0.470 x 0.200 x 0.161 mm ³		
Theta range for data collection	3.358 to 62.740°.		
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 9, -30 ≤ k ≤ 29, -11 ≤ l ≤ 11		
Reflections collected	14015		
Independent reflections	3343 [R(int) = 0.0305]		
Completeness to theta = 62.740°	99.4 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.333 and 0.107		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	3343 / 0 / 236		
Goodness-of-fit on F ²	1.179		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0558		
R indices (all data)	R1 = 0.0239, wR2 = 0.0566		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.518 and -1.107 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

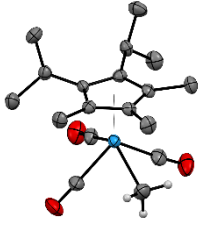
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 1736o.

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

9.23 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[^2_3\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (19d)

Identification code	1702o		
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{W}$		
Formula weight	474.24		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	$P2_1/n$		
Unit cell dimensions	$a = 9.0117(3)$ Å $b = 13.0168(4)$ Å $c = 15.2143(4)$ Å		$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92.291(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$1783.26(9)$ Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.766 Mg/m ³		
Absorption coefficient	12.078 mm ⁻¹		
F(000)	928		
Crystal colour and habit	Yellow plate		
Crystal size	$0.662 \times 0.425 \times 0.130$ mm ³		
Theta range for data collection	4.472 to 62.711°		
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10$, $-14 \leq k \leq 14$, $-17 \leq l \leq 16$		
Reflections collected	11976		
Independent reflections	2851 [R(int) = 0.0394]		
Completeness to theta = 62.711°	99.6 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.322 and 0.034		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Data / restraints / parameters	2851 / 0 / 207		
Goodness-of-fit on F^2	1.101		
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0251$, $wR_2 = 0.0639$		
R indices (all data)	$R_1 = 0.0262$, $wR_2 = 0.0648$		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.511 and -0.900 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

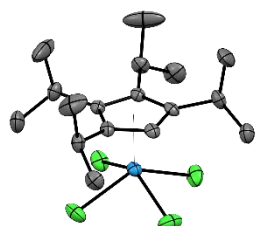
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 1702o.

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

9.24 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[^4\text{CpWCl}_4]$ (20c)

Identification code	17127o	
Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{W}$	
Formula weight	559.05	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	$a = 14.5892(3)$ Å $b = 16.8534(3)$ Å $c = 8.0906(2)$ Å	
	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volume	$1989.30(7)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.867 Mg/m ³	
Absorption coefficient	15.645 mm ⁻¹	
F(000)	1092	
Crystal colour and habit	Red block	
Crystal size	0.300 x 0.219 x 0.163 mm ³	
Theta range for data collection	5.249 to 62.867°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 16, -9 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	12393	
Independent reflections	1656 [R(int) = 0.0618]	
Completeness to theta = 62.868°	99.6 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.256 and 0.086	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1656 / 0 / 110	
Goodness-of-fit on F ²	1.152	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0697	
R indices (all data)	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0706	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.229 and -1.102 e.Å ⁻³	

Definitions:

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

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

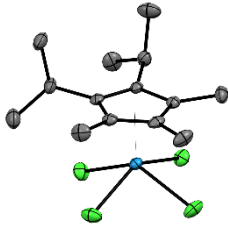
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 17127o.

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

9.25 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [2₃CpWCl₄] (20d)

Identification code	1783o		
Empirical formula	C ₁₄ H ₂₃ Cl ₄ W		
Formula weight	516.97		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2 ₁ /n		
Unit cell dimensions	a = 6.8419(1) Å b = 16.9973(2) Å c = 15.3184(2) Å		α = 90° β = 101.907(1)° γ = 90°
Volume	1743.11(4) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.970 Mg/m ³		
Absorption coefficient	17.792 mm ⁻¹		
F(000)	996		
Crystal colour and habit	Red needle		
Crystal size	0.266 x 0.092 x 0.071 mm ³		
Theta range for data collection	3.932 to 62.702°		
Index ranges	-4 ≤ h ≤ 7, -18 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 17		
Reflections collected	10826		
Independent reflections	2781 [R(int) = 0.0296]		
Completeness to theta = 62.702°	99.6 %		
Absorption correction	Gaussian		
Max. and min. transmission	0.474 and 0.107		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	2781 / 0 / 179		
Goodness-of-fit on F ²	1.134		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0191, wR2 = 0.0436		
R indices (all data)	R1 = 0.0205, wR2 = 0.0443		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.340 and -0.794 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

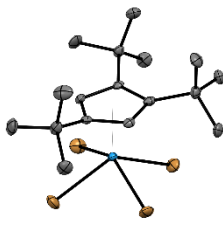
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

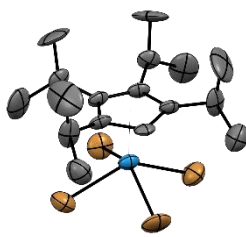
Notes on the refinement of 1783o.

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

9.26 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp^{'''}WBr₄] (21b)

Identification code	shelx, 17113o		
Empirical formula	C ₁₇ H ₂₉ Br ₄ W		
Formula weight	736.89		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2 ₁ /c		
Unit cell dimensions	a = 8.6568(2) Å b = 26.8252(4) Å c = 9.9117(2) Å		α = 90°. β = 114.481(2)°. γ = 90°.
Volume	2094.77(8) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	2.337 Mg/m ³		
Absorption coefficient	19.104 mm ⁻¹		
F(000)	1380		
Crystal size	0.39 x 0.32 x 0.06 mm ³		
Theta range for data collection	3.295 to 62.713°.		
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -24 ≤ k ≤ 30, -11 ≤ l ≤ 11		
Reflections collected	16264		
Independent reflections	3355 [R(int) = 0.0456]		
Completeness to theta = 62.750°	99.9 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.37 and 0.028		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	3355 / 0 / 209		
Goodness-of-fit on F ²	1.190		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0613		
R indices (all data)	R1 = 0.0283, wR2 = 0.0621		
Extinction coefficient	0.00049(3)		
Largest diff. peak and hole	1.315 and -1.308 e.Å ⁻³		

9.27 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[^4\text{CpWBr}_4]$ (21c)

Identification code	17229o		
Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Br}_4\text{W}$		
Formula weight	736.89		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	$P2_1/m$		
Unit cell dimensions	$a = 8.2883(3)$ Å $b = 16.9900(4)$ Å $c = 8.3897(3)$ Å		$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 115.033(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$1070.44(7)$ Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	2.286 Mg/m ³		
Absorption coefficient	18.693 mm ⁻¹		
F(000)	690		
Crystal colour and habit	Brown prism		
Crystal size	$0.726 \times 0.419 \times 0.200$ mm ³		
Theta range for data collection	5.207 to 62.611°		
Index ranges	$-8 \leq h \leq 9$, $-14 \leq k \leq 19$, $-9 \leq l \leq 9$		
Reflections collected	5651		
Independent reflections	1773 [R(int) = 0.1801]		
Completeness to theta = 62.611°	99.2 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.126 and 0.012		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Data / restraints / parameters	1773 / 0 / 111		
Goodness-of-fit on F^2	1.449		
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1278$, $wR_2 = 0.3209$		
R indices (all data)	$R_1 = 0.1306$, $wR_2 = 0.3268$		
Extinction coefficient	$0.0019(7)$		
Largest diff. peak and hole	7.097 and -4.993 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

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

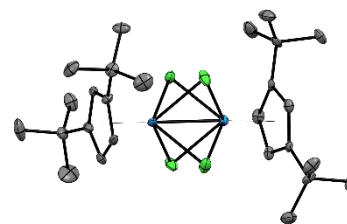
n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 17229o.

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

9.28 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (23a)

Identification code	hasj170808a
Empirical formula	$\text{C}_{24.03}\text{H}_{38.93}\text{Cl}_4\text{W}_2$
Formula weight	837.37
Temperature/K	100.01(10)
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
a/Å	12.5896(2)
b/Å	12.6165(2)
c/Å	18.4227(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	2926.20(8)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.901
μ/mm^{-1}	8.231
F(000)	1596.0
Crystal size/mm ³	0.301 × 0.241 × 0.119
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ range for data collection/ $^\circ$	6.362 to 59.732
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	65308
Independent reflections	7872 [$R_{\text{int}} = 0.0441$, $R_{\text{sigma}} = 0.0272$]
Data/restraints/parameters	7872/105/357
Goodness-of-fit on F ²	1.072
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0262$, $wR_2 = 0.0569$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0281$, $wR_2 = 0.0579$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	2.50/-2.47
Flack parameter	0.482(11)

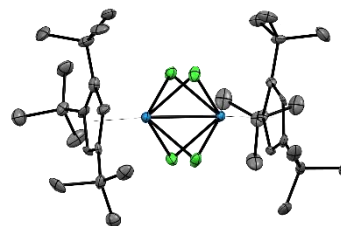


The crystal structure of $[\{(\text{tBu}_2\text{Cp})\text{WCl}_2\}]_2$ was measured on a SuperNova, Dual, Cu at zero, AtlasS2 diffractometer. A yellowish brown, transparent crystal of the compound was embedded in inert perfluoropolyalkylether (viscosity 1800 cSt; ABCR GmbH) and mounted using a Hampton Research CryoLoop. The crystal was then flash cooled at 100 K in a nitrogen gas stream and investigated. The data obtained was processed with the CrysAlisPro (v38.46) software package. Using Olex2, the structure was solved by Direct Methods (ShelXT) and refined with ShelXL using Least Squares minimization. During data reduction and structure solution it became apparent that the investigated crystal suffered from racemic twinning in space group $P2_12_12_1$ (No. 19). The contribution of the two twin components were subsequently refined and yielded weights of 0.482(11) and 0.518(11), respectively. All non-hydrogen atoms of the structure were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms

were placed in ideal positions and refined as riding atoms with relative isotropic displacement parameters. In the final stage of the refinement, a second orientation of the compound (whole molecule disorder) became apparent. However, since the minor orientation of the molecule had a relative occupancy of 0.078, only the positions of its heavier atoms (W and Cl) were included in the final refinement. The resulting disorder model was built, applying SIMU, RIGU, SADI, DANG and ISOR restraints.

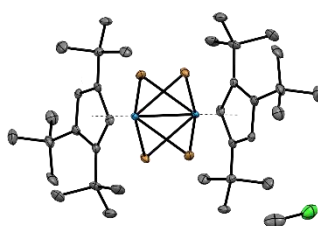
9.29 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (23b)

Identification code	hasj170929b_BS_0.80
Empirical formula	$\text{C}_{31.33}\text{H}_{53.45}\text{Cl}_4\text{W}_2$
Formula weight	939.68
Temperature/K	100.0(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	13.6410(8)
$b/\text{\AA}$	19.1144(8)
$c/\text{\AA}$	15.5230(11)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	115.616(8)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	3649.6(4)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1.710
μ/mm^{-1}	6.609
F(000)	1830.0
Crystal size/ mm^3	$0.116 \times 0.055 \times 0.032$
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2Θ range for data collection/ $^\circ$	5.162 to 52.74
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17, -23 \leq k \leq 23, -19 \leq l \leq 18$
Reflections collected	30260
Independent reflections	7446 [$R_{\text{int}} = 0.0609, R_{\text{sigma}} = 0.0619$]
Data/restraints/parameters	7446/46/435
Goodness-of-fit on F^2	1.139
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0502, wR_2 = 0.0916$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0742, wR_2 = 0.0988$
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	2.59/-1.84

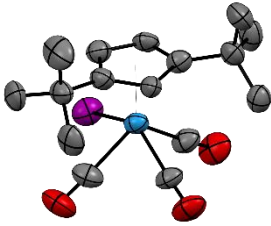


The crystal structure of $[\{(\text{tBu}_3\text{Cp})\text{WCl}_2\}_2]$ was measured on a SuperNova, Dual, Cu at zero, AtlasS2 diffractometer. A yellowish brown, transparent crystal of the compound was embedded in inert perfluoropolyalkylether (viscosity 1800 cSt; ABCR GmbH) and mounted using a Hampton Research CryoLoop. The crystal was then flash cooled at 100 K in a nitrogen gas stream and investigated. The data obtained was processed with the CrysAlisPro (v38.46) software package. Using Olex2, the structure was solved by Direct Methods (ShelXT) and refined with ShelXL using Least Squares minimization. All non-hydrogen atoms of the structure were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms with relative isotropic displacement parameters. In the final stages of the refinement, a second orientation of the compound (whole molecule disorder) became apparent. However, since the minor orientation of the molecule had a relative occupancy of just 0.078, only the contribution of its heavier atoms (W and Cl) were included in the final refinement. The resulting disorder model included RIGU restraints on all atoms of the second orientation of the compound.

9.30 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp^{'''}W(μ-Br)₂]₂ (24b)

Identification code	shelx, 17110o	
Empirical formula	C ₃₆ H ₆₂ Br ₄ Cl ₄ W ₂	
Formula weight	1323.99	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.5449(5) Å b = 9.9829(5) Å c = 12.7356(6) Å	
	α = 110.053(5)° β = 104.486(4)° γ = 92.709(4)°	
Volume	1091.84(10) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	2.014 Mg/m ³	
Absorption coefficient	16.306 mm ⁻¹	
F(000)	634	
Crystal size	0.24 x 0.18 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	3.853 to 62.805°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	7322	
Independent reflections	3478 [R(int) = 0.0343]	
Completeness to theta = 62.850°	99.3 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.23 and 0.065	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3478 / 0 / 218	
Goodness-of-fit on F ²	1.120	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0624	
R indices (all data)	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0630	
Extinction coefficient	0.00497(13)	
Largest diff. peak and hole	1.586 and -1.728 e.Å ⁻³	

9.31 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp''W(CO)₃] (25)

Identification code	16258o	
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₁ O ₃ W	
Formula weight	572.08	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 13.7377(2) Å b = 15.6105(2) Å c = 17.2999(2) Å	
Volume	3703.70(8) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.052 Mg/m ³	α = 90°.
Absorption coefficient	24.703 mm ⁻¹	β = 93.341(1)°.
F(000)	2144	γ = 90°.
Crystal colour and habit	Red plate	
Crystal size	0.515 x 0.286 x 0.130 mm ³	
Theta range for data collection	3.817 to 62.722°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	13713	
Independent reflections	5909 [R(int) = 0.0605]	
Completeness to theta = 62.722°	99.4 %	
Absorption correction	Sphere	
Max. and min. transmission	0.09246 and 0.02245	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5909 / 0 / 391	
Goodness-of-fit on F ²	1.045	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0920, wR2 = 0.2400	
R indices (all data)	R1 = 0.0945, wR2 = 0.2454	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	4.780 and -2.732 e.Å ⁻³	

Definitions:

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

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

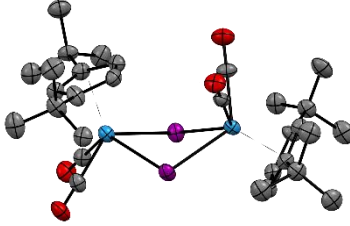
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 16258o.

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

9.32 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-I})]_2$ (26)

Identification code	16246o		
Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{I}_2\text{O}_4\text{W}_2$		
Formula weight	1088.13		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	$P2_1/c$		
Unit cell dimensions	$a = 18.5835(2)$ Å $b = 14.3736(2)$ Å $c = 12.6989(2)$ Å		$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.524(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3362.82(8)$ Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	2.149 Mg/m ³		
Absorption coefficient	27.113 mm ⁻¹		
F(000)	2032		
Crystal colour and habit	Violet plate		
Crystal size	$0.320 \times 0.193 \times 0.055$ mm ³		
Theta range for data collection	3.901 to 62.714°		
Index ranges	$-21 \leq h \leq 21$, $-16 \leq k \leq 16$, $-14 \leq l \leq 12$		
Reflections collected	12676		
Independent reflections	5374 [R(int) = 0.0486]		
Completeness to theta = 62.714°	99.5 %		
Absorption correction	Sphere		
Max. and min. transmission	0.12518 and 0.04480		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Data / restraints / parameters	5374 / 0 / 355		
Goodness-of-fit on F^2	1.067		
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0547$, $wR_2 = 0.1440$		
R indices (all data)	$R_1 = 0.0567$, $wR_2 = 0.1466$		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	2.489 and -2.499 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

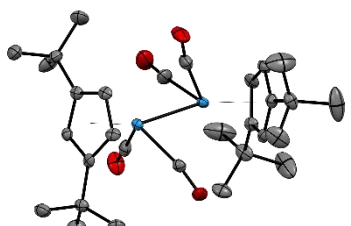
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 16246o.

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

9.33 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp''W(CO)₂]₂ (27)

Identification code	16273o		
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₂ O ₄ W ₂		
Formula weight	834.33		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	1.54184 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	Pbca		
Unit cell dimensions	a = 18.0511(1) Å b = 13.0281(1) Å c = 24.9771(2) Å		
	Volume		5873.90(7) Å ³
	Z		8
Density (calculated)	1.887 Mg/m ³		
Absorption coefficient	14.510 mm ⁻¹		
F(000)	3216		
Crystal colour and habit	Red block		
Crystal size	0.363 x 0.276 x 0.267 mm ³		
Theta range for data collection	3.539 to 62.708°		
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -14 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 28		
Reflections collected	47941		
Independent reflections	4708 [R(int) = 0.0478]		
Completeness to theta = 62.708°	99.8 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.183 and 0.050		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	4708 / 0 / 337		
Goodness-of-fit on F ²	1.249		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0718		
R indices (all data)	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0721		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	1.034 and -1.179 e.Å ⁻³		

Definitions:

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

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 16273o.

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

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn apl. Prof. Dr. H. Sitzmann für das Anvertrauen des interessanten Themengebiets, für die hervorragende Betreuung während der gesamten Zeit und für die stete Hilfsbereitschaft. Seine Begeisterung für Chemie, Anregungen und zahlreiche Diskussionen über chemische Problemstellungen motivierten mich und brachten mich dazu, neue Herausforderungen anzunehmen und diese zu meistern.

Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. Y. Sun (TU Kaiserslautern) und Herrn Dr. J. Langer (FAU Erlangen-Nürnberg) möchte ich ganz besonders für die Anfertigung zahlreicher Kristallstrukturen danken. Herrn Dr. B. Oelkers (TU Kaiserslautern) und Herrn Dr. T. Böttcher (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) danke ich ebenfalls für die Kristallstrukturen.

Frau Jun.-Prof. Dr. S. Becker danke ich für die zahlreichen Tipps und Tricks bei der Verfeinerung der Molekülstrukturen.

Frau B. Dusch und Frau J. Ellmer danke ich für die Elementaranalysen.

Ich danke Herrn Dr. H. Kelm und Frau C. Müller für die NMR-Messungen.

Frau A. Steiner danke ich für die Aufnahmen der ESI-Massenspektren am Anfang der Promotion.

Herrn L. Napast, Herrn J. Rahm und Herrn F. Schröer möchte ich für die Zuverlässigkeit und viele unterhaltsame Momente danken.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Thiel, Becker und Krüger danke ich für das gute Arbeitsklima im 6. Stock und für die Hilfsbereitschaft bei allen möglichen Angelegenheiten.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Sitzmann möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, den Zusammenhalt und das freundliche und fast familiäre Miteinander danken.

Meinen Forschungspraktikanten Herrn C. Müller, Herrn J. Lorenz und Herrn C. Kunz danke ich für die produktive Zusammenarbeit im Labor.

Herrn Dr. W. Gidt danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit, Unterstützung mit vielen Ratschlägen und stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Nicht zuletzt möchte ich mich vom ganzen Herzen bei meinen Eltern und meiner Ehefrau bedanken. Vielen Dank für eure Unterstützung zu jeder Zeit und in allen Lebenssituationen!

Lebenslauf

Igor Smytschkow

Ausbildung

- | | |
|---------------|---|
| 04/16 - 07/19 | Technische Universität Kaiserslautern,
Fachrichtung Anorganische Chemie,
Promotion in der Arbeitsgruppe von apl. Prof. Dr. H. Sitzmann,
Thema: „ <i>Ein- und mehrkernige Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden</i> “ |
| 04/10 - 03/16 | Technische Universität Kaiserslautern,
Diplomstudiengang Chemie,
Vertiefungsrichtung Anorganische Chemie,
Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von apl. Prof. Dr. H. Sitzmann,
Thema: „ <i>Niob-, Tantal- und Molybdän-Alkylcyclopentadienylkomplexe</i> “ |
| 08/04 - 03/10 | Leibniz-Gymnasium Neustadt an der Weinstraße,
Allgemeine Hochschulreife |
| 06/03 - 07/04 | Regionale Schule Wachenheim-Deidesheim |
| 09/98 - 02/03 | Mittelschule Nummer 1 Tschausy, Weißrussland |
| 09/94 - 05/98 | Grundschule Daschkowka, Weißrussland |

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Igor Smytschkow, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

*„Ein- und mehrkernige Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit sperrigen
Alkylcyclopentadienyl-Liganden“*

gemäß der Promotionsordnung des Fachbereiches Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Alle aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde noch keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Kaiserslautern, den

Igor Smytschkow