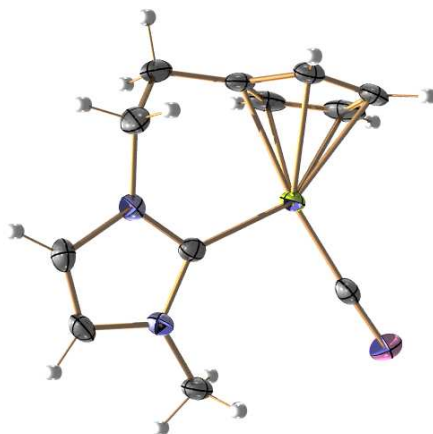


Synthese von verbrückten, bifunktionellen Cyclopentadienyl-Imidazolylden- Übergangsmetallkomplexen



vorgelegt von
Diplom Chemiker
Ingo Piotrowski
aus Berlin

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Chemie
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker

1. Bericht: Prof. Dr. Jörn Müller

2. Bericht: Prof. Dr. Martin Lerch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 6. Juli 2007

Berlin 2007

D 83

Abstract

Ingo Piotrowski

Synthese von verbrückten, bifunktionellen Cyclopentadienyl-Imidazolyliiden-Übergangsmetallkomplexen

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Aufbau eines neuartigen, bifunktionellen Ligandensystems, in dem eine Cyclopentadienyl- bzw. Indenyleinheit über eine C₂H₄-Brücke mit einem N-heterocyclischen Carben (NHC) vom Imidazolyliiden-Typ verknüpft ist, sowie die Darstellung und Charakterisierung einer Serie davon abgeleiteter Übergangsmetall-Komplexe.

Zur Synthese der Ligandenvorstufen werden zunächst die Cyclopentadienyl-ethyliden-imidazole [RCp^HIMI] (R = H: **2**; R = ^tBu: **2a**) aus einfachen Edukten über 2-stufige Reaktionen in Ausbeuten um 20 – 30 % erhalten. Die Überführung in die Lithium- (**3**) bzw. Thalliumverbindung (**3a**) gelingt durch Deprotonierung der Cyclopentadienyl-Ringe mit geeigneten Basen. Die anschließende Reaktion von **3** mit Me₃SiCl liefert [RCp^HIMI] (R = SiMe₃: **4**).

Die Überführung in die Imidazoliumsalze [RCp^HIMI^HR']⁺X⁻ (R = H, R' = Me, X = I: **7**; R = H, R' = Bz, X = Br: **8**; R = SiMe₃, R' = Me, X = I: **9**; R = ^tBu, R' = Me, X = I: **10**) erfolgt durch Umsetzung von **2**, **2a** und **4** mit geeigneten primären Alkylhalogeniden in nahezu quantitativen Ausbeuten. In einer weiteren Synthesvariante kann das Imidazoliumsalz [RCp^HIMI^HR']⁺X⁻ (R = H, R' = Me, X = Br: **6**) in einer einstufigen Reaktion aus 3-(2-Bromethyl)-1-methylimidazoliumbromid und Na(C₅H₅) erhalten werden.

Die Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplexe [(^HCp^{IMI}Me)AgI] **12** und [BzIMI(C₂H₄Cl)AgBr] **13** entstehen durch Deprotonierung der Imidazoliumsalze **7** bzw. **5a** mit einem halben Äquivalent Silber(I)oxid. Die Umsetzung von **12** mit TIOEt liefert die Thalliumverbindung [Tl(Cp^{IMI}Me)AgI] **14**.

Die Reaktion der Imidazoliumsalze **7** und **8** mit Metallamiden [M(NEt₂)₄] (M = Ti, Zr) führt zu den verbrückten Metallocen-NHC-Komplexen von Titan [(Cp^{IMI}Me)Ti(NEt₂)₂]⁺I⁻ **15a** und [(Cp^{IMI}Bz)Ti(NEt₂)₂]⁺Br⁻ **15b** bzw. von Zirkonium [(Cp^{IMI}Me)Zr(NEt₂)₂]⁺I⁻ **16a** und [(Cp^{IMI}Me)Zr(NEt₂)₂]⁺I⁻ **16b**. Die angenommenen Strukturen werden mittels Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse der Verbindungen **15a** und **16b** bestätigt.

Die Salzmetathesereaktionen der thallierten Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Verbindung **14** mit geeigneten Metallprecursoren liefern die verbrückten Metallkomplexe des Chroms **17**, Mangans **18**, Eisens **19**, Rutheniums **20**, Cobalts **21** und Rhodiums **22**. Von Komplex **19** wird eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die Reaktion der Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Verbindung **12** mit [(CO)₂RhCl]₂ und anschließende Umsetzung mit Thallium(I)ethylat führt zum verbrückten Rhodium(I)-Komplex **22a**, der ebenfalls mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden konnte.

Die Umsetzung der Imidazoliumsalze **7** und **8** mit Nickelocen liefert die verbrückten Nickelkomplexe **24b** und **24c**, deren angenommene Strukturen mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Alternativ ist die Nickelspezies **24** durch eine Reaktion des Imidazoliumsalzes **6** mit Nickel(II)chlorid in Gegenwart von Diethylamin zugänglich. Von Verbindung **24** wird eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse erhalten.

Die Darstellung der homobimetallischen Komplexe [(Cp^{IMI}Me)₂(COD)₂]X (M = Rh, X = Cl, I: **26a**; M = Ir, X = Cl, I: **27**) werden durch Umsetzung der Thalliumverbindung **14** mit einem Äquivalent [(COD)MCl]₂ (M = Rh, Ir) erhalten (COD = Cycloocta-1,5-dien).

Schließlich wird die Synthese von möglichen Vorläufern für den Aufbau heterobimetallischer Komplexe mit dem neuen Ligandensystem beschrieben. So erfolgt die Darstellung von [(CpIMI)M(CO)_n] (M = Mn, n = 3: **28**; M = Co, n = 2: **30**) durch Salzmetathese der Verbindung **3** oder **3a** mit geeigneten Metallprecursoren. Die analoge Reaktion mit Eisen(II)chlorid führt zu dem Ferrocenderivat [(CpIMI)₂Fe] **29**. Die Überführung in die Imidazoliumverbindung **30a** wird durch Umsetzung mit Methyljodid realisiert. Die Reaktion der Imidazoliumspezies **7** und **8** mit *in situ* erzeugtem [(COD)Ir(μ-OEt)]₂ führt zu den Imidazoliumsalzen [(CpIMI^HR)Ir(COD)]⁺X⁻ (R = Me, X = I: **31**; R = Bz, X = Br: **31a**).

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Jörn Müller im Zeitraum von Juni 2003 bis November 2006 am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin angefertigt.

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jörn Müller, danke ich herzlichst für die Überlassung des vielseitigen Themenbereiches, für die Bereitstellung der guten Arbeitsbedingungen, die wertvollen Anregungen und Diskussionen, sowie seinem steten Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Martin Lerch spreche ich meinen Dank für die Übernahme der zweiten Berichterstattung aus.

Für die analytischen Untersuchungen danke ich Dr. Heinz-Jürgen Kroth und Manfred Dettlaff (NMR), Sigrid Imme und Andrea Hollmann (CHN, IR), Marina Borowski (RSA) und Alice Stöckel (MS).

Danken möchte ich auch Dipl.-Chem. Martin Kempf für die FAB-MS- bzw. HRMS-Messungen sowie Dr. habil. Petra Escarpa-Gaede für die Hilfe beim Lösen der Röntgenstrukturanalysen.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Technischen Universität Berlin und der DFG im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“.

Mein Dank gilt weiterhin meinen Praktikanten/innen Nadine Menzel, André Schmökel, Axel Kannenberg und cand. Dipl.-Chem. Frauke Thrun für ihre engagierte Mitarbeit.

Meiner Familie danke ich für den Glauben an meine Fähigkeiten und ihre Unterstützung während des Studiums und der Anfertigung dieser Arbeit.

Nicht zuletzt danke ich allen Arbeitskollegen/innen Dr. Dirk Tews, Dr. Christoph Rödel, Dr. Lars von Chrzanowski, Dr. habil. Petra Escarpa-Gaede, Dipl.-Chem. Martin Kempf, Dipl.-Chem. Hendrikje Töppel, Dr. Carsten Schiller, Dr. Stefan Röhrs und Dr. Matthias Edelmann für die angenehme Atmosphäre und die vielen guten Ratschläge, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Bisheriger Kenntnisstand.....	3
2.1	Einführung in die Substanzklasse der N-heterocyclischen Carbene (NHC)	4
2.2	Darstellung der Carbene und ihrer Metallkomplexe.....	8
2.3	Metallocen-NHC-Komplexe	13
2.4	Verbrückte Übergangsmetall-(NHC)-Komplexe.....	15
2.5	NHC-Komplexe in der homogenen Katalyse	16
2.5.1	Heck-Reaktion	16
2.5.2	Olefinmetathese	17
3	Eigene Ergebnisse	19
3.1	Synthese der Liganden.....	19
3.1.1	1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol	20
3.1.2	Darstellung der Cyclopentadienyl-ethyl-imidazole	21
3.1.3	Hauptgruppenelementverbindungen des Cyclopentadienyl-ethyl-imidazols	25
3.1.4	1-(2-(Trimethylsilylcyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol	28
3.1.5	Darstellung der Imidazoliumsalze.....	29
3.1.5.1	3-(2-Chlorethyl)-1-methylimidazoliumiodid	29
3.1.5.2	3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazoliumbromid	31
3.1.5.3	3-(2-Bromethyl)-1-vinylimidazoliumbromid	32
3.1.6	Darstellung der (cyclopentadienyl)-ethyl-substituierten Imidazoliumsalze	35
3.1.7	Darstellung der Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplexe	41
3.1.8	Versuch der zweifachen Deprotonierung mit starken Basen	45
3.2	Synthese der verbrückten Metallocen-NHC-Komplexe	47
3.2.1	Synthese der Titankomplexe	47
3.2.2	Synthese der Zirkoniumkomplexe	55
3.2.3	Synthese des Chromkomplexes.....	61
3.2.4	Synthese des Mangankomplexes.....	63
3.2.5	Synthese des Eisenkomplexes.....	67
3.2.6	Synthese des Rutheniumkomplexes	72
3.2.7	Synthese des Cobaltkomplexes	74
3.2.8	Synthese der Rhodiumkomplexe.....	76

3.2.9	Synthese der Iridiumkomplexe	86
3.2.10	Synthese der Nickelkomplexe	88
3.3	Vergleich der Strukturdaten der verbrückten Metallocen-Carben-Komplexe	100
3.4	Synthese der homobimetallischen Rhodium- und Iridiumkomplexe ...	103
3.5	Synthese der Metallocen-Imidazoliumkomplexe	108
3.5.1	Synthese der Mangan, Eisen und Cobaltkomplexe	109
3.5.1.1	(CpIMI)Mn(CO) ₃	109
3.5.1.2	(CpIMI) ₂ Fe	111
3.5.1.3	(CpIMI)Co(CO) ₂	112
3.5.2	Synthese der Iridiumkomplexe	116
3.6	Darstellung der 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-Komplexe	118
3.6.1	Synthese des Rhodium(I)-Komplexes	119
3.6.2	Synthese des Ni(II)-Komplexes	121
4	Zusammenfassung	124
5	Arbeitsvorschriften	136
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	136
5.2	Analysenmethoden	136
5.2.1	Schmelzpunktbestimmung	136
5.2.2	Elementaranalyse	136
5.2.3	Infrarot-Spektroskopie	137
5.2.4	Massenspektrometrie	137
5.2.5	Kernresonanzspektroskopie	137
5.2.6	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	138
5.2.7	Cyclovoltammetrie	138
5.3	Arbeitsvorschriften	139
5.3.1	Darstellung der metallhaltigen Ausgangsverbindungen	139
5.3.2	Darstellung der (Cyclopentadienyl)ethyl-1H-imidazole	139
5.3.2.1	1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol 1	139
5.3.2.2	1-(2-(Cyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol 2	140
5.3.2.3	1-(2-(4-tert-Butylcyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol 2a	141
5.3.2.4	1-(2-(1H-Inden-3-yl)ethyl)-1H-imidazol 2b	142
5.3.2.5	[1-(2-(Cyclopentadienyl)ethyl)-1H-imidazol]lithium 3	143

5.3.2.6	[1-(2-(Cyclopentadienyl)ethyl)-1H-imidazol]thallium 3a	143
5.3.2.7	1-(2-(Trimethylsilylcyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol 4 ...	144
5.3.3	Darstellung der Imidazoliumsalze	145
5.3.3.1	3-(2-Chlorethyl)-1-methylimidazoliumiodid 5	145
5.3.3.2	3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazoliumbromid 5a	146
5.3.3.3	3-(2-Bromethyl)-1-vinylimidazoliumbromid 5b	147
5.3.3.4	[Cp ^H IMI ^H Me]Br 6	148
5.3.3.5	[Cp ^H IMI ^H Me]I 7	149
5.3.3.6	[Cp ^H IMI ^H Bz]Br 8	150
5.3.3.7	[(SiMe ₃)Cp ^H IMI ^H Me]I 9	151
5.3.3.8	[(^t Bu)Cp ^H IMI ^H Me]I 10	152
5.3.3.9	1-(2-(1H-Inden-3-yl)ethyl)-1-methylimidazoliumiodid 11	153
5.3.4	Darstellung der Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplexe	154
5.3.4.1	[(^H Cp ^{IMI} Me)AgI] 12	154
5.3.4.2	[BzIMI(C ₂ H ₄ Cl)AgBr] 13	155
5.3.4.3	[TI(Cp ^{IMI} Me)AgI] 14	156
5.3.5	Darstellung der verbrückten Metallocen-Carben-Komplexe	157
5.3.5.1	[(Cp ^{IMI} Me)Ti(NEt ₂) ₂] ⁺ I ⁻ 15a	157
5.3.5.2	[(Cp ^{IMI} Bz)Ti(NEt ₂) ₂] ⁺ Br ⁻ 15b	158
5.3.5.3	[(^t BuCpIMI ^H Me)Ti(NEt ₂) ₃]I 15c	159
5.3.5.4	[(Cp ^{IMI} Me)Zr(NEt ₂)I ₂] 16b	160
5.3.5.5	[(Cp ^{IMI} Me)CrCl ₂] 17	161
5.3.5.6	[(Cp ^{IMI} Me)Mn(CO) ₂] 18	162
5.3.5.7	[(Cp ^{IMI} Me)Fe(CO)Br] 19	164
5.3.5.8	[(Cp ^{IMI} Me)Ru(CO)I] 20	165
5.3.5.9	[(Cp ^{IMI} Me)Co(CO)] 21	166
5.3.5.10	[(Cp ^{IMI} Me)RhI ₂] 22	167
5.3.5.11	[(^H Cp ^{IMI} Me)Rh(CO) ₂ Cl] 22d	168
5.3.5.12	[(Cp ^{IMI} Me)Rh(CO)] 22a	169
5.3.5.13	Versuch zur Darstellung von [(^H Cp ^{IMI} Me)Ir(COD)Cl] 23a	170
5.3.5.14	[(Cp ^{IMI} Me)NiCl] 24	171
5.3.5.15	[(Cp ^{IMI} Me)NiI] 24b	172
5.3.5.16	[(Cp ^{IMI} Bz)NiBr] 24c	173

5.3.5.17	1-(2-(1H-Inden-3-yl)ethyl)-1-methylimidazol-2-yliden-(η^5 -cyclopentadienyl)nickel(II)chlorid 25a	174
5.3.6	Darstellung der homobimetallischen Metallocen-imidazol-2-ylidenkomplexe.....	175
5.3.6.1	$[(Cp^{IMl}Me)Rh_2(NBD)_2]X$ 26	175
5.3.6.2	$[(Cp^{IMl}Me)Rh_2(COD)_2]X$ 26a	176
5.3.6.3	$[(Cp^{IMl}Me)Ir_2(COD)_2]X$ 27	177
5.3.7	Darstellung der verbrückten Metallocen-Imidazolium-Komplexe	178
5.3.7.1	$[(CpIMl)Mn(CO)_3]$ 28	178
5.3.7.2	$[(CpIMl)_2Fe]$ 29	179
5.3.7.3	$[(CpIMl)Co(CO)_2]$ 30	180
5.3.7.4	$[(CpIMl^HMe)Co(CO)_2]I$ 30a	181
5.3.7.5	$[(CpIMl^HMe)Ir(COD)]I$ 31	182
5.3.7.6	$[(CpIMl^HBz)Ir(COD)]Br$ 31a	183
5.3.8	Darstellung der 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-Komplexe	184
5.3.8.1	3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-(η^4 -cycloocta-1,5-dien)-rhodiumchlorid 32	184
5.3.8.2	3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-(η^5 -cyclopentadienyl)-nickelchlorid 33	185
6	Anhang	187
6.1	Abkürzungsverzeichnis	187
6.2	Daten zu den Kristallstrukturanalysen.....	189
6.2.1	Kristallstrukturdaten von 5c	189
6.2.2	Kristallstrukturdaten von 15a	193
6.2.3	Kristallstrukturdaten von 16b	199
6.2.4	Kristallstrukturdaten von 19	206
6.2.5	Kristallstrukturdaten von 22a	213
6.2.6	Kristallstrukturdaten von 24	220
6.2.7	Kristallstrukturdaten von 24b	227
6.2.8	Kristallstrukturdaten von 24c	233
6.2.9	Kristallstrukturdaten von 34	242
6.3	Literaturverzeichnis	248

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der Ursprung der heutigen metallorganischen Chemie liegt in der Entdeckung des französischen Chemikers und Apothekers *Cadet de Grassicourt* (um 1760). In seiner Militärapotheke experimentierte er mit arsenhaltigen Cobaltmineralien und konnte durch Erhitzen dieser mit Kaliumacetat die Verbindung Kakodyloxid $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ isolieren. Die nach ihm benannte „Cadet'sche Flüssigkeit“ ist die erste bekannte Organometallverbindung¹. 1827 konnte der dänische Chemiker *Zeise* den ersten Olefinkomplex $\text{Na}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^{2,3}$ darstellen. Bereits 40 Jahre später wurde die erste Carbonylverbindung $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ durch *Schützenberger* dargestellt und wenig später publizierte *Mond*⁴ die Synthese der binären Carbonylkomplexe $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Mit der Synthese von $[(\text{PtMe}_3\text{I})_4]$ gelang *Pope* und *Peachey*⁵ 1907 die Darstellung der ersten σ -Organoübergangsmetallverbindung. Die auch zur heutigen Zeit in der organischen Chemie bedeutenden Magnesiumorganyle RMgX wurden zur Jahrhundertwende erstmalig vom französischen Chemiker *Victor Grignard*⁶ entdeckt, der dafür 1912 den Nobelpreis erhielt.

Die Entdeckung des Ferrocens durch die Arbeitsgruppen von *Pauson*⁷ und *Miller*⁸ war ein Quantensprung in der Entwicklung der Organometallchemie und förderte die Etablierung dieser als eigenständiges Fachgebiet. *Fischer*⁹ und *Wilkinson*^{10,11} führten die „Sandwich-Struktur“ ein, nachdem sie die zuvor postulierte Ferrocenstruktur mit zwei Eisen-Kohlenstoff- σ -Einfachbindungen, anhand der röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen von *Dunitz*¹², widerlegt hatten.

Aufgrund der Variabilität der Organometallverbindungen gab es zunehmend mögliche neue Anwendungsbereiche in der großtechnischen Katalyse. Die Entdeckung der Hydroformulierung durch *Roelen* 1938 stellte den ersten industriellen Meilenstein der Metallorganischen Katalyse dar und ist das älteste und bedeutendste Verfahren der Welt^{13,14}. Weiterführende Optimierungen von *Wilkinson*¹⁵ resultierten im Einsatz von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}]$ als Katalysator anstelle des „klassischen“ $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$, der die Umsetzung funktionalisierter Alkene ermöglicht, sowie mildere Reaktionsbedingungen erlaubte.

Die im Mühlheimer Institut von *Karl Ziegler* (1953)¹⁶⁻¹⁸ entwickelte Alkylchemie des Aluminiums legte die Grundlage für die großtechnische Olefin-Polymerisation, mit deren Hilfe Mitte der fünfziger Jahre das Kunststoffzeitalter anbrach. Einen entscheidenden weiteren Schritt vollzog die Mailänder Gruppe um *Giulio Natta*^{19,20} mit der Herstellung von isotaktischen Polypropylenen, Grundlage der Großproduktion thermoplastischer Polyolefine.

Vor allem die Arbeiten von Brintzinger^{21,22}, mit der erstmaligen Verwendung eines chiralen C₂-symmetrischen zirconiumbasierenden Metallocens in der Olefinpolymerisation und der damit verbundenen stereospezifischen isotaktischen Propen-Polymerisation, bedeuteten einen weiteren Fortschritt auf dem Gebiet der homogenen Katalyse.

Die N-heterocyclischen Carbene haben als Liganden in Übergangsmetallkomplexen in den letzten Jahren großen Einzug in den Bereich der homogenen Katalyse erhalten, der durch ihre interessanten Eigenschaften, vor allem gegenüber den etablierten Ligandsystemen, wie den Phosphanen, zu begründen ist.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Synthese von geeigneten Ligandvorstufen für den Aufbau von verbrückten chelatisierenden N-heterocyclischen Metallocenkomplexen erarbeitet und optimiert werden, die ein breites Spektrum organischer Grundgerüste durch einfache Variation der eingesetzten Reaktanden ermöglicht.

Mit Hilfe verschiedener Konzepte soll im Anschluss die Darstellung sowie die Charakterisierung der verbrückten bifunktionellen Übergangsmetallkomplexe mit einer Reihe von verschiedenen Metallen erfolgen. Die Fixierung des Ligandengerüsts am Metallzentrum könnte für mögliche katalytische Applikationen interessant sein, da sie z. B. die Labilität der Komplexe verringert und Chiralität induzieren kann.

Ein weiterer Blickpunkt dieser Arbeit soll im Aufbau von homo- bzw. heterobimetallischer Verbindungen liegen. In diesem Zusammenhang sollen Methoden zur Darstellung geeigneter Vorstufen erarbeitet werden.

2 Bisheriger Kenntnisstand

Die homogene Katalyse hat in den letzten Jahrzehnten starke Bedeutung in der industriellen Chemie erlangt. Der Einsatz von Übergangsmetallen, die durch stabilisierende Liganden im niedervalenten Zustand gehalten werden, erleichterte eindrucksvoll den Aufbau von komplizierten Molekülstrukturen. Das Design dieser Steuerliganden zählt zu den wichtigsten Arbeitsgebieten im Bereich der homogenen Katalyse. Besonders häufig zu finden sind ein- und mehrzählige Liganden mit Phosphor (Phosphane, Phosphite) und Stickstoff (Amine, Amide, Imine, Imide und Nitrile) als koordinierende Atome.

Ebenfalls wichtige Vertreter sind die Cyclopentadienyl- und Cyclopentadienyl-ähnlichen Liganden, die vor allem durch den Einsatz bei homogenen Polymerisationsversuchen bekannt wurden. Die große Bedeutung der Cyclopentadienyl- und Cyclopentadienyl-ähnlichen Liganden wird durch die große Zahl von Metall-Cp-Komplexen mit nahezu sämtlichen Übergangs-, sowie vielen Hauptgruppenmetallen repräsentiert. Durch die Derivatisierung dieser Liganden können die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften der resultierenden Komplexe in einem weiten Spektrum modifiziert werden. Die Substitution eines Wasserstoffatoms gegen einen über einen organischen Spacer geeigneter Länge verbrückten Donorliganden führt zu zweizähligen Chelat-Liganden (Abb. 2.1). In der Regel ist die Cyclopentadienyl-einheit fest an das Metallzentrum gebunden, fungiert in einer Vielzahl von Reaktionen ausschließlich als Zuschauerligand und ist nicht aktiv an der Reaktion beteiligt.

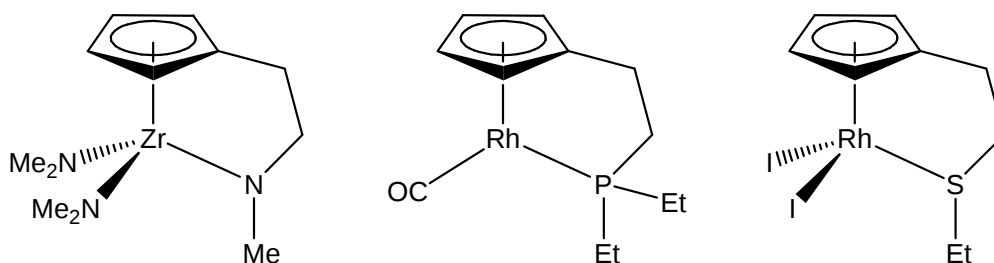


Abbildung 2.1: Komplexe mit N-, P- und S-funktionalisierten Cyclopentadienylliganden

Von hemilabilen Liganden spricht man, wenn die zusätzliche Donorfunktion nur schwach an das Metallzentrum gebunden ist. Die labile Gruppe kann in diesen Ver-

bindungen leicht durch andere Moleküle verdrängt werden, die dann an einer metallvermittelten Reaktion teilhaben können. Auf der anderen Seite kann die Donorgruppe auch eine freie Koordinationsstelle am Metall besetzen und zur Stabilisierung des Komplexes durch die Chelatisierung beitragen, die dann die Desaktivierung des Metallkomplexes beispielsweise durch Dimerisierung verhindert. Es gibt bereits eine Vielzahl von Donorfunktionen, die über eine Seitenkette mit dem Cp-Ring verknüpft sind. So wurden beispielsweise amino-²³, phosphan-²⁴ und sulfid-funktionalisierte²⁵ Cyclopentadienylsysteme aufgebaut (Abb. 2.1).

Durch die stetige Nachfrage an maßgeschneiderten Katalysatorsystemen ist eine Substanzklasse in den Vordergrund getreten, die durch die Arbeiten von Fischer^[26,27] und seiner Schule (1964) schon länger bekannt waren, aber bis dato eine eher untergeordnete Rolle spielten. Die Rede ist von Liganden des zweibindigen Kohlenstoffs, die sogenannten Carbene, die ein Potenzial zur Erweiterung der standardisierten Systeme aufweisen könnten.

2.1 Einführung in die Substanzklasse der N-heterocyclischen Carbene (NHC)

Unter dem Begriff „Carben“ versteht man allgemein Verbindungen des Typs $:CR^1R^2$ des divalenten Kohlenstoffs mit einem Elektronensextett. Die Reste R^1 und R^2 können Alkyl, Aryl, Alkoxy und Aminogruppen sein. Erst in den letzten 15 Jahren rückten die Carbene als potenzielle Liganden von Übergangsmetallkomplexen vor allem in der homogenen Katalyse in den Fokus näherer Betrachtungen.

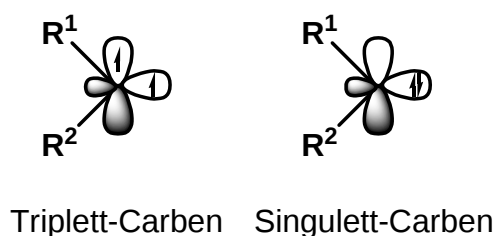


Abbildung 2.1.1: Elektronenkonfiguration von Triplet- und Singulett-Carbenen.

Man unterscheidet innerhalb der Gruppe der Carbene zwischen Triplett- und Singulett-Carbenen, je nachdem, ob die nichtbindenden Elektronen gepaart oder ungepaart vorliegen (Abb. 2.1.1).

Bezüglich ihres Spinzustandes weisen die Carbene eine unterschiedliche Reaktivität auf. In ihren Bindungseigenschaften gegenüber Übergangsmetallen zeichnen sich die Carbene besonders durch ihr Verhältnis zwischen σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften aus.

In der Literatur werden häufig die Bezeichnungen Fischer- und Schrock-Carbene verwendet, die dann gleichzeitig eine Klassifizierung der Reaktivität des Carbens, der Substituenten, der Oxidationsstufe des Metalls und der übrigen Liganden macht. Die Fischer-Carbene zeichnen sich vor allem durch eine elektrophile Reaktivität aus, die durch π -Donorsubstituenten wie Heteroatome oder Arylgruppen und/oder weitere starke π -Akzeptorliganden am niedervalenten Metallzentrum resultiert. Befinden sich demgegenüber nur Organylsubstituenten ohne π -Donorcharakter am Carbenkohlenstoff und liegt ferner das Metallzentrum in einer hohen Oxidationsstufe vor, dann hat man es mit Carbenen nucleophiler Reaktivität zu tun, die Schrock-Carbene genannt werden.

Die Stabilisierung von Singulett-Carbenen kann durch den Erhalt der Elektroneutralität des Carbenkohlenstoffatoms realisiert werden. Durch die Einführung von zwei π -Donor-, σ -Akzeptorsubstituenten bzw. zwei π -Akzeptor-, σ -Donorsubstituenten oder einem π -Donor- und einem π -Akzeptorsubstituenten kann dies realisiert werden. Eine weitere Möglichkeit liegt in der Komplexstabilisierung durch sterisch stark anspruchsvolle Substituenten am Carbenzentrum, die Zersetzungsreaktionen minimieren.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen von *Sauers*²⁸ und *Heinemann*²⁹ zeigen, dass beim Übergang vom Methylen **A** zum aminosubstituierten Carben **B** der $-I$ -Effekt der Stickstoffatome eine Stabilisierung von ca. 20 kcal/mol bewirkt. Geht man zu einer vollständig planaren Konformation über, resultiert durch die Delokalisierung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in das unbesetzte p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms eine weitere Stabilisierung von 70 kcal/mol.

Die Zyklisierung zum Imidazolidin-2-yliden **1c** erbringt weitere 6 kcal/mol, die Bildung von Imidazol-2-yliden **1d** sogar weitere 26 kcal/mol im Vergleich zum planaren Aminocarben. Dies sollte durch eine teilweise zyklische Delokalisierung der π -Elektronen erklärt werden (Abb. 2.1.2).

Die Addition von OsO_4 an die C-C-Doppelbindung des fünfgliedrigen Heterozyklus und neueste Ladungsdichtestudien³⁰ zeigen, dass hier wenig bis gar keine π -Aromatizität vorliegt.

In den Molekülstrukturen zahlreicher Metall-NHC-Komplexe werden recht lange Metall-Carben-Abstände von 210 pm beobachtet, während die entsprechenden Abstände in den Fischer- und Schrock-Komplexen deutlich unter 200 ppm liegen und somit einen Doppelbindungscharakter aufweisen, was bei den zuletzt genannten durch eine Rückbindung erklärt werden kann.

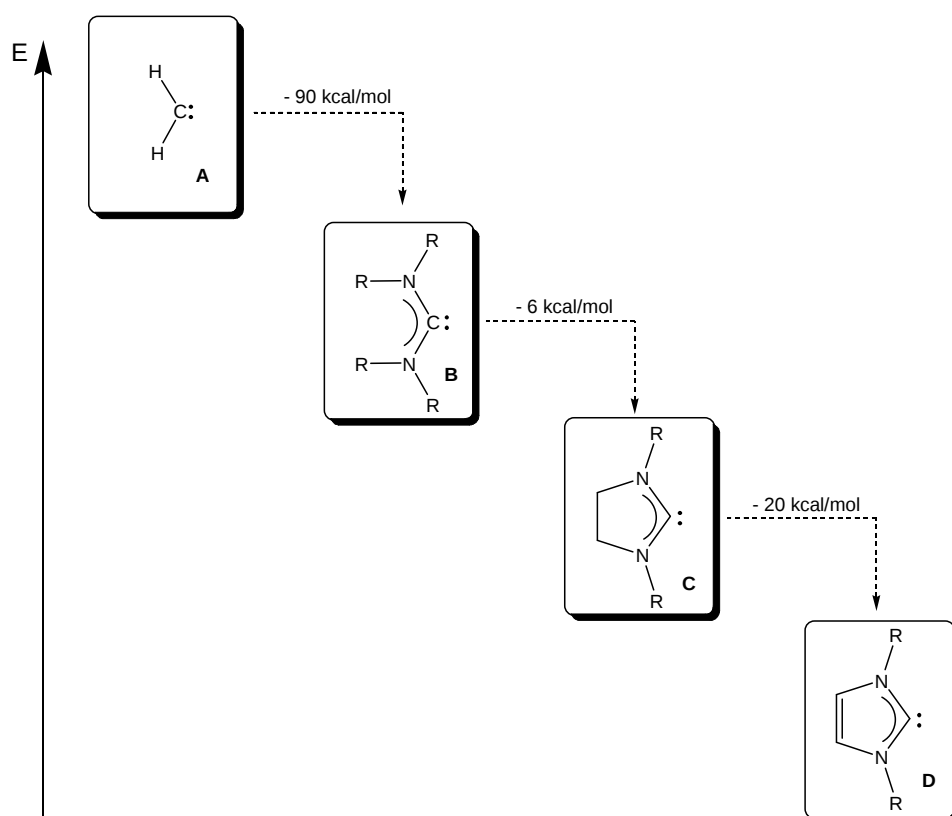


Abbildung 2.1.2: Energiegewinn beim Übergang Methylen, Diaminocarben, Imidazolidin, Imidazolyli-

Im Unterschied zu diesen fungieren N-heterocyclische Carbene fast ausschließlich als σ -Donoren. Eine π -Rückbindung vom Metall zum Carbenkohlenstoff wird in den meisten Fällen nicht beobachtet^{31,32}.

Für die Metall-NHC-Komplexe ergibt sich aufgrund der besonderen Bindungssituation der nucleophilen NHC-Liganden eine freie Drehbarkeit der Liganden um die Metall-Carben-Achse, die nur durch sterische Effekte der Substituenten der Carbene eingeschränkt sein kann.

Als Wegbereiter der N-heterocyclischen Carbenchemie, die in den letzten Jahren durch die Arbeiten von *Arduengo* das Interesse vieler Arbeitsgruppen neu erweckte, sind *Wanzlick*³³ und *Öfele*³⁴ zu nennen. 1968 gelang es ihnen erstmalig, N-heterocyclische Carbene in Form ihrer Metallkomplexe zu synthetisieren (Abb. 2.1.3).

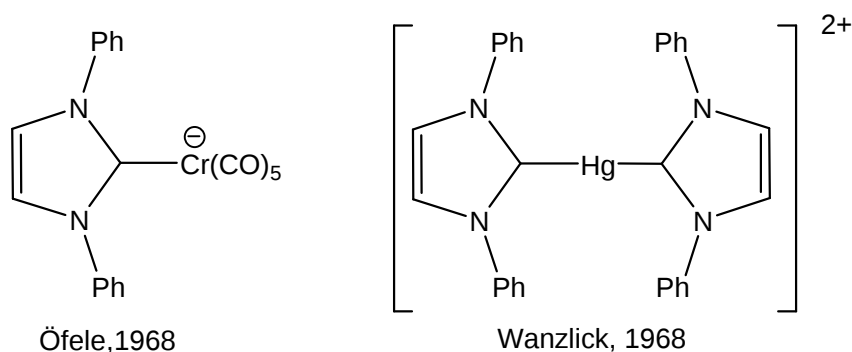


Abbildung 2.1.3: Die ersten 1,3-Di-R-imidazol-2-yliden Metallkomplexe

Durch die Arbeiten *Arduengos* erlebten die *Wanzlick/Öfele-Komplexe* eine Renaissance. *Arduengo*³⁵ gelang es durch Deprotonierung der von *Wanzlick* und *Öfele* eingesetzten 1,3-Di-R-imidazoliumsalze, erstmals freie Carbene in Form der 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidene zu isolieren und zu kristallisieren (Abb. 2.1.4).

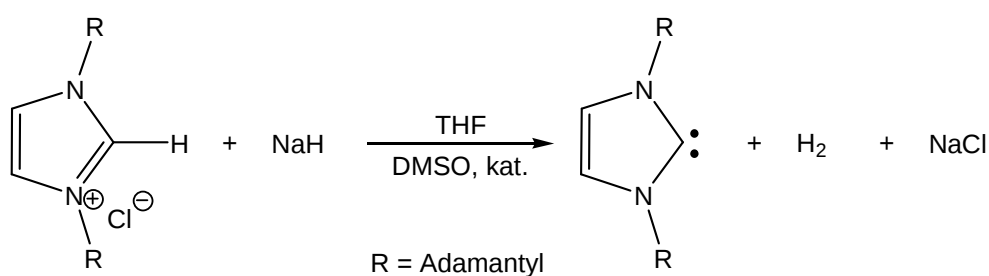


Abbildung 2.1.4: Darstellung der ersten freien 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidene

Aus langjährigen strukturellen Untersuchungen von Metallcarbenkomplexen^{36,37} und unter Betrachtung von sterischen und elektronischen Eigenschaften der NHC-Liganden ergibt sich, dass die Bindung der NHC-Einheit zum Metall am ehesten einer dativen σ -Bindung ähnelt, wie sie in Phosphan-Komplexen zu finden ist. Die Bindungslängen der Metall-Carben-Bindung liegen im Bereich von Einfachbin-

dungen. Auch theoretische Berechnungen^{29,38,39}, die einen geringen π -Anteil voraussagen, unterstützen diese Beobachtung.

2.2 Darstellung der Carbene und ihrer Metallkomplexe

Für die Synthese der freien Carbene sind eine Reihe von verschiedenen Konzepten erarbeitet worden. Der Ausgangspunkt aller Synthesen sind die 1,3-R,R'-Imidazoliumsalze, die auf mehreren Wegen zugänglich sind. Für den Aufbau von symmetrischen Imidazoliumsalzen mit sterisch anspruchsvollen Resten hat sich eine einstufige Ringschlussynthese, die von Arduengo patentiert wurde⁴⁰, als sehr effizient erwiesen. Dabei wird ein primäres Amin, Glyoxal und Paraformaldehyd in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol/Wasser zur Reaktion gebracht und das Wasser azeotrop entfernt (Abb. 2.2.1). 1996 gelang unter deutlich mildereren Bedingungen die racemisierungsfreie Darstellung von C₂-symmetrischen, chiralen 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen⁴¹⁻⁴³.

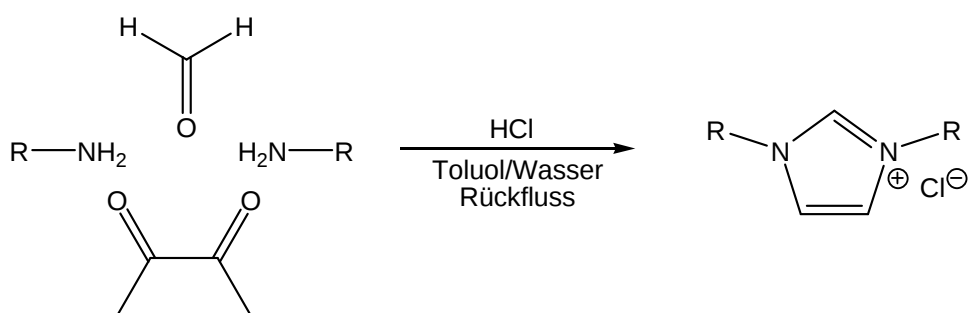


Abbildung 2.5.1: Darstellung der 1,3-Di-R-Imidazoliumsalze

Die von *Gridnev* publizierte Methode stellt einen Zugang zu unsymmetrisch substituierten 1,3-R,R'-Imidazoliumsalzen dar⁴⁴. In einer Ringschlussynthese werden zunächst 1-Alkylimidazole hergestellt, die anschließend in einer Substitutionsreaktion in die entsprechenden unsymmetrischen Derivate überführt werden (Abb. 2.2.2).

Alternativ können aus Lithium- bzw. Kaliumimidazolid durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden in einer Salzmetathesereaktion die 1-Alkylimidazole dargestellt werden, die im Anschluss durch weitere Alkylierung in die Imidazoliumsalze überführt werden können. Eine Limitierung dieser Route liegt darin begründet, dass ausschließlich primäre Alkylhalogenide eingesetzt werden können, da die konkurrierenden Eliminie-

rungsreaktionen bereits bei sekundären Alkylhalogeniden großen Einfluss gewinnen und eine Alkylierung mit tertiären Alkylhalogeniden praktisch unmöglich ist.

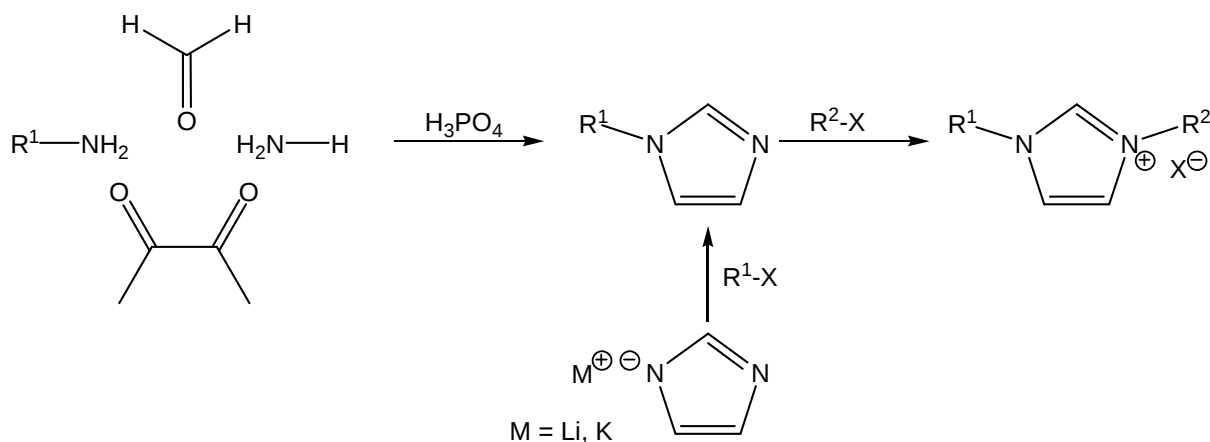


Abbildung 2.2.2: Darstellung von unsymmetrischen 1,3-R,R'-Imidazoliumsalzen

Die pK_s -Werte von N,N-Dialkylimidazoliumsalzen werden in der Literatur^{45,46} mit 20 in Tetrahydrofuran und 23 in DMSO angegeben. Die freien Carbene besitzen dann eine höhere Basizität als gewöhnliche Amine. Die Darstellung der Imidazolylide erfolgt aus diesem Grund durch eine Deprotonierung der Imidazoliumsalze mit starken Basen, wie z.B. Metallhydriden, -amiden und -alkoxiden (Abb. 2.2.3).

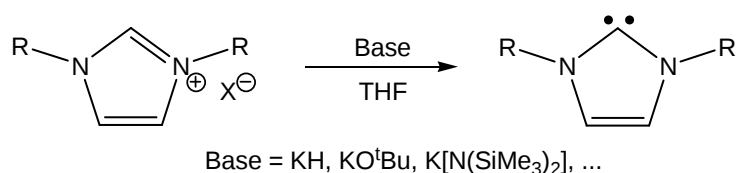


Abbildung 2.2.3: Allgemeine Synthese der Imidazolylide

Sterisch stark anspruchsvolle Basen, wie LDA oder K[N(SiMe₃)₂], eignen sich vor allem für Systeme, die Methylen- oder andere Kohlenwasserstoffbrücken enthalten, da diese nicht angegriffen werden, sondern selektiv das Carben bilden⁴⁷.

Danopoulos und *Downing*⁴⁸ konnten zeigen, dass in einer zweistufigen Reaktion Indenyl- bzw. Fluorenyl-substituierte Imidazoliumsalze mit K[N(SiMe₃)₂] in die „Kaliumcarbene“ überführt werden können. Im ersten Schritt wurde zunächst das freie Carben isoliert, das im Anschluss mit einem weiteren Äquivalent der Base unter Deprotonierung des Diensystems in das „Kaliumcarben“ überführt wurde (Abb. 2.2.4).

Jedoch sind die Darstellung der Zwischenprodukte und der Metallkomplexe sehr aufwendig und die erzielten Ausbeuten mäßig hoch.

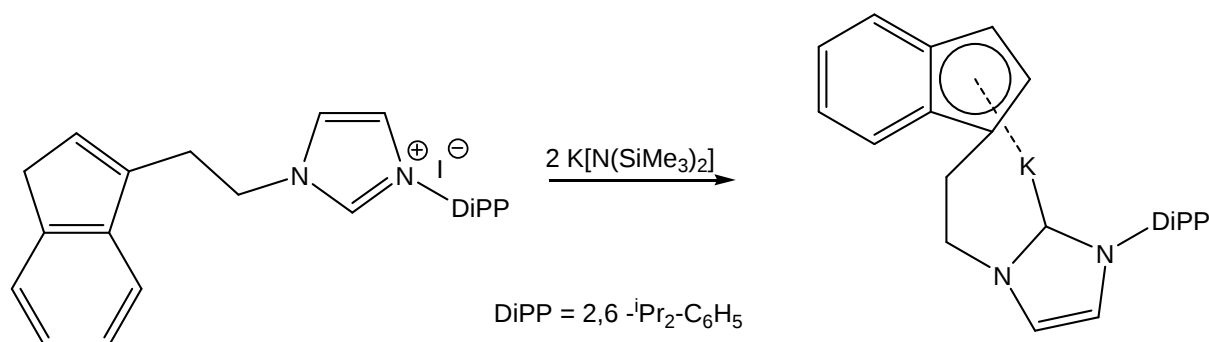


Abbildung 2.2.4: Darstellung eines „Kaliumcarbens“

In einer alternativen Methode konnte *Kuhn* zeigen, dass die Entschwefelung mit Kalium von Thioharnstoffderivaten ebenfalls zu Imidazolylenen führt⁴⁹ (Abb. 2.2.5).

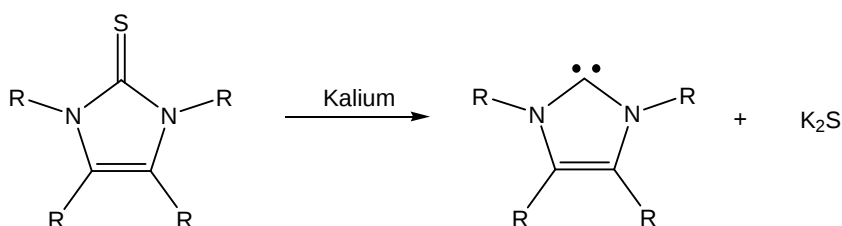


Abbildung 2.2.5: Darstellung freier Carbene aus Thioharnstoffderivaten

Die Bildung der Übergangsmetallcarbenkomplexe kann auf verschiedenen Wegen erzielt werden. Ein einfacher Zugang liegt in der direkten Umsetzung der Imidazoliumsalze mit Metallprecursoren, die ein oder mehrere basische Liganden (Hydrid, Alkoxid, Acetat oder Amid) besitzen (Abb. 2.2.6).

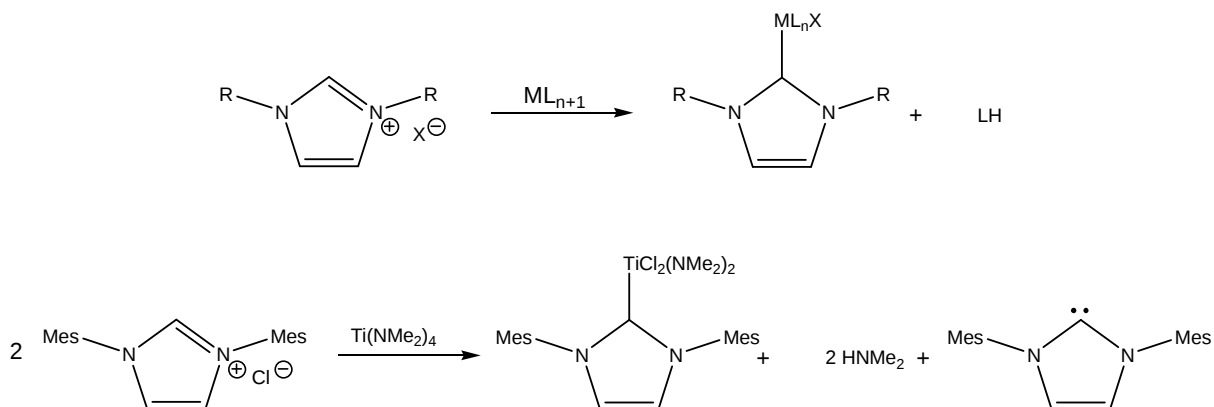


Abbildung 2.2.6: Darstellung von Metallcarbenkomplexen (Variante A)

Die Bildung der Übergangsmetallkomplexe erfolgt durch eine *in situ* Protonierung des basischen Liganden^{33,34,37,50,51}.

Steht keine geeignete Metallvorstufe zur Verfügung, wird in der Regel über das „freie“ Carben versucht, den Metallkomplex zu bilden, da das freie Carben in der Lage ist, Elektronendonoren wie CO oder Phosphanliganden zu verdrängen⁵²⁻⁵⁴ (Abb. 2.2.7).

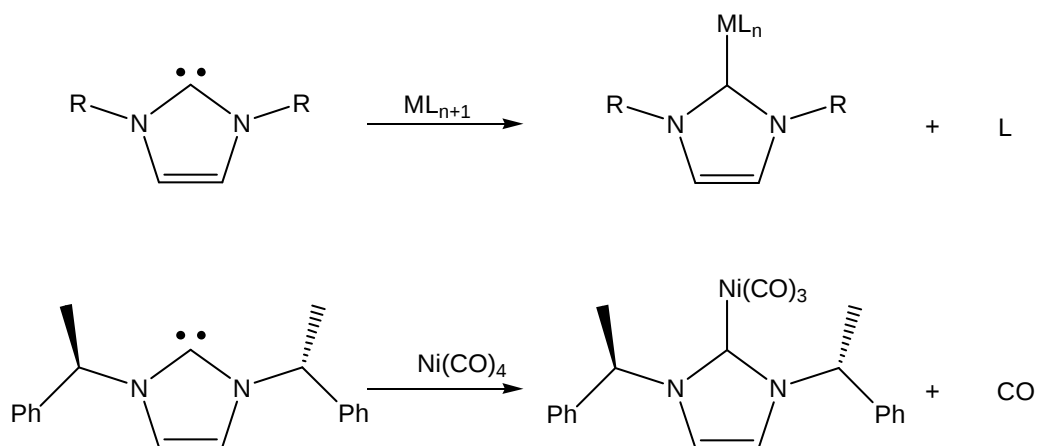


Abbildung 2.2.7: Darstellung von Metallcarbenkomplexen (Variante B)

Ein sehr mildes Deprotonierungsreagenz für die Bildung von Carben-Komplexen ist Silber(I)oxid, das gleichzeitig zur Einführung von Silber als Zentralmetall in NHC-Komplexen dient.

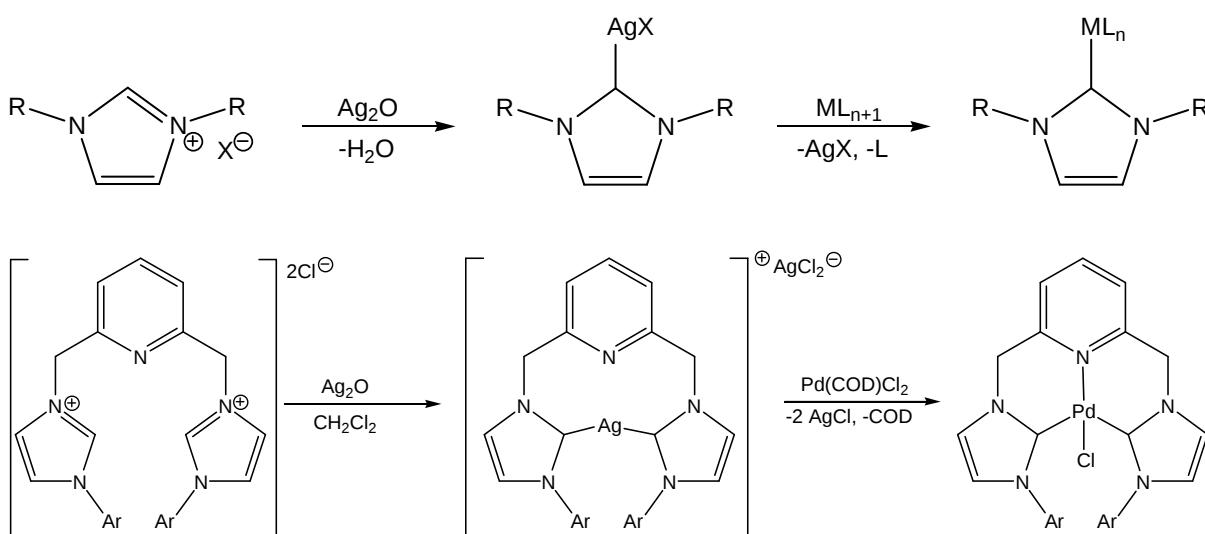


Abbildung 2.2.8: Darstellung von Metallcarbenkomplexen (Variante C)

Aus den entsprechenden Imidazoliumsalzen werden unter Behandlung mit Ag_2O die Silberhalogenidkomplexe erhalten, die als NHC-Transferreagenzien eingesetzt werden, um den NHC-Liganden auf ein anderes Metall, wie z.B. Rhodium, Iridium oder Palladium, zu übertragen.

Aufgrund der hohen Triebkraft der Bildung unlöslicher Silberhalogenide werden sehr hohe Ausbeuten erzielt (Abb. 2.2.8). Diese Methode kann äußerst hilfreich sein, wenn die Ligandvorstufen Protonen besitzen, die eine vergleichbare Acidität ähnlich der des Imidazoliumringes haben, oder wenn die Deprotonierung mit einer starken Base nicht erfolgreich verläuft⁵⁵⁻⁵⁷.

Auch Metallocene sind durch eine aktuelle Erweiterung der Imidazoliumroute zugänglich. Die Imidazoliumsalze werden mit Chromo- bzw. Nickelocen unter Abspaltung von Cyclopentadien zu den Metallocen-carbenkomplexen umgesetzt^{58,59} (Abb. 2.2.9). Die sich bildende Metall-Halogenbindung ist die treibende Kraft dieser Reaktion, was im Fall der Nickelkomplexe zusätzlich durch die Bildung einer 18 Valenzelektronenspezies begünstigt wird.

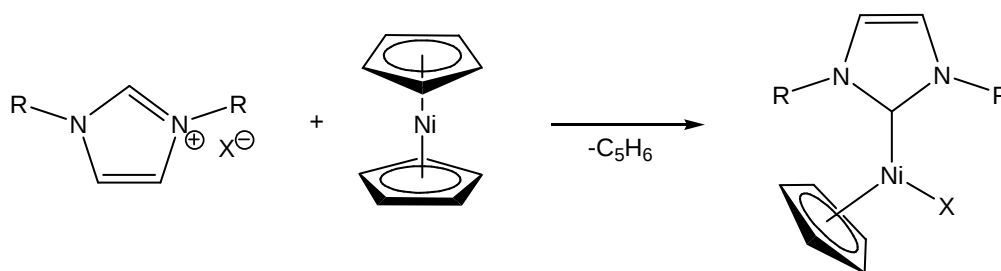


Abbildung 2.2.9: Darstellung von Metallocen-carbenkomplexen (Variante D)

Beim Vergleich der NHC-Komplexe mit entsprechenden Übergangsmetallphosphankomplexen sind zwei Vorteile hervorzuheben:

1. Eine starke Metall-Ligandbindung,
2. Die einfachen Modifizierungsmöglichkeiten des Ligandensystems, die ein breites Anwendungsspektrum in der Katalyse ermöglichen.

Die Arbeiten von *Gooßen*^{41,42} zeigen, dass chirale NHC-Liganden einfach zugänglich sind und für die Übertragung von chiralen Informationen genutzt werden können. Eine weitere Applikation besteht in der Immobilisierung der NHC-Komplexe, wie es *Blechert*^{60,61} vorgestellt hat. Dabei wird der Heterozyklus direkt

auf einem Träger aufgebaut. Aufgrund der Variabilität des Grundgerüsts sind auch wasserlösliche⁶²⁻⁶⁴ und in fluorierten Phasen^{65,66} lösliche Systeme zugänglich (Abb. 2.2.10).

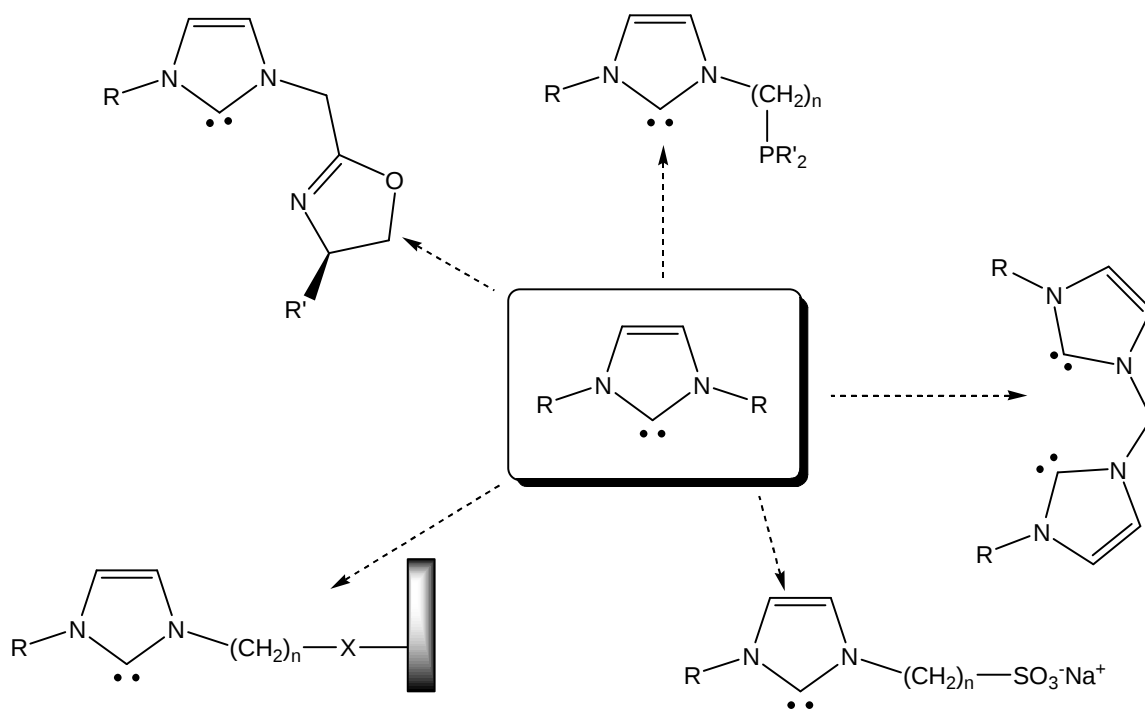
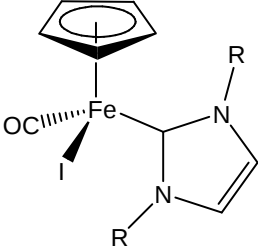
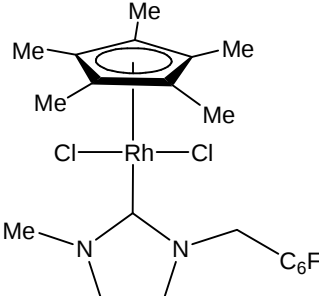
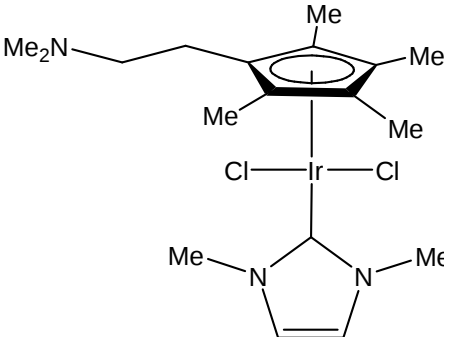
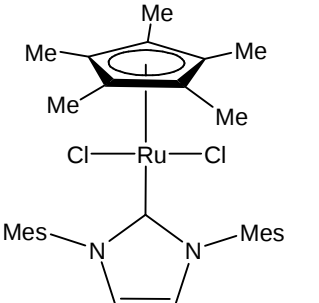
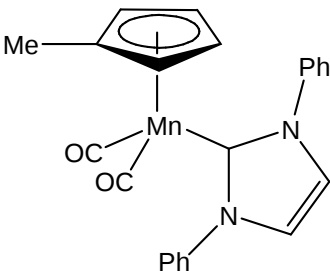
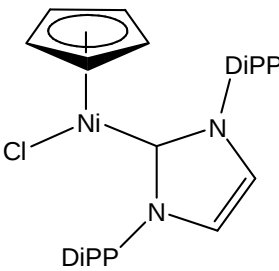
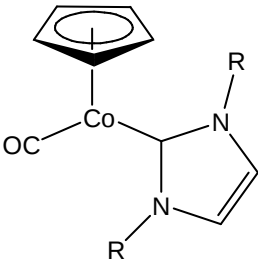
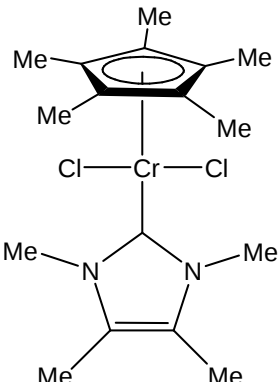


Abbildung 2.2.10: Vielseitigkeit der Imidazolylidene

2.3 Metallocen-NHC-Komplexe

In der Literatur sind inzwischen eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen bekannt, die eine getrennte Cyclopentadienyl- und eine NHC-Einheit tragen. Einige dieser vorgestellten Verbindungen werden in der homogenen Katalyse verwendet und sollen im Weiteren als Vergleichssubstanzen (Bindungslängen und -winkel) für die nachfolgend dargestellten Komplexe dienen. In Tabelle 2.5.1. sind einige ausgewählte Beispiele von Komplexen des Typs $[\text{CpM}(\text{NHC})\text{L}_n]$ aufgelistet.

Tabelle 2.5.1: Ausgewählte Beispiele für Metallocen-NHC-Komplexe

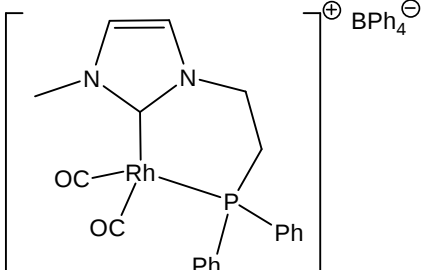
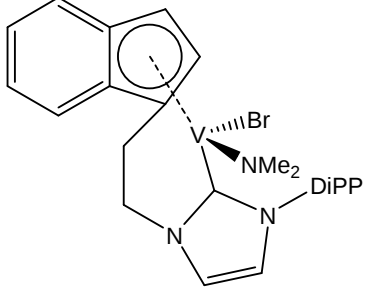
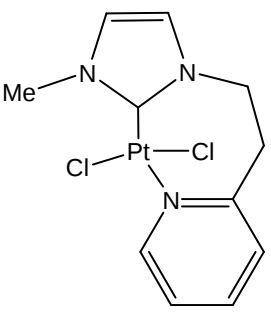
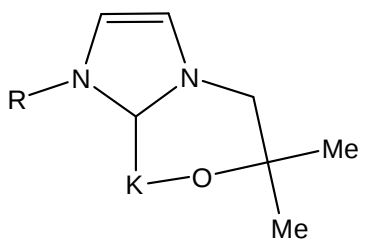
Verbindung	Lit.:	Verbindung	Lit.:
	67		68
	69		70
	71		72,73
	71		74

2.4 Verbrückte Übergangsmetall-(NHC)-Komplexe

Die Arbeiten über Cyclopentadienylliganden mit chelatisierenden neutralen oder anionischen „klassischen“ Donorfunktionen führten zu aktiven Polymerisations-, Oligomerisations-, C-H-Aktivierungs- und Hydroaminierungskatalysatoren.

Die Rolle der Donorfunktion, die über einen organischen Spacer verknüpft ist, kann in diesen katalytischen Reaktionen mehrere Effekte haben. Sie kann zur Stabilisierung des Komplexes durch die Chelatisierung beitragen und Chiralität induzieren. Des Weiteren kann aufgrund der koordinativen Regidität die Unterdrückung von Substitutions- und Komproportionierungsreaktionen erfolgen.

Tabelle 2.4.1: Beispiele für verbrückte NHC-Komplexe

Verbindung	Lit.:	Verbindung	Lit.:
	51	 DiPP = 2,6-ⁱPr₂-C₆H₅	55
	47		44

Zusätzlich gibt es Beispiele in der Literatur von gemischten mehrzähligen Donorliganden, die sowohl NHC- als auch Phosphor und Stickstoffdonorfunktionen tragen (vgl. Tabelle 2.4.1). Zu nennen wären in diesem Zusammenhang NHC-Imin-^{75,76}, NHC-Hydroxy/Alkoxy/Phenoxy-⁷⁷⁻⁷⁹, NHC-Amin/Amid-⁸⁰⁻⁸², NHC-Sulfid-⁸³ und NHC-

Phosphinliganden⁸³⁻⁸⁵ und ihre Metallkomplexe. Anwendungen dieser Komplexe in der homogenen Katalyse sind bis heute eher selten, aber es gibt Beispiele von asymmetrischen Hydrierungen, Heck-Reaktionen und Olefinmetathesereaktionen.

2.5 NHC-Komplexe in der homogenen Katalyse

Seit 10 Jahren finden die NHC-Komplexe ein breites Anwendungsspektrum in der homogenen Katalyse. Neben den Palladium-katalysierten Kupplungs-, den Hydro-silylierungs- und den Arylaminierungsreaktionen ist vor allem die Olefinmetathese für den Einsatz der NHC-Komplexe zu nennen.

2.5.1 Heck-Reaktion

Ein großer Nachteil der klassischen phosphanbasierten Komplexe für die Heck-Reaktion ist in ihrer thermischen Labilität zu sehen. Da die Zersetzung der Katalysatoren schon bei Temperaturen über 120° C beobachtet wird, zeigen vor allem die präparativ interessanten Arylchloride bei diesen Temperaturen keine Reaktivität. Die erste in der Literatur beschriebene Heckreaktion unter Verwendung eines hocheffektiven *cis*-konfigurierten Palladiumkomplexes auf der Basis eines NHC-Liganden wurde 1995 durch *Herrmann*^{86,87} et al. beschrieben.

Weitergehende Untersuchungen dieses neuartigen Katalysatorsystems zeigten, dass der NHC-Ligand in der Lage ist, sowohl die Pd(II)- als auch die intermediär gebildete Pd(0)-Spezies zu stabilisieren und somit im höchsten Maße für die Aktivierung von Arylchloriden geeignet zu sein.

Diese neuartigen Katalysatoren weisen gegenüber herkömmlichen Katalysatorsystemen eine Reihe von Vorteilen auf. Neben der hohen Aktivität ist vor allem die Resistenz gegenüber Hitze und Feuchtigkeit aufgrund der stabilen Metall-Carben-Bindung zu nennen. Ein weiterer Vorteil liegt in der leichten Zugänglichkeit der Komplexe. Weiterhin werden große Ligandüberschüsse nicht länger benötigt (Abb. 2.5.1.1).

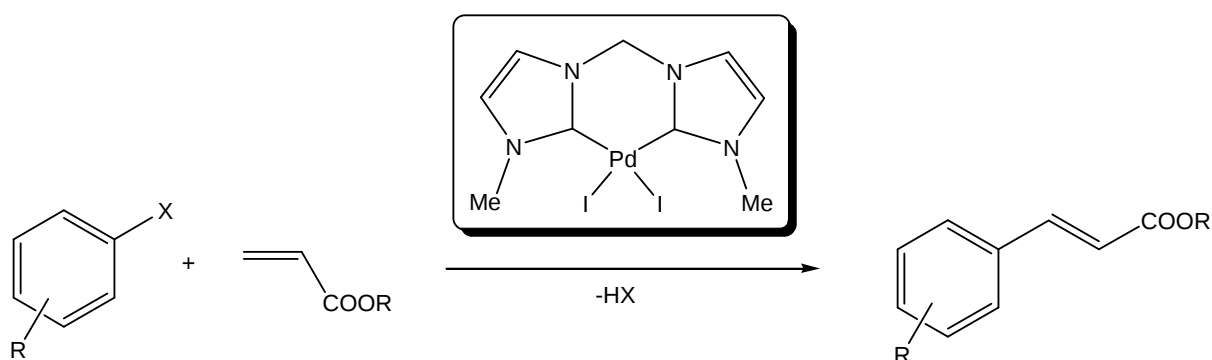


Abbildung 2.5.1.1: Palladium-NHC-Komplexe in der Heck-Reaktion

2.5.2 Olefinmetathese

Vor allem das breite Feld der Olefinmetathesereaktionen wurde durch die NHC-Liganden regelrecht revolutioniert. Dabei sind die Ringöffnungspolymerisation (ROMP), die azyklische Dienmetathese (ADMET) und die Ringschlussmetathese (RCM) die bisher am intensivsten untersuchten Reaktionen. Es wird deutlich, dass NHC-Liganden das Ruthenium zum vielversprechendsten „Olefinmetathese-Metall“ gemacht haben, vor allem aufgrund der großen Toleranz und Kompatibilität gegenüber funktionellen Gruppen und protischen Solvenzsyste-men sowie der milden Reaktionsbedingungen – üblicherweise Raumtemperatur.

Das Feld der Olefinmetathese wurde durch die Entwicklung neuartiger Katalysatoren, die sich durch ihre Stabilität, ihre hohe Aktivität als auch ihre Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen auszeichnen, in den letzten 15 Jahren revolutioniert. Die von Schrock et al.⁸⁸⁻⁹¹ dargestellten Wolfram- und Molybdän-Alkylidenkomplexe weisen eine hohe Aktivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf, sind aber aufgrund ihrer großen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit nur unter Schutzgas zu verwenden. Demgegenüber zeigen die Grubbs-Katalysatoren⁹² eine erstaunliche Stabilität, sind aber im Vergleich zu den Schrock-Systemen deutlich weniger aktiv und z. B. für Schwefel- und Phosphordonor-funktionalisierte Substrate vollständig ungeeignet.

Dichtefunktionalrechnungen ergaben niedrigere Dissoziationsbarrieren für die NHC-Liganden als für die entsprechende Phosphanliganden⁹³. Studien zum Ligandenaustausch deuteten allerdings darauf hin, dass die π -Bindung des Olefins der

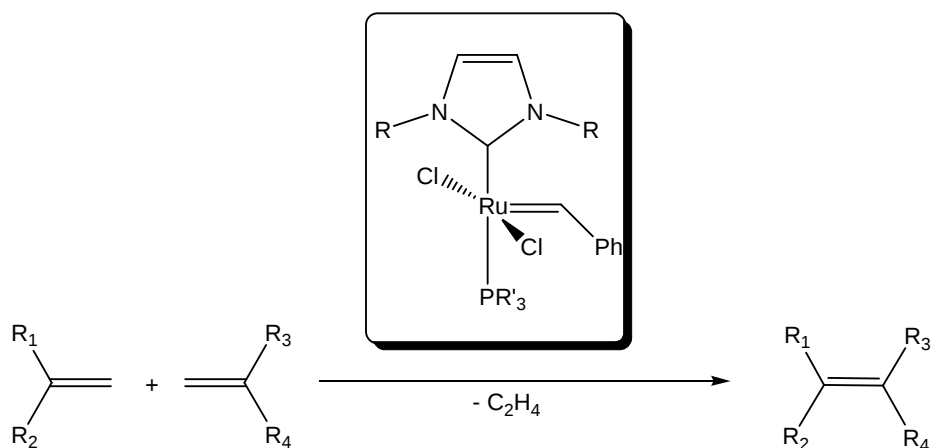


Abbildung 2.5.2.1: NHC-Rutheniumkomplex für die Olefinmetathese

entscheidende Faktor sein könnte⁹⁴. Dabei stabilisiert das Carben die Bindung des Olefins an das Metallzentrum, was als Grund für die herausragenden Aktivitäten der Katalysatoren angesehen werden kann⁹⁴ (Abb. 2.5.2.1).

Ein aktuelles Beispiel zeigt, dass heterozyklische Metallcarbenkomplexe auch für katalytische Hydrothiolierungen zum Einsatz kommen können⁷³ (Abb. 2.5.2.2).

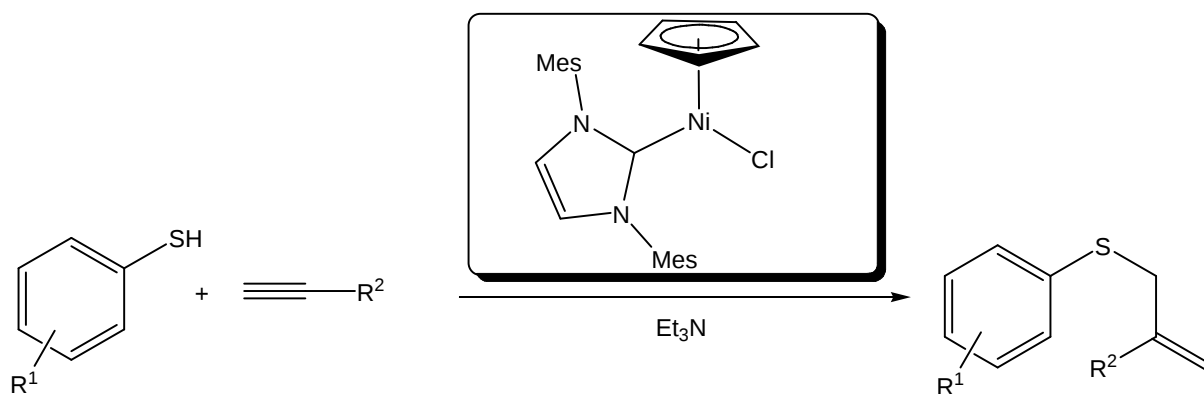


Abbildung 2.5.2.2: Katalytische Hydrothiolierung von Alkinen

3 Eigene Ergebnisse

3.1 Synthese der Liganden

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit liegt im Aufbau eines Ligandensystems, welches es ermöglicht, durch eine einfache Variation der Reaktanden oder Ausgangsmaterialien eine Vielzahl von verschiedenen Derivaten mit unterschiedlichem Substitutionsmuster aufzubauen. Sehr geeignet für einen einfachen Zugang von verbrückten Metall-Carben-Komplexen erscheinen Imidazoliumsalze, die eine C_2 -verbückende Cyclopentadienyleinheit aufweisen (Abb.: 3.1.1).

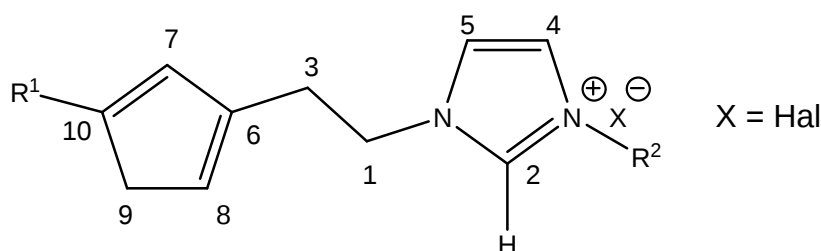
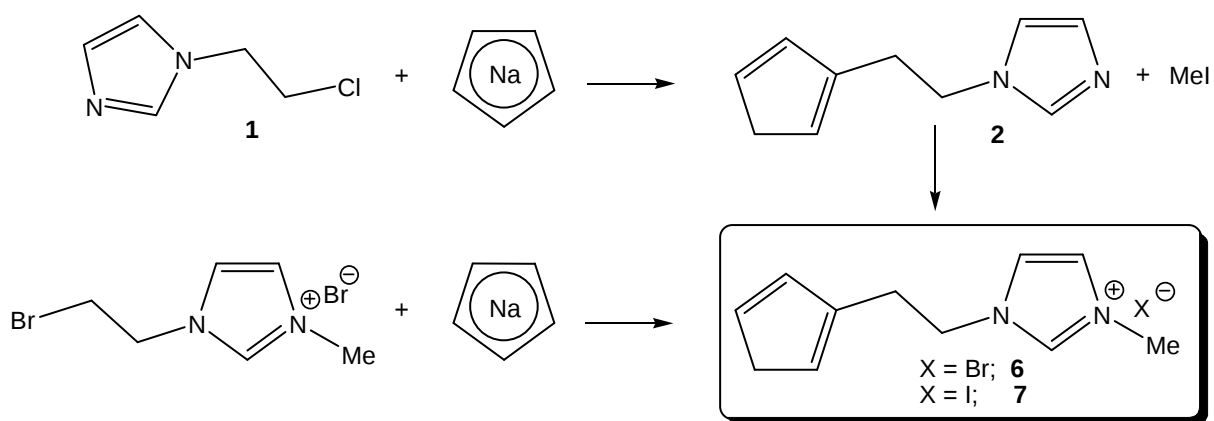


Abbildung 3.1.1: C_2 -verbückendes cyclopentadienylfunktionalisiertes Imidazoliumsalz

Für die Synthese der Liganden sind zwei unterschiedliche Konzepte erarbeitet worden. Erstens können die Imidazoliumsalze durch eine dreistufige Synthese aus einfachen und kostengünstigen Ausgangssubstanzen aufgebaut werden.

Am Anfang dieses Verfahrens steht zunächst die Darstellung von 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1**, das im Anschluss mit $Na(C_5H_5)$ oder anderen substituierten Cyclopentadienylalkalimetall-Verbindungen in die Imidazolderivate **2** bzw. **2a** überführt werden kann. Durch die abschließende Reaktion mit aktiven Alkylhalogeniden, wie Methyljodid oder Benzylbromid, werden die Imidazoliumsalze **7** und **8** leicht und in moderaten Ausbeuten zugänglich.

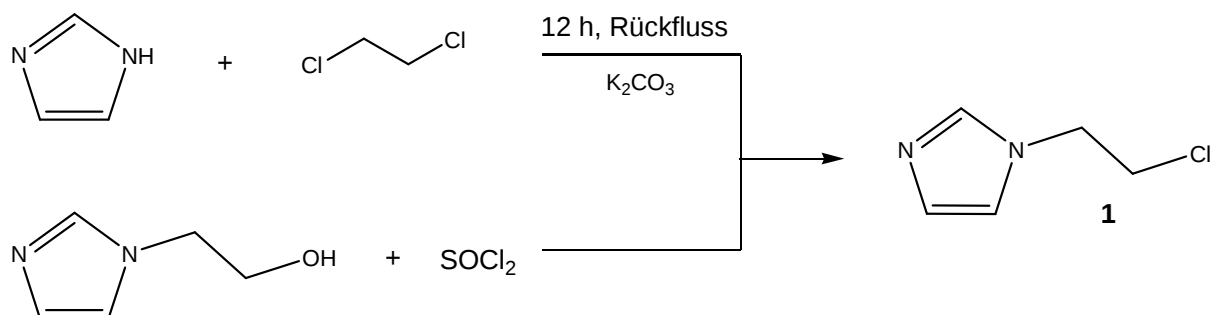
Die zweite Variante unterscheidet sich dahingehend, dass zunächst ein Imidazoliumsalz⁹⁵, das in der Literatur beschrieben und einfach zugänglich ist, dargestellt wird, welches im Anschluss mit $Na(C_5H_5)$ das gewünschte Imidazoliumsalz **6** liefert (Abb.: 3.1.2).

Abbildung 3.1.2: Synthese der Imidazoliumsalze **6** und **7**

3.1.1 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1**

Als Startpunkt der Synthese wird 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1** verwendet. Dabei wird nicht auf das literaturbekannte Verfahren⁹⁶ zurückgegriffen, sondern eine alternative einstufige Synthese entwickelt. Die Ausbeuten sind im Vergleich zur Literatur deutlich schlechter, aber der Vorteil dieser Methode liegt darin begründet, dass das gewünschte Produkt nicht als Hydrochlorid-Addukt anfällt (Abb. 3.1.3) und eine aufwendige Aufarbeitung vermieden werden kann.

Für die Synthese wird Imidazol in Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem 1,2-Dichlorethan zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionsdauer von 12 h wird die Reaktionslösung abfiltriert und mit Wasser gewaschen, um das nicht umgesetzte Imidazol zu entfernen.

Abbildung 3.1.3: Vergleich der Darstellung von 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1** mit dem Literaturverfahren (unten)

Die Entfernung des überschüssigen 1,2-Dichlorethans im Vakuum liefert das Produkt in Form einer orange-roten Flüssigkeit. Die massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Daten stimmen sehr gut mit den Vergleichsdaten in der Literatur überein.

3.1.2 Darstellung der Cyclopentadienyl-ethyl-imidazole

Im folgenden Abschnitt wird die Verknüpfung der Imidazoleinheit mit dem Cyclopentadienylsystem beschrieben. In einer S_N2 -Reaktion wird 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1** mit $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ oder $\text{Li}(\text{tBuCp})$ in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht. (Abb. 3.1.2.1). Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur und anschließender wässriger Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man in moderaten Ausbeuten die gewünschten Produkte in Form brauner ölig Flüssigkeiten.

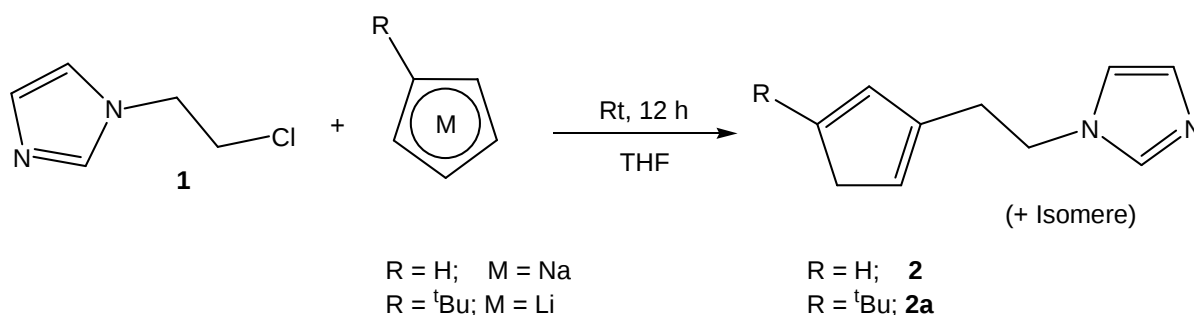


Abbildung 3.1.2.1: allgemeine Route zur Darstellung der Cyclopentadienyl-ethyl-imidazole

Die Charakterisierung des C-C-verknüpften Systems 1-(2-(Cyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol **2** und der ^tbutyl-substituierten Verbindung **2a** erfolgt mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. Die Zielverbindung **2** stimmt mit den berechneten Werten der Elementaranalyse überein.

Im Massenspektrum der Verbindung **2** ist bei $m/z = 160$ das Molekülion, das gleichzeitig den Basispeak bildet, zu sehen. Weiterhin wird durch H-Transfer gebildetes Methylimidazol bei $m/z = 82$ $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_7]^+$ und als Fragment $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2]^+$ bei $m/z = 79$ beobachtet.

Im Protonenresonanzspektrum sind die drei Wasserstoffatome der Imidazoleinheit als Singuletts bei 7.20, 7.11 und 6.52 ppm zu sehen. Die olefinischen Wasserstoff-

atome des Cyclopentadienylsystems werden als ein breites Multiplett im erwarteten Bereich zwischen 6.33-5.73 ppm ersichtlich. Die H-Atome der Brückenkohlenstoffatome treten als drei Triplets bei 3.49, 3.43 und 2.32 ppm in Resonanz. Des Weiteren sind ebenfalls zwei Multipletts der nichtolefinischen Wasserstoffatome des Cyclopentadienylringes bei 2.66 und 2.47 ppm zu sehen. Das Auftreten dieser beiden Multipletts, sowie der drei beobachteten Triplets der Brückenwasserstoffatome und der breiten Signale der Cyclopentadienylprotonen spricht für das Vorliegen eines Isomerengemisches der Verbindung **2**, da sich die Doppelbindungen des Cyclopentadienylringes aufgrund 1,5-sigmatropen Wanderungen innerhalb des organischen Rests an jeder Position befinden können.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die quartären Kohlenstoffatome der Isomere bei 144.70 und 142.92 ppm deutlich tieffeldverschoben in Resonanz. Für die olefinischen Kohlenstoffatome sind 6 Signale zwischen 134.43 und 128.42 ppm zu sehen. Die Imidazoleinheit weist drei Signale mit chemischen Verschiebungen von 137.31, 129.27 und 118.95 ppm auf. Die Signale bei 46.65 und 45.99 ppm sowie 32.23 und 31.66 ppm werden den Kohlenstoffatomen der Brückeneinheit zugeordnet. Für die nichtolefinischen C-Atome sind Signale bei 43.37 und 41.57 ppm zu sehen.

Das Massenspektrum der Verbindung **2a** zeigt den Molekülionenpeak mit einer relativen Intensität von 70 % bei $m/z = 216$. Die Abspaltung der t Butyl-Gruppe wird bei $m/z = 159$ und von Methylimidazol bei $m/z = 134$ detektiert.

Die Summenformel der Zielverbindung **2a** wird mit Hilfe der Hochauflösungsmassenspektrometrie überprüft. Der experimentelle Wert von $m/z = 216.1634$ für das Molekülion weicht nur geringfügig vom theoretischen Wert von $m/z = 216.1626$ ab.

Die t butyl-substituierte Verbindung **2a** zeigt im Vergleich zur vorherig diskutierten Substanz ein ähnliches ^1H -NMR-Spektrum. Die drei Singulets bei 7.46, 7.04 und 6.88 ppm werden den Wasserstoffatomen des Imidazolringes zugeordnet, die Signalen sind vergleichbar mit den entsprechenden Signalen für **2**. Auch für die olefinischen Protonen des Cyclopentadienylringes sind mehrere Multipletts im erwarteten Bereich zwischen 6.23-5.81 ppm zu sehen. Weiterhin treten die H-Atome der Ethylideneinheit leicht tieffeldverschoben gegenüber Verbindung **2** bei 4.10 und 2.92

ppm in Resonanz. Man beobachtet für diese Wasserstoffatome zwei Multipletts. Die nichtolefinischen Protonen der Cyclopentadienyleinheit sind bei 2.80 ppm zu sehen. Die Wasserstoffatome der ^tButyl-Gruppe werden als breites Signal bei 1.15 ppm mit einer Intensität von 9 H-Atomen beobachtet.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **2a** werden ähnliche Signallagen wie für die unsubstituierte Verbindung **2** gefunden. Sämtliche ¹³C-Resonanzen sind in Tabelle 3.1.2.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1.2.1: 50 MHz ¹³C-NMR-Daten der Verbindung **2** und **2a**

Verbindung	C _{quart.}	C(Cp)	C2, C4, C5	C(CH ₂)	C(^t Bu)
2^a	144.70, 142.94	134.43, 132.52, 128.75, 43.37, 41.57	134.04, 137.31, 129.27, 131.66, 118.95, 128.42,	46.65, 45.99, 32.23, 31.66	
2a^b	143.18, 140.93, 159.79, 157.22,	136.32, 128.33, 41.45,	134.27, 135.89, 128.27, 128.07, 117.89	45.96, 32.01, 31.02	40.88, 40.75, 29.81, 29.70

^a C₆D₆

^b CDCl₃

Die analoge indenylsubstituierte Verbindung 1-(2-(1H-inden-3-yl)ethyl)-1H-imidazol **2c** ist durch die Reaktion von 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1** und Indenylkalium nach wässriger Aufarbeitung gemäß Abbildung 3.1.2.2 zugänglich. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung entsteht im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Synthesen kein Isomerengemisch. Es wird ausschließlich die Verbindung mit der höher substituierten Doppelbindung gebildet (Abb. 3.1.2.2).

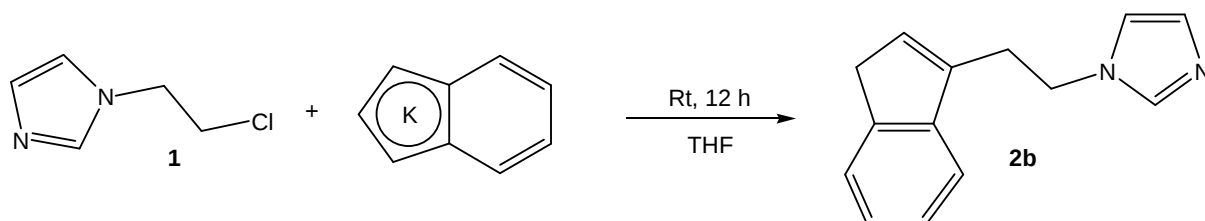


Abbildung 3.1.2.2: Darstellung der Verbindung **2b**

Die Charakterisierung erfolgt mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. Im Massenspektrum der Verbindung **2b** wird das Molekülion, das gleichzeitig den Basispeak bildet, bei $m/z = 210$ detektiert. Die Fragmentierung liefert durch einen Bindungsbruch der verbrückenden C–C-Bindung zwei Fragmente bei $m/z = 128$ und $m/z = 82$, die den Fragmenten $[C_{10}H_8]^+$ und Methylimidazol zugeordnet werden können.

Die Untersuchung der Verbindung **2b** mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt die elementare Zusammensetzung des Molekülions. Der theoretische Wert von $m/z = 210.1157$ korreliert sehr gut mit dem experimentellen Wert von $m/z = 210.1161$.

Im Protonenresonanzspektrum der Verbindung **2b** erscheinen die Signale der vier aromatischen Protonen der Sechsringeinheit, sowie das des Heterozyklus im normalen Bereich zwischen 7.29 und 7.00 ppm. Diese können durch Auswertung der Kopplungsmuster den einzelnen H-Atomen zugeordnet werden. Das Proton H^5 des Heterozyklus erscheint bei 6.40 ppm. Für das olefinische Wasserstoffatom des Indenylfünfringes beobachtet man erwartungsgemäß ein deutlich tieffeldverschobenes Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.66 ppm. Die Wasserstoffe der Brückenkohlenstoffatome treten bei chemischen Verschiebungen von 3.43 und 2.39 ppm jeweils als Triplets in Resonanz. Die vicinale Kopplungskonstante wird zu 7.3 Hz bestimmt. Für die nichtolefinischen Protonen der Indenyleinheit wird ein Signal bei 2.94 ppm mit einer Intensität von zwei Protonen beobachtet. Diese Indizien lassen auf die Lage der Doppelbindung in dem Fünfring am substituierten Kohlenstoff schließen.

Zur weiteren Charakterisierung und zur eindeutigen Signalzuordnung wurde zusätzlich ein korreliertes 1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum aufgenommen. Die quartären Kohlenstoffatome des Sechsringes werden deutlich tieffeldverschoben bei chemischen Verschiebungen von 143.44 ppm detektiert. Ebenso wird für das *ipso*-Kohlenstoffatom der Fünfringeinheit ein zu tiefem Feld verschobenes Signal bei 139.03 ppm beobachtet. Die Kohlenstoffatome des Heterozyklus treten bei 136.30, 128.38 und 118.15 ppm in Resonanz. Die weiteren Sechsringkohlenstoffatome werden bei chemischen Verschiebungen von 129.50, 125.45, 124.23 und 123.25 ppm im

erwarteten Bereich detektiert. Für den olefinischen Kohlenstoff wird ein Signal bei 117.77 ppm beobachtet, demgegenüber erscheint das nichtolefinische bei 37.15 ppm im Spektrum. Die Signale bei 44.66 und 28.87 ppm werden den Brückenkohlenstoffen zugeordnet.

3.1.3 Hauptgruppenelementverbindungen des Cyclopentadienyl-ethyl-imidazols

Die Einführung einer Trimethylsilylgruppe ermöglicht die Koordination von Übergangsmetallen an das Cyclopentadienylsystem. Die eingesetzten Übergangsmetallchloride werden unter Abspaltung der guten Abgangsgruppe Me_3SiCl in die entsprechenden Halbsandwichverbindungen überführt^{97,98}.

Für die Darstellung des trimethylsilyl-substituierten Cyclopentadienyl-ethyl-imidazols **4** wird zunächst die Verbindung **2** mit n-Butyllithium in die Lithioverbindung **3** (Abb.: 3.1.3.1) überführt. Dafür wird die Verbindung **2** in Diethylether gelöst und mit n-Butyllithium in Hexan bei 0 °C versetzt (Abb. 3.1. 3.1). Die entstehende Suspension wird unter Erwärmen auf Raumtemperatur 12 h gerührt, im Anschluss abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit Diethylether gewaschen. Der weiße pyrophore Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Er kann problemlos über einen längeren Zeitraum unter Inertgas gelagert werden.

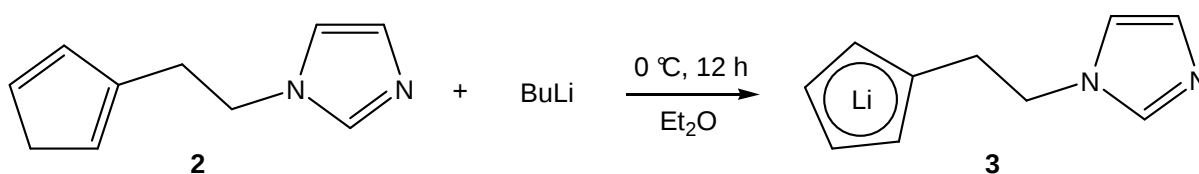


Abbildung 3.1.3.1: Darstellung des Lithiumsalzes **3**

Die Charakterisierung erfolgt aufgrund des ionischen Charakters und der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit ausschließlich über NMR-Spektroskopie.

In Abbildung 3.1.3.2 ist das in d_8 -THF aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zu sehen und zeigt für die Protonen der Imidazoleinheit drei Singulets bei 7.23, 6.91 und 6.80

ppm. Die Wasserstoffatome des Cyclopentadienylsystems treten als AA'BB'-System in Resonanz und erscheinen als Pseudotriplets bei chemischen Verschiebungen von 5.42 und 5.30 ppm mit einer Intensität von jeweils zwei Protonen. Für die H-Atome der Brückeneinheit beobachtet man zwei Triplets bei 4.06 und 2.82 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 7.1 Hz.

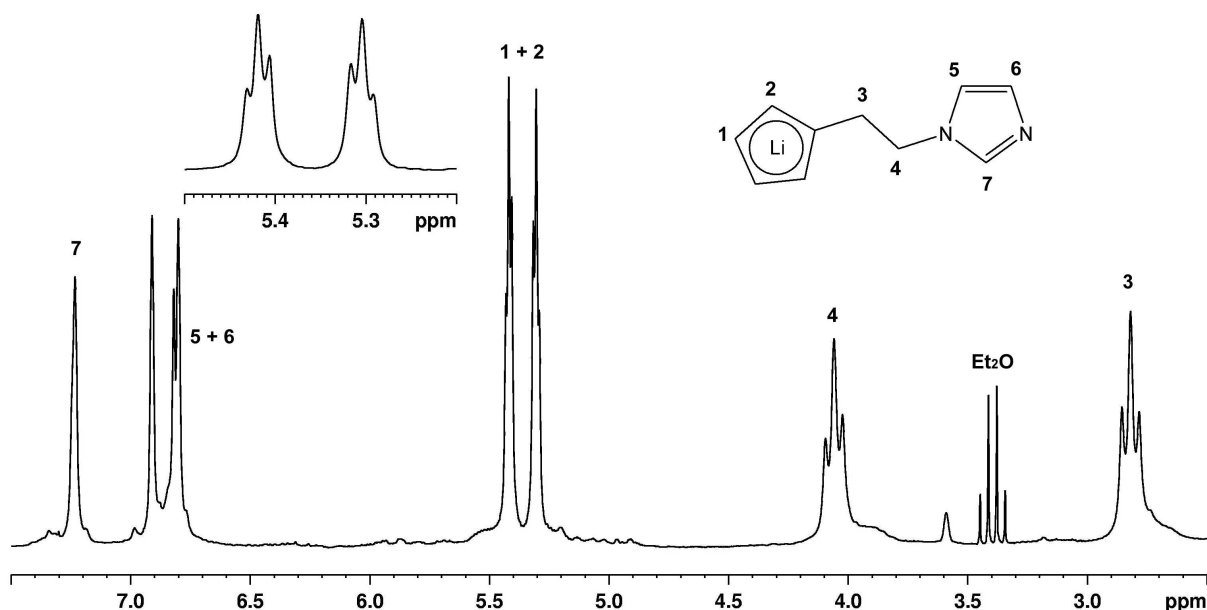


Abbildung 3.1.3.2: ^1H -NMR-Spektrum von **3** in d_8 -Tetrahydrofuran

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal des quartären Kohlenstoffatoms deutlich tieffeldverschoben bei 144.35 ppm. Für die Methinkohlenstoffatome sind zwei Signale bei 114.63 und 103.71 ppm zu sehen. Wie erwartet, werden für die Kohlenstoffatome des Heterozyklus drei Signale bei 138.65, 128.09 und 120.15 ppm beobachtet. Die Signale bei 51.00 und 33.57 ppm werden den Kohlenstoffatomen der Brückeneinheit zugeordnet.

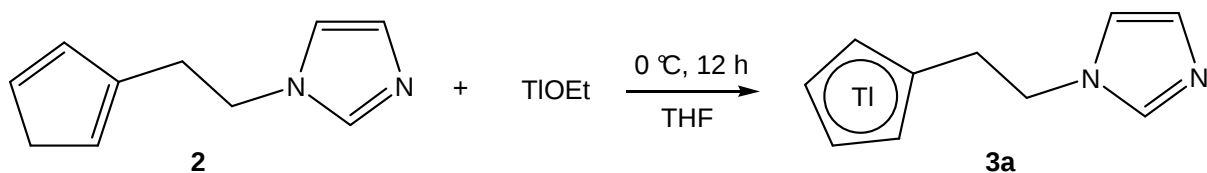


Abbildung 3.1.3.3: Darstellung der Thalliumverbindung **3a**

Die zu **3** analoge Thalliumverbindung **3a** ist durch Deprotonierung von **2** in Gegenwart von einem Äquivalent Thalliummethanolat zugänglich. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wird die Zielverbindung **3a** als grauer Feststoff in 74 %-iger Ausbeute erhalten (Abb. 3.1.3.3).

Die Charakterisierung erfolgt mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie.

Das Massenspektrum der Verbindung **3a** zeigt den Molekülionenpeak mit einer relativen Intensität von 41 % bei $m/z = 364$. Für dieses Signal wird unter Hochauflösungsbedingungen mit $m/z = 364.0670$ eine gute Korrelation mit dem berechneten Wert von $m/z = 364.0666$ gefunden, welcher die erwartete Elementzusammensetzung bestätigt. Die Abspaltung von Methylimidazol liefert das Signal bei $m/z = 286$. Der Basispeak, der durch die Abspaltung des organischen Restes entsteht, wird bei $m/z = 205$ durch das Ion $[Tl]^+$ gebildet. Weiterhin wird ein Signal bei $m/z = 160$ beobachtet, das dem Fragment $[M - Tl]^+$ zugeordnet wird.

Das 1H -NMR-Spektrum von **3a** ähnelt sehr dem von Verbindung **3** und zeigt für die Protonen der Imidazoleinheit drei Singuletts bei 7.60, 7.16 und 6.84 ppm. Für **3a** werden die Signale bei 5.72 und 5.57 ppm in Form zweier Pseudotripletts mit einer Kopplungskonstanten von 2.4 bzw. 2.6 Hz gefunden, wie sie für monosubstituierte Cyclopentadienylverbindungen typisch sind. Für die H-Atome der Brückeneinheit beobachtet man zwei Tripletts bei 4.06 und 2.87 ppm mit einer $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstante von 7.5 Hz.

Tabelle 3.1.3.1: 200 MHz 1H -NMR-Daten der Verbindungen **3** und **3a**

Verbindung	H2, H4, H5	H(Cp)	H(CH ₂)
3^a	7.23, 6.91, 6.80	5.42, 5.30 $^3J_{HH}=2.6^c$	4.06, 2.82 $^3J_{HH}=7.1^c$
3^b	7.55, 7.11, 6.81	5.22	3.96, 2.80
3a^b	7.60, 7.16, 6.84	5.72, 5.57 $^3J_{HH}=2.4, 2.6^c$	4.06, 2.87 $^3J_{HH}=7.5^c$

^a d₈-THF ^b d₆-DMSO ^c $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstanten in Hz

Die ^1H -NMR-Daten der metallierten Verbindungen **3** und **3a** weisen keine signifikanten Unterschiede bezüglich der chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale auf (Tabelle 3.1.3.1).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Thalliumverbindung **3a** ist die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht möglich.

3.1.4 1-(2-(Trimethylsilylcyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol

Für die Einführung einer Trimethylsilylgruppe wird das Lithiumsalz **3** mit Trimethylsilylchlorid bei 0 °C in Diethylether umgesetzt. Das entstandene LiCl wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die Charakterisierung der Verbindung **4** erfolgt mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie (Abb. 3.1.4.1).

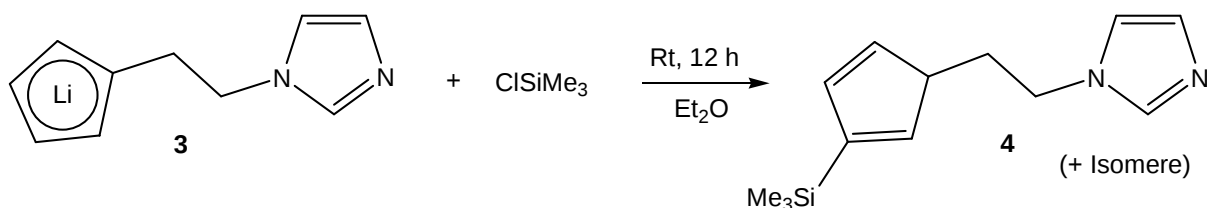


Abbildung 3.1.4.1: Darstellung von **4**

Die elementare Zusammensetzung wird mittels hochauflösender Massenspektrometrie untersucht. Der theoretische Wert von $m/z = 232.1396$ korreliert sehr gut mit dem experimentellen Wert von $m/z = 232.1401$.

Im Massenspektrum der Verbindung **4** wird für das Molekülion ein intensitätsstarkes Signal bei $m/z = 232$ gefunden. Der Basispeak, der dem Fragment $[\text{M} - \text{H}]^+$ zugeordnet wird, kann bei $m/z = 231$ beobachtet werden. Die Abspaltung einer CH_3^- , sowie der SiMe_3 -Gruppe, liefert die Signale bei $m/z = 217$ $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, $m/z = 160$ $[\text{M} - \text{SiMe}_3]^+$ und $m/z = 73$ $[\text{SiMe}_3]^+$.

Auch hier kann, wie bei den zuvor beschriebenen Cyclopentadienylethylimidazolen **2** und **2a**, das Vorliegen eines Isomerengemisches anhand der NMR-Spektren belegt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **4** sind analog zum t -butyl-

substituierten Cyclopentadienyl-ethyl-imidazol **2a** ebenfalls drei Multipletts bei 7.48, 7.03 und 6.88 ppm für die heterozyklischen Wasserstoffatome zu sehen. Des Weiteren treten die olefinischen H-Atome zwischen 6.44-6.02 ppm in Resonanz. Für die Ethylenprotonen sind zwei Multipletts bei 4.12 und 2.83 ppm zu beobachten. Die nichtolefinischen Wasserstoffatome des Cyclopentadienylringes treten bei 2.83 ppm in Resonanz. Das Spektrum zeigt weiterhin zwei Signale bei -0.07 und -0.09 ppm für die Methylgruppen des Silylsubstituenten. Die silatrop Umlagerung und der Protonenshift im Cyclopentadienylsubstituenten in **4**, welche auf den langsamen 1,2- bzw. 1,3-Protonenshift zurückgehen, führt zu zwei unterschiedlichen Doppelbindungsisomeren des Cyclopentadienperimeters und damit zu zwei Signalen der entsprechenden SiMe₃-Protonen.

Im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **2** sind im ¹³C-NMR-Spektrum ähnliche Signallagen zu beobachten. Die quartären Kohlenstoffatome treten bei 143.52 und 141.90 ppm deutlich tieffeldverschoben in Resonanz. Die Signale des Cyclopentadienylgerüsts liegen zwischen 134 ppm und 128 ppm, die restlichen Signale mit einer Verschiebung über 120 ppm gehören zu den C-Atomen der Imidazoleinheit. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 46.80 und 46.09 ppm sowie 31.87 und 31.29 ppm werden den Kohlenstoffatomen der Brückeneinheit zugeordnet. Für die nichtolefinischen C-Atome sind Signale bei 42.92 und 41.12 ppm zu sehen. Die Methylkohlenstoffatome der Trimethylsilylgruppe treten bei 1.55 und -1.19 ppm in Resonanz.

3.1.5 Darstellung der Imidazoliumsalze

3.1.5.1 3-(2-Chlorethyl)-1-methylimidazoliumiodid

Für den Aufbau der Cyclopentadienylethylimidazoliumsalze werden Halogen-ethylalkylimidazoliumsalze benötigt, die dann mit Cyclopentadienyl-alkalimetallkomplexen die gewünschten Produkte liefern.

Das chloresubstituierte Methylimidazoliumsalz **5** ist nach 12-stündiger Reaktion von **1** in Gegenwart von Methyljodid in Tetrahydrofuran erhältlich (Abb. 3.1.5.1.1). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Zugabe von Diethylether wird der in THF unlös-

liche weiße Feststoff abfiltriert, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Methylierung erfolgt unter Bildung des Imidazoliumsalzes **5** aufgrund der hohen Reaktivität des Methyljodids nahezu quantitativ.

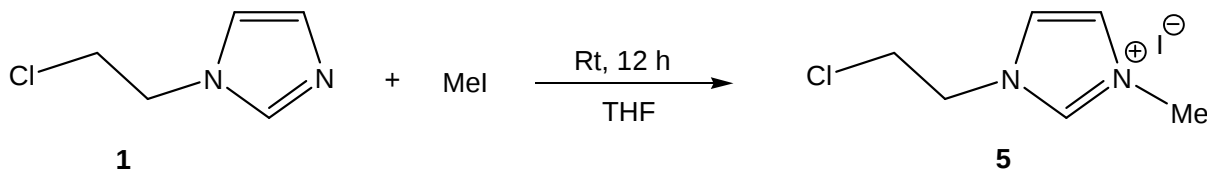


Abbildung 3.1.5.1.1: Darstellung des chlorethyl-substituierten Imidazoliumsalzes **5**

Die Zielverbindung wird durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert. Die Werte der Elementaranalyse von **5** stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein.

Im FAB-Massenspektrum der Verbindung **5** wird der Basispeak, der dem Molekölion $[M - I]^+$ zugeordnet wird, bei $m/z = 145$ beobachtet. Des Weiteren führt der Verlust von HCl zu dem intensitätschwachen Signal bei $m/z = 109$.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **5** sind für die heterozyklischen Wasserstoffatome drei Singulets zu sehen. Charakteristisch für die Imidazoliumsalze, gegenüber den bisher diskutierten Imidazolderivaten, ist die starke Tieffeldverschiebung für den am C2 befindlichen Wasserstoff, die die hohe Acidität dieses Protons reflektiert. Für dieses Wasserstoffatom wird ein Signal bei 9.21 ppm detektiert. Die weiteren Wasserstoffe der Fünfringeinheit erscheinen bei chemischen Verschiebungen von 7.83 und 7.75 ppm und liegen damit im typischen Bereich. Die Ethylenprotonen treten bei 4.56 und 4.06 ppm in Resonanz. Die Signale sind aufgespalten, die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten werden zu 5.8 Hz bestimmt. Für die Protonen der Methylgruppe ist ein Singulett bei 3.88 ppm zu beobachten.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt 6 Signale, wobei die Kohlenstoffatome der Fünfringeinheit bei 137.16, 124.31 und 123.18 ppm beobachtet werden. Die Kohlenstoffatome der CH_2 -Gruppen treten bei chemischen Verschiebungen von 51.47 und 44.00 ppm in Resonanz. Der Methylgruppe wird das Signal bei 37.77 ppm zugeordnet.

3.1.5.2 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazoliumbromid

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen und unter Verwendung von Benzylbromid ist das chloresubstituierte Benzylimidazoliumbromid **5a** auch in annähernd quantitativen Ausbeuten zugänglich (Abb. 3.1.5.2.1). Nach einer analogen Aufarbeitung erhält man das Produkt in Form eines braunen Öls.

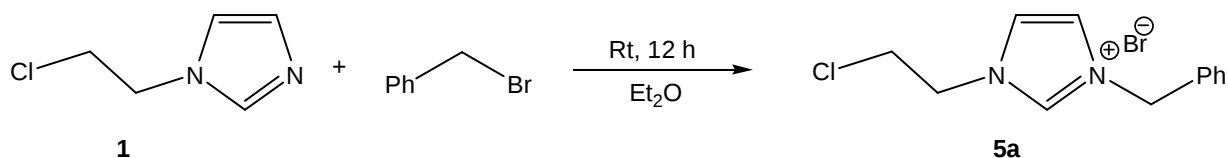


Abbildung 3.1.5.2.1: Darstellung des chlorethylsubstituierten Imidazoliumsalz **5a**

Im FAB-Massenspektrum von Verbindung **5a** ist für das Molekülion ein intensitätsstarkes Signal bei $m/z = 221$ zu sehen. Die anschließende Fragmentierung führt zum Basispeak bei $m/z = 91$, der dem Fragment $[C_7H_7]^+$ zugeordnet werden kann.

Das in d₄-MeOH aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **5a** zeigt für die Imidazoliumprotonen drei Singuletts. Wie erwartet, tritt dabei das acide Proton am C2-Atom bei 9.88 ppm in Resonanz, während die Resonanzsignale der restlichen Wasserstoffe bei 8.07 und 7.95 ppm im erwarteten Bereich zu finden sind. Die Signale bei 7.63 und 7.37 ppm werden den aromatischen Wasserstoffatomen der Phenylgruppe zugeordnet. Für die tieffeldverschobenen Benzylprotonen ist ein Singulett bei 5.71 ppm mit einer Intensität von 2 Wasserstoffatomen zu sehen. Die Wasserstoffe der CH₂-Gruppen treten bei 4.78 und 4.14 ppm in Resonanz.

Im ¹³C-Spektrum sind drei Signale bei 135.17, 130.08 und 129.66 ppm für die Kohlenstoffatome des Phenylringes zu beobachten. Die heterozyklischen C-Atome erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 137.66, 124.05 und 123.58 ppm. Für das benzyliche Kohlenstoffatom wird ein Signal bei 53.50 ppm beobachtet. Die Signale bei 51.90 und 44.13 ppm werden den Kohlenstoffen der CH₂-Gruppe zugeordnet.

3.1.5.3 3-(2-Bromethyl)-1-vinylimidazoliumbromid

Das Imidazoliumsalz 3-(2-Bromethyl)-1-methylimidazoliumbromid ist wie in der Literatur⁹⁵ beschrieben in guten Ausbeuten zugänglich und dient als Ausgangsprodukt der Synthese des cyclopentadienyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzes **6**. In Anlehnung an die Literatur wird zunächst versucht, unter ähnlichen Reaktionsbedingungen analoge 3-(2-Bromethyl)-1-alkylimidazoliumbromide darzustellen.

Viertägiges Rühren von 1H-Vinylimidazol in Gegenwart von 1,2-Dibromethan in Diethylether liefert nicht, wie gewünscht, das 3-(2-Bromethyl)-1-vinylimidazoliumbromid **5b**. Eine erfolgreiche Darstellung gelingt durch Umsetzung von 1H-Vinylimidazol in einem Überschuss von 1,2-Dibromethan. Nach 12-stündigem Erhitzen unter Rückfluss bildet sich ein weißer Feststoff, der nach dem Abfiltrieren mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Im ¹H-NMR-Spektrum sind neben den Produktsignalen auch Signale des Ethylen-1,2-bis(vinylimidazoliumbromid) **5c** zu beobachten (Abb.3.1.5.3.1).

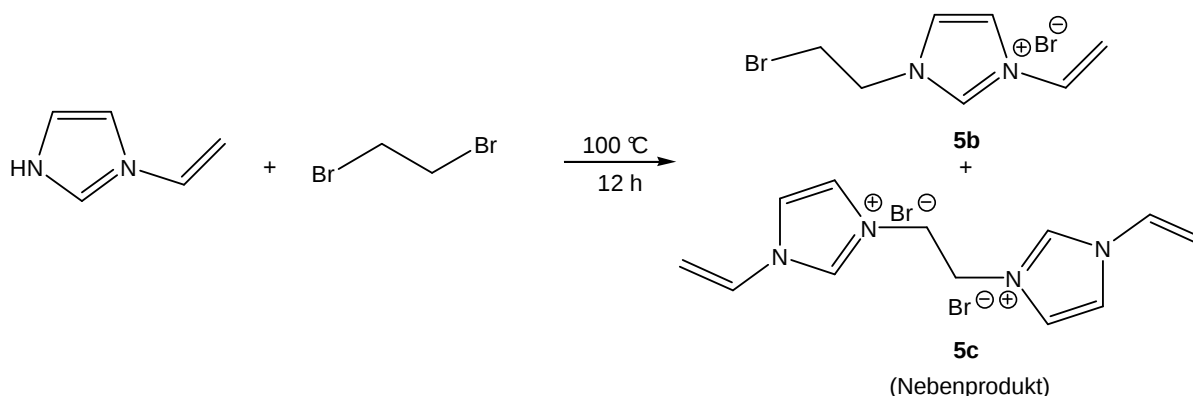


Abbildung 3.1.5.3.1: Darstellung von 3-(2-Bromethyl)1-vinylimidazoliumbromid **5b**

Aufgrund der deutlich besseren Löslichkeit von **5b** in Ethanol kann die Zielverbindung durch mehrmalige Extraktion vom Nebenprodukt **5c** abgetrennt werden.

Im FAB-Massenspektrum sind das Molekülion $[M - \text{Br}]^+$ bei $m/z = 201$ und das Fragmention $[M - \text{Br} - \text{HBr}]^+$ bei $m/z = 121$ mit einer Intensität von 100 % bzw. 51 % sehr gut zu erkennen.

Die Verbindung **5b** zeigt im in d_4 -MeOH aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum drei Singulets bei 9.74, 8.21 und 8.01 ppm für die Wasserstoffatome des Heterozyklus.

Das Methinproton der Vinylgruppe wird bei 7.42 ppm detektiert. Die entstehenden Vinylwasserstoffatome treten bei 6.07 ppm als Duplett von Dupletts mit einer vicinalen Kopplung von 16 Hz und einer geminalen Kopplung von 2.8 Hz, sowie bei 5.51 ppm mit Kopplungen von 8 Hz bzw. 3.0 Hz in Resonanz. Für die H-Atome der CH₂-Gruppen beobachtet man zwei Triplets bei einer chemischen Verschiebung von 4.84 und 4.01 ppm mit einer ³J_{HH}-Kopplungskonstante von 5.9 Hz.

Für Verbindung **5c** wird im FAB-Massenspektrum nur ein intensitätsschwaches Signal für das Fragment [M – Br]⁺ bei m/z = 295 beobachtet. Dieses zerfällt in die Tochterionen: m/z = 215, 56 %, [C₁₂H₁₅N₄]⁺ und m/z = 121, 100 %, [C₇H₁₁N₂]⁺.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **5b** sind für die C-Atome des Imidazoliumringes drei Signale bei 136.81, 129.34 und 124.54 zu sehen. Die Signale bei 120.84 und 110.50 ppm werden den Vinylkohlenstoffatomen zugeordnet. Die Kohlenstoffe der CH₂-Gruppen sind bei einer chemischen Verschiebung von 52.28 bzw. 31.08 ppm zu erkennen.

Im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **5c** werden gegenüber **5b** keine Auffälligkeiten festgestellt. Sowohl die chemischen Verschiebungen der Protonen des Heterozyklus, als auch die der Vinylgruppe sind vergleichbar mit denen der Verbindung **5b**. Der signifikante Unterschied ist für die Protonen der Brückenwasserstoffatome ersichtlich. Aufgrund der Spiegelsymmetrie im System wird für die vier isochronen Wasserstoffatome ein Singulett bei 4.82 ppm detektiert.

Auch im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **5c** werden gegenüber **5b** keine signifikanten Unterschiede für die Signallagen der einzelnen Kohlenstoffatome beobachtet. Die C-Atome des Imidazoliumringes erscheinen bei 136.19, 128.99 und 123.60 und die der Vinylgruppe bei 119.95 und 109.99 ppm. Für die Kohlenstoffe der CH₂-Gruppen wird ein Signal bei 55.27 ppm beobachtet.

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer methanolischen Lösung von **5c** werden Einkristalle erhalten, die für Einkristall-röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignet sind.

Verbindung **5c** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb.: 3.1.5.3.2). In der Elementarzelle werden zwei Formeleinheiten gefunden. Formal ist das organische Molekül aus zwei doppelt verbundenen Einheiten aufgebaut. Insbesondere der Torsionswinkel $C1-C3-N1-C2$ mit 177.0° zeigt, dass die Imidazoliumringe und die Vinylgruppen nahezu planar vorliegen. Das Kohlenstoffatom C6 hat eine geringe Abweichung ($0.089 \text{ \AA}$) von dieser Ebene. Ein Hinweis für die hohe elektronische Delokalisation in den Imidazoliumringen zeigen die Bindungslängen $C2-N1$ bzw. $C2-N2$ gegenüber $C4-N1$ bzw. $C5-N2$. Einerseits sind die Abstände $C2-N1$ mit $1.335(5) \text{ \AA}$ und $C2-N2$ mit $1.319(5) \text{ \AA}$ deutlich kürzer als eine isolierte C–N-Einfachbindung ($1.47 \text{ \AA}$) und weiterhin ebenfalls geringer als die entsprechenden Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen $C4-N1$ mit $1.362(4) \text{ \AA}$ bzw. $C5-N2$ mit $1.384(4) \text{ \AA}$. Diese korrelieren gut mit den in der Literatur gefundenen Werten⁹⁹.

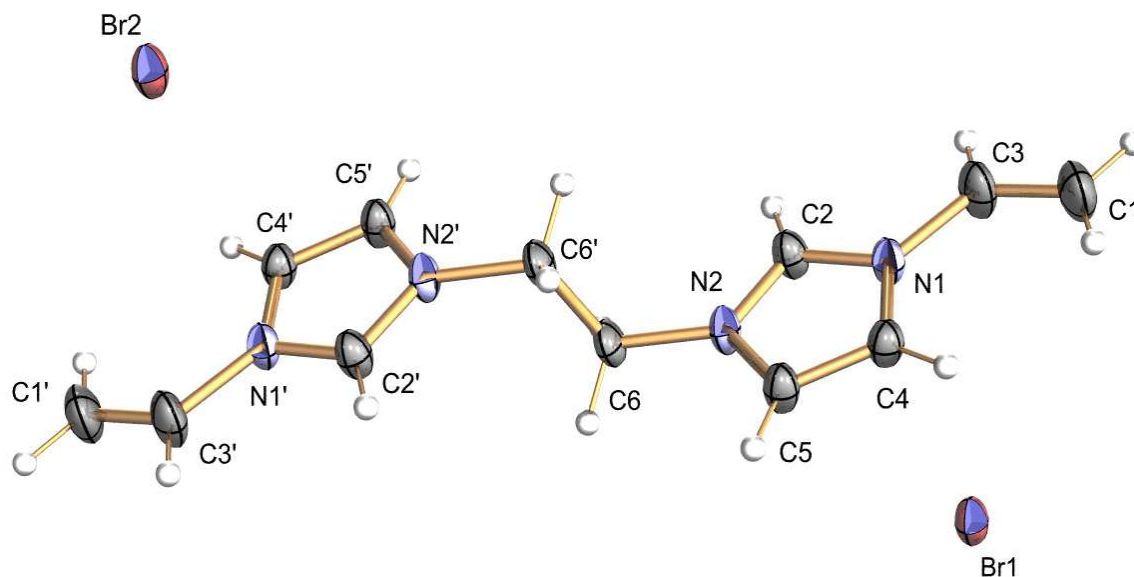
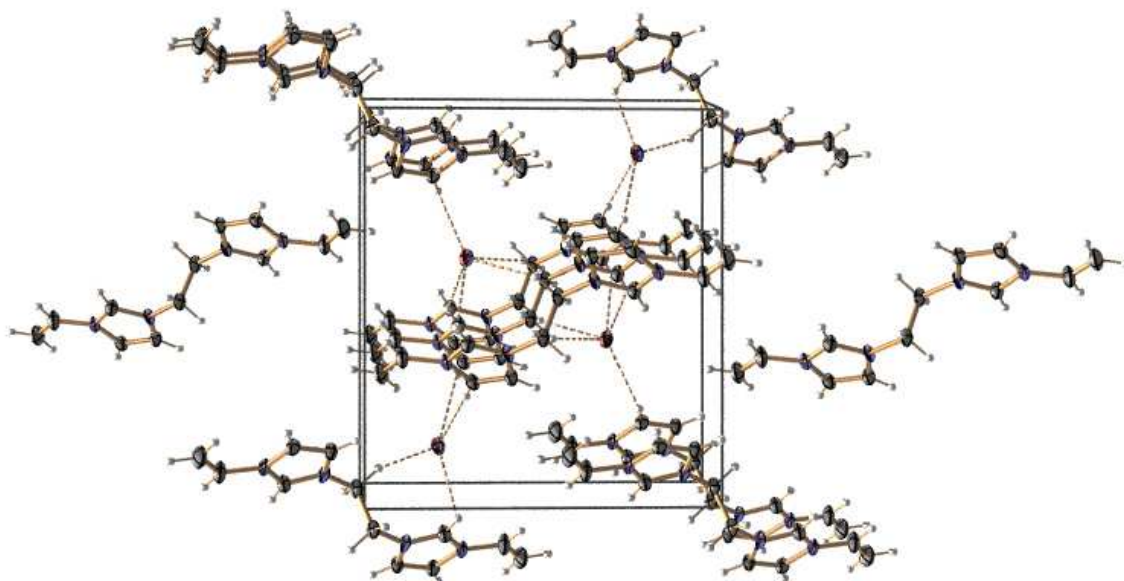


Abbildung 3.1.5.3.2: Molekülstruktur von **5c**

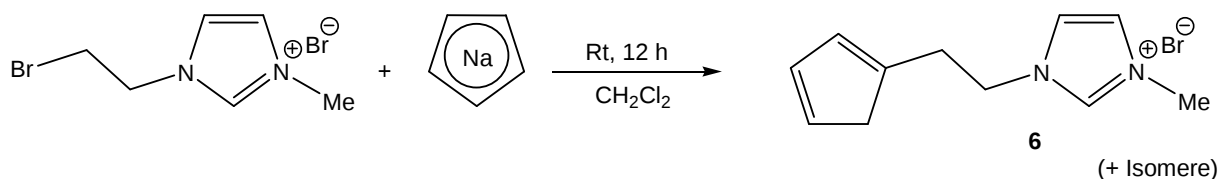
Es werden 3 mögliche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Kation und dem benachbarten Bromidion gefunden. Die kürzeste Anionen-Kationen-Wechselwirkung $[C4-H4 \cdots Br1]$ beträgt $2.76 \text{ \AA}$. Für den Abstand zweier benachbarter Imidazoliumringe wird ein Wert von $4.81 \text{ \AA}$ gefunden. Ferner gibt es keine Hinweise für das Vorliegen einer π - π -Wechselwirkung der aromatischen Ringsysteme, wie sie z.B. in $[emim]CF_3SO_3$ ¹⁰⁰ gefunden worden sind. In Abbildung 3.1.5.3.3 ist die Elementarzelle von **5c** dargestellt.

Abbildung 3.1.5.3.3: Elementarzelle von **5c**

Die Angaben zu den Messbedingungen und die vollständigen Kristallstrukturdaten sind im Anhang unter Kapitel 6.2.1 zusammengefasst.

3.1.6 Darstellung der (cyclopentadienyl)-ethyl-substituierten Imidazoliumsalze

Für den Aufbau des cyclopentadienylsubstituierten Imidazoliumsalzes **6** werden 3-(2-Bromethyl)-1-methylimidazoliumbromid und Na(C₅H₅) bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (Abb. 3.1.6.1). Das sich bildende Natriumchlorid wird nach 12-stündigem Rühren abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der ölige Rückstand mehrmals mit Tetrahydrofuran gewaschen, und man erhält das Produkt **6** in sehr guten Ausbeuten in Form eines gelben Öls.

Abbildung 3.1.6.1: Darstellung der Verbindung **6**

Die Charakterisierung der Verbindung **6** erfolgt über NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Das unter FAB-Bedingungen gemessene Massenspektrum zeigt bei $m/z = 175$ das Molekülion.

Das in Abbildung 3.1.6.2 dargestellte Protonenresonanzspektrum zeigt ein breites Multiplett zwischen 9.14-8.97 ppm. Diese chemische Verschiebung ist charakteristisch für das acide Wasserstoffatom der Imidazoliumeinheit. Das Multiplett zwischen 7.78-7.59 ppm wird den anderen beiden Protonen des Heterozyklus zugeordnet. Die Signale für die olefinischen Wasserstoffatome des Cyclopentadienylringes werden in dem erwarteten Bereich zwischen 6.51-6.00 ppm mit einer Intensität von 3 Wasserstoffen beobachtet. Die H-Atome der Methylgruppe erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 3.94 ppm. Für die Wasserstoffe der Brückenkohlenstoffatome werden zwei Multipletts bei 4.46 und 3.00 ppm beobachtet. Die Signale der nichtolefinischen Protonen treten ebenfalls in diesem Bereich in Resonanz. Wie man dem Spektrum entnehmen kann, liegt die Verbindung **6** als Isomerengemisch vor, was durch das dynamische Verhalten der Cyclopentadiendoppelbindungen erklärt werden kann.

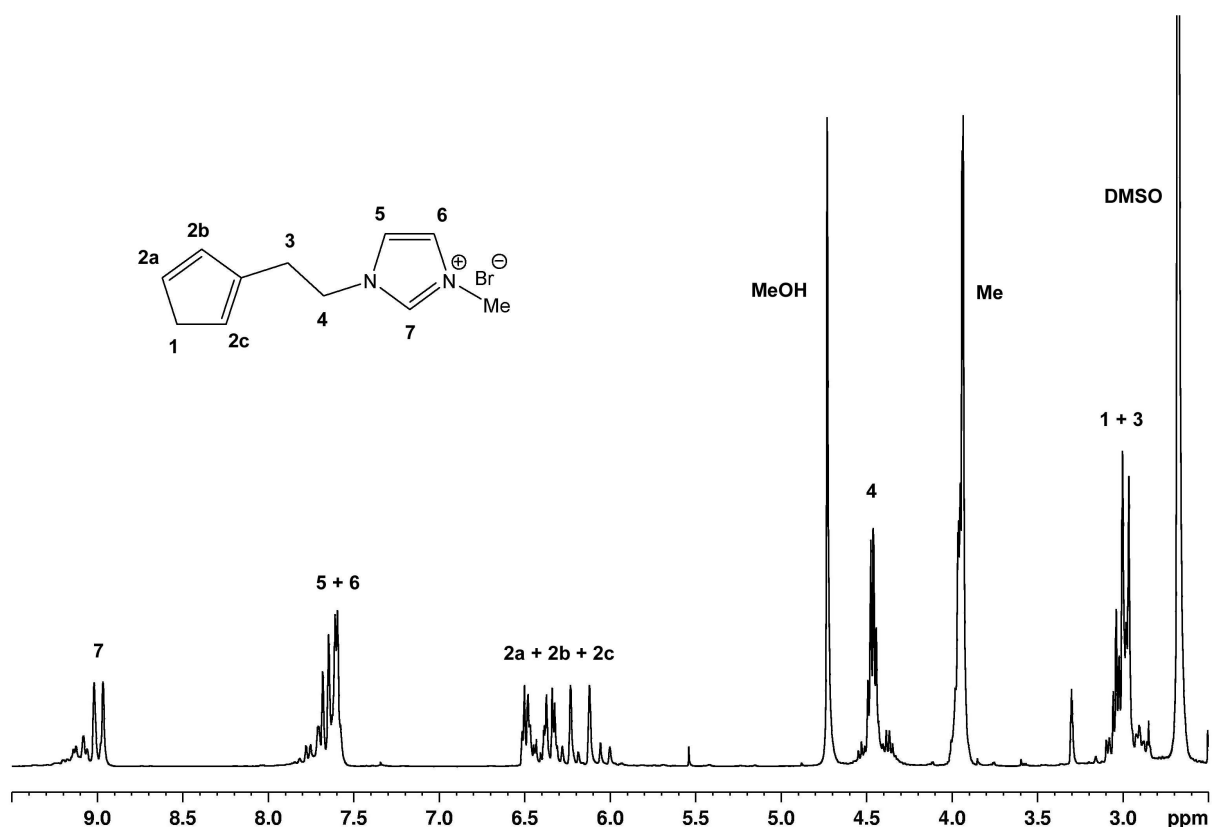


Abbildung 3.1.6.2: ^1H -NMR-Spektrum von **6** in d_4 -MeOH

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **6** treten die quartären Kohlenstoffatome der beiden Isomere bei 144.62 und 142.60 ppm deutlich tieffeldverschoben in Resonanz. Die Signale bei 137.73, 124.54 und 123.63 ppm werden den Kohlenstoffen des Heterozyklus zugeordnet und liegen etwa im gleichen Bereich wie die vorab beschriebenen Verbindungen. Für die olefinischen Kohlenstoffatome sind 6 Signale im Bereich zwischen 135.78 und 130.38 ppm erkennbar. Die Signale bei 56.35 und 51.75 ppm sowie bei 32.19 und 32.08 ppm werden den Kohlenstoffatomen der Brückeneinheit zugeordnet. Für die nichtolefinischen C-Atome sind Signale bei 44.45 und 42.69 ppm zu beobachten. Das Signal der Methylgruppe erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 37.17 ppm.

Das analoge Imidazoliumsalz **7** wird demgegenüber über die Addition von Methyljodid an das Cyclopentadienyl-ethyl-imidazol **2** dargestellt. Unter Eiskühlung wird die Verbindung **2** in einem Überschuss an Methyljodid gelöst und unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Die Zugabe von Diethylether führt zur Bildung eines braunen Öls, welches im Anschluss mehrmals mit Diethylether gewaschen wird. Nachdem das Öl im Vakuum getrocknet wird, erhält man das Produkt in nahezu quantitativen Ausbeuten.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wird durch den Einsatz von Benzylbromid die Verbindung **8** zugänglich.

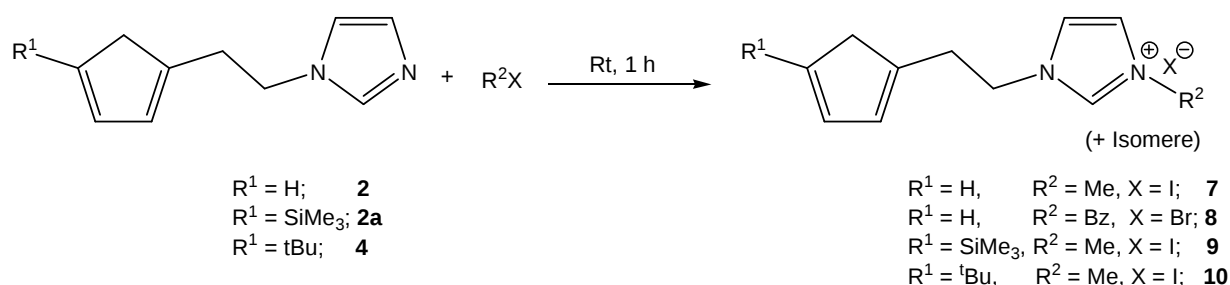


Abbildung 3.1.6.3: Darstellung der Verbindungen **7**, **8**, **9** und **10**

In den FAB-Massenspektren der Verbindungen **7-10** werden für die Molekülionen $[\text{M} - \text{X}]^+$ jeweils die intensitätsstärksten Signale beobachtet. Es werden folgende Peaks beobachtet: $m/z = 175$ (**7**), $m/z = 251$ (**8**) und $m/z = 231$ (**10**). Ausnahme bildet das trimethylsilyl-substituierte Imidazoliumsalz **9**, das aufgrund der leichten

Aus den Daten der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden keine signifikanten Unterschiede zu Verbindung **6** ersichtlich. In Tabelle 3.1.6.1 bzw. 3.1.6.2 sind alle ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopiedaten zusammengefasst.

Tabelle 3.1.6.1 200 MHz ¹H-NMR Daten der Imidazoliumsalze

Verbindung	R	H7	H5,6	H4	H2a,2b,2c	H1,3	R ^{Cp}
6^a	3.95 ^c	9.14-8.97	7.78-7.59	4.49-4.44	6.51-6.00	3.05-2.95	
7^b	3.79 ^c	9.17-9.14	7.73, 7.66	4.34	6.41-6.04	2.94-2.83	
8^b	5.43 ^d	9.44-9.34	7.78-7.72	4.38	6.38-5.89	2.85, 2.63	
	7.35 ^d						
	7.26 ^d						
9^b	3.76	9.06-8.91	7.67-7.54	4.30	6.38-5.95	2.84, 2.73	-0.15 ^e
10^a	4.05	9.48-9.25	7.99-7.77	4.71-4.45	6.53-5.85	3.23-2.95	1.25- 1.12 ^f
^a d ₄ -MeOH	^b d ₆ -DMSO	^c R = Me	^d R = CH ₂ -Ph	^e R ^{Cp} = SiMe ₃	^f R ^{Cp} = t-Bu		

Tabelle 3.1.6.2: 50 MHz ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **6**, **7**, **8**, **9** und **10**

Verbindung	C _{quart}	C _{Cp} (olef.)	C2, C5, C4	C _{Cp}	C(CH ₂)	C _{CpR}	N-C _R
6^a	144.62, 142.6	135.78, 134.71, 133.23, 133.10, 130.46, 130.38	137.73, 124.54, 123.63	44.45, 42.69	56.35, 51.75 32.19, 32.08		37.17 ^d
7^b	143.43, 141.32	134.74, 133.77, 132.19, 132.10, 129.29, 129.08	137.06, 123.16, 122.47	43.57, 41.73	48.90, 48.73, 30.83, 29.95		36.69 ^d
8^b	143.72 , 141.66	135.14, 133.93, 132.70 132.32, 129.80, 129.72	136.08, 123.14, 122.61	43.46, 41.76	49.40, 48.91, 30.99, 30.15		134.99 ^g , 134.94 ^g , 129.44 ^g 128.79 ^g , 52.34 ^g (CH ₂ -Ph)
9^b	143.61 , 141.55	134.78 134.00, 132.29, 132.24, 129.43, 129.28	136.39, 123.50, 122.49	43.66, 41.78	49.10, 48.69, 30.92, 30.15	136.91 ^e	36.78 ^d
10^c	161.78, 157.27, 144.07	135.90, 131.18, 127.50, 125.97, 127.50	137.48, 124.08, 123.47	43.39, 40.88	43.38, 32.73	31.41 ^f , 29.97 ^f	37.44 ^d
^a MeOH	^b DMSO	^c CDCl ₃	^d R = Me,	^e R = SiMe ₃	^f R = ^t Bu	^g R = Bz	

Analog kann unter gleichen Reaktionsbedingungen das indenylsubstituierte Imidazoliumsalz **11** dargestellt werden (Abb. 3.1.6.4). Die Charakterisierung erfolgt mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie sowie der NMR-Spektroskopie.

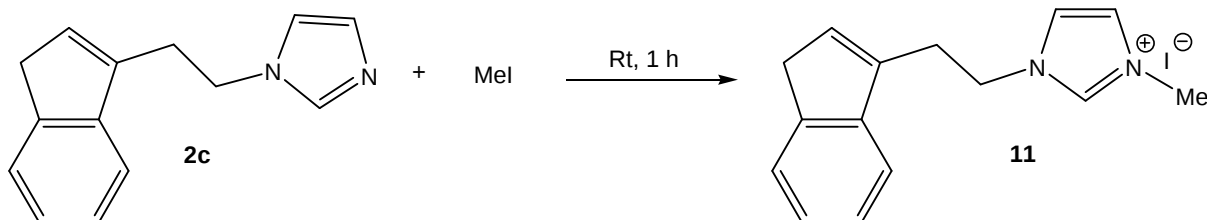


Abbildung 3.1.6.4: Synthese der Verbindung **11**

Das im positiv FAB-Modus aufgenommene Massenspektrum der Verbindung **11** zeigt das Molekülion bei $m/z = 225$. Die weitere Fragmentierung liefert zwei intensitätsschwache Peaks bei $m/z = 128$ und $m/z = 83$, die den Fragmenten $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$ und $[\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2]^+$ zugeordnet werden.

Das in deuteriertem DMSO aufgenommene Protonenresonanzspektrum der Verbindung **11** zeigt drei Singuletts bei 8.93, 7.61 und 7.48 ppm, die den Protonen des Heterozyklus zugeordnet werden können. Weiterhin wird ein breites Multiplett zwischen 7.37 und 7.05 ppm für die aromatischen Protonen der Sechsringeinheit beobachtet. Für das olefinische Wasserstoffatom des Indenylfünfringes beobachtet man ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 6.27 ppm. Die Wasserstoffe der Brückenkohlenstoffatome treten bei chemischen Verschiebungen von 4.40 und 3.02 ppm als Triplets in Resonanz. Die vicinale Kopplungskonstante wird zu 7.0 Hz bestimmt. Für die nichtolefinischen Protonen der Indenyleinheit wird ein Signal bei 3.21 ppm mit einer Intensität von zwei Protonen beobachtet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die quartären Kohlenstoffatome des Sechsrings deutlich tieffeldverschoben bei chemischen Verschiebungen von 144.50 und 144.36 ppm detektiert. Ebenso wird für das *ipso*-Kohlenstoffatom der Fünfringeinheit ein zu tiefem Feld verschobenes Signal bei 139.27 beobachtet. Die C-Atome des Heterozyklus treten bei 136.70, 126.73 und 119.39 ppm in Resonanz. Die weiteren Sechsringkohlenstoffe werden bei chemischen Verschiebungen von 125.51, 124.47, 123.84 und 122.84 ppm im erwarteten Bereich detektiert. Für das olefinische Kohlenstoffatom wird ein Signal bei 131.42 ppm beobachtet, demgegenüber erscheint

das nichtolefinische C-Atom bei 36.65 ppm im Spektrum. Die Signale bei 48.36 und 28.27 ppm werden den Brückenkohlenstoffen zugeordnet.

3.1.7 Darstellung der Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplexe

Die Überführung von Imidazoliumsalzen in die Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplexe ist eine elegante Methode für den Aufbau von Übergangsmetall-NHC-Komplexen. Die anschließende Reaktion mit ausgewählten Metallprecursoren liefert unter Abspaltung des Silberhalogenids die gewünschten Metallkomplexe. Vor allem stellt sie eine gute Alternative dar, wenn die Darstellung der N-heterozyklischen Carbene über eine Deprotonierung der Imidazoliumsalze mit starken Basen nicht möglich ist (Abbildung 3.1.7.1).

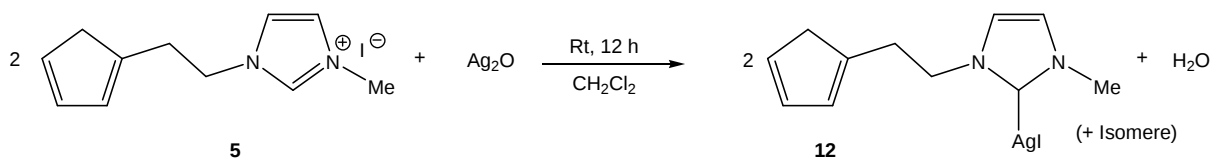


Abbildung 3.1.7.1: Darstellung der Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplexe **12**

Für die Darstellung wird das Imidazoliumsalz **5** in CH_2Cl_2 gelöst und mit Ag_2O zur Reaktion gebracht. Zusätzlich wird dem Reaktionsgemisch Molsieb ($4\text{\AA}$) zugesetzt, um das bei der Reaktion entstehende Wasser zu binden. Nach 12-stündigem Rühren unter Lichtausschluss werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Die Zielverbindung fällt als hellgelber öliges Feststoff an.

Das Massenspektrum der Verbindung **12** zeigt als intensitätsstärkstes Signal den Peak des kationischen Teils der Ausgangsverbindung **5** bei $m/z = 175$.

Mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie kann die erfolgreiche Darstellung der Zielverbindung **12** bewiesen werden. Charakteristisch ist das Verschwinden des Protons an C2 und die starke Tieffeldverschiebung des ^{13}C -Signals von C2 beim Übergang von der Imidazolium-Spezies in die Silberverbindungen **12**.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **12** zeigt ein breites Multiplett zwischen 7.07-7.02 ppm für die heterozyklischen Wasserstoffatome. Für die olefinischen Protonen der C_5H_5 -Einheit erscheinen mehrere Multipletts zwischen 6.44-6.00 ppm mit einer Gesamtintensität von 3 Wasserstoffen. Für die Brückenwasserstoffatome werden zwei Multipletts bei chemischen Verschiebungen von 4.32 und 2.89 ppm beobachtet. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe sind bei 3.80 ppm zu sehen. Die nichtolefinischen Protonen der Cyclopentadienyleinheit werden bei 2.73 ppm detektiert.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden zwei Signale für die Carbenkohlenstoffe der Doppelbindungsisomere bei 182.91 bzw. 182.75 ppm beobachtet. Die chemischen Verschiebungen stehen im Einklang mit den Daten der Literatur¹⁰¹⁻¹⁰⁴. Die charakteristische Tieffeldverschiebung der Signale der quartären Kohlenstoffe der C_5H_5 -Einheit wird auch hier beobachtet. Diese erscheinen bei chemischen Verschiebungen von 144.13 und 142.10 ppm. Demgegenüber treten die olefinischen Kohlenstoffatome zwischen 133.79 und 129.08 ppm in Resonanz. Die beiden Signale, die oberhalb von 120 ppm erscheinen, werden den C-Atomen des Heterozyklus zugeordnet. Die am Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatome der Brückeneinheit werden bei 51.23 und 50.63 ppm beobachtet, während die Kohlenstoffe der zweiten Methylengruppe bei höherem Feld in Resonanz treten. Diese Signale sind bei 32.31 und 31.64 ppm zu sehen. Die Peaks der nichtolefinischen C-Atome erscheinen bei 43.48 und 41.15 ppm und das Signal der Methylgruppe kann bei einer chemischen Verschiebung von 38.75 ppm beobachtet werden.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen ist es möglich das Imidazoliumsalz **5a** in den Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplex **13** zu überführen (Abb. 3.1.7.2).

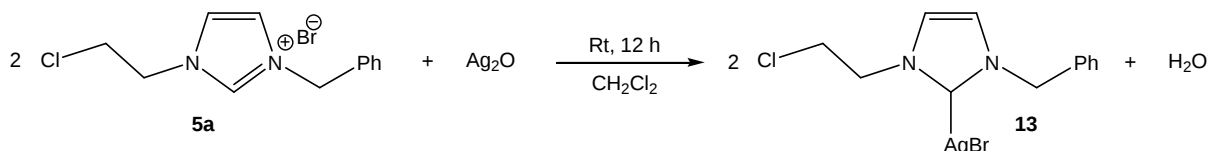


Abbildung 3.1.7.2: Darstellung der Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid Verbindung **13**

Im aufgenommene FAB-Massenspektrum ist das Ion $[\text{M} - \text{Br}]^+$ mit einer geringen Intensität bei $m/z = 329$ zu sehen. Analog zur Silberverbindung **12** wird als Basispeak auch hier das Signal des protonierten Liganden bei $m/z = 221$ gefunden. Die weitere

Fragmentierung führt unter Verlust von HCl zu dem intensitätsschwachen Signal bei $m/z = 185$.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **13** sind 5 Signale zu sehen. Die Carbenprotonen werden als Singulett mit einer Intensität von zwei Wasserstoffatomen bei einer chemischen Verschiebung von 7.46 ppm detektiert. Die Protonen des Sechsrings werden als breites Multipllett bei 7.25 ppm beobachtet. Die benzylichen Wasserstoffe treten bei 5.61 ppm in Resonanz. Für die Brückenwasserstoffatome werden zwei Signale bei 4.41 und 2.49 ppm beobachtet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird ein Signal für das Carbenkohlenstoffatom bei einer chemischen Verschiebung von 183.20 ppm im erwarteten Bereich für Carbenkohlenstoffatome beobachtet. Für die Kohlenstoffe des Phenylrings sind vier Signale im Bereich zwischen 136.67 und 127.96 ppm zu sehen. Die restlichen Signale oberhalb von 120 ppm werden den heterozyklischen C-Atomen zugeordnet. Das benzyliche Kohlenstoffatom tritt bei 55.33 ppm in Resonanz, während die Signale der Methylenkohlenstoffe bei 53.17 und 45.17 ppm erscheinen.

Eingehende Versuche haben erwiesen, dass die Trimethylsilylabspaltung für die Bildung von Cyclopentadienylübergangsmetall-Komplexen nicht auf alle Übergangsmetalle anwendbar ist und somit die trimethylsilyl-substituierten Imidazoliumsalze und die davon abgeleiteten Verbindungen als Ligandprecursoren ungeeignet erscheinen. Aus diesem Grund wird eine alternative Methode entwickelt, in der der Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplex **12** in die Thalliumverbindung **14** überführt (Abb. 3.1.7.3) wird, um damit ein größeres Anwendungsspektrum zum Aufbau von verbrückten Metallocen-(NHC)-Übergangsmetallkomplexen zu erschließen. In einer Salzmetathesereaktion können unter Abspaltung des schwerlöslichen Thalliumhalogenids und des Silberiodids die Übergangsmetalle in einer einstufigen Reaktion an das Cyclopentadienylsystem und an den Carbenliganden koordiniert werden.

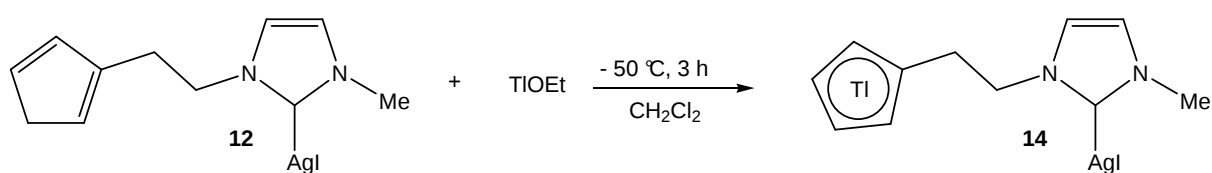


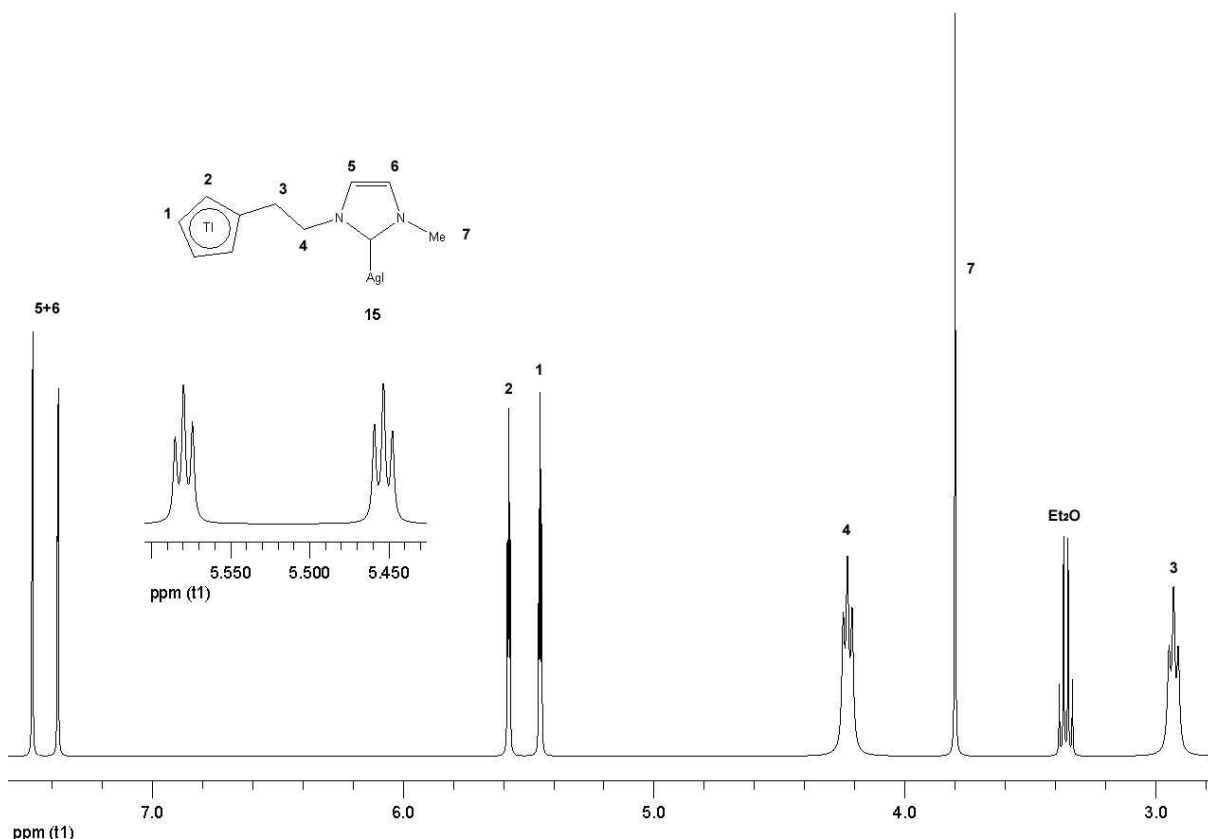
Abbildung 3.1.7.3: Darstellung der Thalliumverbindung **14**

Die Bildung der Thalliumverbindung **14** gelingt durch Zutropfen von Thalliummethanolat zu einer Lösung von **12** in Methylenchlorid bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bereits beim Zutropfen fällt die schwerlösliche Thalliumverbindung $[\text{Ti}(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{AgI}]$ **14** als grau weißer Feststoff aus. Nach Beendigung der Reaktion wird die thalliierte Verbindung **14** bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abfiltriert und mit CH_2Cl_2 bzw. Diethylether bei dieser Temperatur gewaschen, um überschüssiges TIOEt und weitere lösliche Bestandteile zu entfernen. Der lichtensitive Feststoff wird mehrere Stunden im Vakuum getrocknet, und man erhält das Produkt in 48 %-iger Ausbeute.

Die gefundenen Werte der elementaranalytischen Untersuchung stimmen mit den theoretisch berechneten überein.

Das FAB-Massenspektrum ähnelt stark dem der Verbindung **12**. Auch hier wird ausschliesslich das Signal des protonierten Liganden bei $m/z = 175$ beobachtet.

Die eindeutige Charakterisierung der Thalliumverbindung **14** erfolgt mittels Kernresonanzspektroskopie in deuteriertem DMSO. Anhand der aufgenommenen Spektren kann die erfolgreiche Reaktion bestätigt werden. Obwohl ein Isomerengemisch von **12** als Edukt eingesetzt wurde, führt die Komplexbildung durch Deprotonierung des Cyclopentadienylringes erwartungsgemäß zu einem einzigen Produkt. Die im Protonenresonanzspektrum beobachteten Pseudotriplets bei 5.58 und 5.45 ppm resultieren aus der η^5 -Koordination des Thalliums am Cyclopentadienylring (Abb. 3.1.7.4). Die Kopplungskonstanten können zu 2.2 bzw. 2.3 Hz bestimmt werden. Weiterhin werden im ^1H -NMR-Spektrum zwei Dupletts der Carbeneinheit bei chemischen Verschiebungen von 7.48 und 7.38 ppm mit einer vicinalen Kopplung von 1.2 Hz beobachtet. Die Wasserstoffatome der Brückeneinheit werden als Triplets bei 4.23 und 2.93 detektiert. Das Signal bei 3.80 ppm kann den Protonen der Methylgruppe zugeordnet werden.

Abbildung 3.1.7.4: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **14**

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird für den Carbenkohlenstoff ein Signal bei 180.76 ppm beobachtet, welches im erwarteten Bereich für NHC-Liganden liegt. Die heterozyklischen Kohlenstoffe werden bei chemischen Verschiebungen von 122.60 und 121.50 ppm detektiert. Für den Cyclopentadienylring werden drei Signale beobachtet. Das quartäre Kohlenstoffatom liefert ein zu tiefem Feld verschobenes Signal bei 119.93 ppm, während die restlichen C-Atome bei 106.67 und 105.39 ppm in Resonanz treten und die erfolgreiche Deprotonierung des Cyclopentadienylringes belegen. Für die Brückenkohlenstoffe sind zwei Signale 53.65 und 31.84 ppm zu sehen, das Signal der Methylgruppe erscheint bei 38.08 ppm.

3.1.8 Versuch der zweifachen Deprotonierung mit starken Basen

In Anlehnung an die Darstellung der „freien“ Carbene nach *Herrmann* und die kürzlich publizierte Methode von *Danopoulos* und *Downing*⁴⁸ wird versucht, durch zweifache Deprotonierung der cyclopentadienyl-substituierten Imidazoliumsalze eine reaktive Zwischenstufe zu isolieren⁵²⁻⁵⁴ (Abb. 3.1.8.1), die im Anschluss mit Metallhalo-

geniden in einer Salzmetathesereaktion in die verbrückten Metallkomplexe überführt werden sollen.

Die Überführung der Imidazoliumvorstufen in die freien Carbene und die gleichzeitige Deprotonierung der Cyclopentadienyleinheit mit zwei Äquivalenten einer Base gelingt gemäß Abbildung 3.1.8.1 unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht. Auch die sequentielle Deprotonierung, wie in der Literatur⁴⁸ beschrieben, kann aufgrund der geringen Aciditätsunterschiede der Cyclopentadienyl- und der Imidazoliumprotonen nicht realisiert werden.

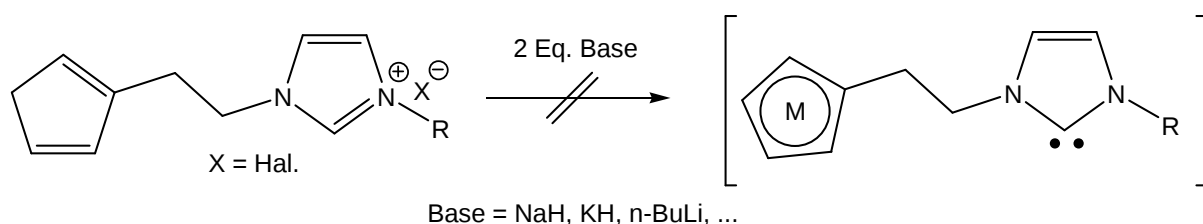


Abbildung 3.1.8.1: Versuch der Darstellung des zweifach deprotonierten Imidazoliumsalzes

Für die Umsetzungen wurden die Imidazoliumsalze in THF suspendiert und mit zwei Äquivalenten der jeweiligen Base versetzt. Bereits kurz nach Zugabe der Base (NaH od. KH) war stets eine starke Gasentwicklung (H_2) und die Bildung eines feinen weißen Feststoffes zu beobachten. Nachdem keine Wasserstoffentwicklung mehr sichtbar war, wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt.

Aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird deutlich, dass keine doppelte Deprotonierung zur gewünschten Zielverbindung erfolgte, sondern Nebenreaktionen an den Brückenatomen abliefen. Es kommt vermutlich zu einem nucleophilen Angriff auf die C-C-Brückenbindung, der mit einem Bindungsbruch einhergeht. In den NMR-Spektren der Reaktionsprodukte werden die Signale für Methylimidazol detektiert. Auch der Einsatz von sterisch stark abgeschirmten Basen, wie LDA oder $K[N(SiMe_3)_2]$ und weitergehende Variationen der Reaktionsbedingungen führten nicht zur postulierten Zielverbindung, so dass diese Darstellungsmethode verworfen wurde.

3.2 Synthese der verbrückten Metallocen-NHC-Komplexe

3.2.1 Synthese der Titankomplexe

Die allgemeine Strategie zur Darstellung der Titan- und Zirkoniumkomplexe liegt in einer *in situ* Deprotonierung der cyclopentadienyl-funktionalisierten Imidazoliumsalze mit Metallamiden $M(\text{NEt}_2)_4$ ($M = \text{Ti}$ od. Zr) unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Diethylamin.

Das Imidazoliumsalz **7** bzw. **8** wird in Methylenchlorid gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit $M(\text{NEt}_2)_4$ ($M = \text{Ti}$ od. Zr) versetzt (Abb. 3.2.1.1). Nach Zugabe des Metallamids wird 12 h unter Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Tetrahydrofuran extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels und Zugabe von n-Pentan bildet sich ein gelber Feststoff, der abschließend mehrmals mit n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Bei allen Verbindungen handelt es sich um gelbe oder orangegelbe Feststoffe, welche sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

Die Charakterisierung erfolgt aufgrund der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit und des ionischen Charakters nur durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse bzw. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Die auf diesem Weg dargestellten Komplexe liegen in der Oxidationsstufe +4 vor und weisen für die kationischen Spezies **15a** und **15b** eine 12-Elektronenkonfiguration vor.

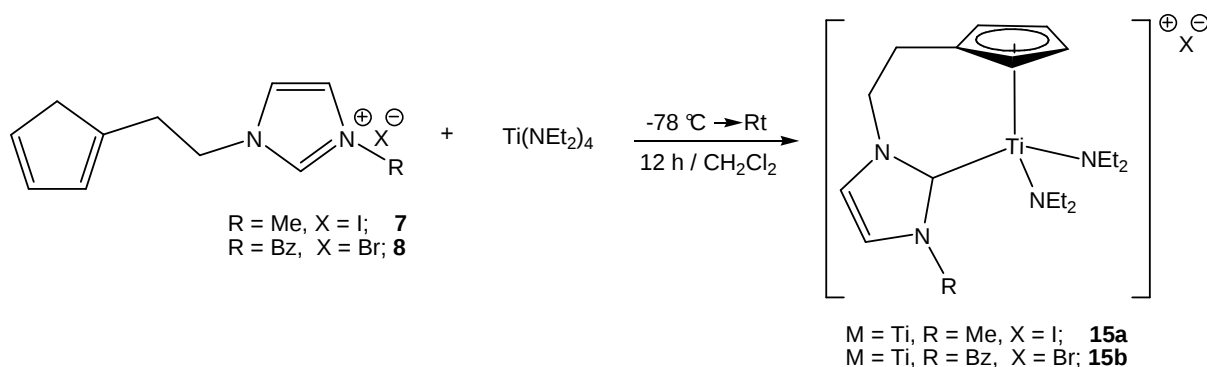


Abbildung 3.2.1.1: Darstellung von **15a** und **15b**

Im EI-Massenspektrum der Verbindung **15a** lässt sich der Molekülionenpeak, wie für ähnliche Verbindungen¹⁰⁵ bekannt, nicht detektieren. Stattdessen findet man zwei Peaks bei $m/z = 475$ $[\text{LTiI}_2]^+$ und $m/z = 420$ $[\text{LTi}(\text{NEt}_2)\text{I}]^+$, die durch eine Disproportionsierungsreaktion entstehen.

Typisch für die Metallocenverbindungen der vierten Gruppe ist die starke Tieffeldverschiebung der Cyclopentadienylprotonen. Dies kann durch die fehlende Rückbindung in die unbesetzten d-Orbitale der frühen Übergangsmetalle erklärt werden. Man erkennt dies sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -Spektrum, die Resonanzen liegen jeweils etwas unterhalb des aromatischen Sechsringbereiches bei 6 bzw. 120 ppm.

Das in Abbildung 3.2.1.3 dargestellte ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **15a** zeigt zwei Dupletts für die Protonen der heterozyklischen Carbeneinheit bei 7.46 und 7.32 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 1.70 Hz. Die Wasserstoffatome des Cyclopentadienylringes treten in Form eines $\text{AA}'\text{BB}'$ -Systems in Resonanz. Man erhält zwei Pseudotripletts von je zwei Protonen bei einer Verschiebung von 6.35 und 6.05 ppm. Die vicinalen Kopplungskonstanten von 2.8 Hz liegen in dem Bereich, der für monosubstituierte Cyclopentadienylringe von Metallocenen der 4. Gruppe typisch ist¹⁰⁶. Die H-Atome der Brückenkohlenstoffe weisen aufgrund der Komplexierung des Carbenteils an das Metallzentrum keine freie Drehbarkeit um die C_2 -Achse auf und erscheinen demgemäß als ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem bei 4.17 und 2.98 ppm. Eine Simulation

dieses Spinsystems mit den aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse herangezogenen Daten ($^2J_{\text{AA}'} = ^2J_{\text{BB}'} = 12$ Hz, $^3J_{\text{AB}} = ^3J_{\text{A'B}'} = 3.8$ Hz; $^3J_{\text{AB}'} = ^3J_{\text{A'B}} = 13$ Hz) liefert eine gute Übereinstimmung des

Signalmusters der Protonen der verbrückenden Ethylideneinheiten (Abb. 3.2.1.2). Das Singulett bei 4.03 ppm wird den Protonen der Methylgruppe des Carbens zugeordnet. Aufgrund der Symmetrie des Komplexes sind die Methylenprotonen der Ami-

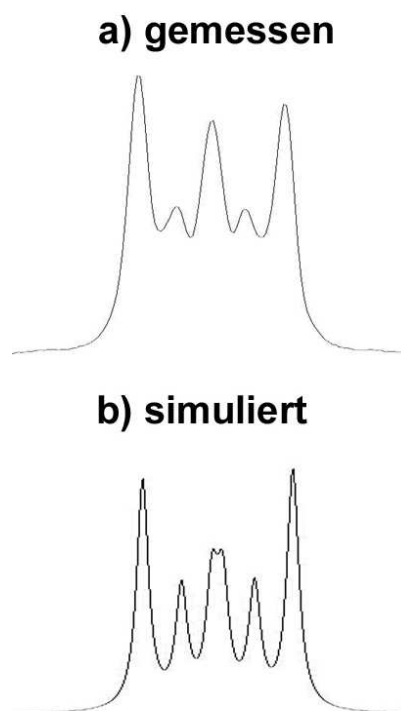


Abbildung 3.2.1.2: Vergleich der Signalmuster der Ethylidenprotonen [a) ^1H -NMR-Spektrum, b) simuliert]

deinheit diastereotop und erscheinen im Spektrum als zwei Dupletts von Quartetts bei 3.90 und 3.52 ppm mit Kopplungskonstanten von 14.2 und 7.1 Hz. Für die isochronen Protonen der vier Methylgruppen wird ein Triplet bei 0.90 ppm beobachtet.

Wie zuvor für die Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplexen diskutiert, wird beim Übergang der Imidazoliumsalzvorstufe in das koordinierende Carben im ^{13}C -NMR-Spektrum für den Carbenkohlenstoff ein Signal bei $\delta = 185.25$ ppm beobachtet, welches somit stärker tieffeldverschoben als bei den kationischen Komplexen des Typs $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{Me})(\text{NHC})]^+$ ($\text{M} = \text{Ti}$: ca. 178 ppm)¹⁰⁷ bzw. für die Neutralverbindung $[\text{Cl}_4\text{M}(\text{NHC})]$ ($\text{M} = \text{Ti}$: 180.7 ppm)¹⁰⁸ ist. Anhand dieser Daten wird der stark elektrophile Charakter des Metallzentrums ersichtlich. Für das *ipso*-Kohlenstoffatom erscheint ein zu tiefem Feld verschobenes Signal bei 127.40 ppm, während den Methinkohlenstoffatomen die Signale bei 114.81 und 111.77 ppm zuzuordnen sind. Bei einer chemischen Verschiebung von 124.40 und 122.73 ppm findet man die Signale der heterozyklischen C-Atome.

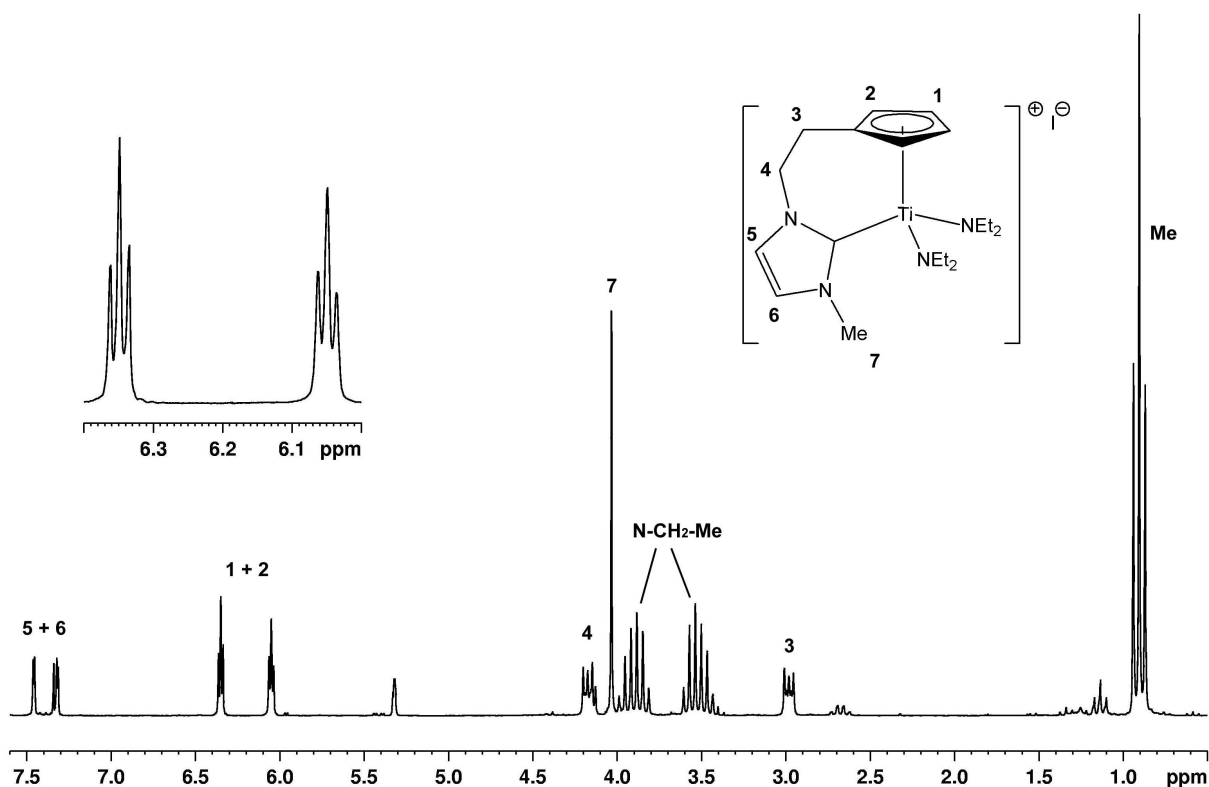


Abbildung 3.2.1.3: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **15a**

Für die Kohlenstoffe der Ethylgruppe sind zwei Signale bei 47.26 und 14.99 ppm zu sehen. Den Brückenkohlenstoffatomen können die Signale bei 53.21 und 29.04 ppm zugeordnet werden. Die Methylgruppe tritt bei 38.90 ppm in Resonanz.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **15b** sind für die heterozyklischen Wasserstoffatome zwei Dupletts bei 8.00 und 7.36 ppm zu sehen. Die vicinalen Kopplungskonstanten betragen 1.9 Hz. Die Protonen des Cyclopentadienylringes treten wieder in Form eines AA'BB'-Systems in Erscheinung. Man erhält zwei Pseudotripletts von je zwei Protonen bei einer Verschiebung von 6.94 und 6.10 ppm. Die Kopplungskonstante wird zu 2.6 Hz bestimmt. Weiterhin beobachtet man für die aromatischen Wasserstoffatome des Phenylringes ein breites Multiplett bei 7.36 ppm mit einer Intensität von 5 H-Atomen. Das Signal für die benzyllischen Wasserstoffe erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 5.61 ppm. Für die Ethyliden-H-Atome sind zwei Pseudotripletts bei 4.39 und 3.04 ppm zu sehen. Aufgrund der Symmetrie des Komplexes sind die Methylenprotonen der Amideinheit diastereotop und erscheinen im Spektrum als zwei Dupletts von Quartetts bei 3.84 und 3.47 ppm mit Kopplungskonstanten von 14.2 und 7.1 ppm. Für die Protonen der vier Methylgruppen wird ein Triplet bei 0.86 ppm beobachtet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für das Carbenkohlenstoffatom ein deutlich tieffeldverschobenes Signal bei 184.89 ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom des Sechsrings tritt bei 134.88 ppm in Resonanz, während das C-Atom der Fünfringeneinheit bei einer chemischen Verschiebung von 128.32 beobachtet wird. Die restlichen Phenylkohlenstoffe sind zwischen 129.00 und 126.34 ppm zu erkennen. Bei einer chemischen Verschiebung von 124.74 und 120.75 ppm findet man die Signale der heterozyklischen C-Atome. Die Signale bei 114.73 und 111.20 ppm können den Methinkohlenstoffatomen zugeordnet werden. Für die Kohlenstoffe der Ethylgruppe sind zwei Signale bei 46.64 und 14.49 zu sehen. Die Ethylidenkohlenstoffe treten bei 53.90 und 28.82 ppm in Resonanz. Die Benzylgruppe wird bei 52.84 ppm beobachtet.

Von Verbindung **15a** werden durch Kristallisation in Tetrahydrofuran bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ orange-rote Einkristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abb.: 3.2.1.4).

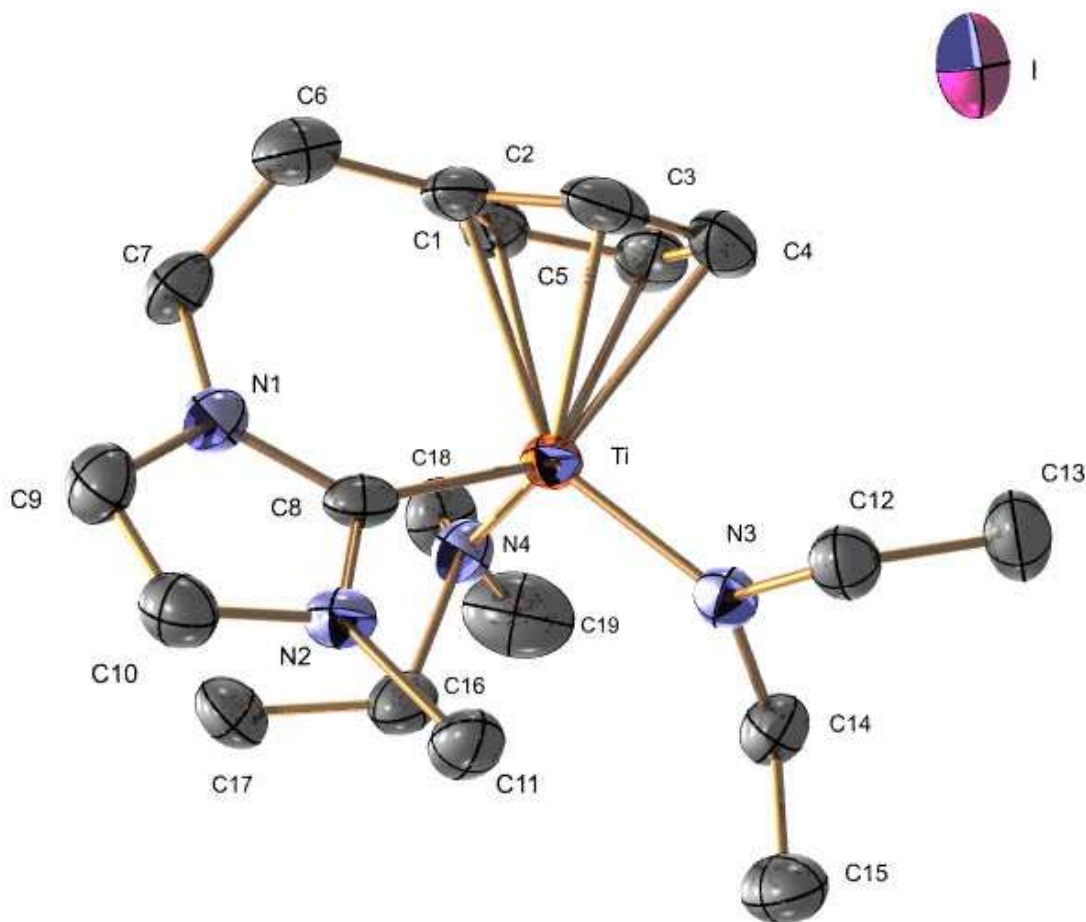


Abbildung 3.2.1.4: Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^{\text{Me}})\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2]^+\text{I}^-$ **15a**

Die Verbindung **15a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In der Elementarzelle werden vier Formeleinheiten gefunden. Die zunächst nicht erwartete kationische Struktur des Komplexes wird bestätigt. Das Titanzentrum ist trigonal pyramidal koordiniert und ist η^5 an den Cyclopentadienylring gebunden. Darüber hinaus ist auffällig, dass sich das Titanatom nicht zentral unter der Cp-Ebene befindet, sondern zur C3–C4-Bindung verschoben ist. Dies wird anhand der verkürzten Kohlenstoff-Metall-bindungen Ti–C3 bzw. Ti–C4 mit 2.339(4) Å und 2.356(4) Å gegenüber den Abständen Ti–C2 und Ti–C1 mit 2.387(4) Å und 2.416(4) Å ersichtlich. Der Abstand der Cyclopentadienylebene zum Titanzentrum beträgt 2.051 Å. Die Abstände der Ti–N-Bindungen betragen 1.89 bzw. 1.91 Å und sind vergleichbar mit den Literaturdaten für Titan-Amid-Bindungen^{48,51,109}. Der Ti–C_{carben}-Abstand beträgt 2.218 Å und liegt im Bereich von N-heterozyklischen Carben–Ti(IV)-Bindungen, ist aber der geringste, der bislang in Titan-NHC-Komplexen gemessen^{48,51,107} wurde. Der

punkt der C–C-Bindung des Heterozyklus zum koordinierenden Kohlenstoffatom gegeben ist, kann diese Aussage gerechtfertigt werden. Es wird für den Titankomplex ein Wert von 173.5° gefunden, der von einer idealen Koordination (180°) signifikant abweicht.

Die Angaben zu den Messbedingungen und die vollständigen Kristallstrukturdaten sind im Anhang unter Kapitel 6.2.2 zusammengefasst.

Wird das *t*Butyl-substituierte Imidazoliumsalz **10** unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ umgesetzt, kann die Bildung des verbrückten Ti-Komplexes **15c** nicht beobachtet werden (Abb.: 3.2.1.6). Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigt nur die Bildung der Titanverbindung $[(^t\text{BuCpIMe})\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3]^+\text{I}^-$ **15d**.

Das Metallzentrum koordiniert an das Cyclopentadienylsystem, aber die intramolekulare Bildung des Carbens wird nicht beobachtet. Aufgrund des sterischen Anspruchs der *t*Butyl-Gruppe wird vermutet, dass sich die Imidazoliumeinheit nicht soweit an das Metallzentrum annähern kann, dass eine intramolekulare Deprotonierung erfolgt.

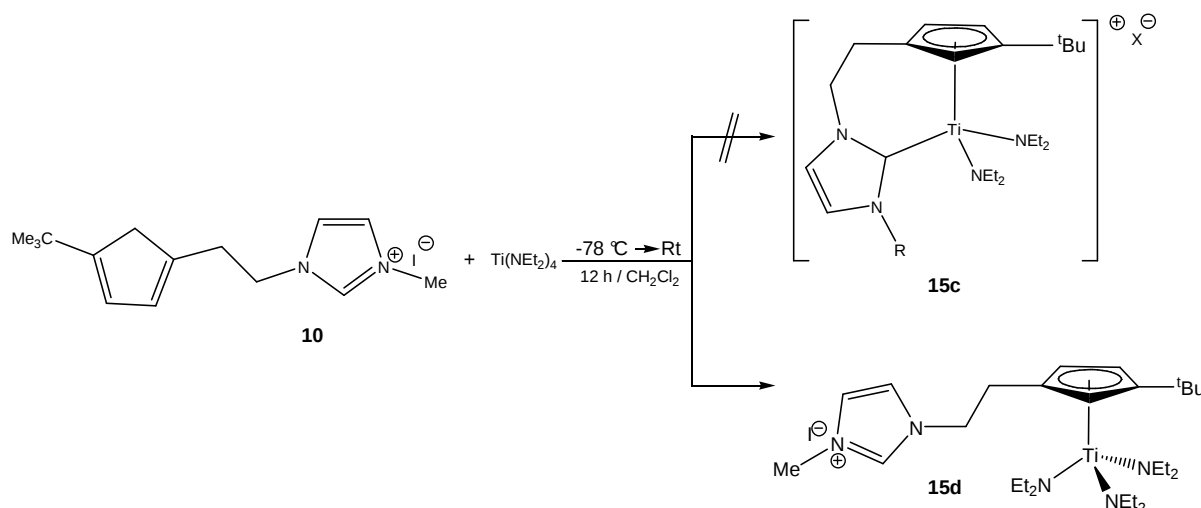


Abbildung 3.2.1.6: Synthese der Verbindung **15d**

Anhand dieses Ergebnisses kann für die Bildung der zuvor beschriebenen verbrückten Titankomplexe ein Mechanismus postuliert werden, der im ersten Schritt die Bildung des Metallocenfragments beschreibt und im abschließenden Schritt die intramolekulare Deprotonierung des Imidazoliumringes beinhaltet. Dieser Mechanismus

erscheint plausibel, da die Deprotonierung der Cyclopentadienyleinheit aufgrund der höheren Acidität gegenüber der des Imidazoliumringes bevorzugt ablaufen sollte.

Die Charakterisierung erfolgt mittels NMR-Spektroskopie in deuteriertem Benzol (Abb. 3.2.1.7). Im Protonenresonanzspektrum für **15d** sind 11 Signale zu erkennen. Das Signal für das acide Proton des Heterozyklus erscheint deutlich tieffeldverschoben bei 9.66 ppm im erwarteten Bereich. Die beiden anderen Wasserstoffe des Imidazoliumringes liefern ein Signal bei 7.23 ppm mit einer Intensität von zwei H-Atomen. Für die Protonen der Cyclopentadienyleinheit werden drei Peaks bei 6.08, 5.91 und 5.81 ppm beobachtet. Die Wasserstoffatome der Brückenkohlenstoffatome sind bei chemischen Verschiebungen von 4.56 und 3.13 ppm im Spektrum zu sehen. Die Protonen der Diethylamidgruppen werden bei 3.75 und 1.11 ppm detektiert. Für die Wasserstoffe der Methylgruppe ist ein Singulett bei 3.61 ppm zu sehen. Die ^tButylgruppe liefert ein Signal bei 1.36 ppm mit einer Intensität von 9 Protonen.

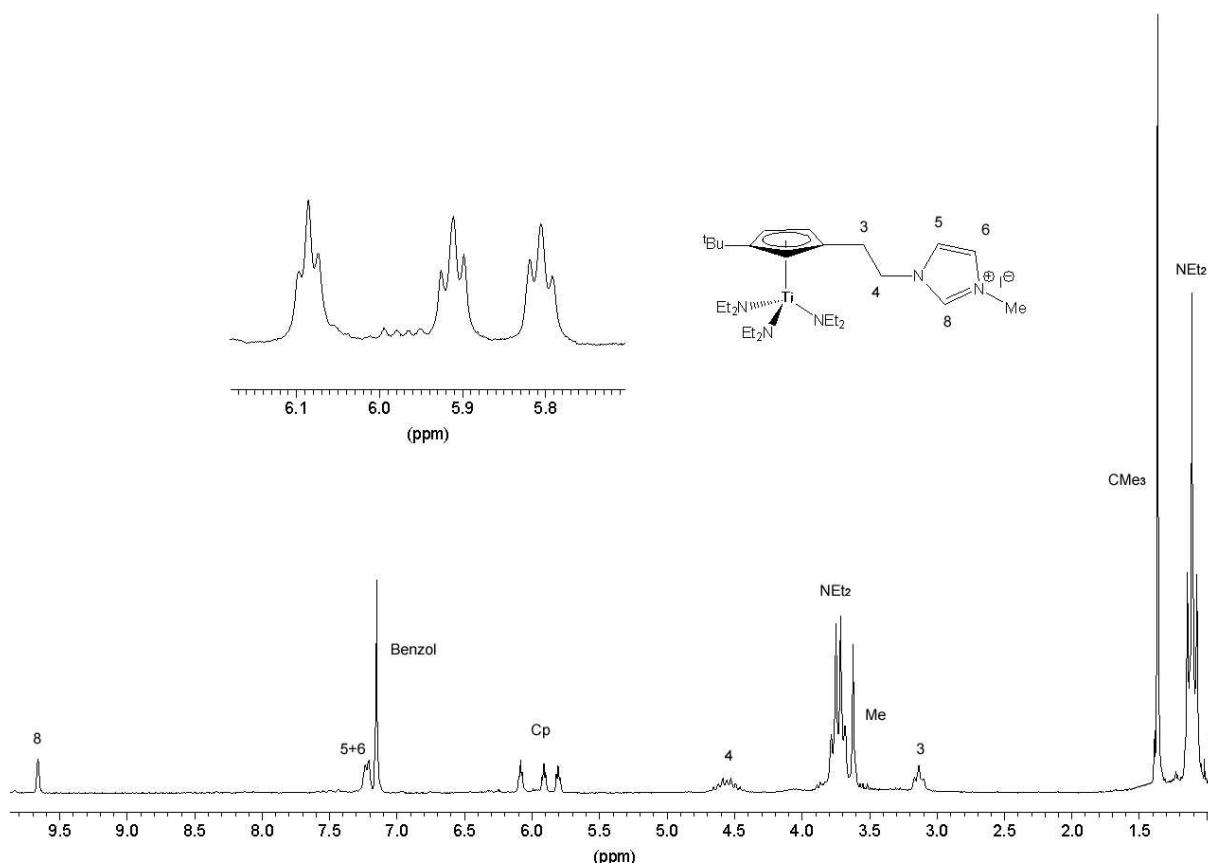


Abbildung 3.2.1.7: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **15d**

Im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet man für die heterozyklischen Kohlenstoffatome drei Signale bei 138.64, 122.70 und 121.78 ppm. Das Signal für das *ipso*-

Kohlenstoffatom kann aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung **15d** nicht detektiert werden. Die Signale bei 109.47 und 108.48 ppm können den Methinkohlenstoffatomen zugeordnet werden. Für die Kohlenstoffe der Ethylgruppe ist ein Signal bei 49.46 und 13.82 zu sehen. Die Ethylidenkohlenstoffe treten bei 51.52 und 30.17 ppm in Resonanz. Der quartäre Kohlenstoff der ^tButylgruppe tritt bei 43.33 ppm in Resonanz, das Signal der drei Methylgruppen kann bei einer chemischen Verschiebung von 31.82 beobachtet werden. Das Signal der CH₃-Gruppe des Heterozyklus erkennt man bei 36.36 ppm.

3.2.2 Synthese der Zirconiumkomplexe

Unter gleichen Versuchsbedingungen wird die Darstellung des analogen Zirconiumkomplexes durchgeführt (Abb. 3.2.2.1). Das ¹H-NMR-Spektrum des Produktes zeigt zwei Sätze von Signalen, die den zwei verschiedenen Spezies **16a** und **16b** zugeordnet werden können.

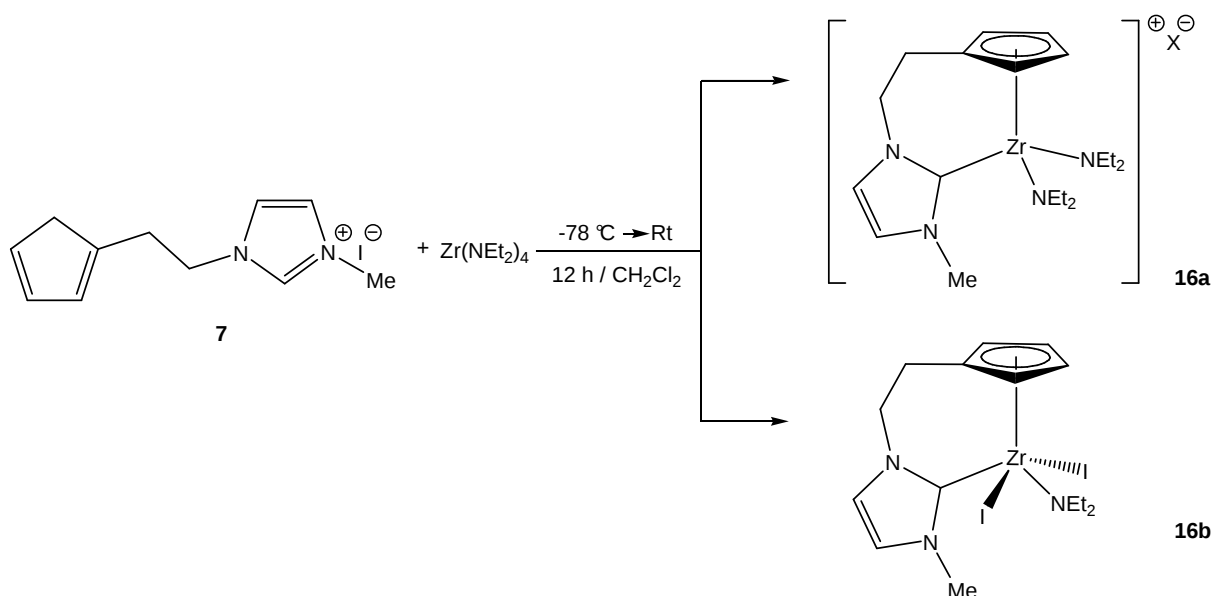


Abbildung 3.2.2.1: Darstellung der Zirconiumkomplexe **16a** und **16b**

Im Gegensatz zur Darstellung des Titankomplexes werden nicht nur Signale für einen kationischen Komplex, sondern auch die Resonanzen eines neutralen Komplexes erhalten.

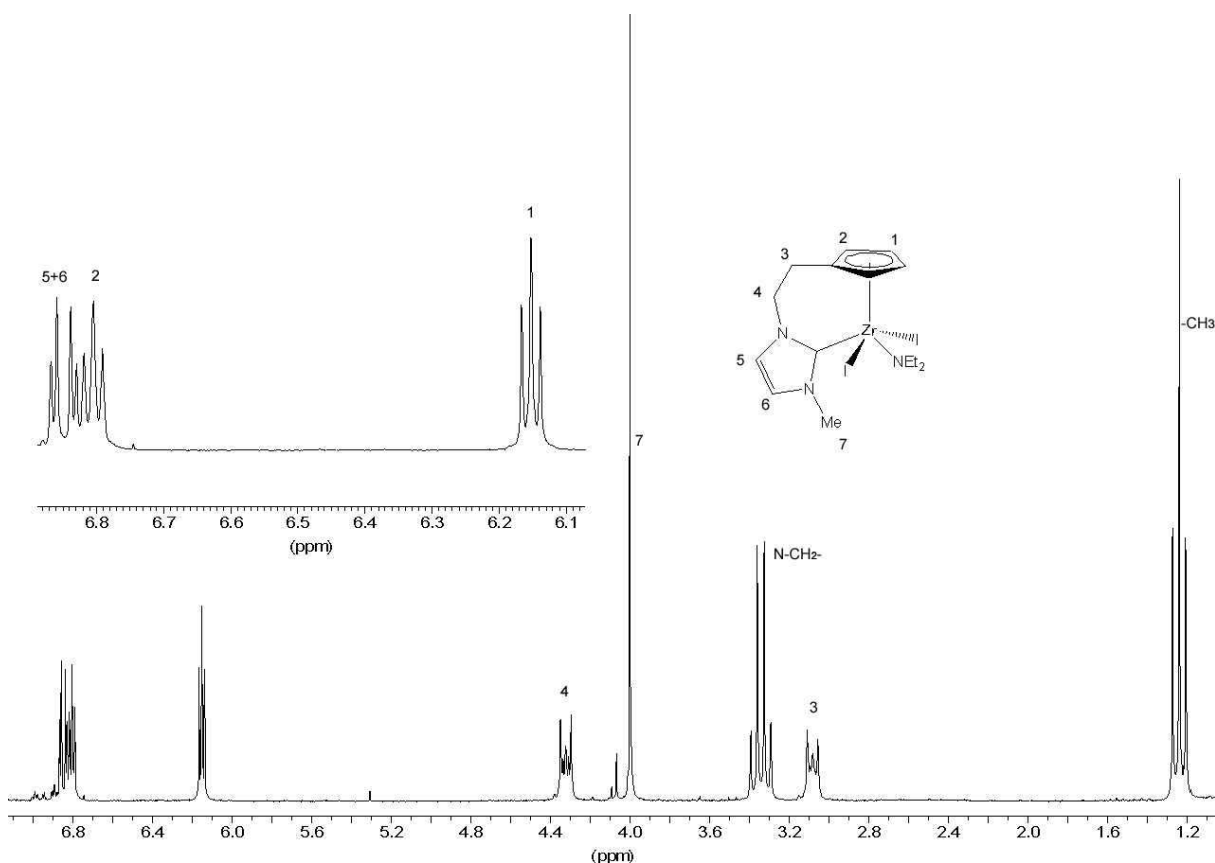
Aufgrund der guten Kristallisationseigenschaften von Verbindung **16b** gelingt es, die beiden Komplexe durch Kristallisation in einer Tetrahydrofuran-Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ voneinander abzutrennen und die analysenreine Verbindung **16b** zu isolieren. Es gelingt jedoch nicht, den kationischen Komplex **16a** analysenrein zu separieren, da ein Teil der neutralen Verbindung **16b** in der Lösung zurückbleibt. Weiterhin wurde beobachtet, dass unter jeweils gleichen Reaktionsbedingungen das Verhältnis der beiden Komplexe **16a** und **16b** stark variierte. Bisher konnte nicht geklärt werden welcher Parameter für die bevorzugte Bildung eines der beiden Komplexe verantwortlich ist.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **16a** und **16b** zeigen deutliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Carben- und Cyclopentadienylprotonen. Aufgrund dieser chemischen Verschiebungen kann eine ionische Struktur der Verbindung **16a** vermutet werden. Für die Protonen der Carbeneinheit des kationischen Komplexes **16a** werden zwei Dupletts bei 7.69 und 7.47 ppm beobachtet. Dagegen erscheinen die Carbenwasserstoffe der neutralen Verbindung **16b** deutlich hochfeldverschoben bei 6.88 und 6.83 ppm (Abb. 3.2.2.2). Die Protonen des Cyclopentadienylringes treten in Form eines AA'BB'-Systems in Resonanz und werden bei chemischen Verschiebungen von 6.37 und 6.18 ppm für den ionischen Komplex **16a** bzw. bei 6.77 und 6.12 ppm für die neutrale Verbindung **16b** beobachtet.

Für beide Komplexe sind die Signale der Ethylidenprotonen der Brückenkohlenstoffatome bei 4.35 und 3.05 ppm zu sehen und erscheinen als AA'BB'-Spinsystem im Spektrum. Die Methylwasserstoffatome der Verbindung **16a** treten bei 4.04 ppm in Resonanz, demgegenüber ist das Singulett für die Methylprotonen der Verbindung **16b** bei 3.97 ppm zu sehen. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **16a** und **16b** zeigt eine unterschiedliche lokale Symmetrie der beiden Ethylengruppen der Amidoeinheiten. Im Gegensatz zu Verbindung **16a** sind die Protonen bei **16b** homotop und erscheinen somit als Quartett bei 3.33 ppm, während die analogen Wasserstoffatome bei **16a** als 2 Dupletts von Quartetts bei 3.44 bzw. 3.32 ppm auftreten. Die Protonen der vier Methylgruppen sind jeweils isochron und werden als Triplet bei 1.08 ppm für **16a** bzw. bei 1.24 ppm für **16b** beobachtet. Zum Vergleich mit den Daten der Titankomplexe **15a** und **15b** sind alle Resonanzen in Tabelle 3.2.2.1 zusammengefasst; sie lassen die übereinstimmenden Signallagen aller Komplexe zweifelsfrei erkennen.

Tabelle 3.2.2.1 200 MHz ^1H -NMR Daten der Titan- und Zirkoniumkomplexe

Verbindung	H9,10	H3,4; H2,5	H6,7	H ^R	H ^{NEt}
15a^a	7.46, 7.32 $^3J_{\text{HH}}=1.7^{\text{e}}$	6.35, 6.05 $^3J_{\text{HH}}=2.8^{\text{e}}$	4.17, 2.98	4.03 ^c	3.90, 3.52, 0.90
15b^b	8.00, 6.94 $^3J_{\text{HH}}=1.9^{\text{e}}$	6.30, 6.10 $^3J_{\text{HH}}=2.8^{\text{e}}$	4.39, 3.04	7.36, 5.61 ^d	3.84, 3.47, 0.86
16a^b	7.69, 7.47 $^3J_{\text{HH}}=1.7^{\text{e}}$	6.37, 6.18 $^3J_{\text{HH}}=2.8^{\text{e}}$	4.35, 3.05	4.04 ^c	3.44, 3.32, 1.08
16b^b	6.88, 6.83 $^3J_{\text{HH}}=1.7^{\text{e}}$	6.77, 6.12 $^3J_{\text{HH}}=2.8^{\text{e}}$	4.35, 3.05	3.97 ^c	3.33, 1.24

^a CD_2Cl_2 ^b CDCl_3 ^c R = Me^d R = $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ^e $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten in HzAbbildung 3.2.2.2: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **16b**

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **16b** beobachtet man für den Carbenkohlenstoff ein deutlich tieffeldverschobenes Signal bei 187.84 ppm. Für das *ipso*-Kohlenstoffatom er-

scheint ein zu tiefem Feld verschobenes Signal bei 125.12 ppm, während den Methinkohlenstoffatomen Signale bei 120.31 und 109.27 ppm zuzuordnen sind. Bei einer chemischen Verschiebung von 128.86 und 128.05 ppm findet man die Signale der heterozyklischen C-Atome. Für die Kohlenstoffe der Ethylgruppe ist ein Signal bei 42.88 zu sehen. Den Brückenkohlenstoffatomen werden die Signale bei 50.19 und 27.84 ppm zugeordnet. Das Signal bei 39.42 ppm kann der Methylgruppe des Heterozyklus zugeordnet werden. Die Methylkohlenstoffe der Amidgruppe treten bei 11.44 ppm in Resonanz. Die ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **16a** und **16b** sind in Tabelle 3.2.2.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2.2.1: 50 MHz ^{13}C -NMR Daten

Kohlenstoffatom	16a ^a	16b ^a
C _{Carben}	182.73	187.84
C _{Cp}	113.23, 108.72	120.31, 109.27
C _{IpsO}	124.98	125.12
C4	124.04	128.86
C5	122.49	128.05
C _{Me}	38.12	39.42
C-CH ₂ -	53.07, 28.23	50.19, 27.84
C _{NEt}	41.86, 14.89	42.88, 11.44

^a CDCl₃

Im Massenspektrum der Verbindung **16b** wird das Molekülion bei $m/z = 589$ erst bei recht hohen Probertemperaturen und mit relativ geringer Intensität gefunden. Die Abspaltung der NEt₂-Gruppe führt zum Basision bei $m/z = 517$. Aus diesem resultiert ein intensiver Peak bei $m/z = 425$, der durch weitere Fragmentierung unter Verlust von C₇H₈ entsteht. Weiterhin ist ein intensitätsstarkes Signal bei $m/z = 462$ zu beobachten, das durch die Abspaltung des Iodliganden aus dem Molekülion hervorgeht. Die Peaks bei $m/z = 398$ und $m/z = 307$ können den Fragmenten $[\text{M} - \text{I} - \text{C}_7\text{H}_8]^+$ und $[\text{ZrIC}_7\text{H}_7]^+$ zugeordnet werden.

Von Verbindung **16b** werden durch Kristallisation in Tetrahydrofuran bei -30 °C gelbe Einkristalle erhalten, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. (Abb. 3.2.2.3)

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Elementarzelle werden vier Formeleinheiten gefunden. Das Zirkoniumzentrum der Verbindung **16b** weist eine verzerrte tetragonal-pyramidale Koordination auf, die auf die große Raumerfüllung der NEt_2 -Einheiten zurückzuführen ist. Die Diethylamidgruppe steht in trans-Stellung zum koordinierenden Carbenliganden. Ähnlich wie bei der Titanverbindung sitzt das Metallzentrum nicht unterhalb des Zentrums des Cyclopentadienylringes, sondern ist in Richtung der C3–C4-Bindung verschoben. Die betreffenden Bindungen (C3–Zr und C4–Zr) sind geringfügig kürzer als die restlichen Kohlenstoff-Metallbindungen der Cyclopentadienyleinheit. Für die Distanz des Zentroids der Cyclopentadienylebene zum Metallzentrum kann ein Wert von 2.191(15) Å bestimmt werden. Der Zr–C_{carben}-Abstand liegt mit 2.440 Å im Bereich von bereits charakterisierten zirkoniumbasierenden NHC-Komplexen [2.432(3) – 2.456(3) Å]¹¹⁰. Der Abstand der Zr–N-Bindung beträgt 2.019 Å und stimmt mit den in der Literatur¹¹¹ angegebenen Werten vergleichbarer Zirkonium-Amid-Bindungen überein.

Die Bindungssituation der Imidazolylideneinheit ist vergleichbar mit der Titanverbindung **15a**. Auch hier liegt der Abstand der C9–C10-Bindung mit 1.341 Å im Bereich einer isolierten Doppelbindung. Ferner ergibt sich für $d(\text{C9–N1})$ mit 1.393 Å und $d(\text{C10–N2})$ mit 1.380 Å im Mittel ein etwas größerer Wert als für $d(\text{C8–N1})$ mit 1.361 Å bzw. $d(\text{C8–N2})$ 1.367 Å, so dass auch hier eine Delokalisation im N–C–N-Teil gefunden wird. Sowohl der Interplanarwinkel (81.8°) als auch der Torsionswinkel (71.3°) der Ethyliden-1,2-Brücke sind gegenüber der Titanverbindung **15a** deutlich aufgeweitet. Die daraus resultierende, weniger gespannte Geometrie gegenüber **15a**, kann durch den deutlich längeren Abstand des Zirkoniumzentrums zur Cyclopentadienylebene mit 2.192 Å erklärt werden. Die sterische Abschirmung der Diethylamidoliganden sowie der Methylgruppe der Carbeneinheit ist im Vergleich zur Titanverbindung deutlich geringer ausgeprägt.

Sämtliche Wasserstoffatome konnten mittels Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und verfeinert werden. Es ist auffällig, dass die Bindungen Zr–H13a mit 2.436 Å sowie die Zr–C13-Bindung mit 2.762 Å ungewöhnlich kurz sind und ein Anzeichen für das Vorliegen einer agostischen Wechselwirkung zwischen dem Zirkoniumzentrum und dem Wasserstoff am C13 des Diethylamido-Liganden im Kristall sein könnten.

Weitere Untersuchungen wurden durchgeführt und die Ergebnisse mit Literaturwerten¹ im Hinblick auf die Kriterien für agostische Wechselwirkungen verglichen. Eine Hochfeldverschiebung der entsprechenden Protonensignale kann nicht beobachtet

werden, was allerdings auf die Dynamik der NEt_2 -Liganden in Lösung zurückgeführt werden kann. Das aufgenommene IR-Spektrum (KBr-Pressling) zeigt dem gegenüber eine langwellige, mittelstarke $\nu(\text{C,H})$ -Absorptionsbande bei 2440 cm^{-1} , die im Erwartungsbereich¹ für derartige Schwingungen liegt, und könnte ein Hinweis auf eine agostische Wechselwirkung sein.

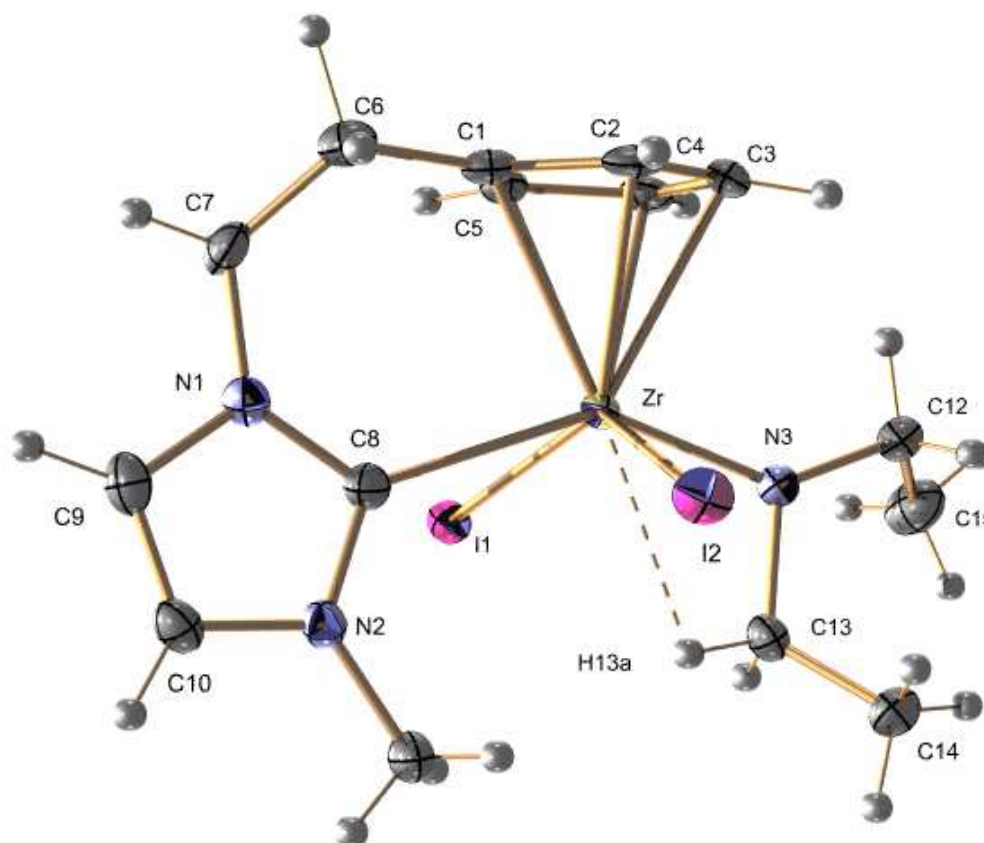


Abbildung 3.2.2.3: Molekülstruktur von **16b**

Die Angaben zu den Messbedingungen und die vollständigen Kristallstrukturdaten sind im Anhang unter Kapitel 6.2.3 zusammengefasst.

In Abbildung 3.2.2.4 ist die Elementarzelle des Zirkoniumkomplexes **16b** dargestellt.

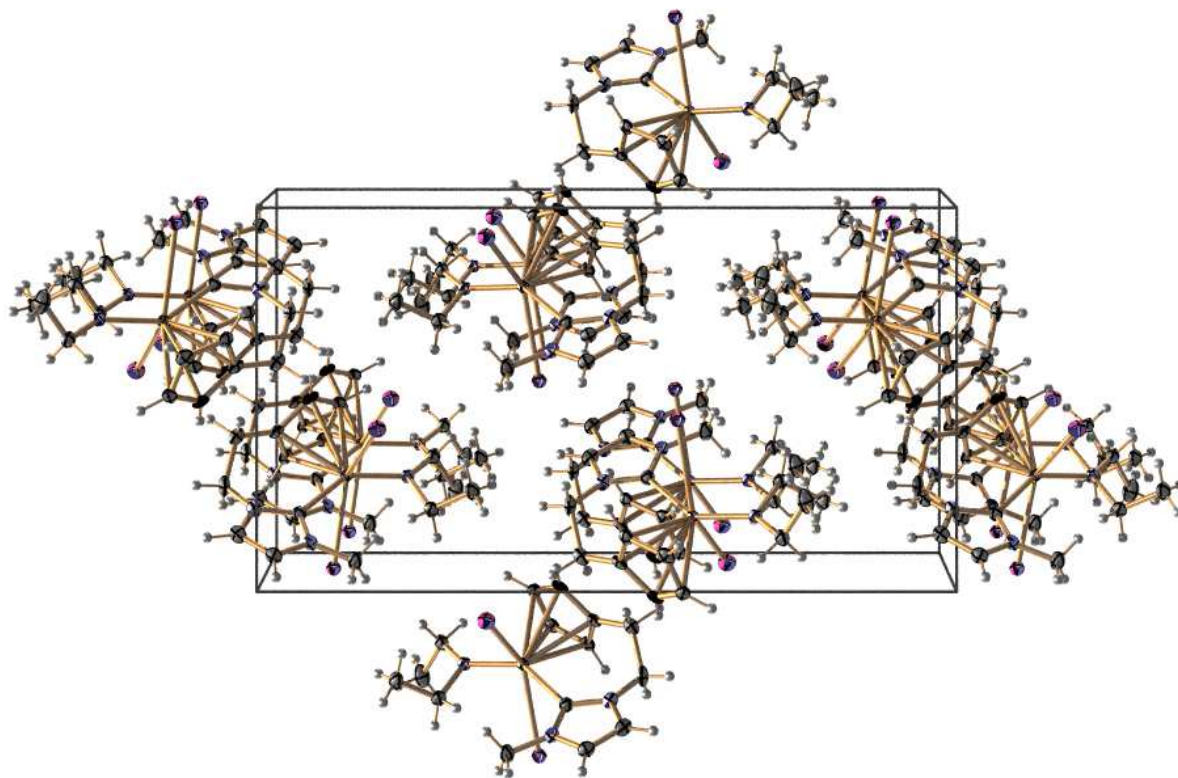


Abbildung 3.2.2.4: Elementarzelle von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}})\text{Zr}(\text{NEt}_2)]\text{I}_2$ **16b**

3.2.3 Synthese des Chromkomplexes

In der Literatur gibt es zur Zeit nur eine überschaubare Anzahl von veröffentlichten Cyclopentadienyl-Chromkomplexen, die zusätzlich einen N-heterozyklischen Carbenliganden besitzen^{58,74,112,113}. Der Zugang erfolgt dort in der Regel über die Umsetzung von geeigneten Cp-Chromverbindungen mit den entsprechenden freien Carbenen. Weiterhin wurde in diesem Zusammenhang auch über eine erfolgreiche Darstellung ausgehend von Chromocen und dem nicht deprotonierten Imidazoliumsalz berichtet⁵⁸.

Einige dieser Verbindungen eignen sich darüber hinaus als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation in Gegenwart von MAO¹¹⁴.

Die Darstellung des Chromkomplexes **17** erfolgt über eine Metathesereaktion eines Äquivalentes $(\text{THF})_3\text{CrCl}_3$ mit der Thalliumverbindung **14** (Abb. 3.2.3.1). Die Edukte werden in Tetrahydrofuran suspendiert und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abtrennen von Thalliumchlorid und Silberiodid wird das Filtrat auf wenige Milliliter

eingeeengt und anschließend mit n-Pentan versetzt. Die Zielverbindung fällt dabei in Form eines blauen Feststoffes aus. Die Verbindung **17** löst sich mäßig in aromatischen Lösungsmitteln, jedoch gut in Tetrahydrofuran und CH_2Cl_2 .

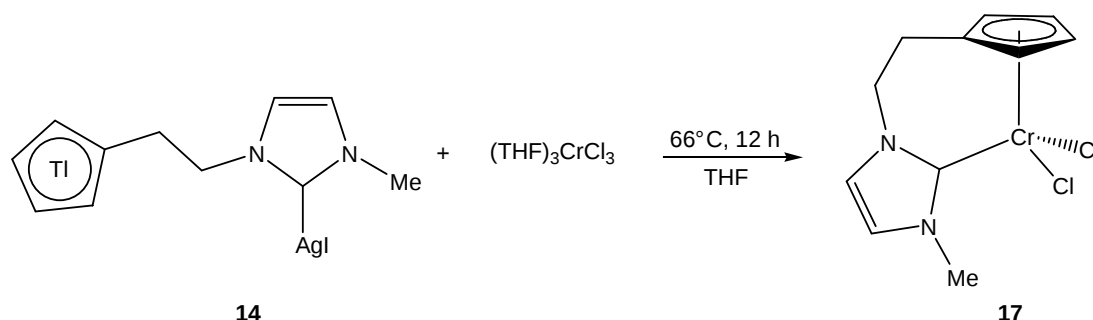


Abbildung 3.2.3.1: Darstellung der Chromverbindung **17**

Der auf Grund seiner 15-Valenzelektronen-Konfiguration paramagnetische Komplex **17** wird mit Hilfe der Massenspektrometrie charakterisiert. Das Massenspektrum der Verbindung **17** zeigt den Molekülionenpeak mit einer relativen Intensität von 19 % bei $m/z = 295$ (Abb. 3.2.3.2). Für die Abspaltung eines Chlorliganden wird ein intensitätsschwaches Signal bei $m/z = 260$ detektiert und der anschließende Verlust von H_2 und des zweiten Chlorliganden führt zum Peak bei $m/z = 223$. Das Signal bei $m/z = 173$ ist der Abspaltung des Metallzentrums zuzuordnen.

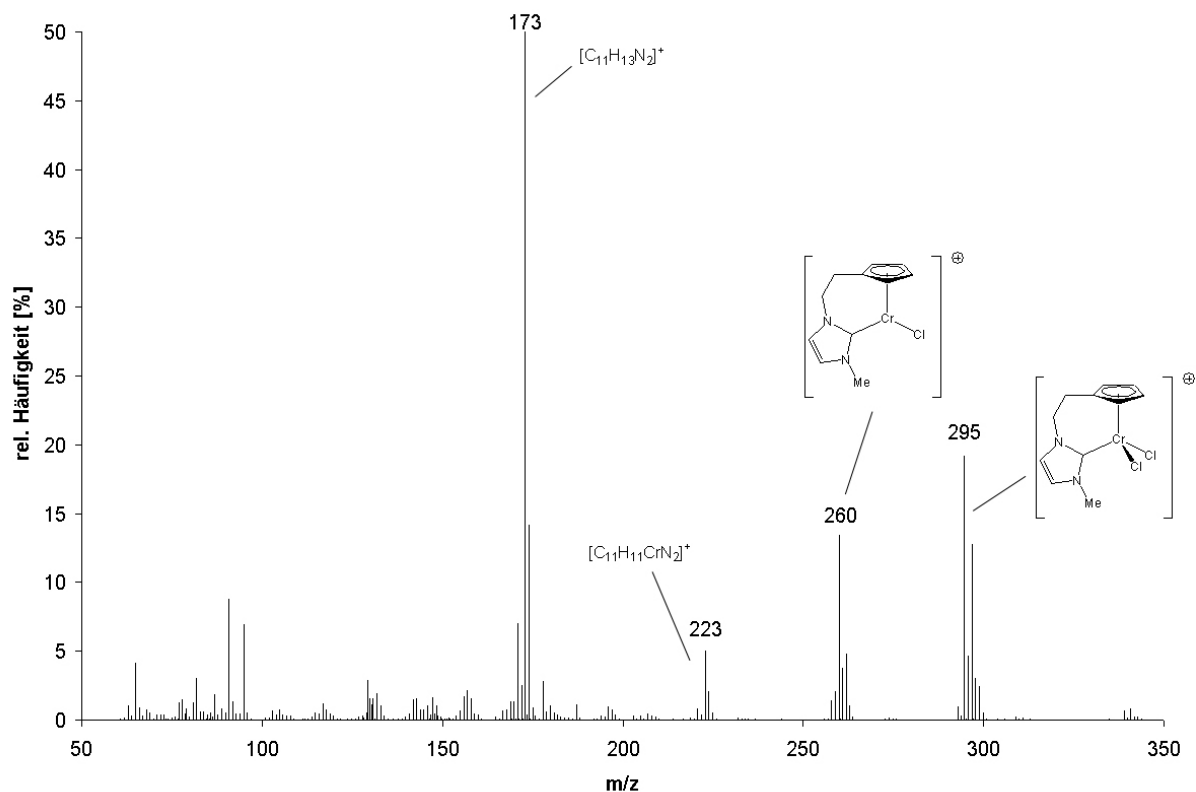


Abbildung 3.2.3.2: Massenspektrum von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}})\text{Cr}(\text{Cl})_2]$ **17** (EI, 70 eV, 226 °C)

Die Zusammensetzung von **17** kann mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt werden. Die experimentellen Werte für das Molekülion sowie der Fragmente stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein und sind in Tabelle 3.2.3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.2.33.1: Theoretische und experimentelle Daten der HRMS für **17**

Ion	m/z (berechnet)	m/z (experimentell)
$[M]^+$	294.9861	294.9856
$[C_{11}H_{11}CrN_2]^+$	223.0327	223.0329
$[C_{11}H_{13}N_2]^+$	173.1079	173.1075

Im IR-Spektrum wird eine mittelstarke Absorptionsbande bei 1653 cm^{-1} gefunden, die gemäß der Literatur⁷⁴ für Chrom-Carbenkomplexe charakteristisch ist und der Streckschwingung der C–C-Doppelbindung des Carbenliganden zugeordnet werden kann.

3.2.4 Synthese des Mangankomplexes

Im Blickpunkt dieses Kapitels steht die Darstellung eines vom Cymantren abgeleiteten Mangankomplexes **18**. Aufgrund seiner 18 VE-Konfiguration sollte dieser eine vergleichbar hohe Stabilität wie $CpMn(CO)_3$ aufweisen. Auffällig ist jedoch, dass in der Literatur keine erfolgreiche Darstellung sowie Charakterisierung von Komplexen des Typs $CpMn(NHC)(CO)_2$ zu finden ist.

Für die Synthese eines verbrückten Mangan-Carben-Komplexes sind zwei alternative Konzepte erarbeitet worden. Zum einen ist die Zielverbindung analog zur Darstellung der Chromverbindung, ausgehend von der dimeren Übergangsmetallcarbonylverbindung $[(CO)_4MnBr]_2$, zugänglich.

Dazu wird ein halbes Äquivalent $[(CO)_4MnBr]_2$ mit der Thalliumverbindung **14** in einer Salzmetathese zur Reaktion gebracht. Die Edukte werden in CH_2Cl_2 suspendiert und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Um eine stabile 18 VE-Konfiguration für das Metall-

zentrum zu erreichen, ist der gleichzeitige Verlust von zwei Carbonylliganden erforderlich (Abb. 3.2.4.1).

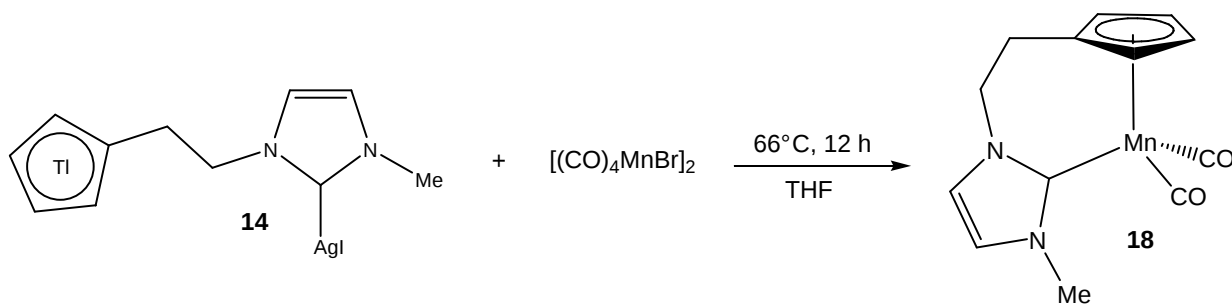


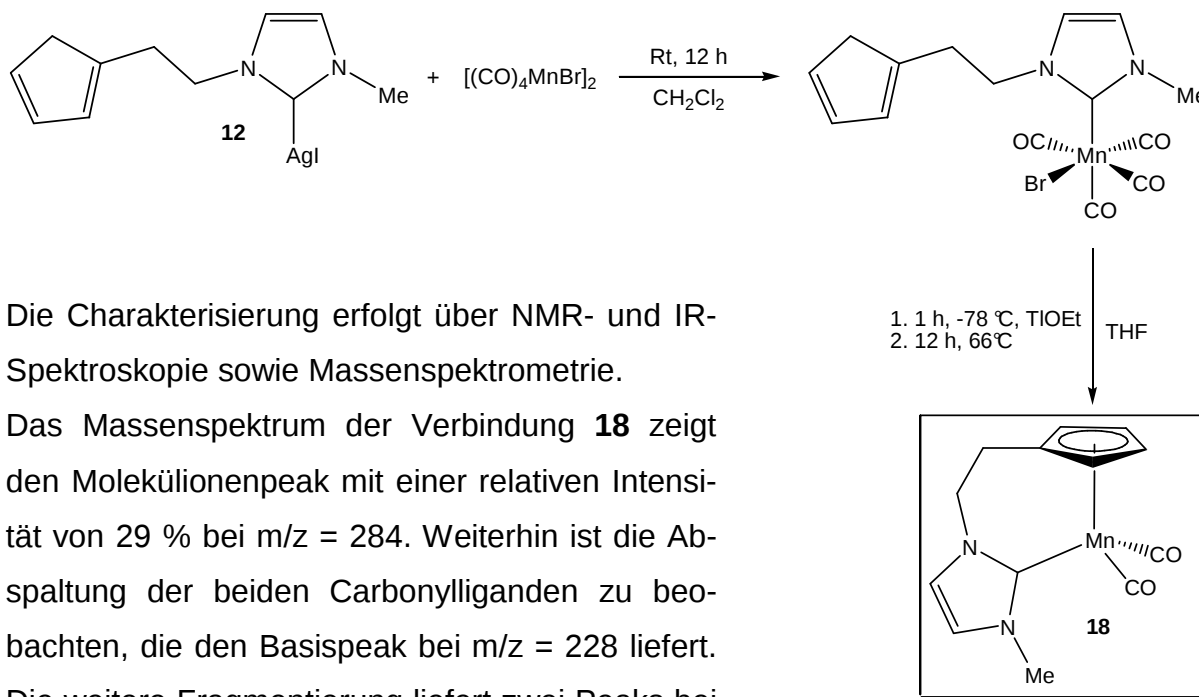
Abbildung 3.2.4.1: Synthese des Mangankomplexes **18**

Um deren Abspaltung zu erleichtern und die Ausbeuten zu erhöhen, wird die folgende Reaktion in der Siedehitze durchgeführt. Das Lösungsmittel wird gegen Tetrahydrofuran ersetzt und weitere 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Die analysenreine Zielverbindung **18** erhält man in 53%-iger Ausbeute als gelb-orangen Feststoff.

In einer Abwandlung dieser Synthese wird zunächst der Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplex **12** mit $[(\text{CO})_4\text{MnBr}]_2$ oder $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ in CH_2Cl_2 umgesetzt, wobei sich intermediär der $\text{NHC-Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ -Komplex bildet, der nicht weiter isoliert und charakterisiert wurde. Der Verlauf der Reaktion wird jedoch massenspektrometrisch verfolgt. Nach zwei Stunden können keine Eduktsignale mehr beobachtet werden. Es werden ausschließlich Fragmente, die durch den Zerfall des gewünschten Intermediats entstehen, beobachtet. Bei $m/z = 355$ erscheint ein Fragment $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_5]^+$, das durch die Abspaltung der Cyclopentadienyleinheit entsteht. Weiterhin wird ein Signal bei $m/z = 308$ detektiert und kann dem Fragment $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$ zugeordnet werden. Die anschließende Abspaltung des Bromliganden führt zum Basispeak bei $m/z = 228$, aus dem nach weiterer Fragmentierung unter Verlust des Manganzentrums bei $m/z = 173$ das Fragment $[\text{M} - 4\text{CO} - \text{Mn}]^+$ beobachtet wird.

Nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösungsmittel gegen Tetrahydrofuran ausgetauscht und der $\text{NHC-Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ -Komplex bei -78°C mit Thalliummethanolat versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird

weitere 12 h unter Rückfluss erhitzt, und nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man den verbrückten Mangankomplex **18** in moderaten Ausbeuten als gelben Feststoff (Abb. 3.2.4.2).



Die Charakterisierung erfolgt über NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie.

Das Massenspektrum der Verbindung **18** zeigt den Moleküllenpeak mit einer relativen Intensität von 29 % bei $m/z = 284$. Weiterhin ist die Abspaltung der beiden Carbonylliganden zu beobachten, die den Basispeak bei $m/z = 228$ liefert. Die weitere Fragmentierung liefert zwei Peaks bei $m/z = 146$ und $m/z = 82$, die den beiden Fragmenten $[C_7H_7Mn]^+$ und Methylimidazol zugeordnet werden können.

Abbildung 3.2.4.2: Alternative Darstellung der Manganverbindung **18**

Die Summenformel der Zielverbindung **18** wird mit Hilfe der Hochauflösungsmassenspektrometrie überprüft. Der theoretische Wert von $m/z = 284.0357$ korreliert sehr gut mit dem experimentellen Wert von $m/z = 284.0361$. Auch für das Fragment $[M - (CO)_2]^+$ wird eine gute Übereinstimmung des theoretischen Wertes von 228.0459 mit dem experimentellen Wert von 228.0467 gefunden.

Die weitere Charakterisierung erfolgt mittels Kernresonanzspektroskopie. Aufgrund des magnetischen Quadrupolmoments des Manganzentrums werden ausschließlich stark verbreiterte Signale beobachtet, die nur eine Zuordnung der Signallagen mittels chemischer Verschiebungen zulässt, aber keine Aufspaltung der Signale erkennen lässt. Für die heterozyklischen Protonen wird ein Multiplett bei 6.81 ppm mit einer Intensität von zwei H-Atomen detektiert. Die Methinwasserstoffatome erscheinen als Multipletts bei 4.56 und 4.37 ppm. Zum Vergleich wurde ein 1H -NMR-Spektrum von

$\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ aufgenommen. Die daraus ermittelten chemischen Verschiebungen der Cyclopentadienylprotonen liegen mit 4.65 ppm etwas zu tieferem Feld verschoben als die entsprechenden Wasserstoffe der Verbindung **18**. Die H-Atome der Ethylidengruppen treten bei chemischen Verschiebungen von 3.86 und 2.46 ppm in Resonanz, während das Signal der Methylgruppe bei 3.76 ppm beobachtet wird.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden zwei Signale für die Carbonylkohlenstoffe beobachtet. Diese erscheinen bei 220.69 und 219.55 ppm und liegen somit nur geringfügig unterhalb der entsprechenden chemischen Verschiebungen der Cymantren-carbonylkohlenstoffe¹¹⁵. Für den Carbenkohlenstoff beobachtet man ein deutlich tiefeldverschobenes Signal bei 192.40 ppm. Bei chemischen Verschiebungen von 124.31 und 121.85 ppm findet man die Signale der heterozyklischen C-Atome. Für das *ipso*-Kohlenstoffatom sieht man ein zu tiefem Feld verschobenes Signal bei 101.38 ppm, während den Methinkohlenstoffatomen die Signale bei 83.63 und 82.80 ppm zugeordnet werden können, die auch vergleichbar mit denen des Cymantrens¹¹⁵ sind. Für die Brückenkohlenstoffatome kann nur ein Signal bei 39.45 ppm beobachtet werden, denn das andere wird vom Lösungsmittelsignal verdeckt. Der Peak bei 30.60 ppm kann der Methylgruppe am Heterozyklus zugeordnet werden.

Die Lage der Banden der CO-Valenzschwingungen geben Auskunft über die Stärke der Metall-Ligand-Rückbindung und somit über die Elektronendichte am Metallatom. Im Vergleich zu $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ^{116,117} sind die Wellenzahlen der CO-Schwingungen im Komplex **18** nahezu identisch. Im IR-Spektrum sind deutlich zwei Banden bei 2019 und 1915 cm^{-1} für die symmetrische- und asymmetrische Streckschwingung endständiger Carbonylliganden mit großer Intensität zu erkennen.

Die ähnlichen chemischen Verschiebungen der Cyclopentadienyl- und Carbonylsignale bzw. die Lage der IR-Schwingungsfrequenzen gegenüber denen von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ zeigen, dass der Austausch eines Carbonylliganden gegen den NHC-Liganden keinen signifikanten Einfluss auf die elektronische Situation am Metallzentrum zur Folge hat.

3.2.5 Synthese des Eisenkomplexes

Die Synthese des Eisenkomplexes **19** erfolgt über eine Salzeliminierungsreaktion der Thalliumverbindung **14** mit einem Äquivalent $(\text{CO})_4\text{FeBr}_2$ in CH_2Cl_2 (Abb. 3.2.5.1). Bereits wenige Minuten nach Beginn der Reaktion färbt sich die überstehende Lösung der Suspension dunkelgrün, und es ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Nach 12 Stunden wird die Reaktion beendet und das entstandene Thalliumbromid und Silberiodid abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, im Anschluss in wenig Tetrahydrofuran gelöst und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Das Produkt fällt dabei in Form von dunkelgrünen Einkristallen an, die für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet sind.

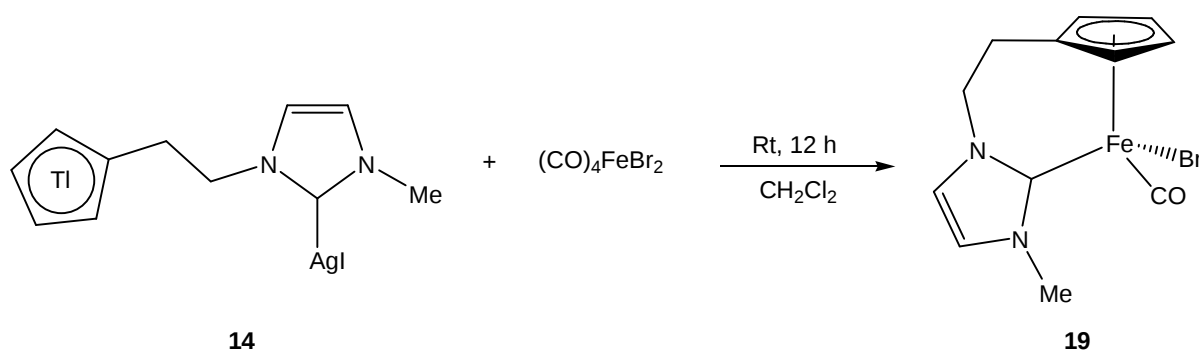


Abbildung 3.2.5.1: Synthese der Verbindung **19**

Die Zielverbindung **19** wird mit Hilfe der Elementaranalyse, Massenspektrometrie, Kernresonanz- und der Infrarotspektroskopie eindeutig charakterisiert.

Die Elementaranalyse von **19** liefert die theoretisch berechneten Werte. Im Massenspektrum der Verbindung **19** ist der Molekülionenpeak nur sehr schwach bei $m/z = 336$ zu erkennen. Die Abspaltung des Carbonylliganden führt zu $m/z = 308$. Die weitere Fragmentierung liefert einen Peak bei $m/z = 229$, der der Abspaltung des Bromliganden zugeordnet wird. Der Basispeak wird bei $m/z = 173$ beobachtet und entspricht dem Fragment $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2]^+$.

Das in d_6 -Aceton aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die beiden heterozyklischen Protonen zwei Dupletts bei 7.40 und 7.17 ppm. Die vicinalen Kopplungskonstanten betragen jeweils 1.9 Hz. Für die diastereotopen Wasserstoffatome des

Cyclopentadienylsystems werden aufgrund der Koordination an das elektronenreiche Eisenzentrum vier hochfeldverschobene Signale bei 4.75, 4.67, 4.60 und 4.48 ppm beobachtet. Das Auftreten der vier Signale ist auf die unterschiedliche chemische Umgebung der vier Protonen des Cyclopentadienylringes zurückzuführen. Das Fehlen einer Spiegelebene, die die α - und β -ständigen Protonen ineinander überführen würde, resultiert in der Bildung eines ABCD-Spinsystems. Die Wasserstoffe der Brückenkohlenstoffatome treten bei einer chemischen Verschiebung von 4.48 und 2.77 ppm in Resonanz. Für die Protonen der Methylgruppe wird ein Singulett bei 3.74 ppm beobachtet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint der Carbonylkohlenstoff deutlich tieffeldverschoben bei 224.63 ppm und liegt im erwarteten Bereich¹¹⁸. Für das Carbenkohlenstoffatom ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 185.92 zu beobachten, welches ebenfalls im erwarteten Bereich¹¹⁸ liegt. Die heterozyklischen Kohlenstoffatome treten bei 124.96 und 123.92 ppm in Resonanz. Für das quartäre Kohlenstoffatom ist ein Signal bei 100.58 ppm zu sehen, wohingegen den vier Protonen des Cyclopentadienylringes die Resonanzsignale bei 92.08, 86.27, 79.27 und 63.37 ppm zuzuordnen sind. Die Resonanzen der Brückenkohlenstoffatome werden den Signalen bei 50.89 und 39.03 ppm zugeordnet. Die chemische Verschiebung der Methylgruppe beträgt 25.75 ppm.

Für die Carbonyleinheit erscheint im Infrarotspektrum eine Bande im erwarteten Bereich bei 1924 cm^{-1} . Dieser Wert stimmt gut mit den Literaturdaten für terminale Carbonyle von $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ überein¹¹⁹. Der Vergleich des IR-Spektrums mit dem des Dicarbonylkomplexes $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ ¹²⁰ zeigt nur eine leichte Verschiebung der CO-Valenzschwingungsbande zu niedrigeren Wellenzahlen.

Die Verbindung **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Abb. 3.2.5.2). In der Elementarzelle werden 8 Formeleinheiten und 4 Moleküle CH_2Cl_2 gefunden. Das Metallzentrum der Verbindung **19** weist eine trigonal-pyramidale Koordination auf und ist η^5 an den Cyclopentadienylliganden koordiniert. Verglichen mit den Titan- und Zirkoniumkomplexen befindet sich das Metallzentrum zentral unter der Cp-Ebene, was an den nahezu äquidistanten Eisen-Kohlenstoff-Abständen erkennbar ist.

Allerdings wird die C5–Fe-Bindung leicht verkürzt beobachtet. Der Abstand der Cp-Ebene zum Metallatom beträgt 1.724 Å und ist nur geringfügig kleiner als bei der literaturbekannten Verbindung $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{I})\text{FeI}(\text{Mes})]^{118}$. Der Fe–C_{carben}-Abstand beträgt 1.945 Å und ist nur unwesentlich kürzer gegenüber $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{I})\text{FeI}(\text{Mes})]^{118}$ (1.980 Å). Für die Fe–Br-Bindung wird ein Wert von 2.468 Å erhalten, der gut mit den Literaturdaten¹²¹ korreliert. Der Abstand des Carbonylkohlenstoffs zum Metallzentrum beträgt 1.766 Å und liegt im erwarteten Bereich mit Bindungsabständen in „Piano-Stuhl“-angeordneten Eisenkomplexen¹²²⁻¹²⁸.

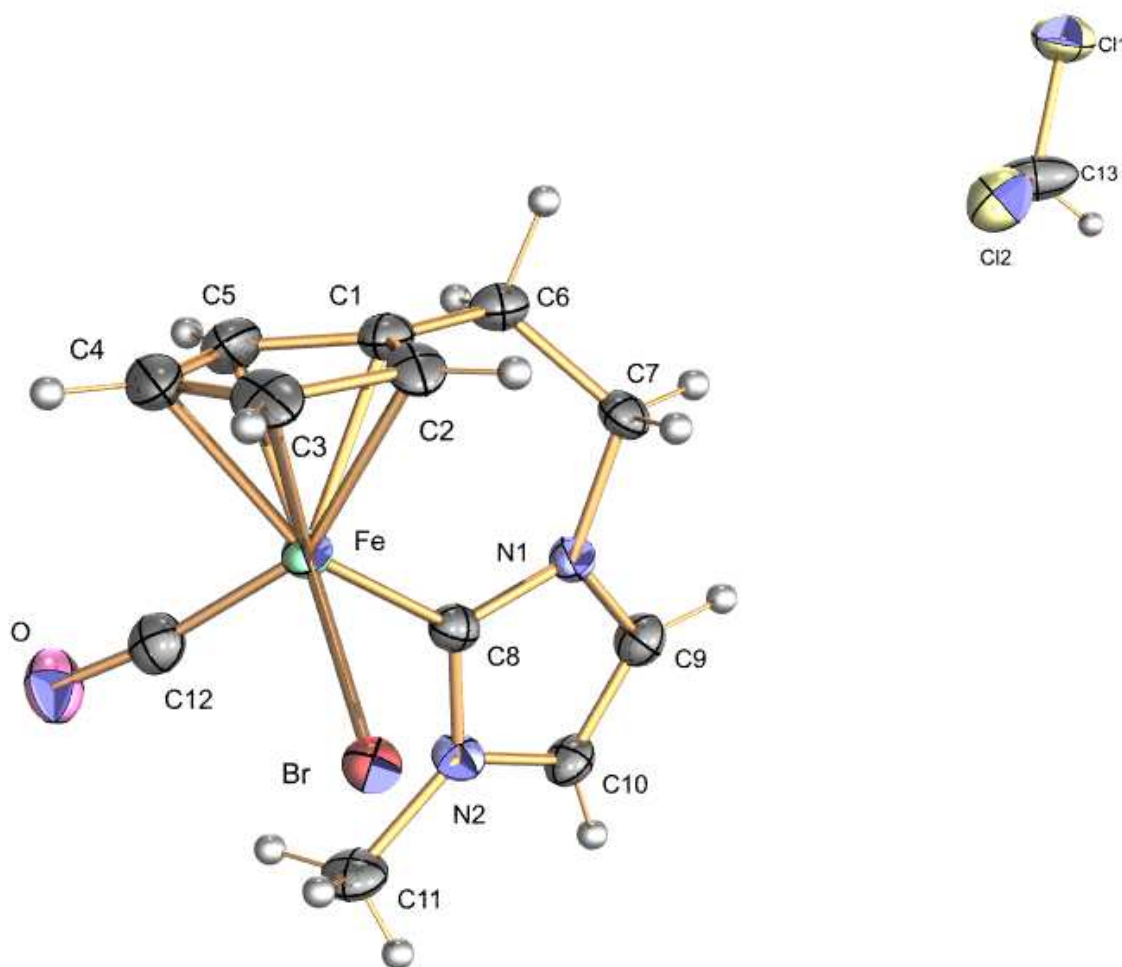


Abbildung 3.2.5.2: Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^{\text{Im}})\text{Fe}(\text{CO})\text{Br}] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **19**

Verglichen mit dem unverbrückten Eisenkomplex $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{I})\text{FeI}(\text{Mes})]^{118}$, wo ein Bindungsabstand von 1.641 Å beschrieben wird, ist dieser jedoch erheblich länger. Im Imidazolylidenteil wird eine signifikante π -Delokalisation zwischen den Stickstoffatomen und dem Carbenkohlenstoff deutlich. Wiederum sind die N–C_{Carben}-Bindungen im Mittel kürzer als die entsprechenden C9–N1- bzw. C10–N2-

Bindungen. Gegenüber den in Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 vorgestellten Verbindungen ist eine Abnahme des Abstandes der Metall-Cp-Bindung, aufgrund der Rückbindung des Eisenzentrums, zu beobachten, die mit einer Abnahme des Torsionswinkels (C1–C6–C7–N1) einhergeht. Daraus offenbart sich die Flexibilität der Ethylideneinheit hinsichtlich der Koordinationsgeometrie. Weiterführende Betrachtungen bezüglich ausgewählter Bindungslängen und –winkel anhand der Kristallstrukturdaten werden in Kapitel 3.3 diskutiert. Der Cyclopentadienylring und der Heterozyklus weisen einen Interplanarwinkel von 77° gegeneinander auf. Der Winkel der zwischen dem Carbenkohlenstoff, dem Eisenatom und dem Zentroid des Cyclopentadienylringes geöffnet wird, beträgt 124.62° . Die Elementarzelle der Verbindung **19** ist in Abbildung 3.2.5.3 dargestellt.

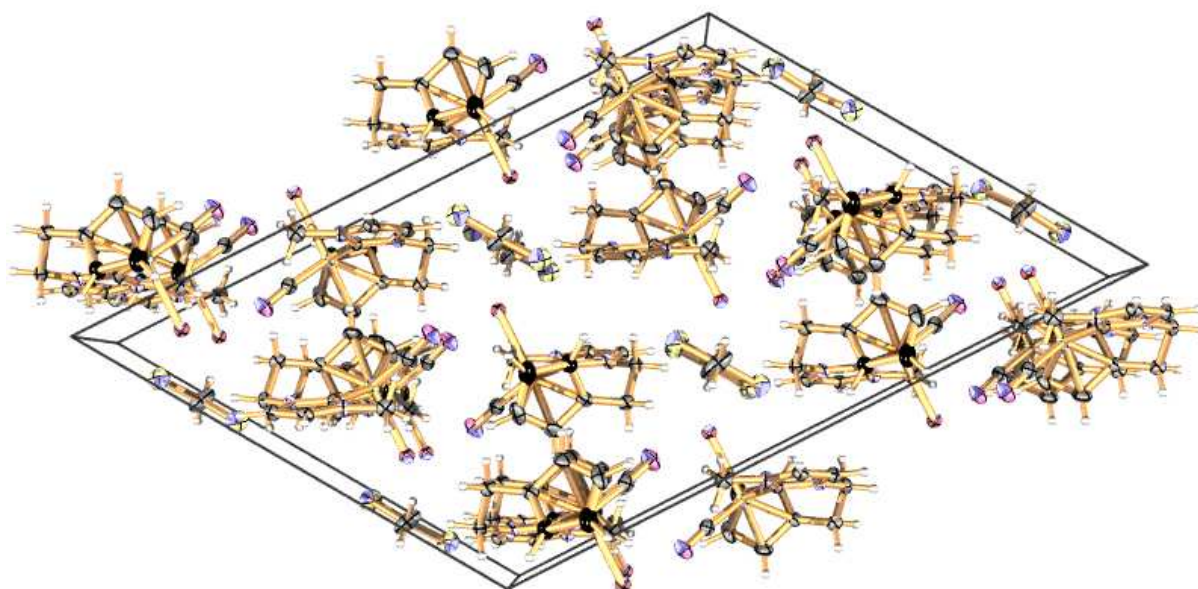


Abbildung 3.2.5.3: Elementarzelle von $[(Cp^{III}Me)Fe(CO)Br] \cdot \frac{1}{2} CH_2Cl_2$ **19**

Mit Hilfe von cyclovoltammetrischen Messungen des Eisenkomplexes **19** soll das Redoxverhalten untersucht werden. Dafür wird die Lage des Potentials, bestimmt um Informationen über die Art des Redoxschrittes zu erhalten.

Abbildung 3.2.5.4 zeigt den Verlauf der Strom-Spannungskurve von Verbindung **19** in Abhängigkeit von der Scanrate. In der nebenstehenden Tabelle 3.2.5.1 finden sich die aus den Graphen abgelesenen Potential- und Stromwerte. Wie man den Werten für die Stromstärken entnehmen kann, ist deren Verhältnis $I_{Ox}/I_{Red} \approx 1$ und somit ist

ein Kriterium für ein reversibles Redoxsystem erfüllt. Ein weiteres optisches Kriterium für ein reversibles Redoxsystem ist der gemeinsame Schnittpunkt aller Graphen unterschiedlicher Sweepraten in zwei Punkten, wie es in Abb. 3.2.5.4 dargestellt ist und zweifelsfrei identifiziert werden kann.

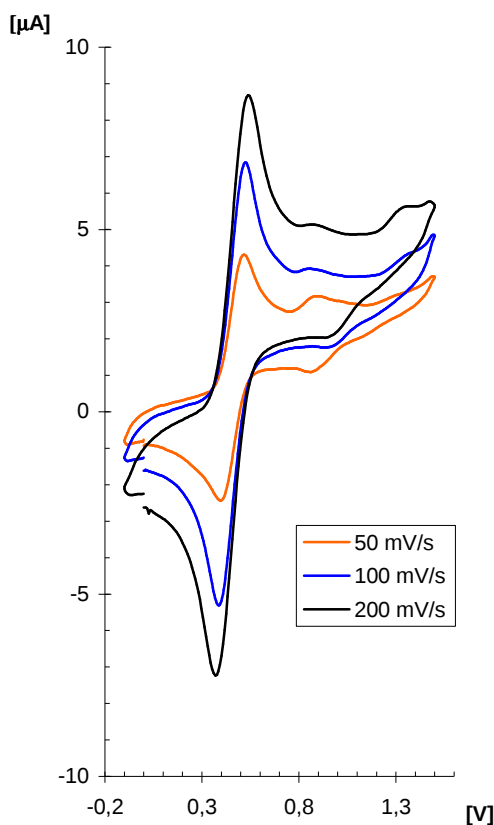


Abbildung 3.2.5.4: Cyclovoltammogramm von Verbindung **19** in CH_2Cl_2 / Bu_4NPF_6 in Abhängigkeit von der Scanrate

Tabelle 3.2.5.1: CV-Werte von **19**

v [mV/s]	E_{Ox} [mV]	E_{Red} [mV]	ΔE_p [mV]	I_{Ox} [μA]	I_{Red} [μA]	$I_{\text{Red}}/I_{\text{O}}$ %
50	516	396	120	8.5	8.8	104
100	524	388	136	6.5	6.9	106
200	537	369	168	3.8	3.6	95

Die cyclovoltammetrischen Messungen zeigen, dass **19** eine reversible Einelektron-oxidation zum korrespondierenden 17-Elektron Radikalkation eingeht. Eine Oxidation des Bromliganden wird nicht beobachtet. Das Halbstufenpotential der Verbindung **19** lässt sich zu $E_{1/2} = 455 \pm 2$ mV gegen Ag/AgCl/KCl bestimmen und ist nur geringfügig größer als das Halbstufenpotential von $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{I})\text{FeIMes}]^{118}$.

Für den Vergleich des Halbstufenpotentials der Eisenverbindung **19** mit den Literaturdaten müssen die unterschiedlichen Potentiale der Bezugselektroden berücksichtigt werden. Die verwendete Ag/AgCl/KCl-Bezugselektrode zeigt eine $E_0 = +207.6$ mV bei $c(\text{KCl}) = 3$ mol/l und 25°C . Die Literaturwerte beziehen sich auf eine gesättigte Hg/HgCl₂/KCl-Kalomelbezugselektrode ($E_0 = +244.4$ mV bei $T = 25^\circ\text{C}$). Die hier angegebenen Halbstufenpotentiale der Verbindungen $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{I})\text{FeIMes}]^{118}$ und $[(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})(\text{I})(\text{PPh}_3)]^{119}$ wurden aus diesem Grund um -37 mV korrigiert. Das Oxidationspotential des Phosphankomplexes wird bei $+0.65$ V beobachtet¹¹⁸. Demge-

gegenüber reflektiert der Potentialwert von **19** die höhere Elektronendichte am Eisenzentrum, die durch den NHC-Ligand hervorgerufen wird.

3.2.6 Synthese des Rutheniumkomplexes

Der verbrückte Rutheniumkomplex **20** wird in Analogie zu der entsprechenden Eisenverbindung $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})\text{Br}]$ **19** durch eine Salzmetathesereaktion synthetisiert. Als Reagenz eignet sich $[(\text{CO})_3\text{RuI}_2]_2$, das mit der Thalliumverbindung **14** versetzt und bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt wird. Nach einer analogen Aufarbeitung erhält man die Zielverbindung **20** in analysenreiner Form als hellgelben Feststoff (Abb. 3.2.6.1). Die Charakterisierung des Rutheniumkomplexes **20** erfolgt mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie.

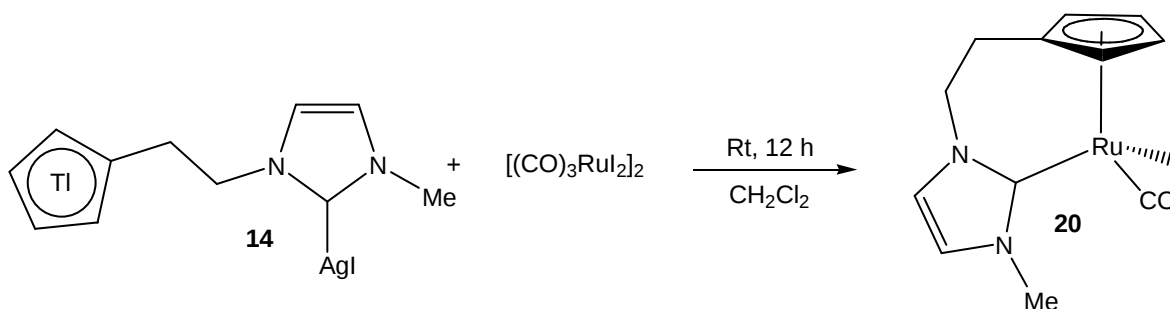


Abbildung 3.2.6.1: Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})\text{I}]$ **20**

Das Massenspektrum der Verbindung **20** zeigt den Molekülionenpeak mit einer relativen Intensität von 37 % bei $m/z = 430$. Weiterhin ist die Abspaltung des Carbonylliganden bei $m/z = 402$ zu erkennen. Die weitere Fragmentierung liefert einen Peak bei $m/z = 275$, der der Abspaltung des Iodliganden zugeordnet wird und den Basispeak darstellt. Als weitere Fragmente beobachtet man die Signale für $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Ru}]^+$ und $[\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2]^+$ bei $m/z = 193$ bzw. 82.

Das in d_6 -Aceton aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die beiden heterozyklischen Protonen zwei Dupletts bei 7.57 und 7.55 ppm, die gegenüber der literaturbekannten Verbindung $[\text{CpRu}(\text{NHC})(\text{CO})\text{Cl}]$ ¹²⁹ somit deutlich zu tiefem Feld verschoben liegen. Die vicinale Kopplungskonstante beträgt 1.9 Hz. Im Cyclopentadienylbereich bilden die Wasserstoffe wie erwartet ein AA'BB'-System. Die zwei distalen und pro-

ximalen Wasserstoffatome werden bei chemischen Verschiebungen von 5.94 und 5.85 ppm detektiert. Auch hier wird gegenüber der literaturbekannten Verbindung $[\text{CpRu}(\text{NHC})(\text{CO})\text{Cl}]^{129}$ eine Tieffeldverschiebung der Signale beobachtet. Die Wasserstoffe der Brückenkohlenstoffatome treten bei einer chemischen Verschiebung von 4.38 und 2.05 ppm in Resonanz. Für die Protonen der Methylgruppe wird ein Singulett bei 3.94 ppm beobachtet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint der Carbonylkohlenstoff deutlich tieffeldverschoben bei 204.91 ppm. Ebenfalls wird im tiefen Feld das Signal des Carbenkohlenstoffes bei einer chemischen Verschiebung von 177.14 ppm beobachtet und liegt damit im erwarteten Bereich¹²⁹. Die heterozyklischen Kohlenstoffatome treten bei 122.51 und 121.85 ppm in Resonanz. Die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylringes liefern drei Signale. Für das quartäre Kohlenstoffatom ist ein Signal bei 103.27 ppm zu beobachten, während die anderen vier C-Atome bei chemischen Verschiebungen von 89.96, 82.82, 71.65 und 70.60 ppm in Resonanz treten. Die Resonanzen der Brückenkohlenstoffatome werden den Signalen bei 52.11 und 40.24 ppm zugeordnet. Die chemische Verschiebung der Methylgruppe beträgt 25.44 ppm.

In Tabelle 3.2.6.1 sind die ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **19** und **20** gegenübergestellt.

Tabelle 3.2.6.1: 50 MHz ^{13}C -NMR Daten

Kohlenstoffatom	19 ^b	20 ^c
C _{Cp}	92.08, 86.27, 79.27, 63.37	89.96, 82.82, 71.65, 70.60
C _{Ipso}	100.58	103.27
C4	124.96	122.51
C5	123.92	121.85
C _{Me}	25.75	25.44
C _{Carben}	185.92	177.14
C _{CO}	224.63	204.91

^b d₆-Aceton

^c CDCl₃

Das Infrarotspektrum von **20** zeigt neben uncharakteristischen C–H-Schwingungen eine intensitätsstarke Carbonylbande bei 1963 cm⁻¹, die jedoch bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen beobachtet wird als die entsprechende im Dicarboxylruthenium-

komplex $\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{I}$ ($2051, 2005 \text{ cm}^{-1}$)¹³⁰ und auf die Schwächung der C–O-Bindung aufgrund der Koordination des Carbenliganden zurück zu führen ist. Gegenüber der unverbrückten Rutheniumverbindung $[\text{CpRu}(\text{NHC})(\text{CO})\text{Cl}]$ ¹²⁹ (1921 cm^{-1}) wird eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenzahlen beobachtet.

3.2.7 Synthese des Cobaltkomplexes

Der verbrückte Cobaltkomplex **21** soll durch Metathese aus einem durch oxidative Addition in situ erzeugten Cobaltreagenz erhalten werden. Ausgehend von Dicobaltoctacarbonyl wird durch Zugabe eines Äquivalentes Iod das dimere Edukt in zwei Einheiten $\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}$ überführt. Nach Zugabe der Thalliumverbindung **14** erhitzt man mehrere Stunden unter Rückfluss. Die erhaltene Reaktionssuspension wird säulenchromatographisch getrennt und ein rotbraunes Öl isoliert (Abb. 3.2.7.1).

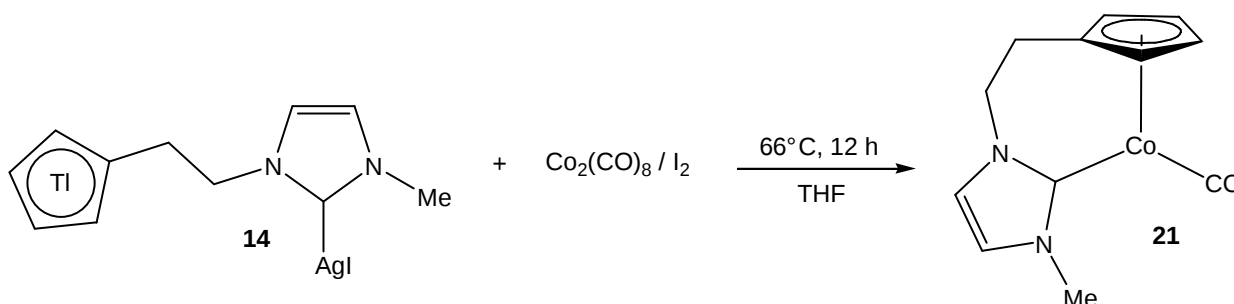


Abbildung 3.2.7.1: Darstellung des verbrückten Cobaltkomplexes **21**

Aufgrund der Konsistenz der Verbindung sind Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung nicht möglich. Die Charakterisierung erfolgt mittels Infrarot- und NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie.

Das isolierte Öl wurde einer massenspektrometrischen Untersuchung unterzogen. Das in Abbildung 3.2.7.3 dargestellte Massenspektrum zeigt bei $m/z = 260$ den Molekülionenpeak mit einer relativen Intensität von 30 %. Die Abspaltung des Carbonylliganden führt zum Basispeak bei $m/z = 232$. Den Verlust von Methylimidazol erkennt man bei $m/z = 150$. Weiterhin wird ein intensitätsschwaches Signal bei $m/z = 359$ detektiert, welches einer chemischen Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{CoIN}_2$ entspricht. Denkbar wäre die Oxidation des Metallzentrums unter der Bildung eines

Cobalt(II)-Komplexes **21a** oder einer Cobalt(III)-Spezies **21b**, die aber bei den angewandten Probertemperaturen aufgrund der hohen Polarität nicht beobachtet werden kann (Abb. 3.2.7.2). Spuren von überschüssigem Iod oder die Anwesenheit des sich bildenden Silberiodids könnten die Oxidation des Cobaltzentrums hervorrufen.

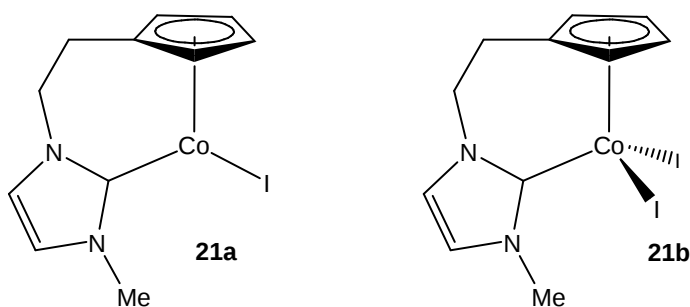


Abbildung 3.2.7.2: Mögliche Nebenprodukte der Reaktion der Thalliumverbindung **14** mit $[(\text{CO})_4\text{CoI}]$

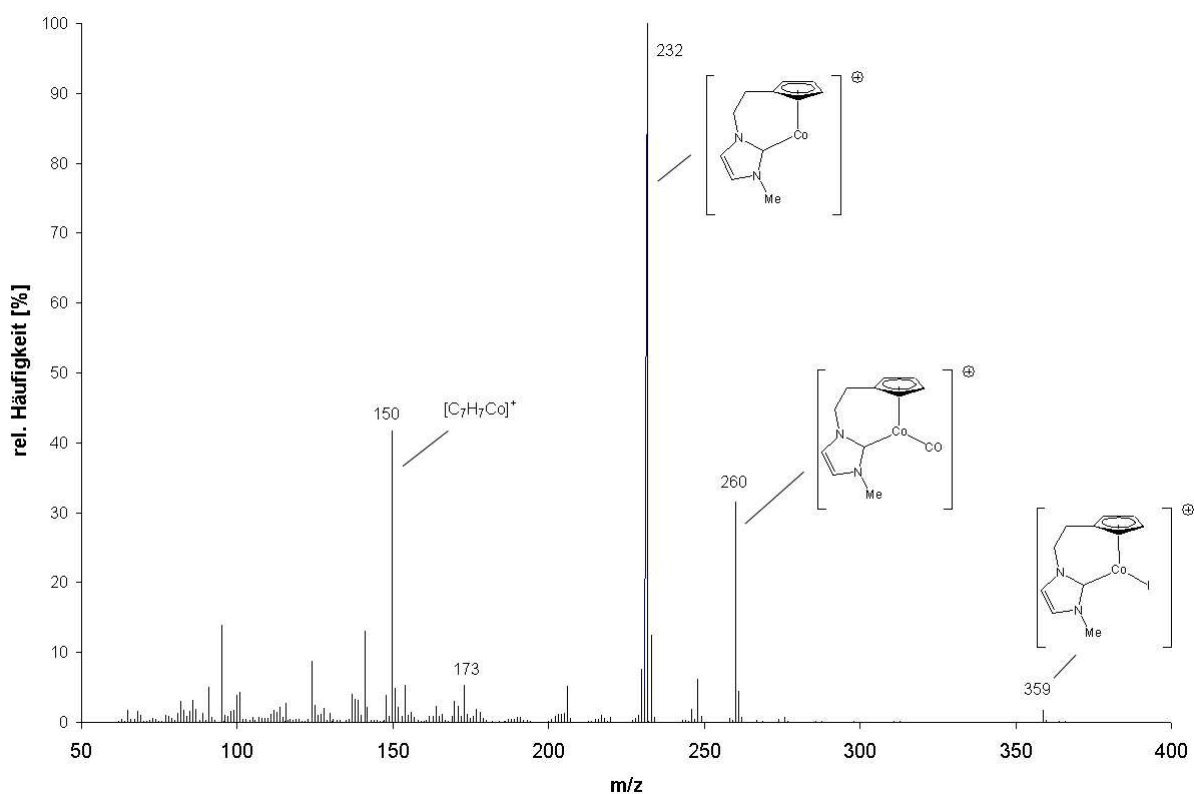


Abbildung 3.2.7.3: Massenspektrum von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Co}(\text{CO})]$ **21** (EI, 70 eV, 142 °C)

Die Elementzusammensetzung der Zielverbindung **21** wird mit Hilfe der Hochauflösungs-Massenspektrometrie überprüft. Der experimentelle Wert von $m/z = 260.0361$ für das Molekülion weicht nur geringfügig vom theoretischen Wert von $m/z = 260.0359$ ab.

Die weitere Charakterisierung soll mittels Kernresonanzspektroskopie erfolgen. Beim Versuch, das Öl in CDCl_3 zu lösen, bildet sich ein unlöslicher dunkelbrauner Feststoff. Im ^1H -NMR-Spektrum der abdekantierten rot-violetten Lösung werden ausschließlich stark verbreiterte Signale beobachtet, die auf die Anwesenheit von paramagnetischen Verunreinigungen zurückzuführen sind. Es wird ein Signal bei 6.43 ppm detektiert, dass den Carbenprotonen zugeordnet werden kann. Die Protonen der C_5H_4 -Einheit erscheinen als Multiplett bei 4.97 ppm. Dieser Wert steht im Einklang mit den Resonanzen ähnlicher Verbindungen^{131 132}. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte in der Literatur in deuteriertem Benzol und kann somit die beobachtete geringe Tieffeldverschiebung des Signals erklären. Die Resonanzsignale der Ethylideneinheit erscheinen bei 3.77 bzw. 2.63 ppm; die Methylgruppe tritt dagegen bei einer chemischen Verschiebung von 3.27 ppm in Resonanz. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung in C_6D_6 , sowie die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums gelangen aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung **21** nicht.

Versuche zur Charakterisierung des unlöslichen dunkelbraunen Feststoffes wurden nicht unternommen.

Im Infrarotspektrum der Verbindung **21** erscheint die charakteristische Carbonylschwingung bei der Wellenzahl von 1879 cm^{-1} , die signifikant unter denen der Dicarboxylcobaltverbindung $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ($2035, 1975\text{ cm}^{-1}$)¹³² liegt.

3.2.8 Synthese der Rhodiumkomplexe

In Analogie zu den Darstellungen der Eisen- und Rutheniumkomplexen soll durch Metathesereaktion mit der Thalliumverbindung **14** der entsprechende Rhodium(I)-Komplex erzeugt werden (Abb. 3.2.8.1). Als Ausgangsmaterial wird $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ bzw. $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ eingesetzt.

Die Edukte werden in CH_2Cl_2 suspendiert und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der unlöslichen Bestandteile durch Filtration wird das Rohprodukt mit siedendem Tetrahydrofuran extrahiert. Man isoliert das Produkt als dunkelroten Feststoff in Ausbeuten von 29 %. Verbindung **22** löst sich schlecht in unpolaren Lösungsmitteln, mäßig in Tetrahydrofuran und CH_2Cl_2 .

Das Massenspektrum zeigt nicht die erwarteten Signale der Rhodium(I)-Verbindungen **22a** bzw. **22b**, sondern ein Signal bei $m/z = 530$, das als Molekülionenpeak detektiert wird. Weiterhin werden zwei Signale bei $m/z = 403$ und $m/z = 276$ beobachtet, die durch die Abspaltung von zwei Iodatomen entstehen. Die weiteren Peaks bei $m/z = 194$ und $m/z = 82$ können den Fragmenten $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Rh}]^+$ und $[\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2]^+$ zugeordnet werden. Die massenspektrometrischen Daten sprechen für die Bildung des Rhodium(III)-Komplexes **22**. Das sehr schwache Signal bei $m/z = 438$ kann dem Molekülion der unsymmetrisch substituierten Rhodiumverbindung **22c** (Abb. 3.2.8.3) zugeordnet werden, das unter Abspaltung des Iodliganden zum Fragment $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{Rh}]^+$ bei $m/z = 311$ führt.

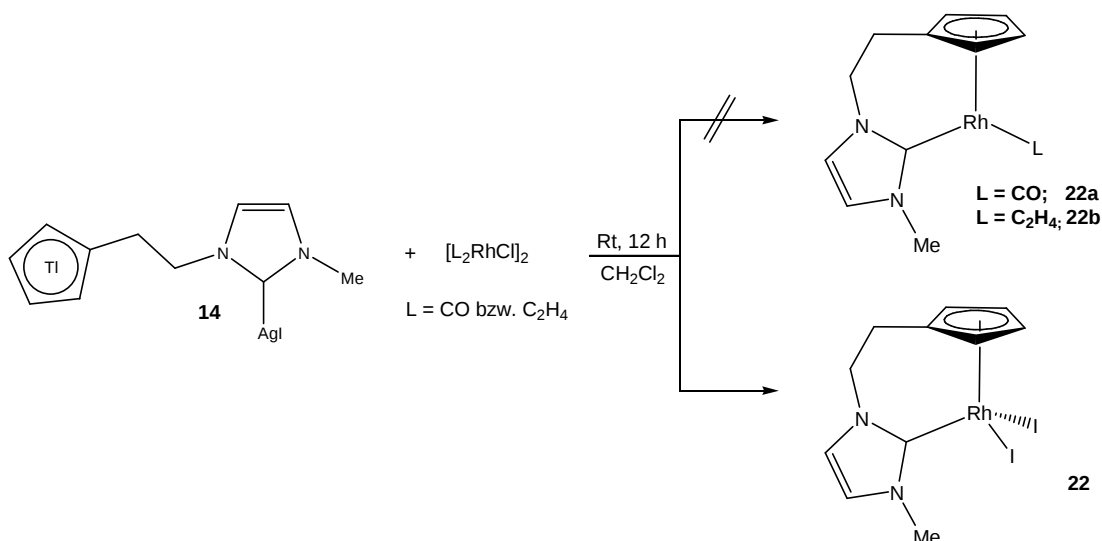


Abbildung 3.2.8.1: Darstellung der Rhodiumverbindung **22**

Die Untersuchung der Verbindung **22** mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt die elementare Zusammensetzung des Molekülions. Der theoretische Wert von $m/z = 529.8223$ korreliert sehr gut mit dem experimentellen Wert von $m/z = 529.8220$. Auch für das Fragment $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Rh}]^+$ mit $m/z = 276.0136$ wird eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von $m/z = 276.0134$ gefunden.

Wie bereits bei der Synthese der Cobaltverbindung vermutet, kommt es durch eine Redoxreaktion mit dem sich bildenden Silberiodid zur Oxidation des Metallzentrums unter Bildung von elementarem Silber (Abb. 3.2.8.2).

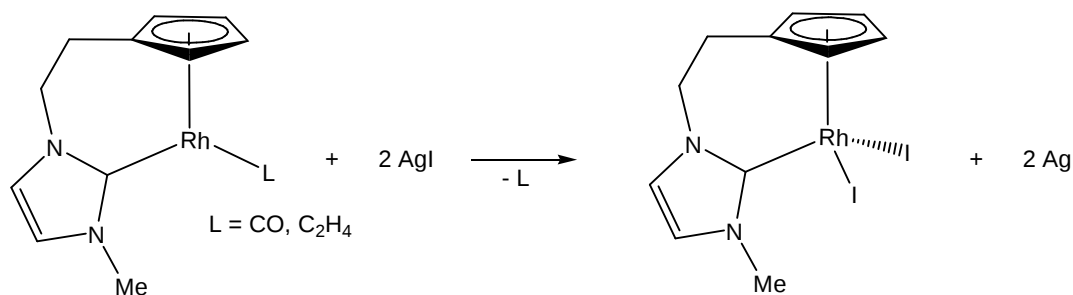
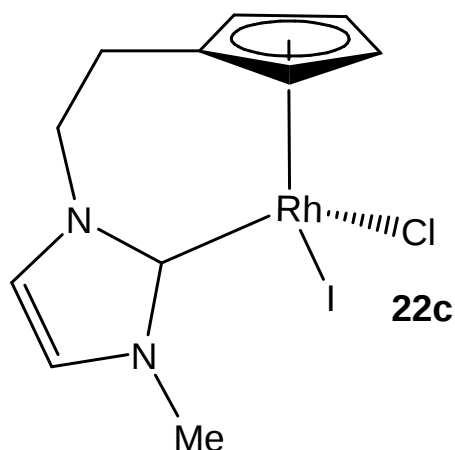
Abbildung 3.2.8.2: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **22**

Abbildung 3.2.8.3: Vermutliches Nebenprodukt

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **22** sind für die heterozyklischen Wasserstoffatome zwei Dupletts bei 7.05 und 6.92 ppm zu sehen (Abb. 3.2.8.4). Die vicinale Kopplungskonstante beträgt 2.1 Hz. Die Protonen des Cyclopentadienylringes treten in Form eines AA'BB'-Systems in Resonanz. Man erhält zwei Pseudotripletts von je zwei Protonen bei einer Verschiebung von 5.84 und 5.50 ppm. Die Kopplungskonstante wird zu 1.9 Hz bestimmt. Für die H-Atome der Brückenkohlenstoffe sind zwei Multipletts bei 4.22 und 2.62 ppm zu sehen. Das Signal für die Wasserstoffe

der Methylgruppe erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 4.04 ppm im Spektrum. Im olefinischen Bereich sind jedoch noch vier weitere Signale bei 6.04, 5.68, 5.60 und 5.15 ppm zu sehen, die für das Vorliegen eines unsymmetrisch substituierten Rhodium(III)-Komplexes **22c** sprechen (Abb. 3.2.8.3). Das Auftreten der vier Signale ist auf die unterschiedliche chemische Umgebung der vier Protonen des Cyclopentadienylringes zurückzuführen. Das Fehlen einer Spiegelebene, die die α - und β -ständigen Protonen chemisch äquivalent erscheinen lassen, führt zur Bildung eines ABCD-Spinsystems. Weiterhin sind Signale im Bereich der Brückenkohlenstoffprotonen zu sehen und ein Singulett bei 4.01 ppm für die Methylwasserstoffatome. Anhand der Integrale der Methylprotonen kann das Verhältnis der beiden Rhodium(III)-Spezies **22** und **22c** zu 2 : 1 bestimmt werden.

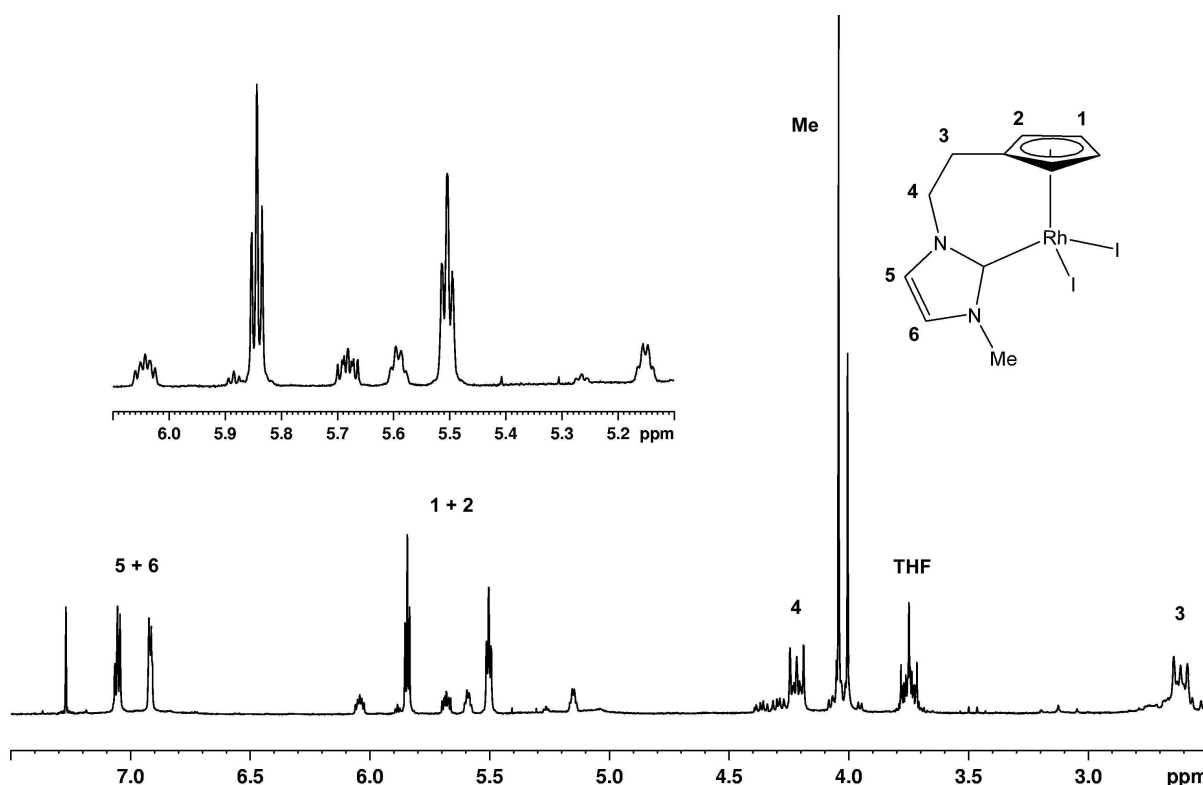


Abbildung 3.2.8.4: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **22** in CDCl_3

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Carbenkohlenstoffatom deutlich hochfeldverschoben bei 162.68 ppm. Die heterozyklischen Kohlenstoffatome treten bei 124.51 und 122.41 ppm in Resonanz. Für das quartäre Kohlenstoffatom ist ein Signal bei 100.94 ppm zu sehen. Die weiteren C-Atome des Cyclopentadienylringes erscheinen zwischen 99.55 und 68.05 ppm. Die Resonanzen der Brückenkohlenstoffatome werden den Signalen bei 51.73 und 39.71 ppm zugeordnet. Die chemische Verschiebung der Methylgruppe beträgt 25.87 ppm.

Für die Darstellung eines Rhodium(I)-Komplexes ist eine alternative Syntheseroute entwickelt worden (Abb. 3.2.8.5). Da die Bildung des Silberiodids in der vorangegangenen Reaktion eine Oxidation des Rhodiumatoms zur Folge hatte, wird zunächst die Silberverbindung **12** mit $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ in den Rhodium-Carben-Komplex **22d** überführt. Nach Entfernen des Silberiodids wird die erzeugte Rhodiumverbindung **22d** mit TIOEt in Tetrahydrofuran umgesetzt und mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Reaktionslösung wird säulenchromatographisch getrennt und ein oranger Feststoff isoliert.

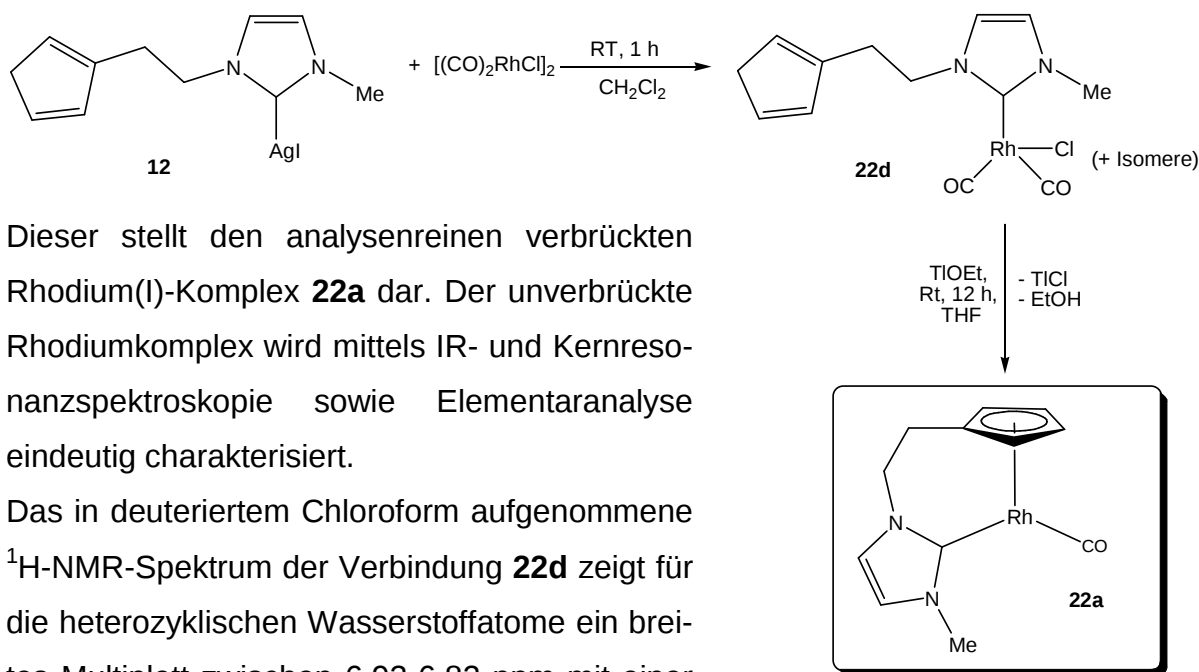


Abbildung 3.2.8.5: Darstellung der Rhodiumverbindung **22a**

Die Protonen der Cyclopentadienyleinheit werden im erwarteten Bereich zwischen 6.38-6.16 ppm beobachtet. Die Wasserstoffe der Brückenkohlenstoffatome treten in Form von zwei Multipletts bei 4.31 und 2.87 ppm in Resonanz. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 3.79 ppm wird den Protonen der Methylgruppe zugeordnet. Das Signal der nichtolefinischen Wasserstoffatome der Fünfringeneinheit fällt mit dem Signal einer CH_2 -Gruppe bei 2.87 ppm zusammen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden für die Carbonylkohlenstoffatome der Doppelbindungsisomere zwei Signale bei 185.35 und 182.11 ppm beobachtet. Aufgrund der Kopplung mit dem Rhodiumatom ergeben sich $^1J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstanten von 55.6 bzw. 73.7 Hz. Das Carbenkohlenstoffatom tritt bei einer chemischen Verschiebung von 172.92 ppm in Resonanz. Die $^1J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstante wird zu 44.2 Hz bestimmt. Die Signale bei chemischen Verschiebungen von 143.54 und 141.87 ppm werden den quartären Kohlenstoffen zugeordnet. Für die Kohlenstoffe des Heterozyklus werden Peaks bei 122.48, 122.33 für C5 und 121.55, 121.39 für C4 beobachtet. Die olefinischen Kohlenstoffatome erscheinen zwischen 134.29 und 121.39 ppm. Die Brückenkohlenstoffe treten bei 50.83 und 50.21 ppm bzw. 31.68 und 30.97 ppm in Resonanz. Für die nichtolefinischen Kohlenstoffatome werden zwei

Signale bei 43.16 und 41.23 beobachtet. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 38.08 wird der Methylgruppe zugeordnet.

Die analoge Reaktion mit $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ zur Darstellung von **22b** ist aufgrund der Labilität des intermediär gebildeten Bis(ethen)-Rhodium-Komplexes nicht erfolgreich.

Die Charakterisierung von **22a** erfolgt mittels Kernresonanz-, Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie. Die Werte der Elementaranalyse von **22a** stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein.

Das Massenspektrum der Verbindung **22a** zeigt den Molekülionenpeak mit einer relativen Intensität von 30 % bei $m/z = 304$. Weiterhin ist die Abspaltung des Carbonylliganden bei $m/z = 276$ zu erkennen. Der anschließende Verlust von Methylimidazol führt zum Basispeak bei $m/z = 194$, der dem Fragment $[C_7H_7Rh]^+$ zuzuordnen ist.

Im 1H -NMR-Spektrum der Verbindung **22a** sind für die heterozyklischen Wasserstoffatome zwei Dupletts bei 6.84 und 6.79 ppm zu sehen (Abb. 3.2.8.6). Die vicinale Kopplungskonstante beträgt 1.9 Hz. Die Protonen des Cyclopentadienylringes treten in Form eines AA'BB'-Systems in Resonanz.

Tabelle 3.2.8.1 200 MHz 1H -NMR-Daten der Rhodiumkomplexe **22** und **22a**

Verbindung	$H^{9,10}$	$H^{3,4}, H^{2,5}$	$H^{6,7}$	H^{Me}
22^a	7.05, 6.92 $^3J_{HH}=2.1^c$	5.84, 5.50 $^3J_{HH}=1.9^c$	4.22, 2.62	4.04
22a^a	6.84, 6.79 $^3J_{HH}=1.9^c$	5.61, 5.34 $^3J_{HH}=2.1^c$	3.94, 2.31	3.69
22a^b	6.04, 5.89 $^3J_{HH}=1.9^c$	5.52, 5.44 $^3J_{HH}=2.1^c$	3.19, 1.75	3.32

^a CDCl₃ ^b C₆D₆ ^c $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstanten in Hz

Man erhält zwei Pseudotripletts von je zwei Protonen bei einer Verschiebung von 5.61 und 5.34 ppm. Die Kopplungskonstanten wird zu 2.1 Hz bestimmt. Für die H-Atome der Brückenkohlenstoffe sind zwei Multipletts bei 3.94 und 2.31 ppm zu se-

hen. Das Signal für die Wasserstoffe der Methylgruppe erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 3.69 ppm im Spektrum. Die Signallagen der Verbindungen **22** und **22a** sind in Tabelle 3.2.8.1 zusammengestellt.

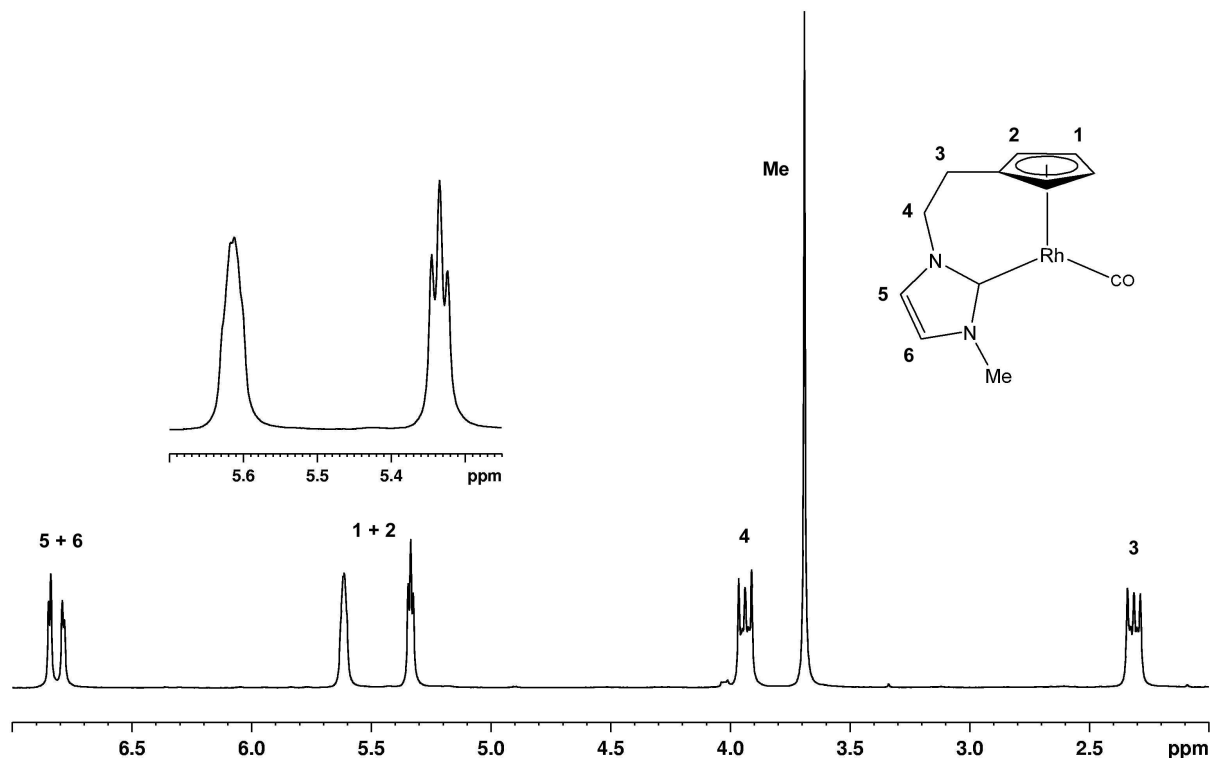


Abbildung 3.2.8.6: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **22a** in CDCl_3

Im ^{13}C -NMR-Spektrum, aufgenommen in CDCl_3 , erscheint für das Carbonylkohlenstoffatom ein Signal bei 197.34 ppm. Aufgrund der Kopplung mit dem Rhodiumatom ergibt sich eine $^1J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstante von 91.1 Hz. Auffällig ist die starke Tieffeldverschiebung des Signals und die Zunahme der Kopplungskonstante gegenüber der des Dicarboxylkomplexes $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ ¹³².

Das lässt die Annahme zu, dass der Ligand nur als σ -Donor koordiniert und eine π -Rückbindung vom Metall zum Carbonylkohlenstoffatom des Liganden nicht stattfindet. Die dadurch erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum führt zur Schwächung der C–O-Bindung, die durch eine stärkere $\text{M}d \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Wechselwirkung erklärt werden kann und zur Entschirmung der $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Gruppe führt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den allgemeinen Koordinationseigenschaften von N-heterocyclischen Carbenen.

Tabelle 3.2.8.2: Ausgewählte 50 MHz ^{13}C -NMR-Daten

Kohlenstoffatom	22^a	22a^b
C _{Cp}	99.55, 83.37, 74.39 ($^1J_{\text{RhC}} = 7.7 \text{ Hz}$), 68.05	86.58 ($^1J_{\text{RhC}} = 3.5 \text{ Hz}$), 84.08 ($^1J_{\text{RhC}} = 3.1 \text{ Hz}$)
C _{IpsO}	100.91 ($^1J_{\text{RhC}} = 6.7 \text{ Hz}$)	96.75 ($^1J_{\text{RhC}} = 2.6 \text{ Hz}$)
C4	124.51	128.20
C5	122.41	121.28
C _{Me}	25.8	26.94
C _{Carben}	162.41 ($^1J_{\text{RhC}} = 53.9 \text{ Hz}$)	179.14 ($^1J_{\text{RhC}} = 67.9 \text{ Hz}$)
	^a CD ₂ Cl ₂	^b CDCl ₃

Das Signal für den Carbenkohlenstoff wird bei einer chemischen Verschiebung von 179.14 ppm mit einer $^1J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstante von 67.9 Hz beobachtet. Die heterozyklischen C-Atome treten bei 128.20 und 121.28 ppm in Resonanz. Das quartäre Kohlenstoffatom erscheint bei 96.75 ppm mit einer Rhodium-Kohlenstoff-Kopplung von 2.6 Hz. Für die Kohlenstoffatome der Fünfringseinheit werden Signale bei chemischen Verschiebungen von 86.58 und 84.08 ppm detektiert. Die $^1J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstanten werden zu 3.5 bzw. 3.1 Hz bestimmt. Diese Daten korrelieren gut mit denen der Literaturverbindungen¹³². Die Brückenkohlenstoffatome erscheinen bei 54.16 und 38.93 ppm. Das Signal der Methylgruppe wird bei 26.94 ppm beobachtet. Ausgewählte Signallagen der Rhodiumverbindungen **22** und **22a** sind in Tabelle 3.2.8.2 zusammengefasst.

Die von der Carbonyleinheit hervorgerufene Bande erscheint im Infrarotspektrum eine Bande im erwarteten Bereich bei 1895 cm^{-1} . Vergleicht man das IR-Spektrum mit denen entsprechender Dicarbonyl-Verbindungen $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$ ^{132,133} (2048 bzw. 1985 cm^{-1}), so fällt auch eine signifikante Verschiebung der CO-Valenzschwingungsbande, wie sie bereits bei der Cobaltverbindung **21** beobachtet wurde, zu niedrigeren Wellenzahlen auf. Dies liegt an der guten Donorfähigkeit des koordinierenden Carbenkohlenstoffatoms, wodurch die Elektronendichte am Metall vergrößert wird. Hierdurch wird die Metall-CO-Rückbindung verstärkt, was letztend-

lich zu einer Schwächung der C–O-Bindung führt und auch konsistent mit den beobachteten ^{13}C -NMR-Daten ist. Im Vergleich mit einem analogen Phosphankomplex $[\text{Rh}(\text{Me}_4\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{PET}_2(\text{CO}))]^{24}$ (1929 cm^{-1}) sind die hier gefundenen Werte kleiner und zeigen ausgezeichnet, dass die NHC-Liganden gegenüber den Phosphanliganden die deutlich besseren σ -Donor-Eigenschaften besitzen.

Die Verbindung **22a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb. 3.2.8.7). In der Elementarzelle werden 4 Formeleinheiten gefunden (Abb. 3.2.8.8). Das Metallzentrum der Verbindung **22a** weist eine trigonal-pyramidale Koordination auf, wobei das Rhodiumatom η^5 an den Cyclopentadienylring koordiniert ist.

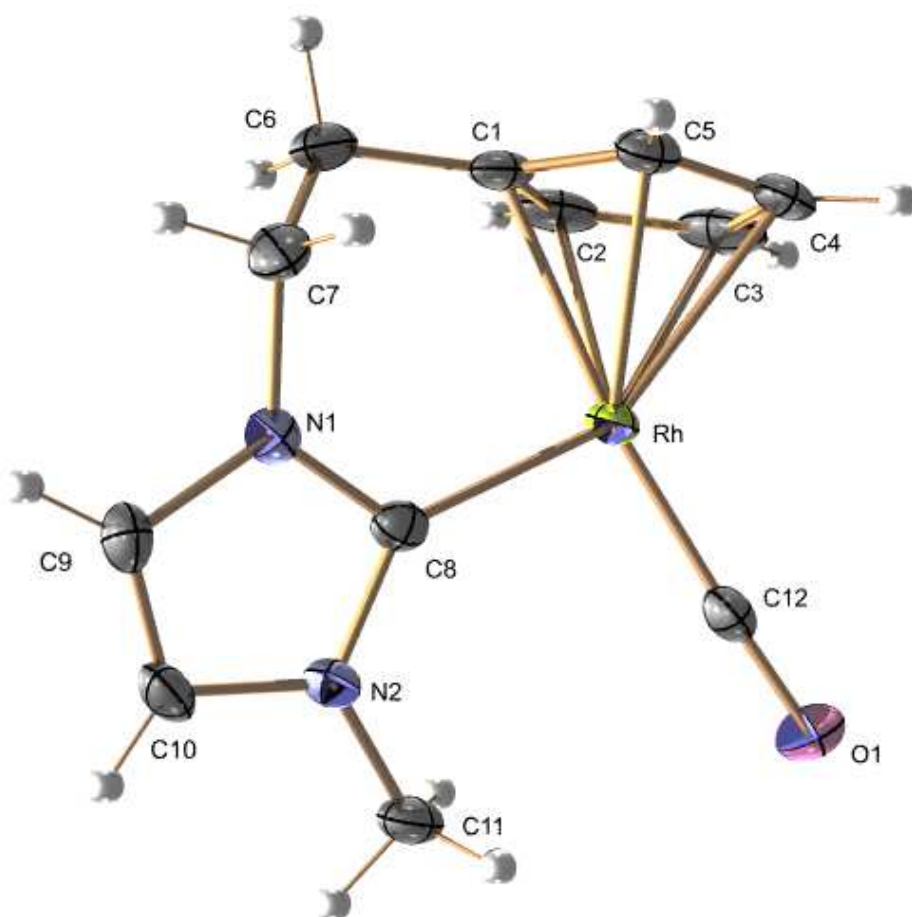


Abbildung 3.2.8.7: Molekülstruktur von Verbindung **22a**

Der mittlere Bindungsabstand des Rhodiumatoms zu den einzelnen Cp-Kohlenstoffatomen beträgt $2.275\text{ \AA}$ und zum Zentroid des Cyclopentadienylringes

1.934 Å. Angemerkt sei, dass sich das Rhodiumatom leicht verzerrt unter der Cp-Ebene befindet, da die Rh–C1- bzw. Rh–C2-Bindungen gegenüber den weiteren Rh–C-Bindungen deutlich verkürzt sind, so dass das Metallzentrum in Richtung der C2–C3-Bindung verschoben ist. Der Rh–C_{carben}-Abstand beträgt 2.005 Å und liegt im Bereich ähnlicher Rhodiumkomplexe, wie z.B. CpRh(IMes)(C₂H₄)¹³⁴ (2.001 Å). Der Abstand des Carbonylkohlenstoff zum Metallzentrum stimmt mit 1.814 Å sehr gut mit dem Literaturwert¹³⁵ überein. Die Stickstoff–C_{Carben}-Bindungen (1.363 bzw. 1.374 Å) sind im Vergleich zu den betreffenden C9–N1- und C10–N2-Bindungen (1.388 Å bzw. 1.380) kürzer und so ein Indiz für eine Delokalisation im N–C–N-Teil des Carbenliganden.

Der Cyclopentadienylring und der Heterozyklus weisen einen Interplanarwinkel von 68.7° auf, während der Winkel, der zwischen dem Carbenkohlenstoff, dem Rhodiumatom und dem Zentroid des Cyclopentadienylringes aufgespannt wird, 124.71° beträgt.

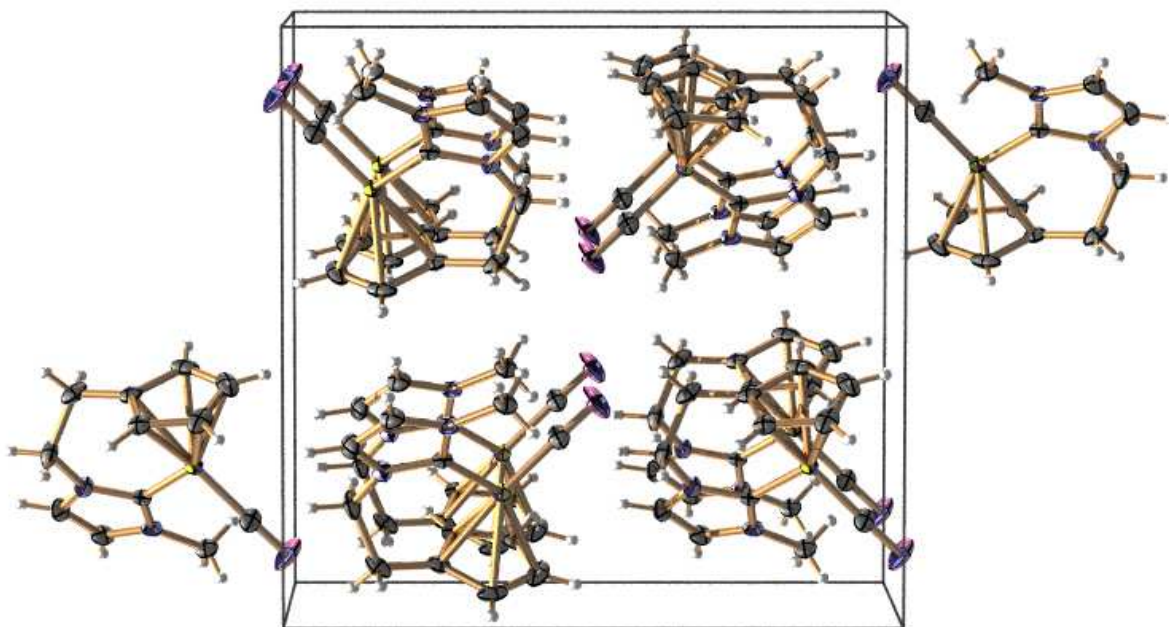


Abbildung 3.2.8.8: Elementarzelle von [(Cp^{IMe})Rh(CO)] **22a**

Bei der Diskussion ausgewählter Winkel, ähnlich der Titanverbindung, gibt es weiterführende Hinweise, die auf eine stark gespannte Molekülgeometrie hindeuten. Betrachtet man den Winkel, der zwischen dem Rhodiumatom, C10 und dem Mittelpunkt der C8–C9-Bindung aufgespannt wird, so fällt auf, dass der Carbenligand nicht ideal

am Rhodiumatom koordiniert ist. Der hier gefundene Wert von 173.7° weicht signifikant vom Idealfall (180°) ab. Weiterhin weicht der Torsionswinkel der Ethylenbrücke ($C1-C5-C6-N1$) mit 70.9° erkennbar von einer optimal gestaffelten Konformation ab und kann als Hinweis für eine stark gespannte Molekülgeometrie angesehen werden.

3.2.9 Synthese der Iridiumkomplexe

Der Zugang zum verbrückten Iridium(I)-Komplex soll analog zur Rhodium(I)-Spezies erfolgen (Abb. 3.2.9.1). Als Ausgangspunkt wird hier jedoch $[(COD)IrCl]_2$ verwendet, da die entsprechende dimere Iridiumcarbonylverbindung $[(CO)_2IrCl]_2$ nicht existiert. Zunächst soll durch Umsetzung der Silberverbindung **12** mit einem halben Äquivalent $[(COD)IrCl]_2$ der Iridiumkomplex **23a** erhalten werden, der dann in Anlehnung an die Literatur durch 10 minütiges Durchleiten von Kohlenstoffmonoxid in den Dicarbonylkomplex **23b** überführt werden kann. Die abschließende Reaktion mit Thalliummethylat soll die Iridiumverbindung **23c** liefern (Abb. 3.2.6.1).

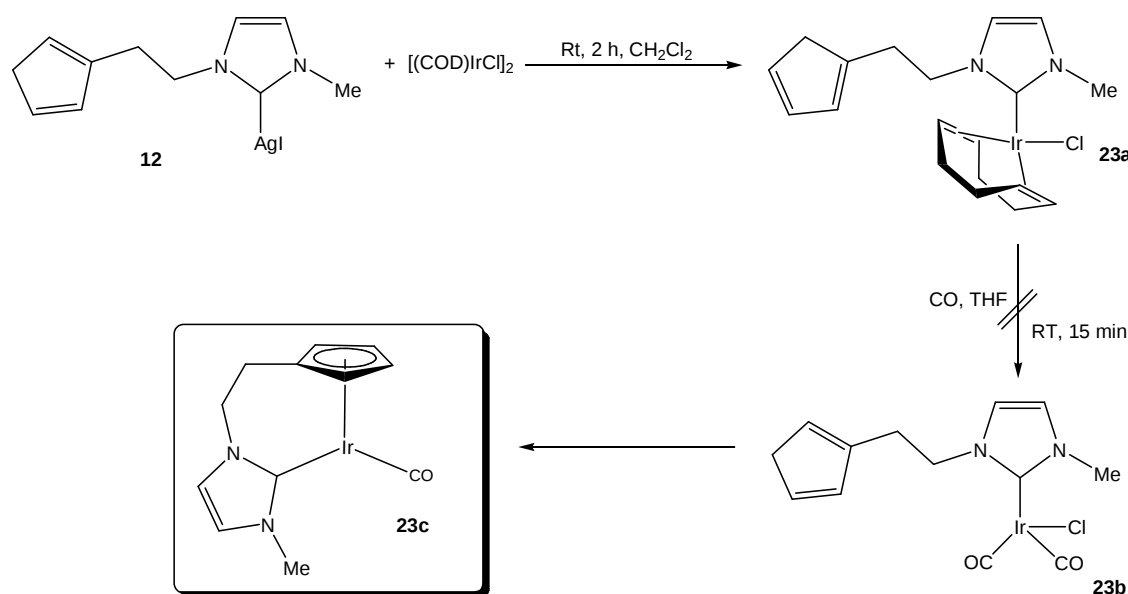


Abbildung 3.2.9.1: Versuch zur Darstellung von $[(Cp^{IMe})Ir(CO)]$ **23c**

Die Reaktion der Silberverbindung **12** mit $(COD)IrCl]_2$ liefert unter analogen Reaktionsbedingungen kein einheitliches Produkt. Im Massenspektrum der isolierten Verbindung werden Signale beobachtet, die die Bildung der Zielverbindung **23a** belegen

könnten. Ein Signal wird bei $m/z = 510$ mit einer relativen Intensität von 14 % detektiert, dass dem Molekölion entspricht. Der Verlust von HCl führt zum Ion $[M - (HCl)]^+$ bei $m/z = 474$, gefolgt von der Abspaltung des COD-Liganden, die den Basispeak bei $m/z = 366$ liefert. Darüber hinaus werden zusätzliche Fragmente beobachtet, die einer zweikernigen Iridiumverbindung zuzuordnen sind.

Die gefundenen Signale korrelieren gut mit den in Kapitel 5.6 gefundenen Fragmenten der zweikernigen Iridiumverbindung **27**. Zum einen wird ein Peak bei $m/z = 810$ beobachtet, welcher dem Molekölion von **27** entspricht. Auf der anderen Seite liefert die Abspaltung von HCl den Peak bei $m/z = 772$.

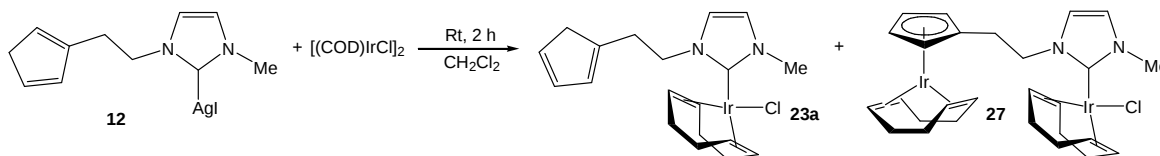


Abbildung 3.2.9.2: Reaktion des Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplexes **12** mit $[(COD)IrCl]_2$

Der Verlust eines Cyclooctadienliganden führt zum Fragment $[M - COD]^+$ bei $m/z = 700$. Die weitere Fragmentierung würde ebenfalls die Signale bei $m/z = 510$, 474 und 366 erzeugen. Anhand der massenspektrometrischen Untersuchung kann nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob ausschließlich die zweikernige Spezies oder ein Gemisch beider Verbindungen entstanden ist (Abb. 3.2.9.2).

Das in deuteriertem Chloroform aufgenommene 1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Sätze von Signalen für die Protonen der Cyclopentadienyleinheit, die auf ein Gemisch der Verbindungen **23a** und **27** hinweisen. Sowohl die olefinischen Protonen der nicht koordinierenden C_5H_5 -Einheit, die als breites Multiplett bei 6.43-6.06 ppm in Resonanz treten, als auch die Cp-Ir(COD)-Wasserstoffe können bei 5.14 ppm beobachtet werden. Für die heterozyklischen Wasserstoffatome wird ein breites Multiplett zwischen 6.77-6.72 ppm detektiert. Das breite Multiplett zwischen 4.54-4.04 ppm wird den Protonen der olefinischen COD-Protonen und den Wasserstoffatomen der zum Stickstoff benachbarten Ethylidengruppe zugeordnet. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 3.86 ppm wird den Protonen der Methylgruppe zugeordnet. Das Signal der olefinischen Wasserstoffatome des Cyclooctadiens fällt mit

dem Signal der anderen Methylengruppe zwischen 2.95-2.73 ppm zusammen. Für die nichtolefinischen Protonen des C₈-Ringes werden zwei Multipletts zwischen 2.21-2.03 bzw. 1.62-1.50 mit einer Intensität von jeweils 4 Wasserstoffatomen beobachtet.

Im ¹³C-NMR-Spektrum werden alle Signale doppelt identifiziert, was wiederum ein Indiz für das Vorliegen eines Produktgemisches ist. Die Carbenkohlenstoffatome treten bei chemischen Verschiebungen von 172.77 und 179.67 ppm in Resonanz. Die Signale bei chemischen Verschiebungen von 144.48 und 142.63 ppm werden den quartären Kohlenstoffen zugeordnet. Für die Kohlenstoffe des Heterozyklus werden Peaks bei 121.37, 121.26 für C⁵ und 120.21, 119.96 für C⁴ beobachtet. Die olefinischen Kohlenstoffatome werden bei 134.11, 133.79, 132.09, 131.28, 128.32 und 128.12 ppm gefunden. Die Brückenkohlenstoffe treten bei 51.52 und 50.85 ppm bzw. 32.85 und 31.30 ppm in Resonanz. Für die nichtolefinischen Kohlenstoffatome werden zwei Signale bei 43.18 und 41.28 beobachtet. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 37.11 und 36.83 ppm werden den Methylgruppen zugeordnet. Für die Kohlenstoffatome der COD-Einheit werden 8 Signale bei 84.05, 83.35, 51.88, 51.58, 33.60, 33.53, 29.73 und 28.83 detektiert.

Da auf diesem Weg kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte, wird die Darstellung des Iridiumkomplexes abgebrochen.

3.2.10 Synthese der Nickelkomplexe

Die Darstellung der Nickelkomplexe erfolgt über zwei Methoden, die sich von den bereits beschriebenen unterscheiden. Als Startmaterialien werden das Imidazoliumsalz **8** und NiCl₂ in Gegenwart von 2.8 Äquivalenten Diethylamin verwendet. Man setzt äquimolar das Imidazoliumsalz **8** mit wasserfreiem NiCl₂ in DMSO um.

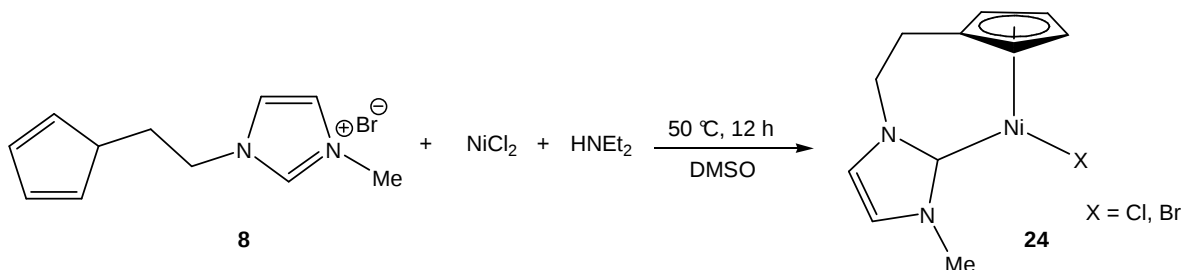


Abbildung 3.2.10.1: Darstellung von [(Cp^{IM}Me)NiCl] **24**

Aufgrund der hohen Bildungstendenz der 18 VE Nickel-Spezies gelingt sowohl die Deprotonierung des Cyclopentadienylringes als auch der Imidazoliumeinheit bereits mit einer schwachen Base wie Diethylamin (Abb. 3.2.10.1).

Zunächst wird das wasserfreie NiCl_2 bei 50 °C in DMSO gelöst. Nach Erhalt einer dunkelgrünen Lösung werden 2.8 Äquivalente Diethylamin und eine Lösung des Imidazoliumsalzes **8** in DMSO zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren bei 50 °C entzieht man dem dunkelroten Reaktionsgemisch das Lösungsmittel und extrahiert den Rückstand mit Tetrahydrofuran. Die rote Lösung wird bei -30 °C zur Kristallisation gebracht. Die so erhaltenen Kristalle der Verbindung **24** eignen sich für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung.

Im Massenspektrum der Verbindung **24** mit $\text{X} = \text{Cl}$ wird der Molekülionenpeak mit einer relativen Intensität von 2 % bei $m/z = 266$ detektiert. Zusätzlich wird ein intensitätsschwaches Signal bei $m/z = 312$ beobachtet, dass dem Bromkomplex **24a** zugeordnet werden kann, der durch einen Halogenaustausch aufgrund der höheren Nucleophilie des Broms erklärt werden kann (Abb. 3.2.10.2). Weiterhin ist die Abspaltung des Chloratoms bei $m/z = 231$ zu erkennen. Die weitere Fragmentierung liefert den Basispeak bei $m/z = 173$, der der Abspaltung des Metallzentrums zugeordnet wird.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **24** werden 6 Signale beobachtet. Für die heterozyklischen Wasserstoffatome werden zwei Multipletts bei 5.77 und 5.64 ppm detektiert. Die Wasserstoffe der Cyclopentadienyleinheit treten als Multiplett mit einer Intensität von 4 H-Atomen bei 5.12 ppm in Resonanz. Die Signale der Ethylenprotonen erscheinen bei chemischen Verschiebungen von 2.93 bzw. 1.38 ppm und die Methylgruppe wird bei 4.01 ppm beobachtet.

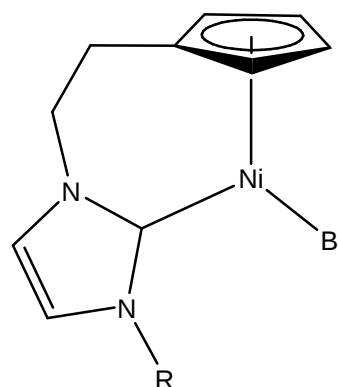


Abbildung 3.2.10.2: Nebenprodukt **24a**

Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für das Imidazolylden-Kohlenstoffatom ein Signal bei 160.49 ppm. Im Vergleich mit den Literaturdaten [$\text{CpNi}(\text{IPr})\text{Cl}$: 169.31 ppm bzw. $\text{IndNi}(\text{NHC})\text{Cl}$: 166.3 ppm]^{72,136} ist das Signal jedoch weniger stark zu tiefem Feld verschoben. Die Methinkohlenstoffe des Heterozyklus erscheinen bei 123.74

und 121.76 ppm. Für die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienyleinheit beobachtet man zwei Signale bei 95.73 und 94.68 ppm, während das quartäre C-Atom nicht detektiert werden kann. Bei chemischen Verschiebungen von 50.87 und 26.23 ppm sind die Resonanzsignale der Ethylen-Gruppen zu sehen. Das Methylkohlenstoffatom tritt bei 38.61 ppm in Resonanz.

Die Verbindung **24** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ (Abb. 3.2.10.3). In der Elementarzelle werden 4 Formeleinheiten gefunden (Abb. 3.2.10.4). Das Metallzentrum der Verbindung **24** ist trigonal koordiniert, wobei das Nickelatom η^5 an den Cyclopentadienylring koordiniert ist. Der Abstand des Nickelatoms zur Cp-Ebene beträgt 1.769 Å und stimmt gut mit den in der Literatur^{59,72} publizierten Werten von 1.76 Å überein. Der Ni–C_{carben}-Abstand beträgt 1.886 Å und ist damit nur unwesentlich kürzer als in analogen unverbrückten Komplexen, wie z.B. CpNi(IMes)Cl (1.917 Å)⁵⁹.

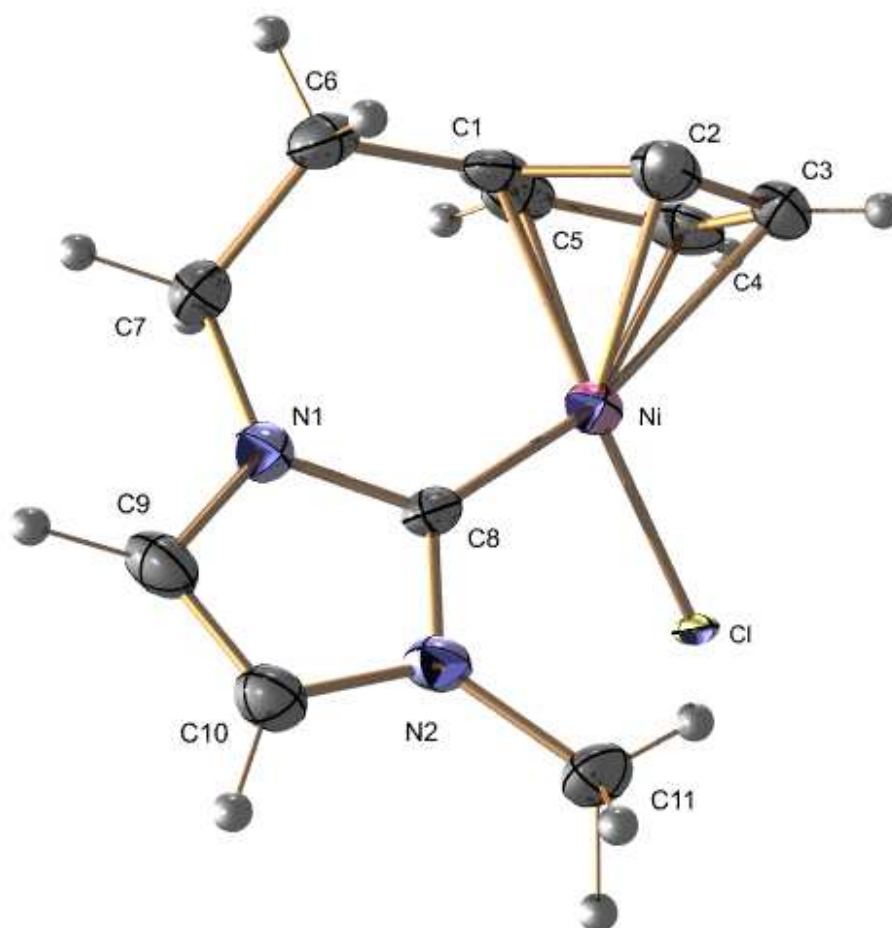


Abbildung 3.2.10.3: Molekülstruktur von $[(Cp^{IMe})NiCl]$ **24**

Der Abstand der Ni–Cl-Bindung ist mit 2.283 Å gegenüber den literaturbekannten CpNi(NHC)-Verbindungen [CpNi(IMes)Cl (2.185 Å) bzw. CpNi(IPr)Cl (2.1876 Å)]^{59,72} deutlich länger. Die Cp-Ebene ist nicht ideal planar, wobei für die Kohlenstoffe C1 und C5 die größten Abweichungen von dieser Ebene gefunden werden. Das C1-Atom ist in Richtung des Metallzentrums verschoben, was an einer verkürzten Metall-Kohlenstoffbindung (C5–Ni) erkennbar ist. Der Cyclopentadienylring und der Heterozyklus weisen einen Interplanarwinkel von 61.8° auf.

Der Winkel zwischen dem Carbenkohlenstoff, dem Nickelatom und dem Zentroid des Cyclopentadienylringes beträgt 128.06°. Der Torsionswinkel der Ethylideneinheit von 64.1° weist nur eine geringe Abweichung von einer idealen gestaffelten Konformation entlang der C–C-Bindung auf.

Ein alternativer Zugang zu den Nickelkomplexen stellt die Umsetzung der Imidazoliumsalze **7** bzw. **8** mit Nickelocen unter Freisetzung von Cyclopentadien dar (Abb. 3.2.10.5). Einerseits liegt die Triebkraft dieser Reaktion im Chelateffekt begründet, was allerdings zusätzlich durch die Bildung einer 18 Valenzelektronen Spezies und der Ausbildung der Nickel–Halogen-Bindung verstärkt wird.

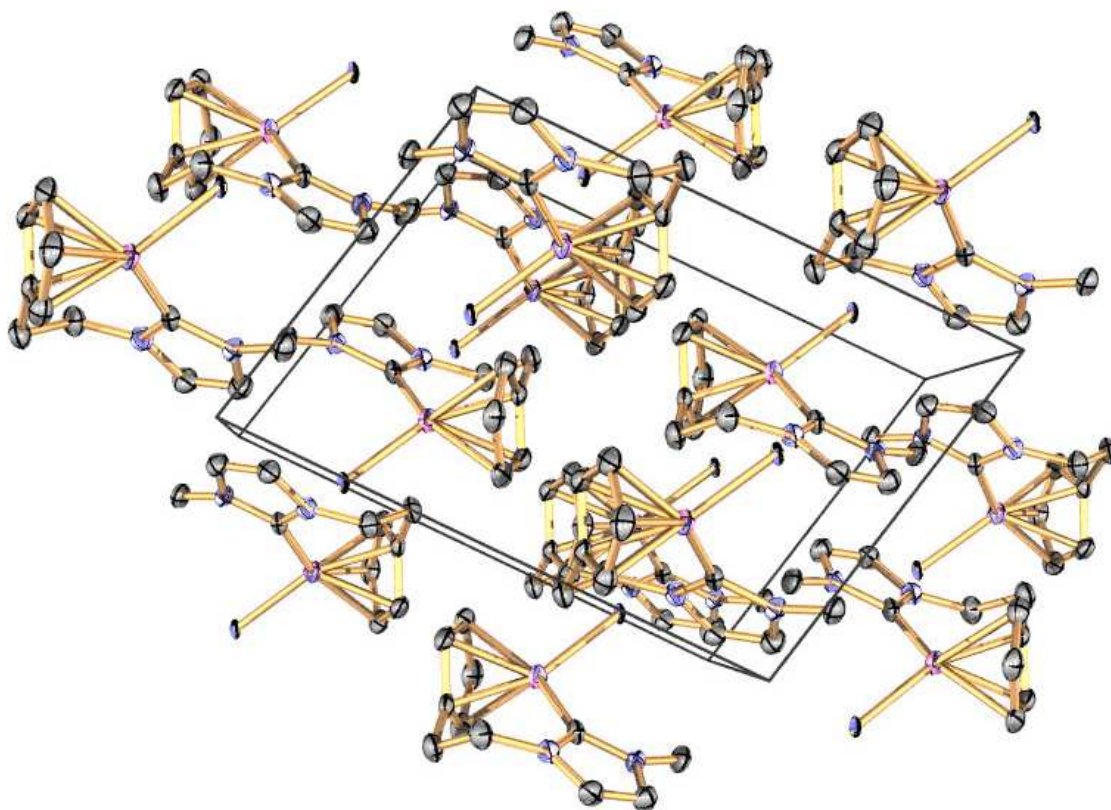


Abbildung 3.2.10.4: Elementarzelle von [(Cp^{IMe})NiCl] **24**

Die Edukte werden in einem Lösungsmittelgemisch von Tetrahydrofuran und CH_2Cl_2 suspendiert und 12 h bei 45 °C gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man einen braunen Feststoff, der mehrmals mit n-Pentan gewaschen wird, um das nicht umgesetzte Nickelocen zu entfernen.

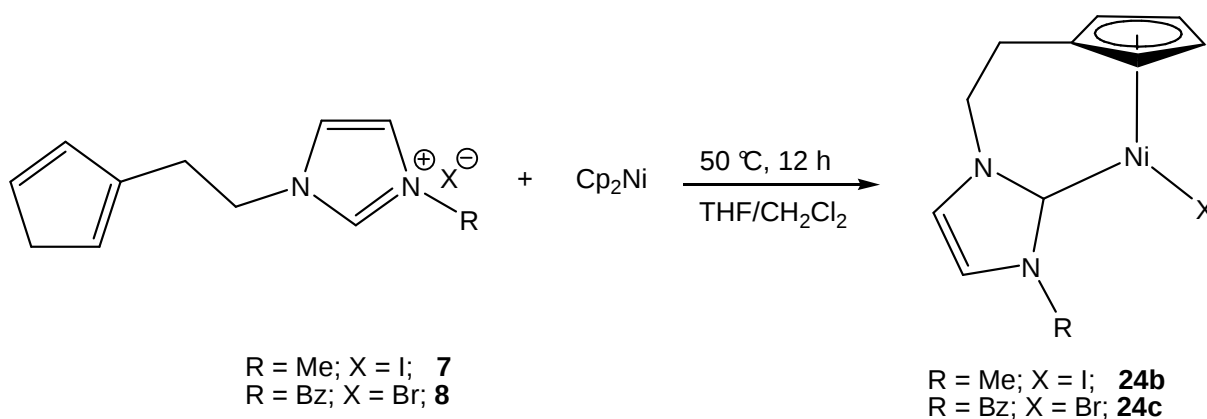


Abbildung 3.2.10.5: Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}})\text{NiI}]$ **24b** und $[(\text{Cp}^{\text{IMe}})\text{NiBr}]$ **24c**

Dabei fallen die Zielverbindungen **24b** und **24c** in Form von roter Feststoffe in 58 % bzw. 63 %-iger Ausbeute an. Die Charakterisierung der Verbindung **24b** erfolgt mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **24b** zeigt zwei Signale für die Carbenwasserstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von 5.84 und 5.82 ppm (Abb. 3.2.10.6). Die vicinale Kopplungskonstante wird zu 1.9 Hz bestimmt. Im Cyclopentadienylbereich bilden die Wasserstoffatome das bekannte AA'BB'-Spinsystem. Die zwei distalen und proximalen Protonen des Cyclopentadienylringes treten jeweils als Pseudotriplett bei 5.43 und 5.36 ppm in Resonanz. Die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten betragen für beide Aufspaltungen 2.4 Hz. Für die Methylwasserstoffe wird ein Singulett bei 3.77 ppm beobachtet. Die Signale der Brückenkohlenstoffprotonen sind bei 3.11 und 1.07 ppm zu sehen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für das Imidazolyliiden-Kohlenstoffatom ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 162.14 ppm. Es tritt etwas hochfeldverschoben gegenüber den literaturbekannten Verbindungen^{72,136} auf. Die Methinkohlenstoffe des Heterozyklus erscheinen bei 122.47 und 121.37 ppm. Für die

Kohlenstoffatome der Cyclopentadienyleinheit beobachtet man drei Signale bei 94.91, 92.32 und 91.47 ppm. Bei chemischen Verschiebungen von 51.36 und 25.29 ppm findet man die Signale der Ethylen-Gruppen. Das Methylkohlenstoffatom tritt bei 39.25 ppm in Resonanz.

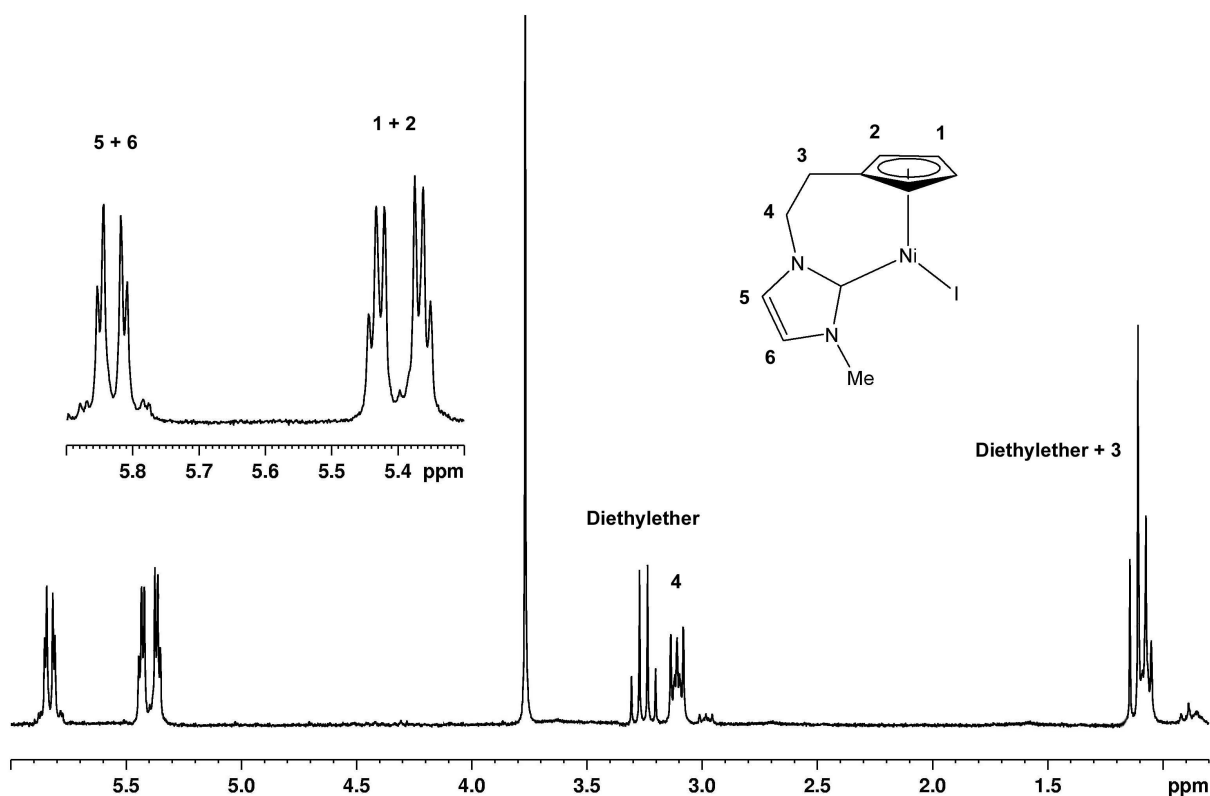


Abbildung 3.2.10.6: ^1H -NMR-Spektrum von **24b**

Die Verbindung **24b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb. 3.2.10.7). In der Elementarzelle werden 4 Formeleinheiten gefunden. Das Metallzentrum der Verbindung **24b** ist trigonal koordiniert. Das Nickelatom ist η^5 an den Cyclopentadienylring des Liganden gebunden und weist einen Abstand von 1.736 Å zu dieser Ebene auf. Der Ni–C_{carben}-Abstand beträgt 1.850 Å und ist vergleichbar zur vorherig diskutierten Verbindung **24**. Der Abstand der Ni–I-Bindung beträgt 2.421 Å. Für den Ebenenwinkel wird ein annähernd identischer Wert von 61.3° verglichen mit **24** gefunden. Dies gilt auch für den Winkel zwischen dem Carbenkohlenstoff, dem Nickelatom und dem Zentroid des Cyclopentadienylringes mit 128.14°.

Ferner sei darauf hingewiesen, dass sämtliche Atomlagen, mit Ausnahme des Iodatoms, ausschließlich isotrop verfeinert wurden, da der gemessene Einkristall keine ausreichende Qualität aufwies.

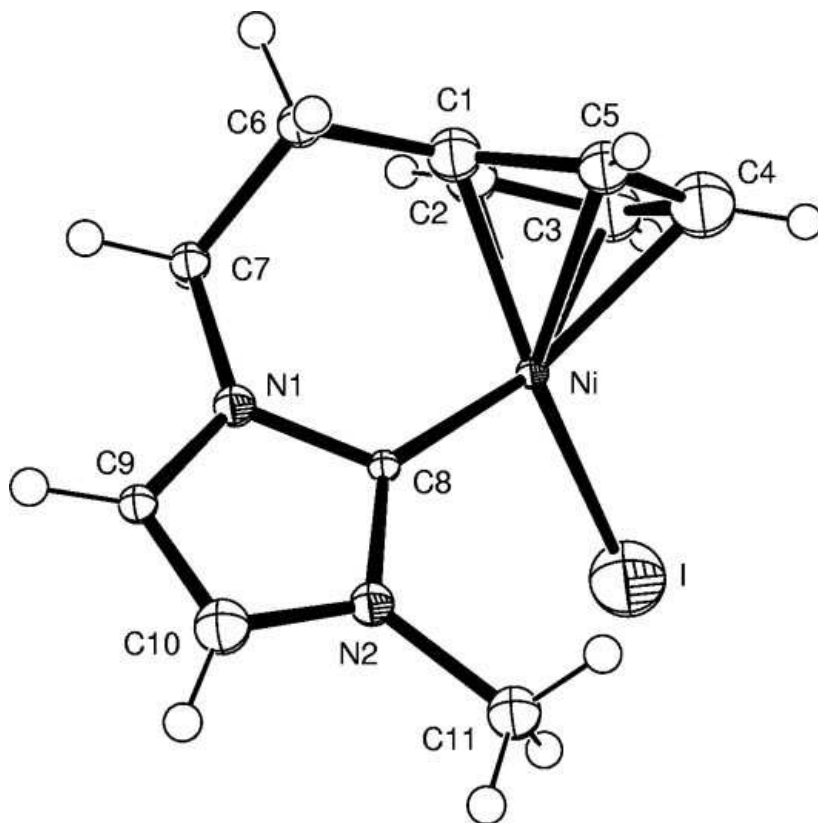


Abbildung 3.2.10.7: Molekülstruktur der Verbindung **24b**

Im Massenspektrum der Verbindung **24c** wird der Molekülionenpeak mit einer relativen Intensität von 18 % bei $m/z = 388$ detektiert. Weiterhin ist die Abspaltung des Bromatoms bei $m/z = 308$ zu erkennen. Die weitere Fragmentierung liefert einen Peak bei $m/z = 249$, welcher der Abspaltung des Metallzentrums zugeordnet wird. Weiterhin ist die Abspaltung des Benzylrestes bei $m/z = 158$ zu erkennen. Der Basispeak wird bei $m/z = 91$ beobachtet und entspricht dem Fragment $[C_7H_7]^+$.

Die Zusammensetzung von **24c** kann mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt werden. Der experimentelle Wert für das Molekülion mit $m/z = 395.99364$ bezogen auf das ^{58}Ni -Isotop stimmt sehr gut mit dem berechneten Wert von $m/z = 395.99356$ überein.

Das in deuteriertem Aceton aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **24c** zeigt zwei verbreiterte Multipletts der aromatischen Phenylprotonen zwischen 7.70 und 7.65 ppm bzw. 7.44 und 7.31 ppm mit einer Intensität von 2 bzw. 3 H-Atomen. Für die Carbenwasserstoffatome werden zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 7.29 und 7.22 ppm beobachtet. Die Wasserstoffatome in Benzylstellung sind tieffeldverschoben bei 5.93 ppm im Spektrum zu sehen. Die zwei distalen und proximalen Protonen des Cyclopentadienylringes treten jeweils als Triplett bei 5.69 und 5.02 ppm mit einer vicinalen Kopplung von 2.5 Hz in Resonanz. Für die Ethylenprotonen sind zwei Multipletts bei 4.27 und 1.70 ppm zu sehen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für das Carbenkohlenstoffatom ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 160.52 ppm. Die ortho-, meta- und para-ständigen Kohlenstoffatome des Phenylringes treten bei 128.53, 128.42 und 127.63 ppm in Resonanz, während der ipso-Kohlenstoff zu tiefem Feld verschoben bei 135.73 ppm zu sehen ist. Die Methinkohlenstoffe des Heterozyklus erscheinen bei 124.05 und 123.76 ppm. Für die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylringes beobachtet man vier Signale bei 100.58, 95.62, 95.29 und 90.01 ppm. Bei chemischen Verschiebungen von 53.46 und 27.17 ppm findet man die Signale der Ethylen-Gruppen. Das benzyliche Kohlenstoffatom tritt bei 52.50 ppm in Resonanz.

Die Verbindung **24c** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei symmetrie-unabhängigen Molekülen **24c** und **24c^a** in der Elementarzelle (Abb. 3.2.10.9). Das Metallzentrum ist jeweils trigonal koordiniert und ist η^5 an den Cyclopentadienylring gebunden. Auffällig ist, dass in **24c** sowohl der Abstand des Metallzentrums zum Cyclopentadienylring als auch zum Carbenkohlenstoff gegenüber **24** leicht verkürzt ist, hingegen die Metall-Brom-Bindung im Vergleich zu **24** aufgeweitet erscheint (Tabelle 3.2.10.1). Der mittlere Ni–C_{carben}-Abstand beträgt 1.866 Å und ist nur geringfügig kürzer als bei dem methylysubstituierten Nickelkomplex **24**. Der mittlere Abstand der Ni–Br-Bindung beträgt 2.336 Å. Auf Vergleichsdaten kann nicht zurückgegriffen werden, da in der Literatur bis dato keine (NHC)NiBr-Komplexe beschrieben wurden. Der Cyclopentadienylring und der Heterozyklus weisen gegeneinander einen Torsionswinkel von 61.8° auf. Der Winkel zwischen dem Carbenkohlenstoff, dem Nickelatom und dem Zentroid des Cyclopentadienylringes beträgt 125.91° bzw. 127.58° für **24c^a** und ist nur unwesentlich kleiner als bei Verbindung **24**. Der Winkel

zwischen dem Halogen, dem Nickelatom und dem Zentroid des Cyclopentadienylringes beträgt 132.27° bzw. 131.74° für **24c^a** und unterscheidet sich kaum im Vergleich zu Verbindung **24**.

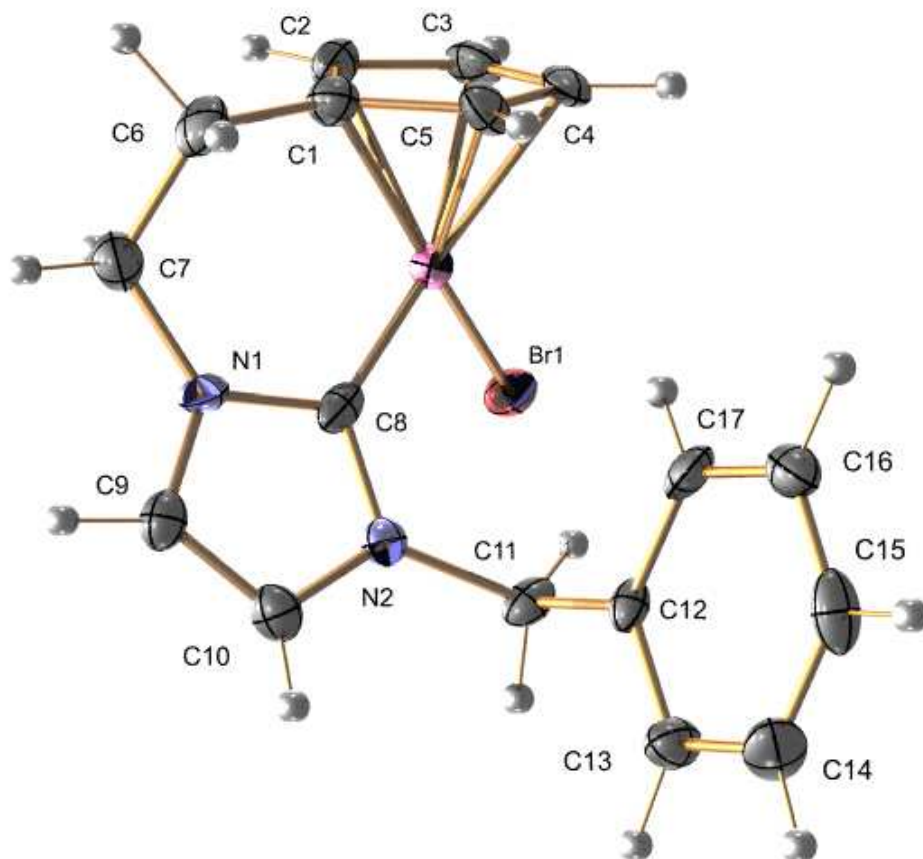


Abbildung 3.2.10.8: Molekülstruktur der Verbindung **24c**

Die beiden Moleküle der Verbindung **24c** unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Bindungslängen nicht. Auch der Vergleich mit **24** zeigt keine signifikanten Unterschiede der ausgewählten Bindungsabstände (vgl. Tabelle 3.2.10.1). Vergleicht man jedoch die Torsionswinkel der beiden möglichen Geometrien miteinander, so ist der Unterschied der Torsionswinkel, die durch die Atome C5–C1–C6–C7 bzw. C8–N1–C7–C6 beschrieben werden, mit 4° bzw. 5° auffällig (Tab. 3. 2.10.2). Die größte Abweichung wird in den Ebenenwinkeln beobachtet (Tab. 3.2.10.3). Während im Molekül **24c** die Cyclopentadienylebene mit 76° nahezu senkrecht zum Phenylring steht, ist dieser Ebenenwinkel bei **24c^a** deutlich kleiner (54°). Für die beiden anderen Ebenenwinkel sind die Unterschiede weitaus weniger signifikant. Hier liegen die Differenzen in einem Bereich zwischen 4° für die Fünfringebenen bzw. 10° für die Imidazolylden-

Phenyl-Ebene. Jedoch muss in diesem Zusammenhang beachtet werden, dass die Auslenkung der beiden Fünfringebenen zueinander in beiden Molekülen vom Betrag etwa gleich groß sind, sich aber im Vorzeichen unterscheiden. Aufgrund der freien Drehbarkeit des Phenylringes um das Benzylkohlenstoffatom lassen sich diese Unterschiede in den Geometrien durch Packungseffekte im Kristall erklären (Abb. 3.2.10.9).

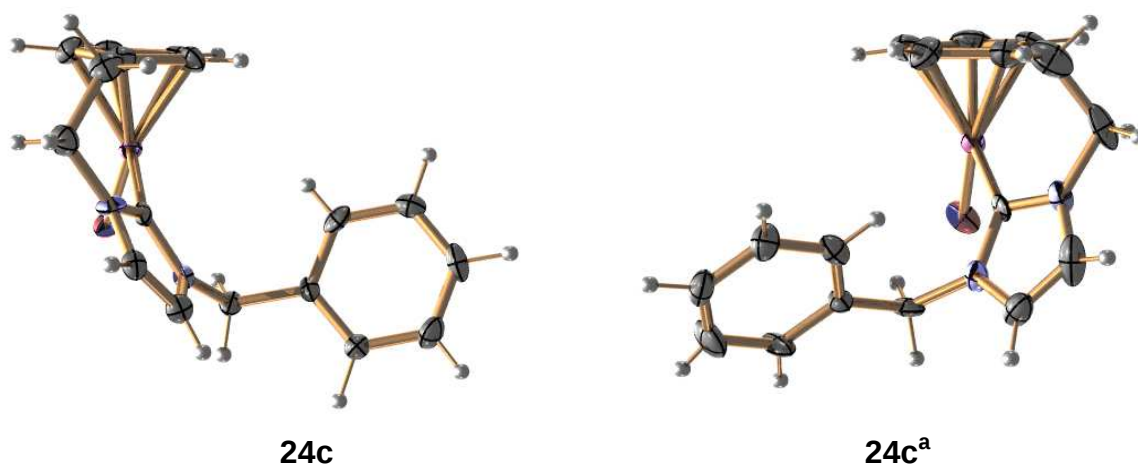


Abbildung 3.2.10.9: Symmetrieunabhängige Moleküle der Verbindung **24c** in der Elementarzelle

Das Vorliegen der zwei möglichen Geometrien lässt den Schluss zu, dass die verbrückende Ethylideneinheit eine hinreichend hohe Flexibilität besitzt, die ein „Umklappen“ der C₂-Brückeneinheit in eine energetisch günstigere Konformation mit einer geringeren Aktivierungsenergie ermöglicht.

Tabelle 3.2.10.1: Ausgewählte Bindungsabstände

Bindungsabstand [pm]	24c	24c^a	24
d(C _{Carben} –Metall)	1.872	1.859	1.886
d(Cp–Metall)	1.749	1.736	1.769
d(Metall–Halogen)	2.348	2.323	2.283

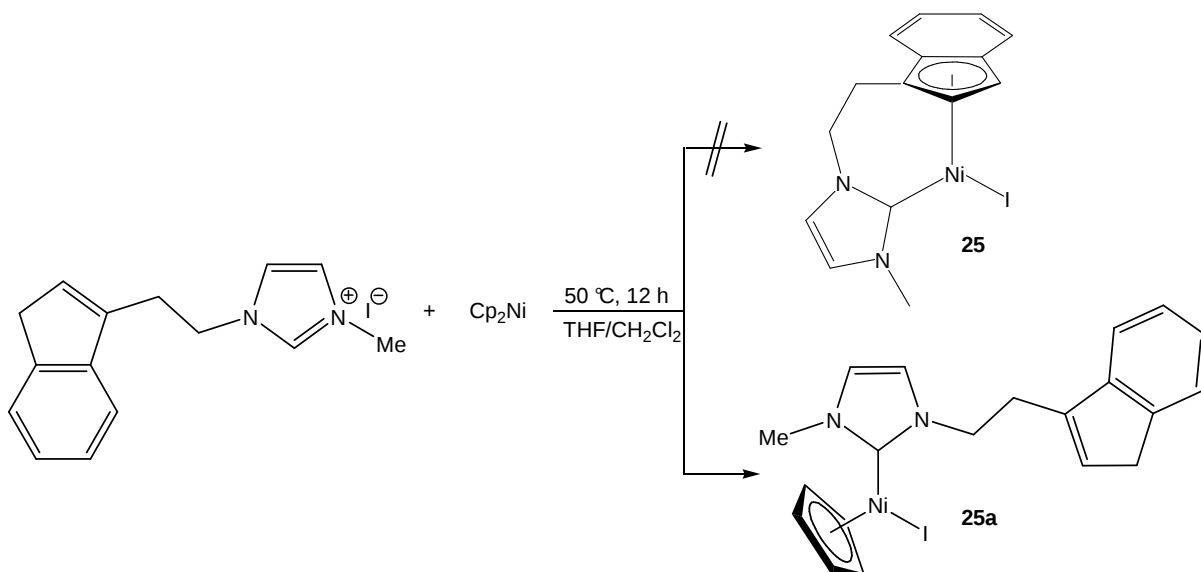
Tabelle 3.2.10.2: Ausgewählte Torsionswinkel

Torsionswinkel [°]	24c	24c^a	24
C5–C1–C6–C7	65.88	61.65	60.96
C1–C6–C7–N1	64.63	65.82	64.13
C8–N1–C7–C6	53.32	48.51	51.91

Tabelle 3.2.10.3: Ausgewählte Ebenenwinkel

Ebenenwinkel	24c	24c^a
Cp-Phenyl	76.25	53.68
Cp-Imidazolylden	51.84	-47.88
Imidazolylden-Phenyl	79.99	86.45

Für die Darstellung eines indenylverbrückten Nickel-Carben Komplexes wird das Imidazoliumsalz **11** unter gleichen Reaktionsbedingungen mit Nickelocen zur Reaktion gebracht (Abb. 3.2.10.10). Die Analyse der massenspektrometrischen und kernresonanzspektroskopischen Daten kann die Bildung der verbrückten Spezies **25** nicht belegen. Aufgrund sterischer und auch elektronischer Effekte wird vermutlich nur der nicht chelatisierte Komplex **25a** gebildet.

Abbildung 3.2.10.10: Versuch zur Darstellung von **25**

Die Verbindung **25a** wird mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie charakterisiert.

Im Massenspektrum der Verbindung **25a** treten aufgrund der vielen Nickel-Isotope stets Peakgruppen auf. Die Angaben beziehen sich immer auf das intensitätsstärkste Signal einer solchen Gruppe und somit auf das Isotop ^{58}Ni , sofern keine Wasserstoffabsplattungen auftreten. Das Molekülion ist bei $m/z = 474$ mit einer relativen Intensität von 28 % zu erkennen. Die Absplattung des Iodatoms liefert ein Signal bei $m/z = 374$. Die nachfolgend auftretende Absplattung von Cyclopentadien führt zum Basispeak bei $m/z = 281$. Die Signalgruppe um $m/z = 223$ entsteht aus dem Ion des Basispeaks nach Absplattung des Nickelatoms.

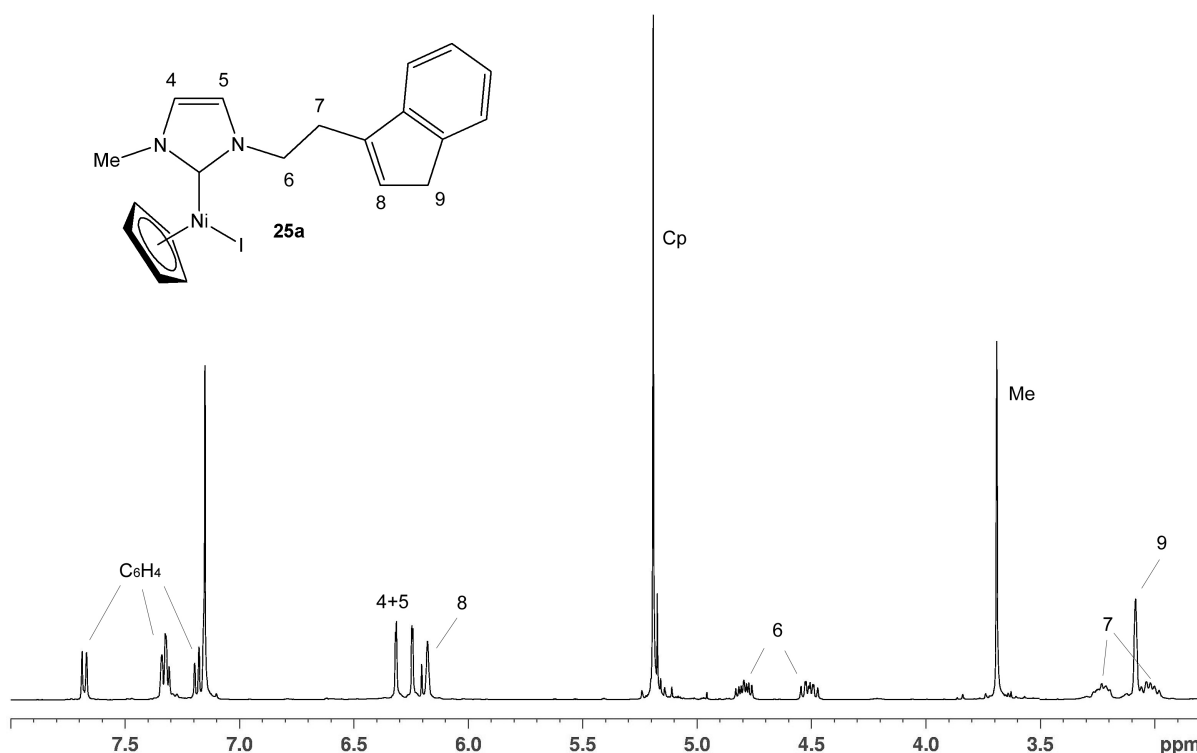


Abbildung 3.2.10.11: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **25a** in C_6D_6

Das in Abbildung 3.2.10.11 dargestellte Protonenresonanzspektrum von **25a** zeigt für die aromatischen Wasserstoffatome der Sechsringeinheit drei Signale bei chemischen Verschiebungen von 7.67, 7.32 und 7.18 ppm mit einer Intensitätsverteilung von 1:2:1 Protonen. Für die Carbenwasserstoffe werden zwei Signale bei 6.31 und 6.24 ppm detektiert. Das Wasserstoffatom am sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom des Indenylfünfringes tritt bei 6.18 ppm in Resonanz. Die Protonen der Cp-Einheit er-

scheinen bei 5.19 ppm mit einer Intensität von 5 Wasserstoffatomen. Die vier diastereotopen Brückenwasserstoffe liefern vier Multipletts mit einer Intensität von jeweils einem H-Atom bei 4.80, 4.51, 3.23 und 3.20 ppm. Für die Protonen der Methylgruppe wird ein Signal bei 3.69 ppm beobachtet. Das Signal bei 3.08 kann den nicht-olefinischen Wasserstoffatomen der Indenyleinheit zugeordnet werden.

3.3 Vergleich der Strukturdaten der verbrückten Metallocen-Carben-Komplexe

Anhand der Molekülstrukturen der Verbindungen **15a**, **16b**, **19**, **22a** und **24** werden ausgewählte Bindungsabstände sowie -winkel in Abhängigkeit der Atomradien der Metallzentren verglichen. Neben dem Metall-Carbenkohlenstoffabstand sind ferner die Bindungsabstände des Metallzentrums zum Schwerpunkt des Cyclopentadienylringes verglichen worden. Bei der Diskussion der Bindungswinkel wurde zunächst der Winkel α definiert, der den Winkel zwischen der Metall-Carben- und der Metall-Cp-Bindung beschreibt (Abb. 3.3.1).

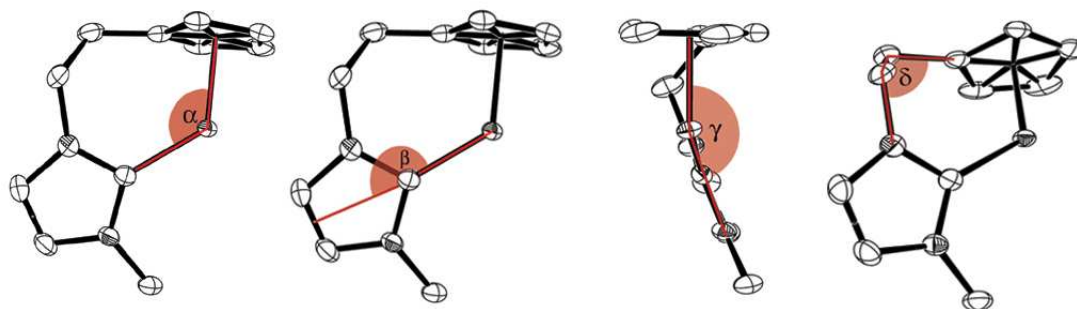


Abbildung 3.3.1: Definition der Bindungswinkel α , β , γ und δ

Als Maß für eine optimale Koordination des Carbenkohlenstoffatoms an das Metallzentrum wird der Winkel β definiert, der durch die Metall-Carben-Bindung und die Strecke vom Mittelpunkt der C–C-Bindung des Heterozyklus zum koordinierenden Kohlenstoffatom gegeben ist. Ferner wird der Winkel γ betrachtet, der die Auslenkung der beiden Flächen, die durch die Fünfringeinheiten aufgespannt werden, gegeneinander beschreibt (bzw. *Interplanarwinkel* = $\gamma - 90^\circ$) und abschließend der Torsionswinkel δ , der den Winkel zwischen den Bindungen C1–C6 und C7–N1

definiert. Die ausgewählten Bindungsabstände sind in Tabelle 3.3.1 zusammengefasst.

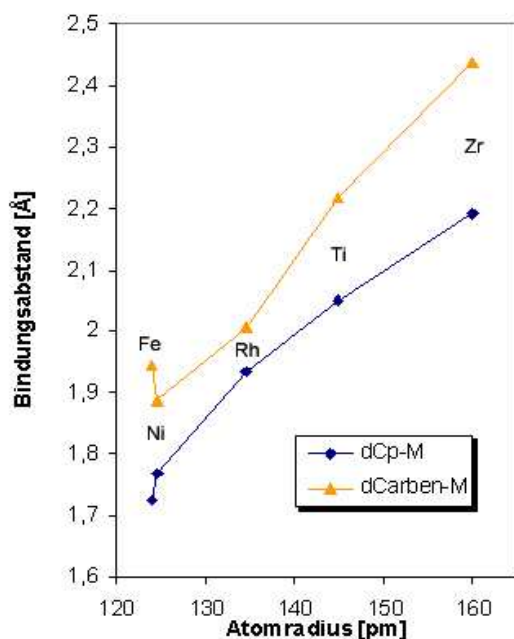


Abbildung 3.3.2: Diagramm der Bindungsabstände in Abhängigkeit vom Atomradius für **15a**, **16b**, **19**, **22a** und **24**

Tabelle 3.3.1: Ausgewählte Bindungsabstände

Metall	Atomradius [Å]	d _{Cp-M} [Å]	d _{Carben-M} [Å]
Fe [19]	1.241	1.724	1.945
Ni [24]	1.246	1.769	1.886
Rh [22a]	1.345	1.934	2.007
Ti [15a]	1.448	2.051	2.217
Zr [16b]	1.600	2.192	2.439

Die Auftragung der Bindungsabstände weist für die Metall-Cp-Bindung, sowie für den Abstand der Carben-Metall-Bindung, eine gute Korrelation mit dem Atomradius des Zentralmetalls (Abb. 3.3.2) auf.

Mit zunehmendem Atomradius sieht man, dass es zu einer Aufweitung der Metall-Carben-Bindung kommt. Weiterhin nimmt der Abstand des Zentralatoms zur Cp-Ebene deutlich zu. Der Vergleich der beiden Kurven zeigt eine stärkere Aufweitung der Metall-Carben-Bindung vor allem bei den frühen Übergangsmetallkomplexen. Aufgrund der fehlenden d-Elektronen der M^{4+} -Komplexe können keine Elektronen für eine π -Rückbindung bereitgestellt werden, so dass die Bindung wesentlich schwächer ist als bei den elektronenreicheren Metallen. Auffällig sind jedoch die Bindungsabstände des Eisenkomplexes. Während der Abstand des Metallzentrums zur Cp-Ebene gut mit den anderen Werten korreliert, beobachtet man eine längere Metall-Carben-Bindung. Dies kann über den Einfluss der Coliganden erklärt werden, da sie einen Teil der Elektronendichte vom Metall abziehen und somit die π -Rückbindung schwächen. Die beiden ausgewählten Bindungslängen sind im Rhodiumkomplex annähernd gleich groß. Mit zunehmendem Atomradius nimmt die Differenz der beiden Bindungslängen deutlich zu.

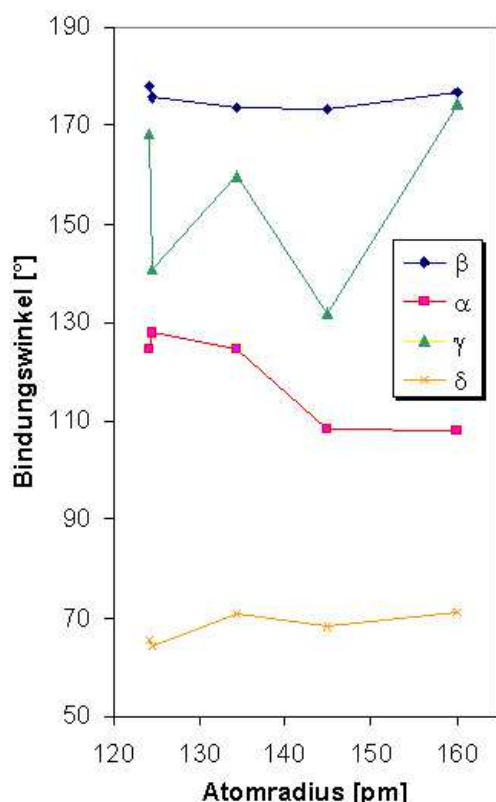


Abbildung 3.3.3: Diagramm der Bindungswinkel α , β , γ und δ in Abhängigkeit vom Atomradius für **15a**, **16b**, **19**, **22a** und **24**

Tabelle 3.3.2: Ausgewählte Bindungswinkel

Metall	Atomradius [Å]	β [°]	α [°]	γ [°]	δ [°]
Fe [19]	1.241	178.1	124.6	168.5	65.7
Ni [24]	1.246	175.7	128.1	141	64.2
Rh [22a]	1.345	173.7	124.7	159.8	70.9
Ti [15a]	1.448	173.5	108.3	132	68.3
Zr [16b]	1.600	176.7	107.9	174.5	71.3

Die späten Übergangsmetallkomplexe zeigen gegenüber den Verbindungen **15a** und **16b** vergleichbar große Werte bezüglich des Winkels α im Bereich von 124.6° für den Eisenkomplex und 128.1° für den Nickelkomplex (Abb. 3.3.3). Die entsprechenden Winkel sind bei den Titan- und Zirkoniumkomplexen deutlich kleiner und bewegen sich im Bereich von ca. 108° für beide Verbindungen. Der Vergleich der 5 Komplexe zeigt, dass der Carbenligand nahezu optimal an das Metallzentrum koordiniert ist.

Dies wird anhand des Winkels β deutlich, der für den Eisenkomplex nur eine Abweichung von 1.9° von einer optimalen Geometrie aufweist. Die Abweichungen der Zirkonium und Nickelkomplexe liegen etwa in derselben Größenordnung mit 3.3° bzw. 4.3° . Für die Rhodium- und Titankomplexe findet man die größte Abweichung von einer idealen Geometrie, die auf eine stark gespannte Geometrie des Liganden schließen lassen (Tab. 3.3.2).

Die zusätzliche Abschirmung der Coliganden kann die beobachteten *Interplanarwinkel* für die Eisen- und Zirkoniumverbindung erklären und führt dazu, dass die Flächen beider Fünfringsysteme nahezu senkrecht zueinander stehen. Der Rhodiumkomplex weist einen Winkel von ca. 160° auf, während die Nickel- und Titanverbindungen deutlich kleinere Winkel, zwischen 141° und 132° , zeigen.

Für den ausgewählten Torsionswinkel δ der Ethylideneinheit weichen die Werte vor allem für den Eisen- und Nickel-Komplex nur geringfügig von einer idealen gestaffel-

ten Konformation entlang der C–C-Bindungsachse ab, während der Torsionswinkel für die restlichen Verbindungen im Bereich von 70° liegt.

Anhand der hier diskutierten Bindungswinkel wird deutlich, dass der Ligand eine hinreichend große Flexibilität in der verbrückenden Ethylideneinheit aufweist, die es ermöglicht, den NHC-Liganden unabhängig von sterischen Einflüssen weiterer Liganden an das Metallzentrum zu koordinieren.

3.4 Synthese der homobimetallischen Rhodium- und Iridiumkomplexe

Bei der Umsetzung der Thalliumverbindung **14** mit $[(L)MCl]_2$ ($L = \text{NBD, COD}$; $M = \text{Rh, Ir}$) wird die Bildung einer einkernigen Spezies nicht beobachtet. Die Reaktion liefert die neuartigen homobimetallischen Rhodium- und Iridiumkomplexe. Die Bildung der bimetalischen Verbindung kann durch die starke Metall-Ligand-Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und dem Cycloolefinliganden erklärt werden. Aufgrund des Chelateffektes ist der Carbenligand nicht in der Lage, den COD-Liganden am Zentralmetall zu verdrängen, so dass die zweikernigen Komplexe entstehen.

In einer Salzmetathesereaktion der Verbindung **14** mit $[(L)MCl]_2$ ($L = \text{NBD, COD}$, $M = \text{Rh, Ir}$) in CH_2Cl_2 werden die Edukte bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt, anschließend die unlöslichen Produkte entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert (Abb. 3.4.1 und Abb. 3.4.2).

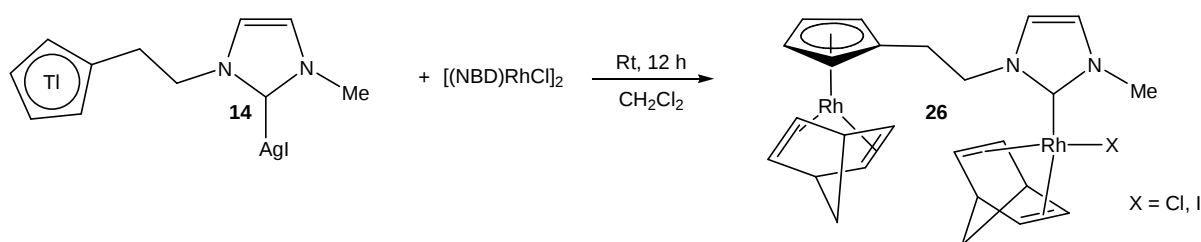


Abbildung 3.4.1: Darstellung der homobimetallischen Rhodiumverbindung **26**

Die massenspektroskopischen Untersuchungen zeigen bei allen homobimetallischen Metallkomplexen, dass die Anwesenheit des Silberiodids einen Halogenaustausch am Metallzentrum zur Folge hat und daher nicht ausschliesslich die erwarteten

Chloroverbindungen gebildet werden. Vielmehr werden unter den gewählten Reaktionsbedingungen immer Produktgemische der Chloro- bzw. Iodokomplexe erhalten. Die Bestimmung der Schmelzpunkte sowie die elementaranalytische Untersuchung konnte aus diesem Grund nicht durchgeführt werden, da die isolierten Produkte nicht in analysenreiner Form vorliegen.

Aufgrund des polaren Charakters der Verbindung **26** mit $X = I$ wird der Moleküllionenpeak erst bei verhältnismäßig hohen Proben Temperaturen bei $m/z = 690$ mit einer relativen Intensität von 3 % beobachtet. Die Abspaltung der Norbornadienmoleküle liefert die Fragmente $[M - C_7H_8]^+$ bei $m/z = 598$ und $[M - C_{14}H_{16}]^+$ bei $m/z = 506$. Der Basispeak wird bei $m/z = 276$ detektiert und wird dem Fragment $[C_{11}H_{13}N_2Rh]^+$ zugeordnet, das durch die Abspaltung des Rhodiumiodids entsteht. Weiterhin beobachtet man die Abspaltung von Methylimidazol unter Ausbildung des Fragments $[C_7H_7Rh]^+$ bei $m/z = 194$.

Im Protonenresonanzspektrum werden für die Carbenwasserstoffe zwei Dupletts bei einer chemischen Verschiebung von 6.09 und 6.01 ppm detektiert. Die vicinale Kopplungskonstante wird zu 1.9 Hz bestimmt. Die Signale der Cyclopentadienylprotonen sind bei 5.11 und 5.00 ppm zu erkennen. Die Protonen der verbrückenden Kohlenstoffatome erscheinen bei 4.38 und 2.79 ppm. Die olefinischen Wasserstoffatome der NBD-Liganden treten bei chemischen Verschiebungen von 3.60 und 3.44 ppm in Resonanz, während die vier Protonen an den quartären Kohlenstoffatomen bei 3.41 bzw. 3.32 ppm zu erkennen sind. Die Ethylidenwasserstoffe der Norbornadieneinheiten erscheinen bei 1.04 und 0.86 ppm. Die Intensitäten der Flächenintegrale stehen im Verhältnis 8:4:4. Infolge des dynamischen Verhaltens werden alle Signale des Neutraliganden als Multiplett detektiert.

Erwartungsgemäß wird das ^{13}C -Signal des Carbenkohlenstoffatoms bei tiefstem Feld beobachtet. Es tritt bei 181.06 ppm in Resonanz und zeigt aufgrund des koordinierenden Rhodiumatoms eine Abspaltung von 57.5 Hz. Für die restlichen Kohlenstoffatome des Heterozyklus werden zwei Resonanzsignale bei 123.28 und 120.87 ppm detektiert. Deutlich tieffeldverschoben gegenüber den der anderen C-Atome der Cyclopentadienyleinheit ist das Signal des quartären Kohlenstoffatom bei 98.84 ppm zu sehen. Die $^1J_{RhC}$ -Kopplungskonstante beträgt 4.3 Hz. Die restlichen Kohlenstoffe

erscheinen bei 84.71 und 83.65 ppm mit einer Rhodiumkopplung von 3.8 bzw. 4.2 Hz. Für die C-Atome der verbrückenden C–C-Bindung werden zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von 51.83 und 28.76 ppm detektiert und der Kohlenstoff der Methylgruppe tritt bei 38.28 ppm in Resonanz.

Für die Norbornadienliganden werden 4 Signale beobachtet, die alle aufgrund von *long-range* Kopplungen zu den Rhodiumatomen aufgespalten sind. Die Methylengruppen der Brückenköpfe erscheinen bei 56.69 ppm, wohingegen die tertiären C-Atome am Brückenkopf bei chemischen Verschiebungen von 46.20 detektiert werden. Die $^1J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstante kann zu 2.4 Hz bestimmt werden. Die an die Rhodiumatome koordinierten olefinischen Kohlenstoffe zeigen zwei Signale bei 29.11 und 28.81 ppm. Die $^1J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstanten betragen 10.3 bzw. 10.4 Hz.

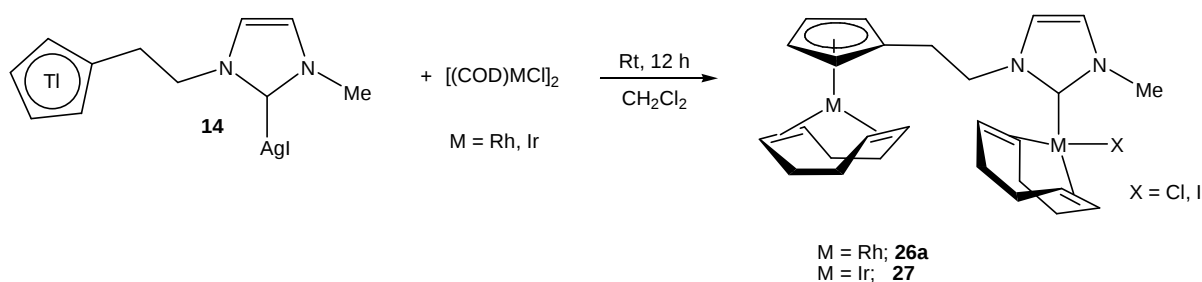


Abbildung 3.4.2: Synthese der homobimetallischen Komplexe **26a** und **27**

Ein recht ähnliches Verhalten findet man auch für Verbindung **26a**, die ebenfalls nur ein intensitätsschwaches Signal bei $m/z = 722$ für den Molekülionenpeak im Spektrum aufweist, aber gegenüber **26** auch ein Signal der Chloroverbindung bei $m/z = 630$ erkennen lässt. Ausgehend vom Iodokomplex wird die Abspaltung eines Cyclooctadienliganden bei $m/z = 614$ und die des zweiten bei $m/z = 506$ beobachtet. Die anschließende Fragmentierung liefert den Basispeak bei $m/z = 276$ und ist dem Verlust des Iodatoms und eines Rhodiumatoms zuzuordnen. Die analoge Fragmentierung der Chlorverbindung liefert die Fragmente $[\text{M} - \text{COD}]$ bei $m/z = 522$ und $[\text{M} - 2\text{COD}]$ bei $m/z = 414$. Weiterhin wird die Abspaltung eines Rhodiumatoms bei $m/z = 311$ beobachtet, das partiell auch Wasserstoffabspaltung zeigt. Das um das Chloratom ärmere Ion führt bei $m/z = 276$ zum Basispeak.

Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Multiplett für die Carbenwasserstoffatome zwischen 6.80 und 6.73 ppm beobachtet. Für die Protonen der Cp-Einheit wird ein breites

Multiplett bei 5.08 ppm mit einer Intensität von 4 H-Atomen gefunden. Durch die Koordination der beiden Metalleinheiten an den Cyclopentadienylring und den Carbenliganden ist eine freie Rotation um die verbrückende Ethylideneinheit nicht mehr möglich, so dass für die Protonen der CH₂-Gruppen eine Vielzahl von Signalen mit kleinen, schlecht aufgelösten Kopplungen zu beobachten sind. Ähnliches gilt für die Signale der Cyclooctadienliganden. Die olefinischen Wasserstoffatome der Cyclooctadienringe treten als Multipletts bei 3.86 und 3.35-3.21 ppm in Resonanz. Für die Methylwasserstoffe wird ein Singulett bei 4.08 ppm beobachtet. Die diastereotopen Wasserstoffe der Brückenkohlenstoffatome werden als Multipletts bei chemischen Verschiebungen von 4.75-4.49 und 2.93-2.60 ppm detektiert. Die nichtolefinischen Protonen der COD-Einheiten erscheinen als verbreiterte Multipletts bei chemischen Verschiebungen von 2.36-2.17 bzw. 1.95-1.86 ppm mit einer Intensität von jeweils 8 H-Atomen.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Rhodiumverbindung **26a** zeigt drei Signale für die heterozyklischen Fünfringkohlenstoffatome. Das Carbenkohlenstoffatom erscheint erwartungsgemäß deutlich tieffeldverschoben bei 179.81 ppm mit einer ¹J_{RhC}-Kopplungskonstante von 50.1 Hz, während die weiteren Signale bei chemischen Verschiebungen von 122.65 und 121.02 ppm beobachtet werden. Diese Werte stimmen gut mit den in der Literatur^{43,102} angegebenen Werten überein. Im Bereich der Cyclopentadienylkohlenstoffatome werden fünf Signale beobachtet, die durch die Kopplung mit dem koordinierenden Rhodiumatom eine Aufspaltung zeigen. Das quartäre C-Atom tritt zu tiefem Feld verschoben bei 97.68 ppm in Resonanz, demgegenüber treten die Methinkohlenstoffatome bei 86.88 und 86.62 ppm mit einer Rhodiumkopplung von 3.5 Hz bzw. bei 85.67 und 85.50 ppm mit einer ¹J_{RhC}-Kopplungskonstante von 3.8 Hz in Resonanz. Die Signale der Ethylideneinheit sind bei chemischen Verschiebungen von 51.04 und 27.49 zu sehen. Im Spektrum werden weiterhin zwei Signale für die unterschiedlichen Kohlenstoffatome der Cyclooctadien-Liganden detektiert. Die olefinischen Kohlenstoffe treten als Duplett bei 63.07 bzw. 62.88 ppm mit einer Rhodiumkopplung von 14.1 Hz in Resonanz; für die aliphatischen C-Atome findet man vier Signale bei 32.08, 32.00, 29.15 und 28.72 ppm. Das Signal der Methylgruppe erscheint im erwarteten Bereich bei einer chemischen Verschiebung von 37.14 ppm.

Im Massenspektrum der Verbindung **27** mit X = Cl ist bei $m/z = 810$ der Molekülionenpeak mit einer relativen Intensität von 60 % zu sehen. Ausgehend von der Chloroverbindung **27** wird die Abspaltung von Cyclooctadien bei $m/z = 700$ beobachtet. Die anschließende Fragmentierung liefert den Basispeak bei $m/z = 664$ und ist dem Verlust von HCl zu zuordnen. Weiterhin wird ein Peak bei $m/z = 900$ beobachtet, der dem Molekülion des Iodokomplexes zuzuordnen ist. Die Abspaltung von HI führt zu $m/z = 772$, gefolgt von der Abspaltung des Cyclooctadiens, die bei $m/z = 664$ zu erkennen ist. Weiterhin ist der Verlust eines Iridiumatoms bei $m/z = 474$ erkennbar. Die Angaben beziehen sich immer auf das Isotop ^{193}Ir , sofern keine Wasserstoffabspaltungen auftreten.

Die NMR-Spektren der analogen Iridiumverbindung **27** ähneln stark dem der Rhodiumverbindung **26a**, so dass auf eine weiterführende Diskussion dieser Daten verzichtet werden kann und auf die Tabellen 3.4.1 und 3.4.2 verwiesen wird, in denen sämtliche Resonanzen zusammengefasst sind.

Tabelle 3.4.1: 200 MHz ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **26** und **27**

Verbindung	H4, H5	Cp-H	-CH ₂ -	H _{COD}	H ^{Me}
26^a	6.80-6.73	5.08	4.75-4.49, 2.93-2.60	3.86, 3.35-3.21, 2.36-2.17, 1.95-1.86	4.08
27^a	6.79, 6.76 $^3J_{\text{HH}} = 1.9^{\text{b}}$	5.14	4.70-4.55, 2.75-2.49	4.49-4.34, 3.02-2.82, 2.30-2.15, 1.86-1.78	3.96

^a CDCl₃ ^b $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten in Hz

Tabelle 3.4.2: 50 MHz ^{13}C -NMR-Daten der Rhodium- und Iridiumkomplexe

Verbindung	C _{Carben}	C(Cp)	C4, C5	C(CH ₂)	C(COD)	C ^{Me}
26^a	179.81 (50.1) ^b	102.17 (3.8) ^b , 86.62 (3.5) ^b , 85.67 (3.8) ^b , 85.50 (3.8) ^b	122.65, 121.02	51.04, 27.49	63.07 (14.1) ^b , 62.88 (14.1) ^b , 32.08, 32.00, 29.15, 28.72	37.14
27^a	178.15	97.68, 81.06	82.07, 122.27, 120.86	51.08, 28.38	45.96, 45.75, 33.55, 33.43	36.83

^a d₆-DMSO ^b $^1J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstanten in Hz

3.5 Synthese der Metallocen-Imidazoliumkomplexe

Im Blickpunkt dieses Kapitels steht der Aufbau von Synthesebausteinen, die einen Zugang zu heterobimetallischen Metallocen-NHC-Komplexen ermöglichen sollen. Weiterhin könnten diese imidazoliumfunktionalisierten Metallocenkomplexe zur Darstellung der bereits beschriebenen verbrückten einkernigen Metallverbindungen dienen.

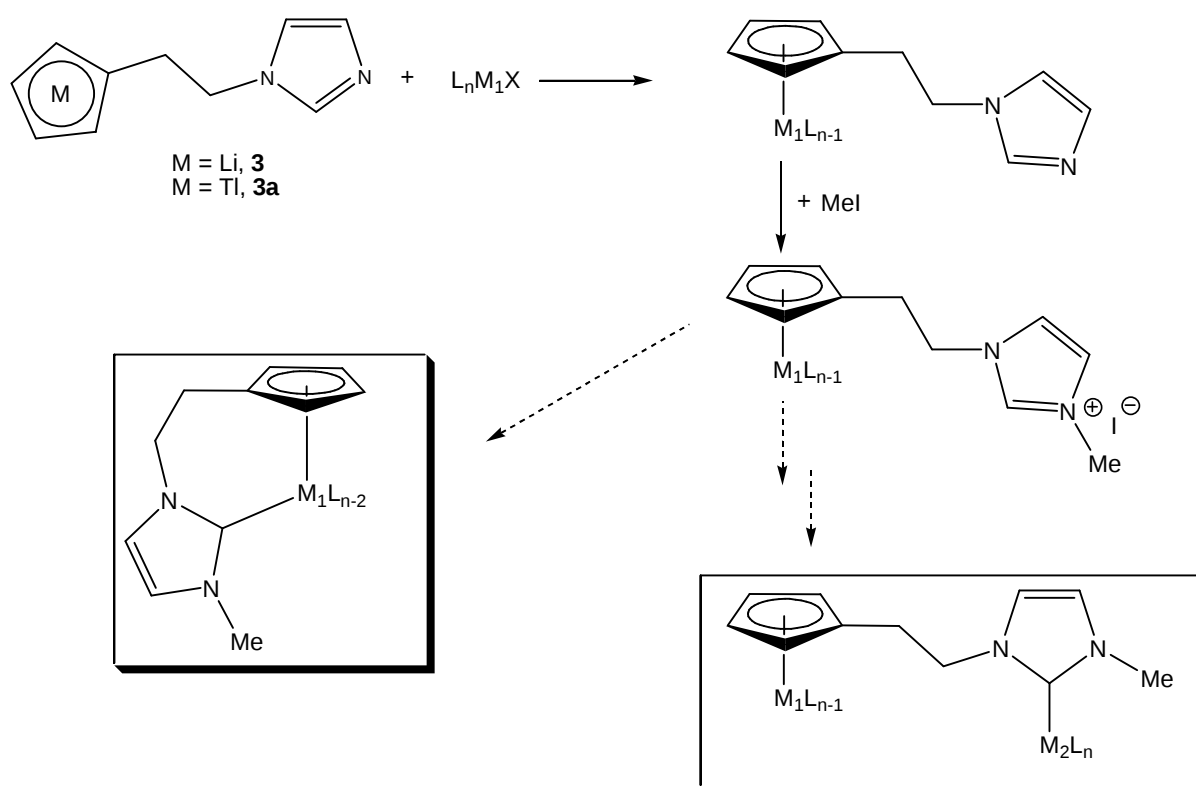


Abbildung 3.5.1: Synthesestrategie zum Aufbau heterobimetallischer Metallocen-NHC-Komplexe

Ausgehend von den metallierten Verbindungen **3** bzw. **3a** werden durch Salzmetathese mit geeigneten Metallprecursoren zunächst die imidazolsubstituierten Metallocene isoliert, die im Anschluss mit Methyljodid in die Imidazoliumverbindungen überführt werden (Abb. 3.5.1).

3.5.1 Synthese der Mangan, Eisen und Cobaltkomplexe

3.5.1.1 (CpIMl)Mn(CO)₃

Die Reaktion des Lithiosalzes **3** bzw. der Thalliumverbindung **3a** mit (CO)₅MnBr führt zum imidazolsubstituierten Cymantrenderivat **28** (Abb. 3.5.1.1.1). Die Reaktanden werden in Benzol für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss durch Filtration über 5 cm Al₂O₃ vom entstandenen Thalliumbromid abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird die Zielverbindung als gelb-oranges Öl erhalten.

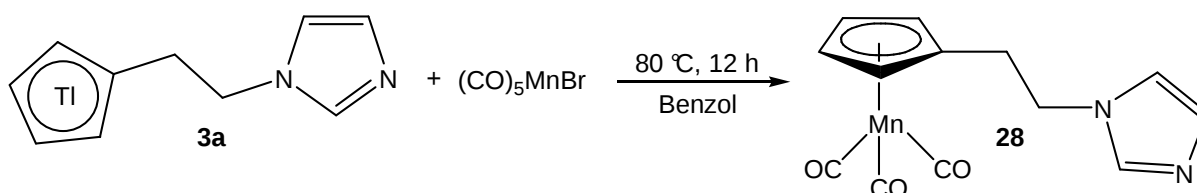


Abbildung 3.5.1.1.1: Darstellung von **28**

Bei der Reaktion des Lithiosalzes **3** wird auch die Bildung größerer Mengen von Mn₂(CO)₁₀ beobachtet, das aufgrund seiner Flüchtigkeit im Vakuum sublimativ entfernt werden konnte. Unter Verwendung der Thalliumverbindung **3a** werden keine Spuren von Dimangandecacarbonyl im Massenspektrum des Rohproduktes detektiert. Das Mn₂(CO)₁₀ entsteht durch Reduktion des (CO)₅MnBr mit dem eingesetzten Lithiosalz **3**.

Das Molekülion ist im Massenspektrum bei m/z = 298 mit relativ geringer Intensität zu finden. Der sukzessive Verlust der CO-Liganden ist an der steten Massendifferenzabnahme von 28 zu erkennen (m/z = 270, 242), bis man beim Basision bei m/z = 214 angelangt ist. Weiterhin wird ein intensitätsstarkes Signal bei m/z = 136 beobachtet, dass durch Abspaltung von Benzol aus dem Basision entsteht und dem Ion [Mn(C₄H₅N₂)]⁺ zugeordnet wird.

Die Zusammensetzung der Verbindung **28** wird mittels hochauflösender Massenspektrometrie überprüft. Die experimentell gefundenen Werte des Moleküli-

ons, sowie deren Fragmente korrelieren sehr gut mit den berechneten Werten (Tab. 3.5.1.1.1).

Tabelle 3.5.1.1.1: Theoretische und experimentelle Daten der HRMS für **28**

Ion	m/z (berechnet)	m/z (experimentell)
$[M]^+$	298.0150	298.0146
$[M - (CO)_3]^+$	214.0303	214.0308
$[C_7H_7Mn]^+$	145.9928	145.9926

Im Protonenresonanzspektrum werden wie für Verbindung **18** stark verbreiterte Signale beobachtet, die auch hier auf das Quadrupolmoment des Metallzentrums zurückzuführen sind.

Im 1H -NMR-Spektrum der Verbindung **28** sind 7 Signale zu erkennen. Die Protonen des Heterozyklus erscheinen bei chemischen Verschiebungen von 7.15, 7.00 und 6.30 ppm. Für die Wasserstoffatome der Cyclopentadienyleinheit wird ein deutlicher Hochfeldshift beobachtet, der auch bei den ^{13}C -Resonanzen der Cyclopentadienylkohlenstoffe wieder gefunden wird. Diese treten bei 3.88 und 3.71 ppm in Resonanz. Die Signale bei 3.08 und 1.84 ppm werden den Brückenwasserstoffatomen zugeordnet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ergeben die heterozyklischen Kohlenstoffatome drei Signale bei 138.32, 127.95 und 118.44 ppm. Die Resonanzen für die Methinkohlenstoffe findet man bei 86.86 und 78.39 ppm, während das quartäre Kohlenstoffatom des Cp-Ringes ein Signal bei 112.56 ppm liefert. Die Signale der CH_2 -Gruppen werden bei 48.66 und 30.94 ppm detektiert.

Im Infrarotspektrum sind die Streckschwingungen der Carbonylliganden mit großer Intensität bei 2014 und 1920 cm^{-1} zu erkennen.

3.5.1.2 (CpIMI)₂Fe

Die Darstellung des imidazolsubstituierten Ferrocenkomplexes **29** erfolgt über eine Salzmetathesereaktion des Lithiosalzes **3** mit FeBr₂ in Tetrahydrofuran (Abb. 3.5.1.2.1). Alternativ eignet sich auch der Einsatz von (CO)₄FeBr₂ in THF. Zunächst wird die Lithioverbindung **3** in Tetrahydrofuran gelöst und bei 0°C mit wasserfreiem Eisen(II)bromid versetzt. Um einen maximalen Umsatz zu erhalten, wird das Reaktionsgemisch 12 h unter Rückfluss erhitzt. Das anschließende Abtrennen der unlöslichen Bestandteile mittels Filtration führt nach Entfernen des Lösungsmittels zur Zielverbindung, die in Form eines braunen Öls isoliert werden kann.

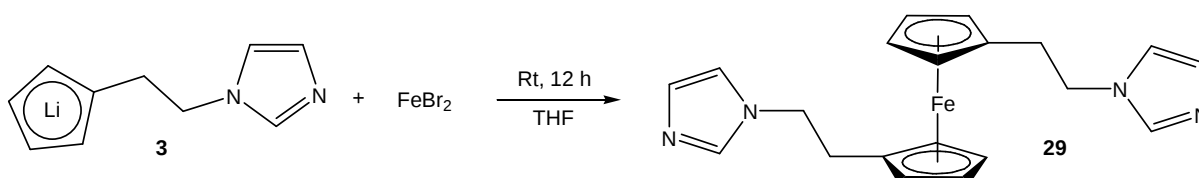


Abbildung 3.5.1.2.1: Darstellung des imidazolsubstituierten Ferrocens

Für Verbindung **29** erkennt man im Massenspektrum bei $m/z = 374$ den Molekületionenpeak mit einer relativen Intensität von 64 %. Die Abspaltung einer Imidazoleinheit führt zum Fragment bei $m/z = 306$. Der Basispeak kann als Fragment $[M - (C_{10}H_{11}N_2)]^+$ bei $m/z = 215$ beobachtet werden. Weiterhin ist das Signal für den protonierten Liganden bei $m/z = 160$ zu erkennen.

Die Summenformel der Zielverbindung **29** wird mit Hilfe der Hochauflösungsmassenspektrometrie überprüft. Der experimentelle Wert von $m/z = 374.1202$ Molekületion weicht nur geringfügig vom theoretischen Wert von $m/z = 374.1194$ ab.

Einen Aufschluss über die Struktur der Zielverbindung liefert das aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **29** (Abb. 3.5.1.2.2). Die heterozyklischen Protonen erscheinen als Singuletts bei chemischen Verschiebungen von 7.03, 6.89 und 6.81 ppm. Durch die Koordination an das elektronenreiche Eisenzentrum sind die Signale der Ferrocenyleinheit hochfeldverschoben, da aufgrund der Rückbindung des Metalls zu den Cyclopentadienylringen die Cp-Kohlenstoffatome einen höheren sp³-Charakter besitzen. Für die Cyclopentadienylprotonen werden erwartungsgemäß

zwei Pseudotripletts bei 4.01 und 3.86 detektiert. Die Kopplungskonstante beträgt 1.8 Hz. Die Wasserstoffe der Ethylideneinheit treten als Tripletts bei 4.13 und 2.73 ppm mit einer vicinalen Kopplung von 7.0 Hz in Resonanz.

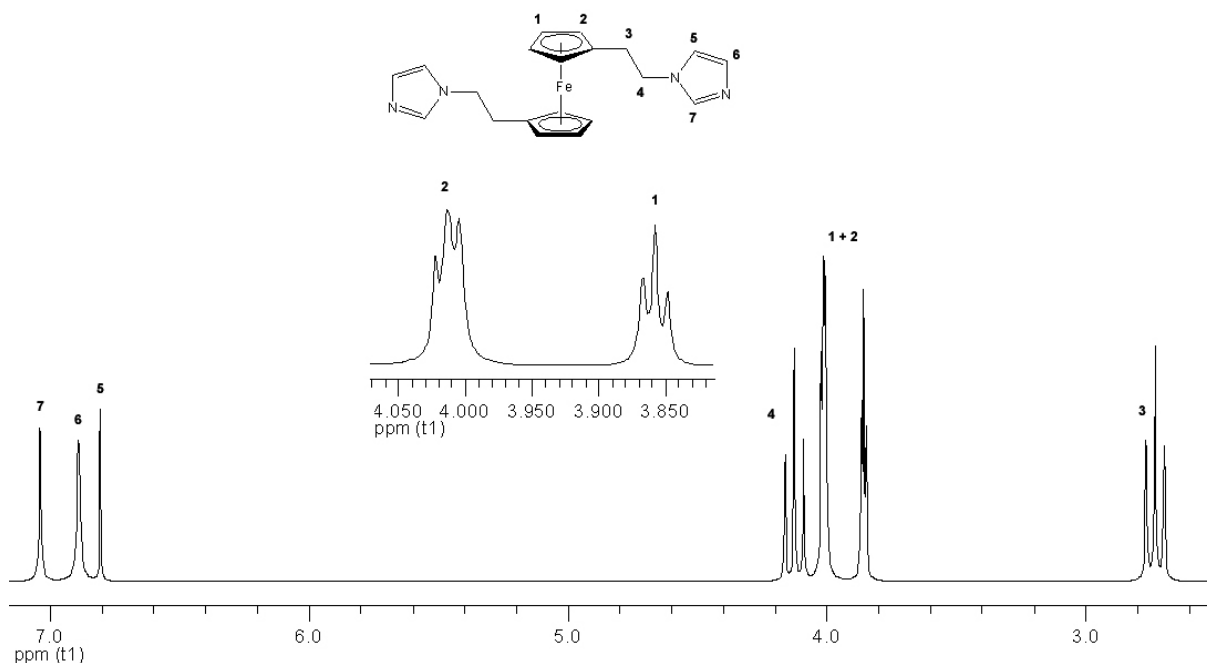


Abbildung 3.5.1.2.2: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **29**

Die 8 beobachteten Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum können eindeutig zugeordnet werden. Erwartungsgemäß erscheinen die Kohlenstoffe des Imidazolgerüsts bei tiefstem Feld und werden bei 136.39, 128.44 und 118.20 ppm detektiert. Für die Methinkohlenstoffe der Cyclopentadienylringe sind zwei Signale bei 68.30 und 68.03 ppm zu sehen, die quartären C-Atome sind hingegen tieffeld-verschoben bei 105.81 ppm im Spektrum zu erkennen. Darüber hinaus treten die Brückenkohlenstoffe bei chemischen Verschiebungen von 47.75 und von 31.11 ppm in Resonanz.

3.5.1.3 $(\text{CpIMI})\text{Co}(\text{CO})_2$

Für die Darstellung des imidazolsubstituierten $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ -Komplexes **30** wird die Thalliumverbindung **3a** mit einer geeigneten Cobalt(I)halogenverbindung in einer Salzmetathesereaktion zur Reaktion gebracht (Abb. 3.5.1.3.1). Die Übergangsmetallverbindung $(\text{CO})_4\text{CoI}$ wird *in situ* durch Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Iod erzeugt.

Die Bildung der Cobalt(I)-Verbindung erkennt man an der grünen Verfärbung der Reaktionslösung. Anschließend gibt man die Thalliumverbindung **3a** zu und rührt das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur. Nach Beendigung der Reaktion wird das Rohprodukt über Al_2O_3 abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Zielverbindung wird als rotbraunes Öl in moderaten Ausbeuten isoliert.

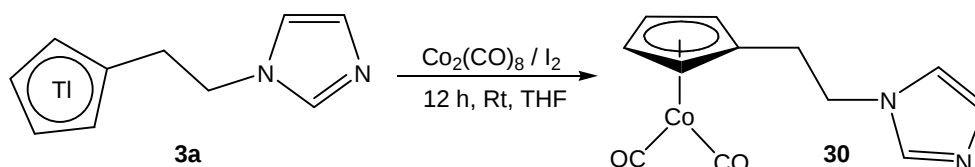


Abbildung 3.5.1.3.1: Darstellung des Cobaltkomplexes **30**

Das Massenspektrum weist ein, wenn auch extrem schwaches Molekülion bei $m/z = 274$ auf. Die Abspaltung eines CO-Moleküls liefert ein intensitätsstärkeres Signal bei $m/z = 246$, während der Verlust beider Carbonylliganden zum Basision bei $m/z = 218$ führt. Der weitere Zerfall führt unter Abspaltung von Imidazol zum Fragment $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Co}]^+$ bei $m/z = 150$.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **30** sind 7 Signale zu sehen. Die Protonen des Heterozyklus erscheinen bei chemischen Verschiebungen von 7.15, 7.03 und 6.30 ppm. Die Wasserstoffatome der Cyclopentadienyleinheit treten deutlich hochfeldverschoben bei 4.29 und 4.18 ppm in Resonanz. Die Signale bei 3.10 und 1.84 ppm werden den Brückenwasserstoffatomen zugeordnet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird für die zwei Carbonylkohlenstoffe ein Resonanzsignal bei 204.46 ppm beobachtet, dass im Einklang mit den Literaturdaten ähnlicher $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ -Komplexe^{131,137,138} steht. Die Signale bei 140.42, 127.70 und 122.70 ppm können den C-Atomen des Heterozyklus zugeordnet werden. Weiterhin liegen die Signale der Kohlenstoffatome des η^5 -gebundenen Cyclopentadienylringes bei 85.02 und 83.55 ppm, während das Signal für den *ipso*-Kohlenstoff nicht detektiert werden kann. Die Methylengruppen treten bei chemischen Verschiebungen von 52.88 und 27.73 ppm in Resonanz.

Im Infrarotspektrum sind die Banden bei 2013 und 1948 cm^{-1} für die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der Carbonylliganden zu erkennen.

Die Verbindung **30** wird mit Methyljodid in das Imidazoliumsalz **30a** überführt (Abb. 3.5.1.3.2). Dafür wird **30** in wenigen Millilitern Diethylether gelöst, mit einem Äquivalent Methyljodid versetzt und mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das in Diethylether unlösliche Produkt wird von der überstehenden Lösung abdekantiert und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Man erhält die Zielverbindung in Form eines rotbraunen Feststoffes in nahezu quantitativen Ausbeuten.

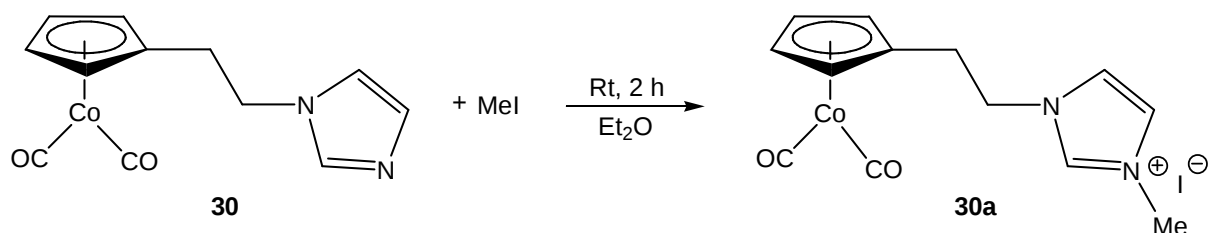


Abbildung 3.5.1.3.2: Darstellung der Cobaltverbindung **30a**

Erwartungsgemäß ist unter EI-Bedingungen kein Signal im Massenspektrum für das Molekülion zu sehen. Es wird bei $m/z = 260$ ein Peak beobachtet, der dem Fragment $[M - HI - CO]^+$ zugeordnet werden kann. Durch Abspaltung des zweiten Carbonylliganden gelangt man zum Basision $m/z = 233$. Der Bindungsbruch der verbrückenden C–C-Bindung führt zu den Signalen bei $m/z = 150$ und $m/z = 82$, die den Fragmenten $[C_7H_7Co]^+$ und Methylimidazol zugeordnet werden können.

Im FAB-Massenspektrum wird für das Molekülion $[M - I]^+$ das intensivitätsstärkste Signal bei $m/z = 289$ beobachtet. Der sukzessive Verlust der beiden Carbonylliganden führt zu den Signalen bei $m/z = 261$ bzw. $m/z = 232$, die ebenfalls relativ stark im Spektrum vertreten sind. Die Abspaltung des Metallzentrums kann anhand des Fragmentes $[C_{11}H_{14}N_2]^+$ bei $m/z = 174$ beobachtet werden.

Die weitere Charakterisierung erfolgt mittels NMR-Spektroskopie in deuteriertem Chloroform. Im Protonenresonanzspektrum für **30a** sind 8 Signale zu sehen (Abb. 3.5.1.3.3). Bei tiefstem Feld wird das Signal für das acide Proton des Heterozyklus beobachtet und erscheint bei 9.91 ppm im erwarteten Bereich. Die weiteren Wasserstoffe des Imidazoliumringes liefern jeweils ein Signal bei 7.64 und 7.49 ppm mit einer Intensität von je einem H-Atom. Die Protonen der Cyclopentadienyleinheit bilden ein AA'BB'-Spinsystem und treten als Pseudotriplets bei 5.15 und 4.95 ppm in

Resonanz. Die vicinalen Kopplungskonstanten werden jeweils zu 2.1 Hz bestimmt. Die Brückenwasserstoffatome werden bei chemischen Verschiebungen von 4.58 und 2.95 ppm im Spektrum mit einer vicinalen Kopplung von 7.26 Hz beobachtet. Für die Wasserstoffe der Methylgruppe ist ein Singulett bei 4.03 ppm zu erkennen.

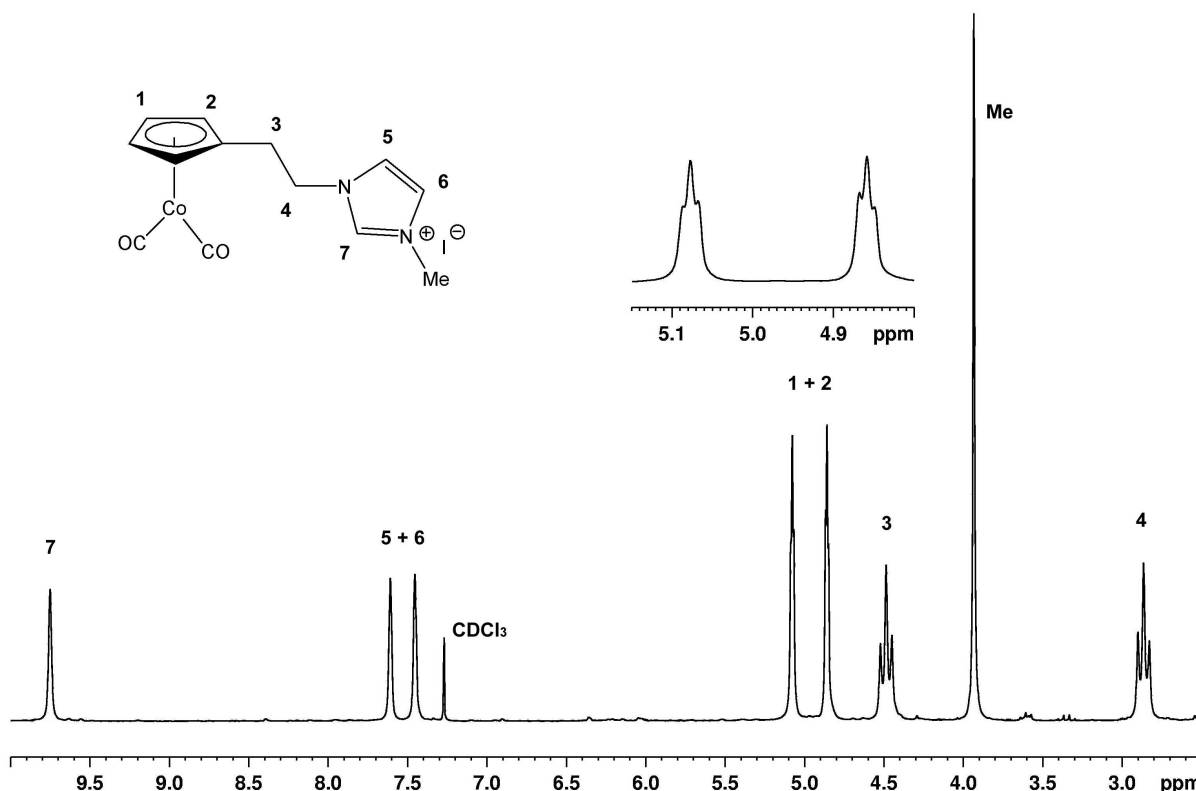


Abbildung 3.5.1.3.3: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **30a** in CDCl_3

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **30a** wird für die beiden Carbonylliganden ein Peak bei 204.03 ppm beobachtet, was gut mit den Ergebnissen der literaturbekannten $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ -Verbindungen von 206.1 ppm¹³⁷, 204.3¹³⁸ ppm und 204.84 ppm¹³¹ korreliert. Die Kohlenstoffatome des Heterozyklus treten bei chemischen Verschiebungen von 136.25, 123.15 und 122.55 ppm in Resonanz. Im Cyclopentadienylgerüst ergeben die Methinkohlenstoffatome zwei Signale bei 84.94 und 83.75 ppm, während das quartäre C-Atom bei 99.73 ppm detektiert wird. Die Brückenkohlenstoffe werden bei chemischen Verschiebungen von 49.79 sowie 28.43 ppm beobachtet, während das Signal der Methylgruppe bei 36.79 ppm erscheint. Aus dem Infrarotspektrum sind die Carbonylbanden bei 2009 und 1940 cm^{-1} zu identifizieren.

3.5.2 Synthese der Iridiumkomplexe

Wie in Kapitel 2.2 erwähnt, besteht eine weitere Methode zur Erzeugung von Metallcarbenkomplexen in der Deprotonierung der entsprechenden relativ aciden Imidazoliumsalzvorstufen durch basische Liganden im Komplex. Köcher¹³⁹ etablierte diese Methode zur Erzeugung von Rhodium(I)- bzw. Iridium(I)-NHC-Komplexen. Zunächst wird in einer Eintopfreaktion aus dem chlorverbrückten Komplex $[(\text{COD})\text{MCl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) durch Umsetzung mit Natriumethanolat der ethoxidverbrückte Komplex erzeugt. In der folgenden Reaktion mit dem entsprechenden Imidazoliumsalz **7** bzw. **8** werden nun nicht wie in der Literatur beschrieben die Metallcarbenkomplexe gebildet, sondern durch *in situ* Deprotonierung die Bildung der $\text{CpM}(\text{COD})$ -Imidazoliumkomplexe beobachtet, was der höheren Acidität der Cyclopentadieneinheit gegenüber der des Heterozyklus zugeschrieben werden kann (Abb. 3.5.2.1).

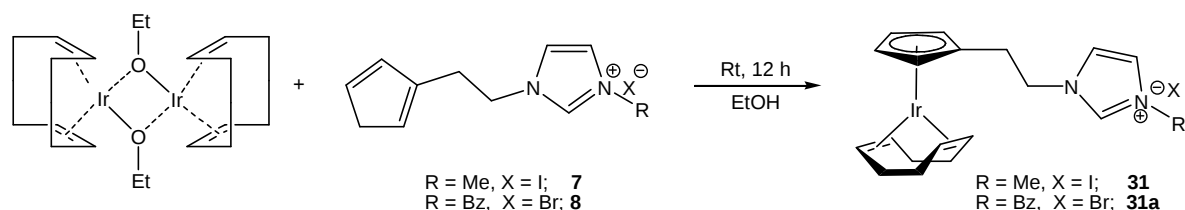


Abbildung 3.5.2.1: Synthese der Iridiumverbindungen **31** und **31a**

So werden zur Synthese der Iridium(I)-Imidazoliumkomplexe zunächst die ethoxidverbrückten Iridium(I)-Komplexe erzeugt. Bei Zugabe von zwei Äquivalenten Base zu der Suspension der chlorverbrückten Komplexe in Ethanol bilden sich innerhalb weniger Minuten quantitativ dinukleare ethoxidverbrückte Komplexe. Da das entstehende Natriumchlorid bei der folgenden Reaktion nicht stört, kann auf die Isolierung dieser stabilen Verbindungen verzichtet werden.

Zu dieser Mischung wird nun ein leichter Überschuss an Imidazoliumsalzen in gelöster Form zugegeben. In kurzer Zeit bilden sich die entsprechenden $\text{CpIr}(\text{COD})$ -Imidazoliumkomplexe. Durch Extraktion des Rohproduktes mit CH_2Cl_2 kann vom entstandenen Natriumchlorid abgetrennt werden, und die entsprechenden Iridium(I)-Imidazoliumkomplexe können in reiner Form isoliert werden.

Die Charakterisierung erfolgt mittels NMR-Spektroskopie in deuteriertem Chloroform. Im Protonenresonanzspektrum der Iridiumverbindung **31** sind 11 Signale zu sehen.

Das Signal für das acide Proton des Heterozyklus erscheint deutlich tieffeldverschoben bei 9.85 ppm im erwarteten Bereich. Die beiden anderen Wasserstoffe des Imidazoliumringes liefern zwei Signale bei 7.50 und 7.40 ppm mit einer Intensität von jeweils einem H-Atom. Für die Protonen der Cyclopentadienyleinheit werden zwei Pseudotripletts bei 5.12 und 5.07 ppm beobachtet. Die vicinale Kopplungskonstante wird zu 1.7 Hz bestimmt. Die Wasserstoffatome der Brückenkohlenstoffatome sind bei chemischen Verschiebungen von 4.55 und 2.80 ppm mit einer vicinalen Kopplung von 7.1 Hz im Spektrum zu sehen. Für die Wasserstoffe der Methylgruppe ist ein Signal bei 4.07 ppm zu sehen, welches mit einem Signal der olefinischen Cyclooctadienprotonen zusammenfällt. Das zweite Signal wird bei 3.63 ppm beobachtet. Die Protonen der nichtolefinischen Wasserstoffatome des COD-Systems werden bei 2.00 und 1.77 ppm detektiert.

Für die analoge benzylsubstituierte Iridium-Verbindung **31a** werden ähnliche Signallagen im Protonenresonanzspektrum beobachtet, die in Tabelle 3.5.2.1 zusammengefasst sind. Für die aromatischen Protonen der Benzylgruppe wird im Bereich zwischen 7.45-7.37 ppm ein breites Multiplett beobachtet, während die Wasserstoffe in Benzylstellung bei 5.55 ppm erscheinen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **31** zeigt drei Signale für die heterozyklischen Fünfringkohlenstoffatome. Das Kohlenstoffatom C2 erscheint erwartungsgemäß deutlich tieffeldverschoben bei 136.85 ppm, während die restlichen Signale bei chemischen Verschiebungen von 123.32 und 122.42 ppm beobachtet werden. Im Bereich der Cyclopentadienylkohlenstoffatome erscheinen drei Signale. Das quartäre C-Atom tritt bei 94.81 ppm zu tiefem Feld verschoben in Resonanz, demgegenüber erscheinen die Methinkohlenstoffatome bei 82.18 und 81.66 ppm. Die Signale der Ethylideneinheit sind bei chemischen Verschiebungen von 51.84 und 28.68 zu sehen. Im Spektrum werden weiterhin zwei Signale für die unterschiedlichen Kohlenstoffatome der Cyclooctadienliganden detektiert. Die olefinischen Kohlenstoffe treten bei 47.38 ppm in Resonanz. Für die aliphatischen C-Atome findet man ein Signal bei 33.68 ppm. Das Signal der Methylgruppe erscheint im erwarteten Bereich bei einer chemischen Verschiebung von 37.09 ppm.

Die Lage der ^{13}C -Resonanzsignale von **31a** unterscheiden sich kaum von denen der Verbindung **31**, so dass auf eine Diskussion verzichtet und auf Tabelle 3.5.2.2 verwiesen wird.

Tabelle 3.5.2.1: 200 MHz ^1H -NMR-Daten der Rhodium- und Iridiumkomplexe

Verbindung	$\text{H}^2, \text{H}^4, \text{H}^5$	Cp-H	$-\text{CH}_2-$	H_{COD}	H^{R}
31 ^a	9.85, 7.50, 7.40	5.12, 5.07, $^3J_{\text{HH}} = 1.7^{\text{e}}$	4.55, 2.80 $^3J_{\text{HH}} = 7.1^{\text{e}}$	3.63, 2.00, 1.77	4.07 ^c
31a ^b	10.10, 7.24, 7.20	5.07, 5.01 $^3J_{\text{HH}} = 1.9^{\text{e}}$	4.54, 2.77 $^3J_{\text{HH}} = 6.9^{\text{e}}$	3.92, 3.62, 2.05, 1.74	7.45-7.37, 5.55 ^d

^a CDCl_3

^b CD_2Cl_2

^c $\text{R} = \text{Me}$

^d $\text{R} = \text{CH}_2\text{-Ph}$

^e $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten in Hz

Tabelle 3.5.2.2: 50 MHz ^{13}C -NMR-Daten der Rhodium- und Iridiumkomplexe

Verbindung	$\text{C}_{\text{quart.}}$	$\text{C}(\text{Cp})$	$\text{C}2, \text{C}4, \text{C}5$	$\text{C}(\text{CH}_2)$	$\text{C}(\text{COD})$	C^{R}
31 ^a	94.81	82.18, 81.66	136.85, 123.32, 122.42	51.84, 28.68	47.38, 33.68	37.09 ^b
31a ^a	94.82	82.16, 81.65	137.24, 122.28, 121.41	51.83, 28.68	47.41, 33.71	133.09 ^c , 53.36 ^c

^a CDCl_3

^b $\text{R} = \text{Me}$

^c $\text{R} = \text{Bz}$

3.6 Darstellung der 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-Komplexe

Die Darstellung der 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-Komplexe steht im Blickpunkt dieses Kapitels. Diese Verbindungen sollten ebenfalls als Vorstufe für den Aufbau von heterobimetallischen Komplexen dienen können.

3.6.1 Synthese des Rhodium(I)-Komplexes

Die Synthese des Rhodium(I)-Komplexes erfolgt durch Umsetzung eines Äquivalents der Silberverbindung **13** mit einem halben Äquivalent $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (Abb. 3.6.1.1). Die Edukte werden in CH_2Cl_2 gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Silberbromid wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der erhaltene gelbe Feststoff wird durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine THF-Lösung bei 4°C zur Kristallisation gebracht.

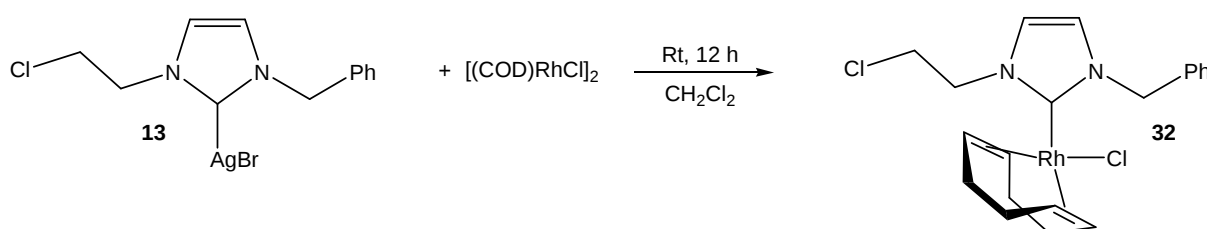


Abbildung 3.6.1.1 Darstellung des Rhodium(I)-Carben-Komplexes **32**

Das Massenspektrum der Verbindung **32** zeigt nur sehr intensitätsschwache Signale. Aus diesem Grund kann es nicht zur eindeutigen Charakterisierung herangezogen werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **32** erscheinen die Protonen des Aromaten als ein breites Signal bei 7.37 ppm mit einer Intensität von 5 H-Atomen. Weiterhin sind für die Carbenwasserstoffatome zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 7.03 und 6.68 ppm zu sehen. Die vicinale Kopplungskonstante wird zu 1.9 Hz bestimmt. Die diastereotopen benzyliischen Wasserstoffe werden jeweils als Duplett bei 5.94 und 5.75 ppm mit einer vicinalen Kopplung von 14.8 Hz detektiert. Aufgrund einer eingeschränkten Rotation des $(\text{COD})\text{RhCl}$ -Fragments um die Carbenkohlenstoff-Rhodiumbindung sind die 4 H-Atome der C_2H_4 -Einheit diastereotop. Die Peaks bei 5.15 und 4.64 ppm werden den Wasserstoffatomen der stickstoffgebundenen Methylengruppe zugeordnet, während die restlichen Protonen ein Signal bei 5.08 ppm liefern. Für die olefinischen Protonen der Cyclooctadieneinheit werden zwei Multipletts bei chemischen Verschiebungen von 4.16 und 3.33 ppm detektiert. Die nichtolefinischen Wasserstoffe treten bei 2.37 und 1.94 ppm in Resonanz.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für das Carbenkohlenstoffatom ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 183.25 ppm, das geringfügig weiter im tiefem Feld liegt als von entsprechenden NHC-Komplexen^{43,102} bekannt. Aufgrund der Kopplung mit dem Rhodiumatom ergibt sich eine $^1J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstante von 51.5 Hz. Die ortho-, meta- und paraständigen Kohlenstoffatome des Phenylringes treten bei 128.58, 128.31 und 127.87 ppm in Resonanz, während das *ipso*-Kohlenstoffatom zu tiefem Feld verschoben bei 135.93 ppm zu sehen ist. Die Methinkohlenstoffe des Heterozyklus erscheinen bei 121.95 und 120.10 ppm. Neben dem Signal für das Carbenkohlenstoffatom sind für diese Art von Komplexen auch die Signale für die chemisch inäquivalenten olefinischen Kohlenstoffatome des COD-Liganden zwischen 98.73 und 68.03 ppm typisch. Die Methylenkohlenstoffe werden bei chemischen Verschiebungen von 32.67, 32.40, 28.50 und 27.69 detektiert. Bei chemischen Verschiebungen von 54.31 und 43.34 ppm findet man die Signale der CH_2 -Gruppen der $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Cl}$ -Einheit. Das benzyliche Kohlenstoffatom tritt bei 51.97 ppm in Resonanz.

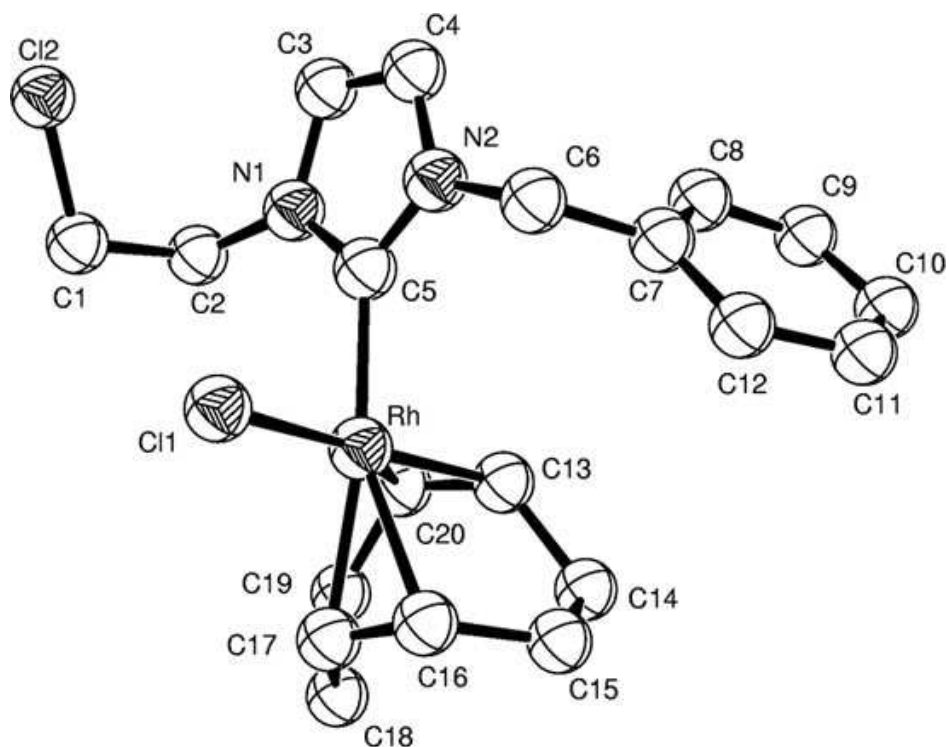


Abbildung 3.6.1.2: Vermutete Molekülstruktur der Verbindung **32**

Die in Abbildung 3.6.1.2 dargestellte Molekülstruktur wurde aus den Rohdaten erhalten. Die Atomlagen konnten aufgrund der ungenügenden Kristallqualität nicht weiter

verfeinert werden, so dass eine Diskussion der Bindungslängen sowie der Bindungswinkel nicht sinnvoll erscheint. Man kann jedoch erkennen, dass der sterische Anspruch beider Stickstoffsubstituenten eine freie Rotation um die Metall-Carben-Bindung verhindert und so die Aufspaltung der Methylengruppensignale im ^1H -NMR-Spektrum erklären.

3.6.2 Synthese des Ni(II)-Komplexes

Die Darstellung der Nickelverbindung erfolgt analog zur der in Kapitel 3.2.7 vorgestellten Nickelocenroute. Das Imidazoliumsalz **5a** und Nickelocen werden in einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und Tetrahydrofuran suspendiert und 12 h bei 45 °C gerührt (Abb. 3.6.2.1). Die anschließende Extraktion des Rohproduktes mit Benzol und mehrmaliges Waschen mit n-Pentan liefert die analysenreine Verbindung **33**. Durch langsames Verdampfen einer Chloroform-Lösung der Verbindung **33** erhält man Einkristalle, die für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet sind.

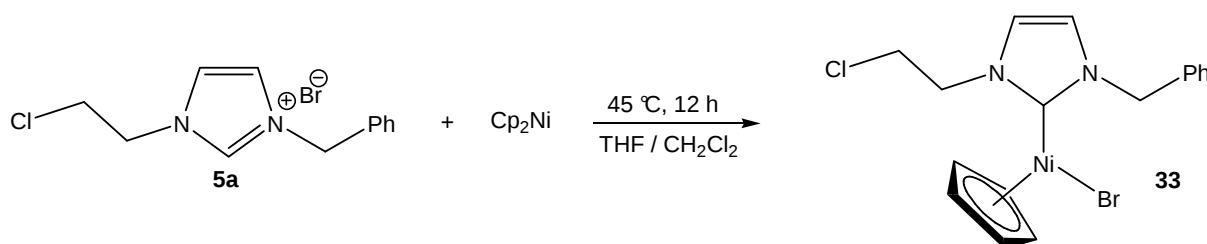


Abbildung 3.6.2.1: Darstellung des Nickel(II)-Carbenkomplexes **33**

Die Werte der Elementaranalyse von Verbindung **33** stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein.

Im MS-Spektrum der Verbindung **33** wird für das Molekülion ein intensitätsschwaches Signal bei $m/z = 424$ gefunden. Die Abspaltung des Cyclopentadienylrings führt zum Fragment bei $m/z = 359$, welches ebenfalls nur mit einer geringen Intensität im Spektrum vertreten ist. Die weitere Fragmentierung führt unter Verlust des Brom-liganden zum Ion $[\text{M} - (\text{C}_5\text{H}_5) - \text{Br}]^+$ bei $m/z = 278$.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **33** erscheint für die Protonen des Aromaten ein breites Signal bei 7.38 ppm mit einer Intensität von 5 H-Atomen. Weiterhin sind für die Carbenwasserstoffatome zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 7.44 und 7.14 ppm zu sehen. Die vicinale Kopplungskonstante wird zu 1.9 Hz bestimmt. Die benzylichen Wasserstoffe werden als Singulett bei 6.12 ppm detektiert. Für die Protonen der (C_5H_5) -Einheit wird ein Signal bei 5.18 ppm mit einer Intensität von 5 H-Atomen beobachtet. Die Signale der Methylenprotonen sind bei chemischen Verschiebungen von 4.37 und 2.81 zu sehen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für das Carbenkohlenstoffatom ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 163.69 ppm, welches im Bereich der in der Literatur^{72,136} diskutierten NHC-Komplexe liegt. Die ortho-, meta und paraständigen Kohlenstoffatome des Phenylrings treten zwischen 128.73 und 127.86 ppm in Resonanz, während der *ipso*-Kohlenstoff zu tiefem Feld verschoben bei 135.95 ppm zu sehen ist. Die Methinkohlenstoffe des Heterozyklus erscheinen bei 123.61 und 122.22 ppm. Für die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienyleinheit beobachtet man ein Signal bei 91.72 ppm. Bei chemischen Verschiebungen von 55.75 und 43.40 ppm findet man die Signale der CH_2 -Gruppen. Das benzyliche Kohlenstoffatom tritt bei 53.30 ppm in Resonanz.

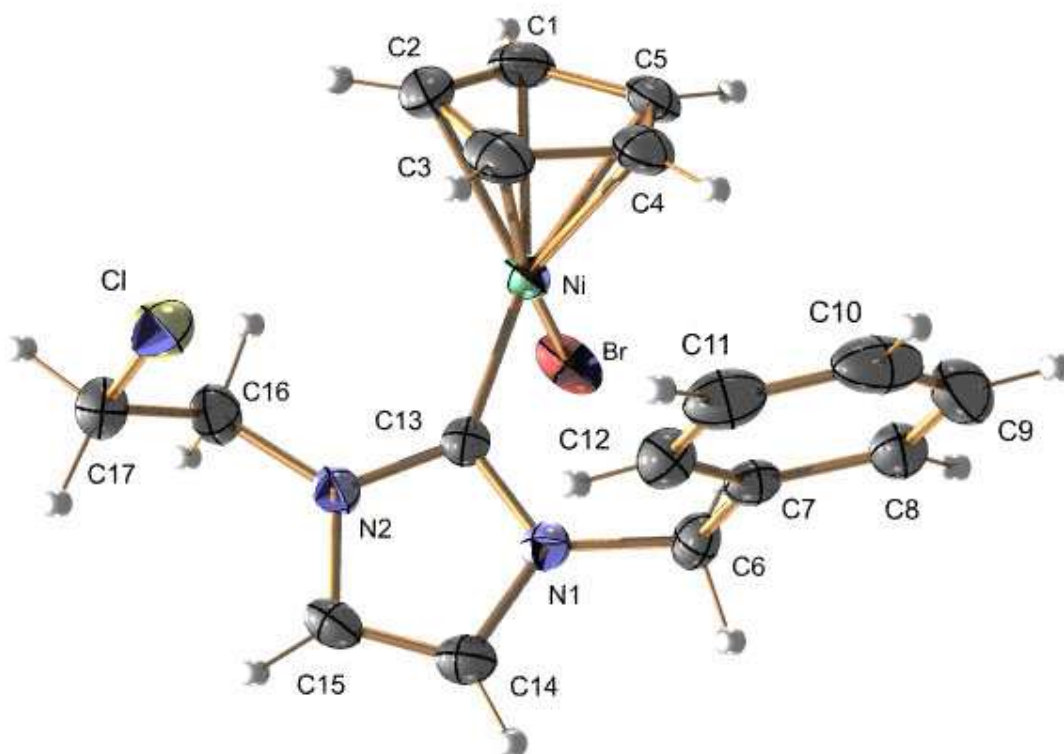


Abbildung 3.6.2.2: Molekülstruktur von Verbindung **33**

Die Verbindung **33** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ (Abb. 3.6.2.2). In der Elementarzelle (Abb. 3.6.2.3) werden 4 Formeleinheiten gefunden. Das Metallzentrum der Verbindung **33** weist eine trigonale Koordination auf und ist η^5 an den C_5H_5 -Ring koordiniert. Der Abstand des Nickelatoms zur Cp-Ebene ist mit 1.766 Å nahezu identisch mit dem entsprechenden Abstand der Nickelverbindung **24**. Der Bindungsabstand des Nickelatoms und des Carbenkohlenstoffatoms von 1.874 Å stimmen gut mit den zuvor diskutierten Nickelkomplexen und mit den in der Literatur gefundenen Daten überein. Der Abstand des Nickelatoms zum Halogenliganden beträgt 2.327 Å. Der Winkel zwischen dem Carbenkohlenstoff-, Nickel- und Bromatom beträgt 94.18°. Der Winkel zwischen den Ebenen, die durch den Cyclopentadienylring und den Heterozyklus aufgespannt werden, beträgt 41.18°. Die Ebene, die durch den Phenylring aufgespannt wird, steht mit 88.26° nahezu senkrecht zur Ebene der Carbeneinheit.

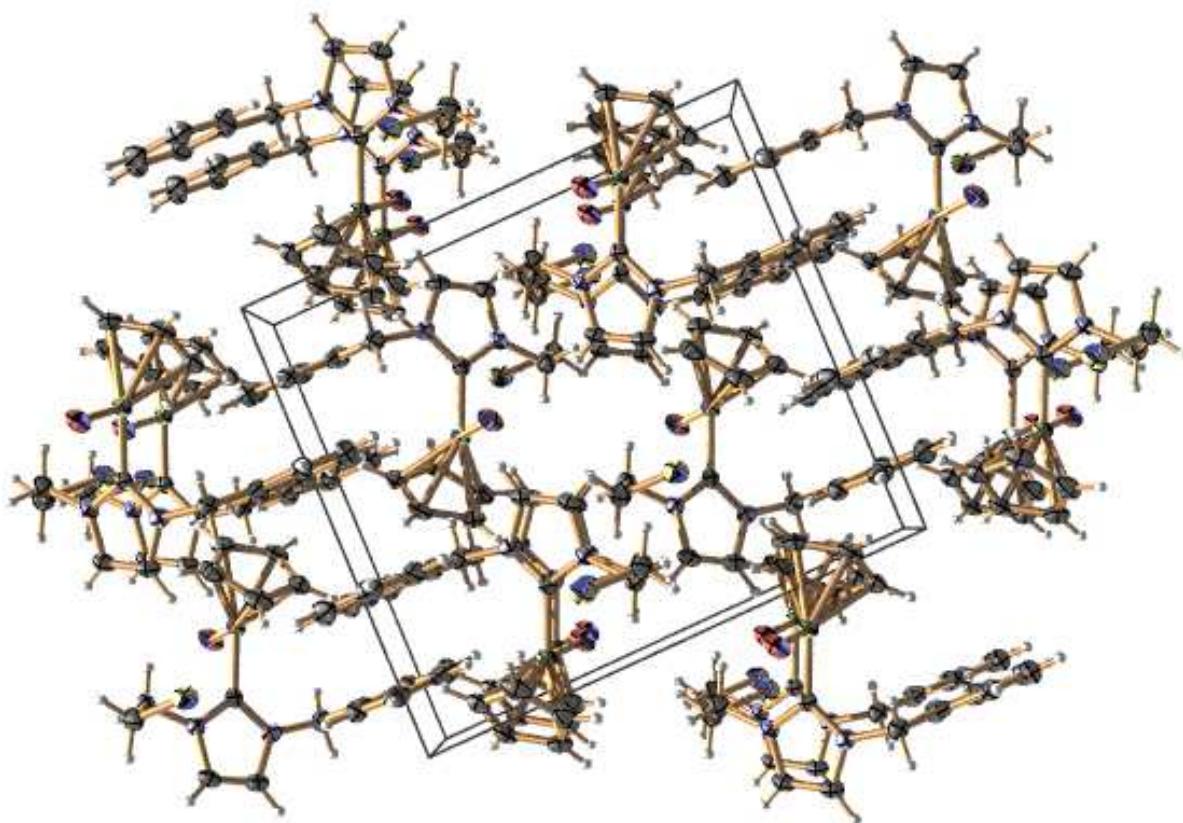


Abbildung 3.6.2.3: Elementarzelle von **33**

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden erstmalig Synthesewege zur Darstellung von verbrückten Metallocen-Carben-Komplexen entwickelt.

Der Beginn der Synthese liegt in der Darstellung der cyclopentadienyl-substituierten Imidazoliumsalze aus einfach zugänglichen und kostengünstigen Ausgangsstoffen. Für den Aufbau der Ligandenvorstufen **6** und **7** sind zwei unterschiedliche Syntheserouten erarbeitet worden.

In einer ersten Variante wird abweichend von der Literatur zunächst 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1** durch Umsetzung von Imidazol in siedendem 1,2-Dichlorethan erhalten. Die anschließende Reaktion mit NaCp bzw. Li(^tBuCp) oder Kaliuminden führt zu den gewünschten Cyclopentadienyl- bzw. Indenyl-(ethyl)-1H-imidazolen **2**, **2a** und **2b** (Abb. 4.1).

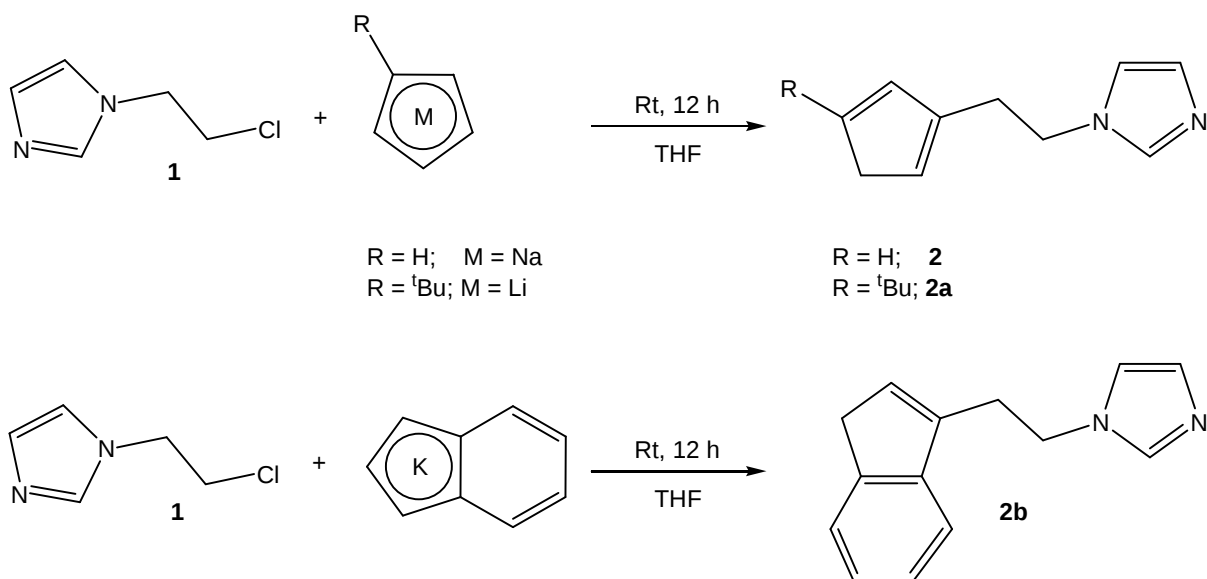
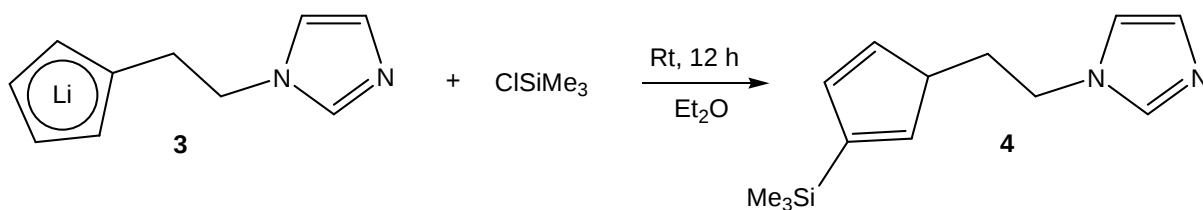


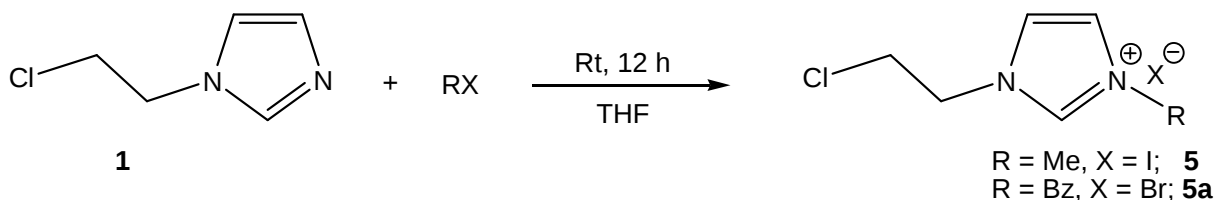
Abbildung 4.1: Darstellung der Cyclopentadienyl-(ethyl)-1H-imidazole **2**, **2a** und **2b**

Die einfache Deprotonierung von **2** mit *n*-BuLi liefert das Lithiosalz **3**. Analog kann die Deprotonierung auch mit Thalliummethanolat unter Bildung der thallierten Verbindung **3a** erfolgen. Die Einführung einer Trimethylsilylgruppe wurde durch eine Salzmetathese von Verbindung **3** mit Trimethylsilylchlorid unter Bildung der neuartigen Verbindung **4** realisiert (Abb. 4.2).

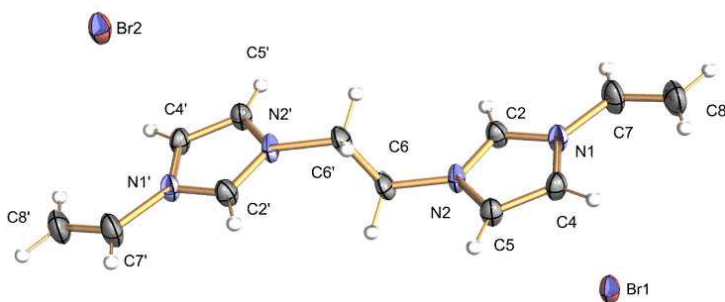
Abbildung 4.2: Darstellung der Verbindung **4**

Aus den NMR-spektroskopischen Daten folgt für alle cyclopentadienyl-substituierten Verbindungen das Vorliegen von Doppelbindungs-Isomerengemischen. Demgegenüber wird für die Indenylverbindung **2b** nur ein Datensatz in den Spektren beobachtet, welcher die Lage der Doppelbindung im Cyclopentadienylteil am verbrückenden Kohlenstoffatom bestätigt.

Die Reaktion von 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1** mit primären Alkylhalogeniden, wie Methyljodid oder Benzylbromid, liefert in nahezu quantitativen Ausbeuten die methyl- bzw. benzylsubstituierten 1-(2-Chloroethyl)-1R-imidazoliumhalogenide **5** und **5a** (Abb. 4.3).

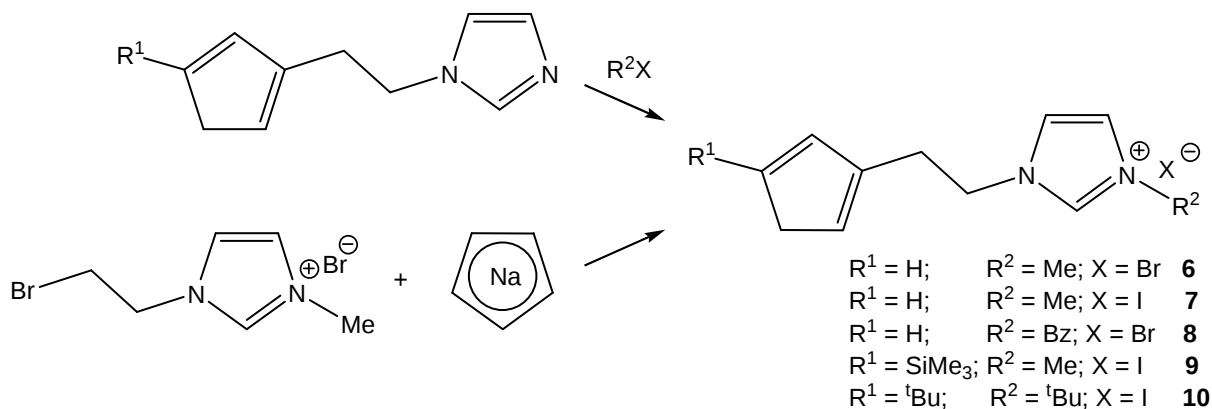
Abbildung 4.3: Darstellung der 1-(2-Chloroethyl)-1R-imidazoliumhalogenide **5** und **5a**

Für die Darstellung des 3-(2-Bromethyl)-1-vinylimidazoliumbromids **5b** wird Imidazol in 1,2-Dibromethan umgesetzt. Dabei wird neben der Zielverbindung **5b** auch die Bildung des zweifach substituierten Imidazoliumsalzes **5c** beobachtet (Abb. 4.4), das aber auf Grund der schlechteren Löslichkeit vom Hauptprodukt abgetrennt werden kann.

Abbildung 4.4: Molekülstruktur der Verbindung **5c**

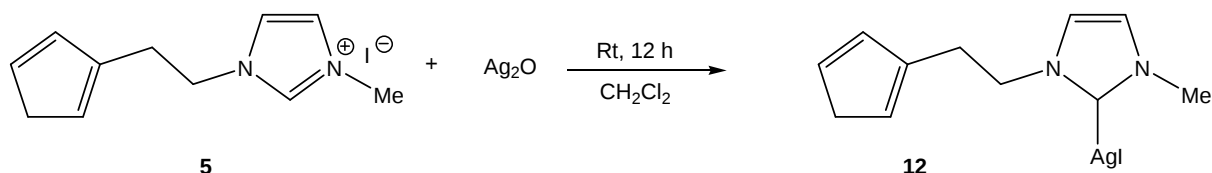
Die Darstellung der cyclopentadienyl-substituierten Imidazoliumsalze kann durch eine nucleophile Substitutionsreaktion des 3-(2-Bromethyl)-1-methylimidazoliumbromids in Gegenwart von NaCp unter

Bildung der Verbindung **6** oder durch direkte Alkylierung der Cyclopentadienyl-(ethyl)imidazole **2**, **2a** und **4** mit Methyljodid oder Benzylbromid erfolgen.

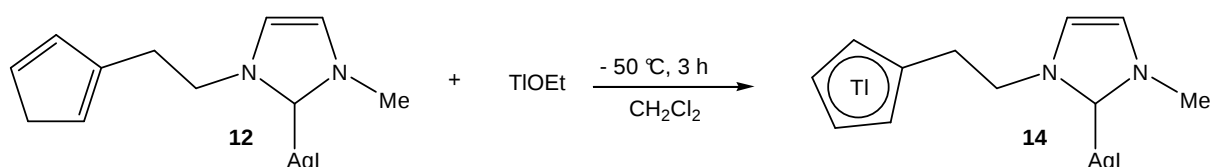
Abbildung 4.5: Darstellung der Imidazoliumsalze **6 - 10**

Anhand der hier vorgestellten Syntheserouten kann gezeigt werden, dass durch eine geeignete Wahl der Reaktanden eine Vielzahl von möglichen cyclopentadienyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzen in wenigen Syntheseschritten zugänglich ist. Es konnte bewiesen werden, dass die Funktionalisierung der Cyclopentadienyl-einheit sowie des Heterozyklus möglich ist (Abb. 4.5).

Für die Darstellung von NHC-Transferreagenzien wird das Imidazoliumsalz **5** durch Deprotonierung mit Silber(I)oxid in den Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplex **12** überführt (Abb. 4.6), der in einer anschließenden Reaktion mit einem geeigneten Metallprecursor unter Freisetzung von Silberhalogenid den Carbenliganden auf das Metallzentrum überträgt.

Abbildung 4.6: Synthese des Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplexes **12**

Weiterhin konnte durch Deprotonierung bei tiefen Temperaturen der Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplex **12** mit Thalliummethylat in die Thalliumverbindung **14** überführt werden (Abb. 4.7).

Abbildung 4.7: Darstellung der Thalliumverbindung **14**

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt in der Darstellung der verbrückten Metallocen-NHC-Komplexe mit dem neuartigen Ligandensystem. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden zahlreiche Verbindungen von frühen Übergangsmetallen (Ti, Zr) bis hin zu den elektronenreicheren Metallen (Rh, Ni) erfolgreich synthetisiert.

Zur Darstellung der Titan- und Zirkoniumkomplexe wurden die Imidazoliumsalze **7** und **8** durch eine doppelte *in situ* Deprotonierung mit Metallamiden $\text{M}(\text{NEt}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$) unter Bildung von zwei Äquivalenten Diethylamin umgesetzt. Die kationische Struktur der gemäß Abb. 4.8 gebildeten und NMR-spektroskopisch charakterisierten Ti-Verbindung konnte am Beispiel von **15a** durch Röntgenbeugungsanalyse (Abb. 4.9) belegt werden.

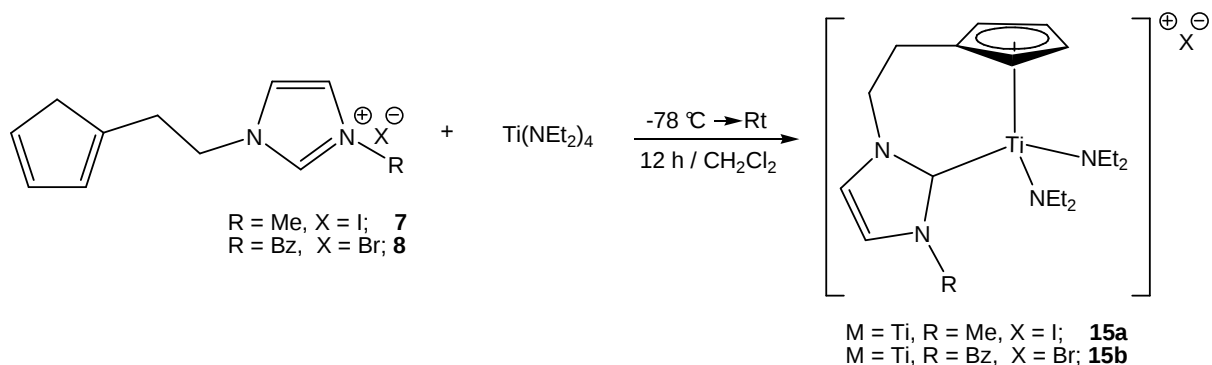


Abbildung 4.8: Darstellung der Titankomplexe

bilität und – ausgenommen die paramagnetische Cr-Verbindung **17** – eine 18-VE-Konfiguration. Die Molekülstruktur der Eisenverbindung **19** wurde mittels Röntgenbeugungsanalyse bestätigt.

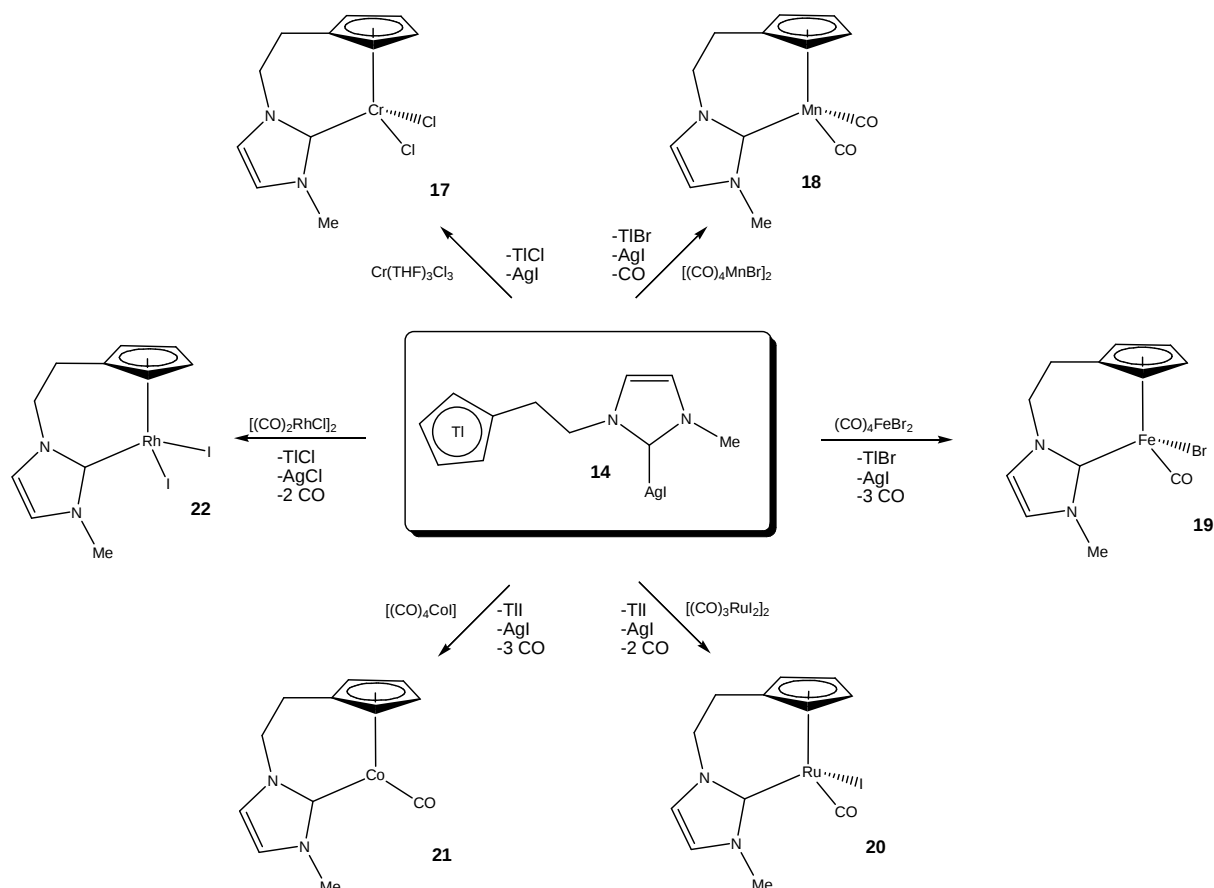


Abbildung 4.11: Darstellungsmethoden für die cyclopentadienyl-ethyliden-verbrückten NHC-Komplexe

Verbindung **19** kristallisiert mit $1/2$ Molekül CH_2Cl_2 in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Abb. 4.12). Der $\text{Fe}-\text{C}_{\text{carben}}$ -Abstand beträgt $1.945 \text{ \AA}$ und ist aufgrund der vorhandenen π -Rückbindung im Vergleich zu den Titan- und Zirkoniumkomplexen deutlich kürzer. Ferner wurde mittels cyclovoltammetrischer Bestimmungen das Redoxverhalten untersucht und gezeigt, dass **19** eine reversible Einelektronoxidation zum korrespondierenden 17-Elektron-Radikalkation eingeht. Eine Oxidation des Bromliganden wird nicht beobachtet. Das Halbstufenpotential der Verbindung **19** lässt sich zu $E_{1/2} = 455 \pm 2 \text{ mV}$ gegen $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ bestimmen und ist nur geringfügig größer als das Halbstufenpotential von $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{I})\text{FeI}(\text{Mes})]$.

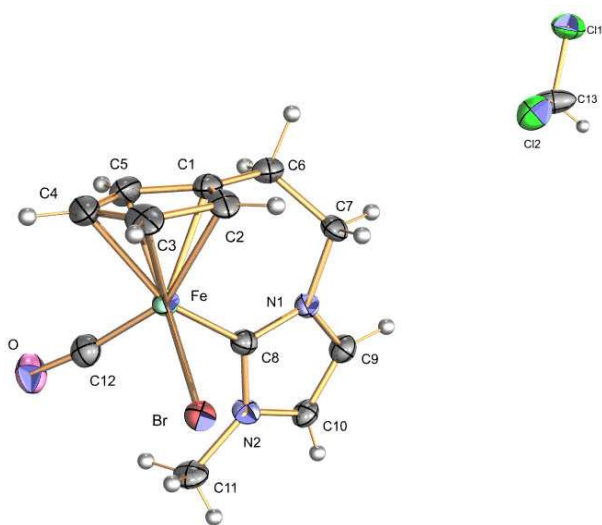
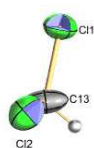


Abbildung 4.12: Molekülstruktur der Eisenverbindung **19**



Die Metathese der Thalliumverbindung **14** mit $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ bzw. $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ führt unerwartet zur Bildung des Rh(III)-Komplexes $[(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{RhI}_2]$ (**22**). Das Auftreten einer Rh(I)-Spezies wird nicht beobachtet. Es kann vermutet werden, dass die Anwesenheit des entstandenen Silberiodids die Oxidation des Metallzentrums hervorruft. Weiterhin kann die Bildung des unsymmetrisch substituierten Rh(III)-Komplexes $[(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{Rh}(\text{Cl})\text{I}]$ (**22c**) spektroskopisch bestätigt werden.

Über eine weitere Syntheseroute können mittels einer zweistufigen Reaktion verbrückte Metallocen-NHC-Komplexe des Mangans und des Rhodiums dargestellt werden (Abb. 4.14). Die Abwandlung der zuvor beschriebenen Methode liefert den Rhodium(I)-Komplex **22a**, der durch Salzmetathese der Verbindung **14** mit einem Rhodiumprecursor nicht zugänglich ist. Im ersten Schritt wird zunächst das Metallzentrum an das Carben koordiniert, sodann erfolgt der Ringschluss durch Deprotonierung mit Thalliummethanolat.

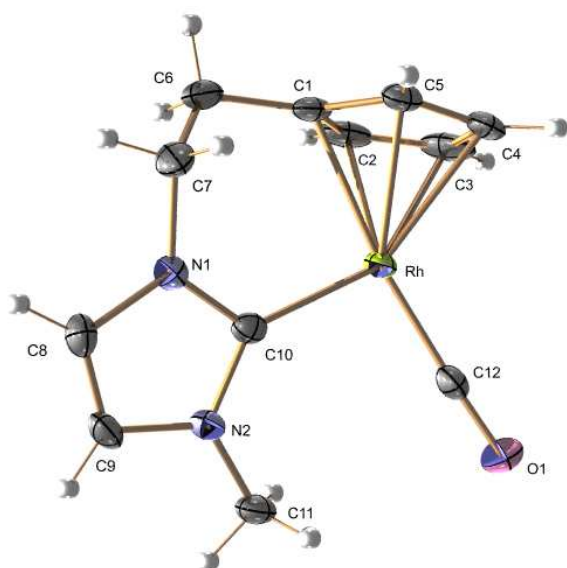
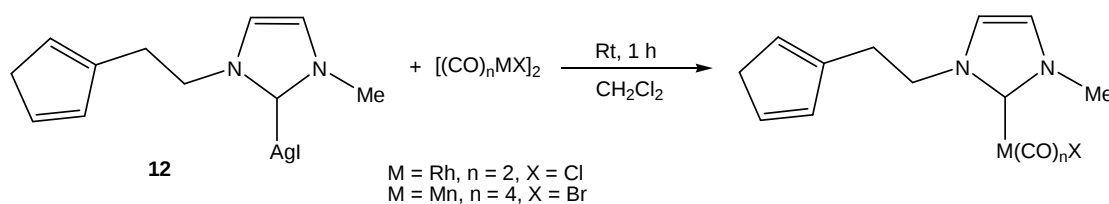


Abbildung 4.13: Molekülstruktur der Verbindung **22a**

Die Komplexe **18** und **22a** zeigen eine hohe Stabilität und können mittels säulenchromatographischer Trennmethode gereinigt werden. Der aufgrund der NMR-Spektroskopie angenommene Aufbau der verbrückten Verbindungen kann durch die erhaltenen Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung des Rhodiumkomplexes **22a** bestätigt werden (Abb. 4.13).

Die Darstellung der 18 Valenzelektronen-Nickelkomplexe $[(\text{Cp}^{\text{IMl}}\text{Me})\text{Ni}]$ (**24b**) und $(\text{Cp}^{\text{IMl}}\text{Bz})\text{-NiBr}$ (**24c**) erfolgt über die Umsetzung der Imidazoli-umsalze **7** und **8** mit Nickelocen; alternativ kann die Zielverbindung **24** durch Deprotonierung von **8** mit Diethylamin in Gegenwart von NiCl_2 in DMSO erhalten werden (Abb. 4.15).



Die NMR-spektroskopisch abgeleitete Struktur wird mittels röntgenbeugungsanalytischer Untersuchungen der Verbindungen **24** und **24c** bestätigt (Abb. 4.16 u. 4.17). Das Nickelzentrum ist trigonal koordiniert und weist den kürzesten Metall- C_{carben} -Abstand von 1.886 Å aller durch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen charakterisierten Verbindungen, auf. Die ^{13}C -NMR-Signale der Carbenkohlenstoffe zeigen demgemäß für alle untersuchten Komplexe die stärkste Verschiebung zu hohem Feld.

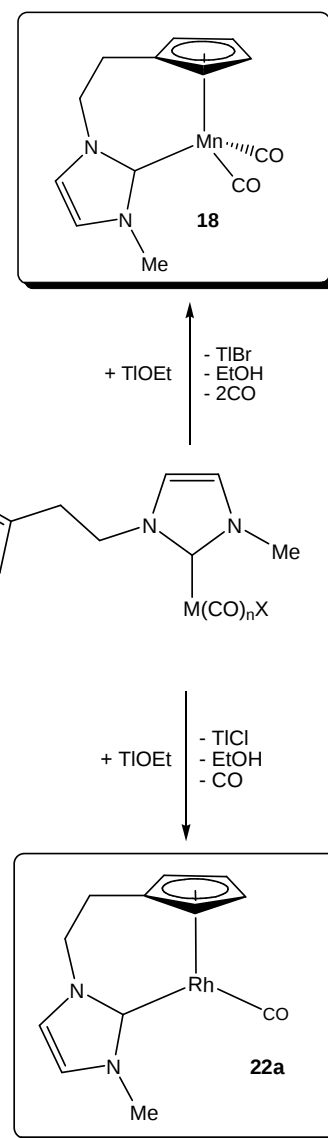


Abbildung 4.14: Darstellung der Mangan- und Rhodium-Komplexe **18** und **22a**

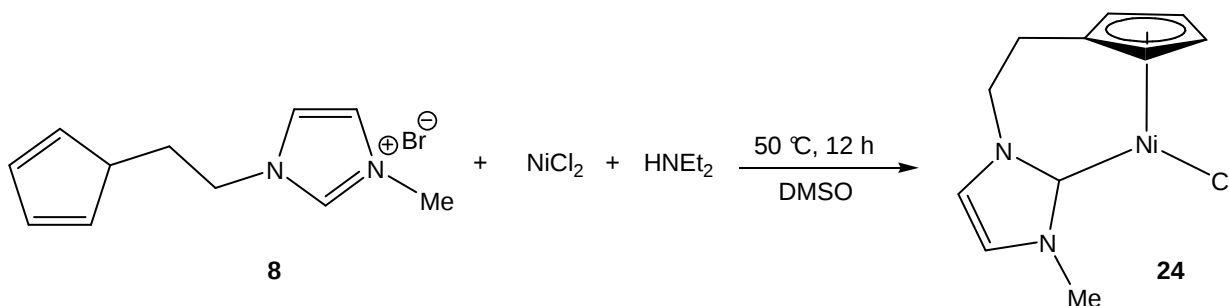


Abbildung 4.15: Darstellung des Nickelkomplexes **24**

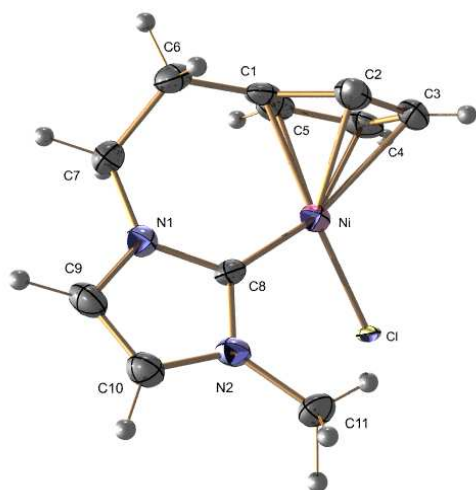


Abbildung 4.16: Molekülstruktur des Nickelkomplexes **24**

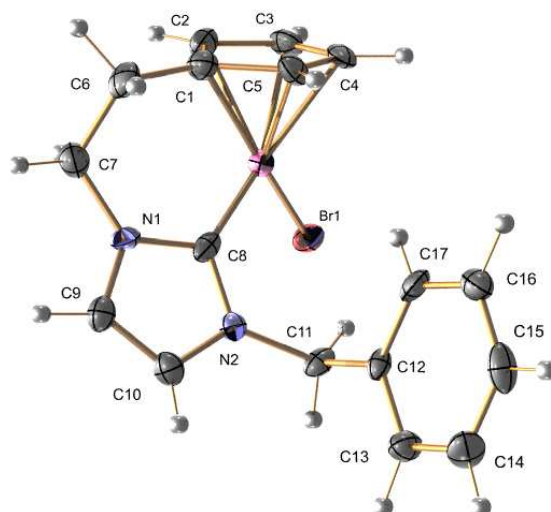


Abbildung 4.17: Molekülstruktur der Verbindung **24c**

Die Darstellung eines zu **24b** analogen indenylverbrückten Nickelkomplexes gelingt durch Umsetzung des Imidazoliumsalzes **11** in Gegenwart von Nickelocen unter den gewählten Bedingungen nicht. Stattdessen wird die unverbrückte Cp-Nickel-Carben-Verbindung **25a** gebildet.

Weitere Untersuchungen zeigen, dass die Umsetzungen der Thalliumverbindung **14** mit elektronenreichen cycloolefinsubstituierten Übergangsmetallfragmenten des Rhodiums und des Iridiums zur Darstellung homobimetallischer Komplexe geeignet sind (Abb. 4.18). Unabhängig von der eingesetzten Stoffmenge des Metallprecursors konnte keine Bildung einer einkernigen Metallspezies beobachtet werden.

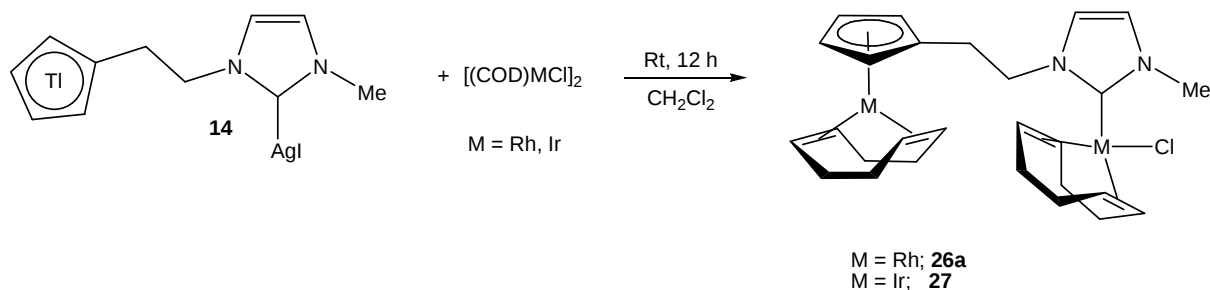


Abbildung 4.18: Darstellung der homobimetallischen Rhodium- und Iridiumkomplexe

Im Fokus weiterer Untersuchungen steht der Aufbau von imidazolium-funktionalisierten Halbsandwichverbindungen, die ihrerseits zur Darstellung von

verbrückten Metallocen-NHC-Komplexen herangezogen werden können. Weiterhin soll auf diesem Wege die Synthese von heterobimetallischen Komplexen ermöglicht werden (Abb. 4.19). Im ersten Schritt baut man ethylimidazol-substituierten Metallocenderivate des Mangans **28**, Eisens **29** und Cobalts **30** auf, welche durch Metathese des Lithiosalzes **3** oder der Thalliumverbindung **3a** mit geeigneten Metallvorstufen erhalten werden können. Die anschließende Alkylierung mit Methyljodid überführt die Cobaltverbindung **30** in den Imidazoliumkomplex **30a**.

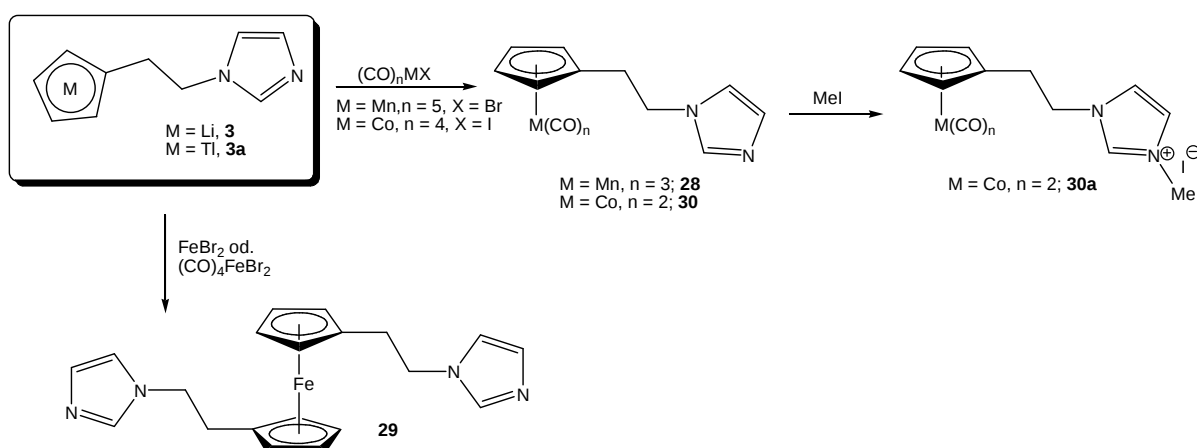


Abbildung 4.19: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von imidazolium-funktionalisierten Halbsandwichverbindungen

Weiterhin wurden erste Versuche unternommen, imidazolium-substituierte Halbsandwichverbindungen mit elektronenreichen Übergangsmetallfragmenten des Iridiums darzustellen (Abb. 4.20). In einer Eintopfreaktion wird zunächst aus dem chlorverbrückten Edukt $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ und Natriumethanolat der ethoxidverbrückte Komplex erzeugt. Die Zugabe der entsprechenden Imidazoliumsalze **7** und **8** führt in moderaten Ausbeuten zu den Zielverbindungen **31** und **31a**.

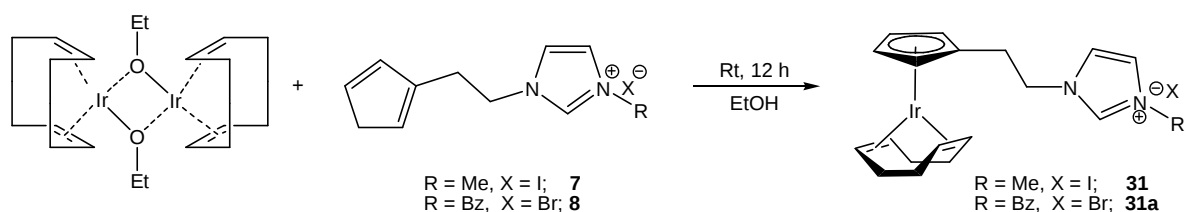


Abbildung 4.20: Aufbau der Iridium-Imidazoliumkomplexe

Abschließend wird ein weiterer Zugang zu heterobimetallischen Komplexen verfolgt. Dazu werden 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-Metallkomplexe als Intermediate synthetisiert. Zwei neuartige Übergangsmetallkomplexe des Rhodiums und Ni-

ckels können dar-gestellt werden. Die Bildung der Rhodium(I)-Verbindung erfolgt über die Umsetzung des Silberkomplexes **11** mit $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (Abb. 4.21), während die Nickelverbindung durch Reaktion des Imidazoliumsalzes **5a** in Gegenwart von Nickelocen zugänglich ist (Abb. 4.22).

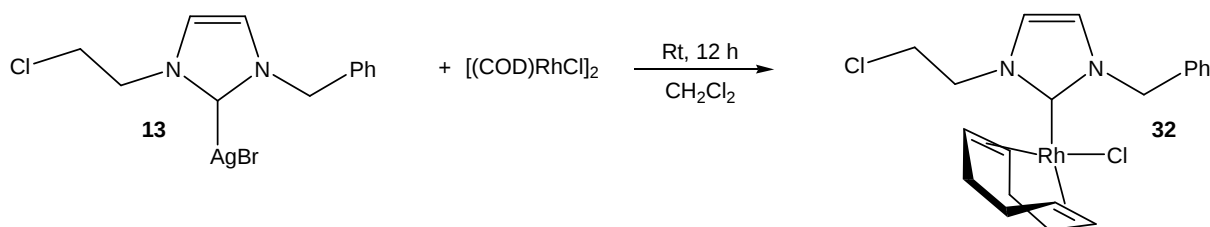


Abbildung 4.21: Darstellung des 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-rhodiumkomplexes **32**

Die Molekülstruktur von Verbindung **33** wird durch röntgenbeugungsanalytische Untersuchungen bestätigt (Abb. 4.23).

Die neuen Synthesebausteine **32** und **33** sollen durch Reaktionen mit z.B. $\text{Li}[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ oder $\text{Li}[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ den Aufbau heterobimetallische Verbindungen erlauben. Obwohl einige erfolgsversprechende Ergebnisse erzielt wurden, ist es bisher noch nicht gelungen, die gewünschten Spezies zu isolieren.

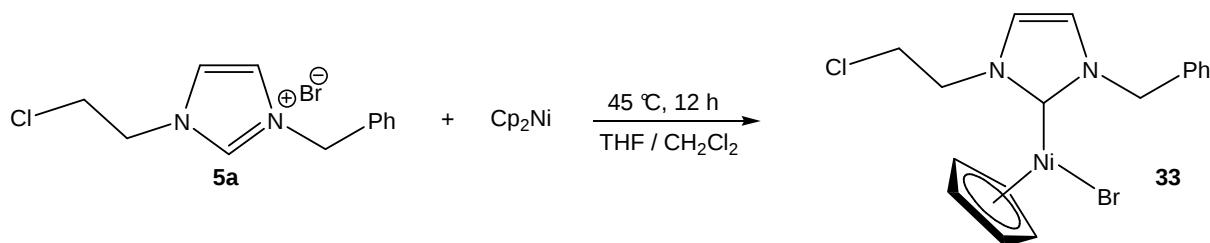


Abbildung 4.22: Darstellung des 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-nickelkomplexes **33**

Die zahlreichen neuen Verbindungen wurden elementaranalytisch sowie durch eingehende und der jeweiligen Problemstellung angepasste spektroskopische Untersuchungen (IR, MS, ^1H - und ^{13}C -NMR) charakterisiert.

Zusammenfassend kann die erfolgreiche Darstellung eines bifunktionellen Ligandensystems belegt werden, in dem eine Cyclopentadienyl- oder Indenyl- und eine NHC-Einheit durch eine C_2H_4 -Brücke miteinander verknüpft sind. Die große Vielfalt der synthetisierten Komplexe mit einem breiten Spektrum von Übergangsmetallen sowie

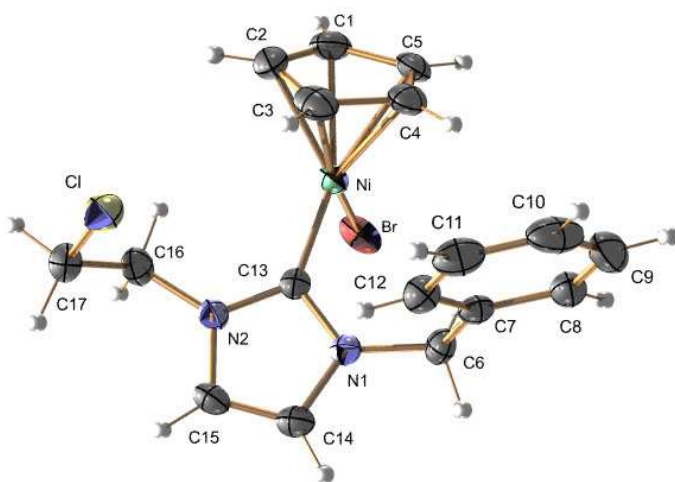


Abbildung 4.23: Molekülstruktur des 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-nickelkomplexes **33**

die Möglichkeit, sowohl in chelatierender als auch in verbrückender Funktion aufzutreten, offenbaren die hohe Flexibilität des neuen Ligandentyps. Außerdem wurden Synthesewege zur gezielten Darstellung imidazolium-substituierter Halbsandwichverbindungen erarbeitet und erste Untersuchungen zum Aufbau von heterobimetallischen Metallocen-Carben-Komplexen unternommen.

5 Arbeitsvorschriften

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Versuche wurden unter trockenem, nachgereinigtem Argon in zuvor unter Vakuum ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden, mit Ausnahme der halogenhaltigen, welche über P_2O_5 getrocknet wurden, über Natrium absolutiert, dem als Indikator Benzophenon zugesetzt war, und in N_2 -Atmosphäre destilliert.

Die chromatographischen Reinigungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre über Aluminiumoxid 60 neutral 5 % H_2O (*Fluka*), welches zuvor im Hochvakuum bei 100 °C von Wasser befreit wurden.

5.2 Analysenmethoden

5.2.1 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Substanzen wurden in einer Glaskapillare unter Normalbedingungen mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Firma *Gallenkamp* bestimmt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

5.2.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit einem CHNS/O-Analysator der Firma *Perkin-Elmer* (Modell 2700) durchgeführt. Den Titan- und Zirkoniumproben wurden zusätzlich einige Milligramm P_2O_5 zugesetzt, um die auftretende Carbidgebildung zu unterdrücken.

5.2.3 Infrarot-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem FT-IR Spektrometer der Firma *Nicolet*, Modell *Magna-IR 750*. Feststoffe wurden als Kaliumbromid-Presslinge vermessen (1 bis 3 mg Probensubstanz / 300 mg Kaliumbromid). Öle konnten als Film auf einen Kaliumbromid-Pressling aufgetragen und vermessen werden.

5.2.4 Massenspektrometrie

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein modifiziertes, doppelfokussierendes Sektorfeld-Massenspektrometer vom Typ *Varian MAT311A/AMD*. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (EI) mit einer Elektronenenergie von 70 eV. Die Beschleunigungsspannung betrug 6 kV. FAB-Massenspektren wurden an demselben Gerät aufgenommen. Als Matrix wurde 3-Nitrobenzylalkohol verwendet. In dieser Arbeit werden von charakteristischen Fragmentationen die intensivsten Signale einer Peakgruppe mit der relativen Intensität in Prozent angegeben.

Bei ionischen Verbindungen bezieht sich der Begriff „Molekülion“ allein auf ihren jeweiligen kationischen Teil.

5.2.5 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Proben wurden unter Inertgasatmosphäre abgefüllt. Die deuterierten Lösungsmittel wurden über Molsieb getrocknet und inertgasgesättigt eingesetzt. Die Kernresonanzspektren wurden an einem ARX 200 (^1H , 200.13 MHz; ^{13}C , 50.32 MHz) oder an einem ARX 400 (^1H , 400.13 MHz; ^{13}C , 100.64 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Als interne Referenz für die chemischen Verschiebungen δ diente der Restprotonengehalt der jeweiligen deuterierten Lösungsmittel (CDCl_3 : $^1\text{H}/^{13}\text{C}$: 7.27/77.00 ppm; C_6D_6 : $^1\text{H}/^{13}\text{C}$: 7.15/128.00 ppm; d_6 -Aceton: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$: 2.04/29.80, 206.30 ppm; d_6 -DMSO: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$: 2.49/39.70 ppm). Zur Auswertung der NMR-spektroskopischen Daten wurden die Softwarepakete 1D-WIN-NMR 6.0, MestRec 4.7 und Bruker Topspin 1.3 verwendet.

5.2.6 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem *Siemens* Smart CCD Flächendetektor-Diffraktometer bzw. Xcalibur der Firma Oxford Diffraction mit κ -Geometrie (Graphitkristall-Monochromator, Mo $K\alpha$ = 71.069 pm) vermessen. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe von direkten Methoden (SHELXS-97)¹⁴⁰. Die Verfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL-97¹⁴¹ durchgeführt. Die räumlichen Darstellungen entstanden unter Zuhilfenahme der Programme ORTEP-III¹⁴² und POV-RAY 3.6¹⁴³.

5.2.7 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden an einem Metrohm VA693 Messstand aufgenommen. Als Bezugselektrode diente eine Ag/AgCl/KCl-Elektrode, die durch ein Diaphragma von der aus LiCl in Ethanol bestehende Zwischenelektrolytlösung getrennt ist. Lösungsmittel: Dichlormethan mit 0.1 mol/l (n-Bu₄)NPF₆ als Leitsalz; Substratkonzentration : 1.5 mmol/l

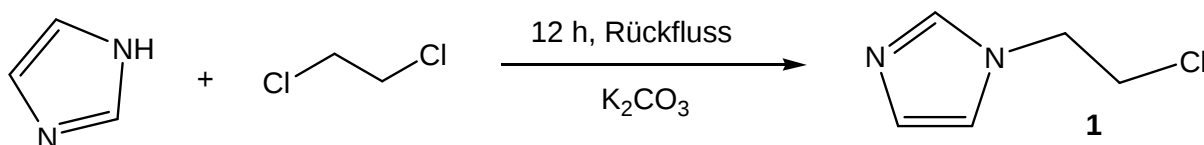
5.3 Arbeitsvorschriften

5.3.1 Darstellung der metallhaltigen Ausgangsverbindungen

Die nachfolgenden metallhaltigen Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: $(\text{THF})_3\text{CrCl}_3$, $[(\text{CO})_4\text{MnBr}]_2^{144}$, $[(\text{CO})_5\text{MnBr}]^{145}$, $[(\text{CO})_3\text{RuI}_2]_2^{146}$, $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2^{147}$, $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2^{148}$, $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$, $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2^{149}$ und $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2^{150}$

5.3.2 Darstellung der (Cyclopentadienyl)ethyl-1H-imidazole

5.3.2.1 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1**



41.0 g Imidazol (603 mmol) und 83.3 g wasserfreies K₂CO₃ (603 mmol) werden in 500 ml 1,2-Dichlorethan suspendiert und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert, die organische Phase mit 100 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und man erhält 39.3 g (50 %) einer orange-roten Flüssigkeit.

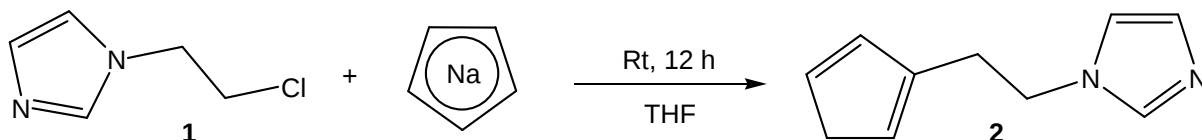
¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 7.45 (s, 1H, H2), 7.06 (s, 1H, H4), 6.85 (s, 1H, H5), 3.80 (t, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2H, NCH₂–), 3.40 (t, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2H, Cl–CH₂–).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 137.80 (C2), 129.34 (C4), 119.41 (C5), 48.03 (N–CH₂–), 44.16 (Cl–CH₂–).

MS (27 °C), m/z (%): 130 (64) [M]⁺, 81 (100) [M – CH₂Cl]⁺.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{ClN}_2$ ($M = 130.58 \text{ g/mol}$): Ber.: C, 45.99; H, 5.40; N, 21.45; gef.: C, 45.58; H, 5.14; N, 21.16.

5.3.2.2 1-(2-(Cyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol 2



Zu einer Lösung von 15.6 g Cyclopentadienylnatrium (177 mmol) in 80 ml Tetrahydrofuran werden unter Eiskühlung 18.9 g 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1** (145 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Die erhaltene Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h bei dieser Temperatur gerührt, bevor man das Lösungsmittel im Vakuum einengt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser und 100 ml Methyl^tbutylether wird die organische Phase separiert und die wässrige Phase mehrmals mit 100 ml Methyl^tbutylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und man isoliert 9.1 g (39 %) einer braunen Flüssigkeit.

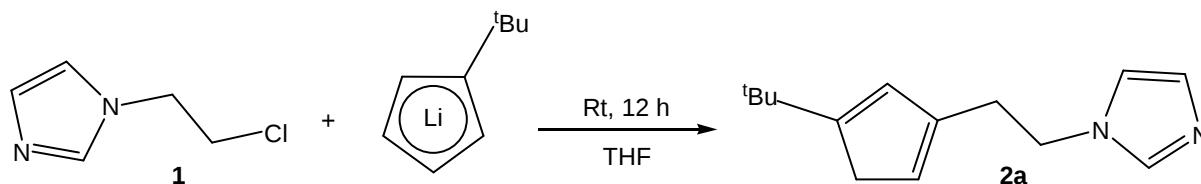
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 7.20 (s, 1H, H2), 7.11 (s, 1H, H4), 6.52 (s, 1H, H5), 6.33-5.73 (m, 3H, Cp-H), 3.49 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, N-CH₂-), 3.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, -CH₂-), 2.66 (m, 1H, Cp-H), 2.47 (m, 1H, C_{Cp}-H₂), 2.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, Cp-CH₂-).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 144.70 (C_{ipso}), 142.94 (C_{ipso}), 137.31 (C2), 134.43 (C_{Cp}), 134.04 (C_{Cp}), 132.52 (C_{Cp}), 131.66 (C_{Cp}), 129.27 (C4), 128.75 (C_{Cp}), 128.42 (C_{Cp}), 118.95 (C5), 46.65 (N-CH₂-), 45.99 (N-CH₂-), 43.37 (C_{Cp}), 41.57 (C_{Cp}), 32.23 (-CH₂-), 31.66 (-CH₂-).

MS (99 °C), m/z (%): 160 (100) $[\text{M}]^+$, 82 (79) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_7]^+$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$ ($M = 160.22 \text{ g/mol}$): Ber.: C, 74.97; H, 7.55; N, 17.48; gef.: C, 74.86; H, 7.32; N, 17.58.

5.3.2.3 1-(2-(4-tert-Butylcyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol 2a



In 50 ml Tetrahydrofuran werden 8.1 g (63.2 mmol) (4-tert-Butylcyclopentadienyl)lithium gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von 6.88 g (52.7 mmol) 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1** in 20 ml Tetrahydrofuran wird unter Erwärmen auf Raumtemperatur 12 h gerührt. Nachfolgend wird das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt, der Rückstand in 50 ml Wasser und 100 ml Methyl^tbutylether aufgenommen, die organische Phase separiert und die wässrige Phase mehrmals mit 100 ml Methyl^tbutylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und 4.33 g (38 %) eines braunen Öls isoliert.

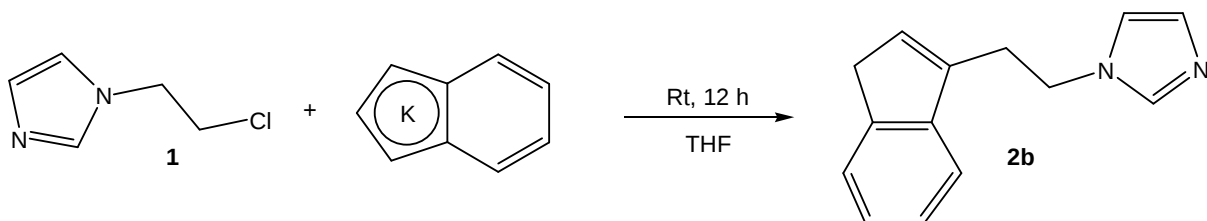
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 7.46 (m, 1H, H₂), 7.04 (s, 1H, H₄), 6.88 (s, 1H, H₅), 6.23-5.81 (m, 3H, Cp-H), 4.10 (m, 2H, NCH₂-), 2.92 (m, 2H, -CH₂-), 2.80 (m, 1H, C_{Cp}-H₂), 1.15 (m, 9H, ^tBu).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 159.79 (C-CMe₃), 157.22 (C_{Cp}), 155.63 (C_{Cp}), 143.18 (C_{ipso}), 140.93 (C_{ipso}), 136.32 (C_{Cp}), 135.89 (C₂), 134.27 (C_{Cp}), 128.07 (C₄), 128.33 (C_{Cp}), 128.27 (C_{Cp}), 117.89 (C₅), 45.96 (N-CH₂-), 38.84 (C_{Cp}), 41.45 (C_{Cp}), 40.88 (CMe₃), 40.75 (CMe₃), 32.01 (-CH₂-), 31.02 (-CH₂-), 29.81 (Me), 29.70 (Me).

MS (99 °C), m/z (%): 216 (70) [M]⁺, 159 (22) [M - C₄H₉]⁺, 134 (54) [M - C₄H₆N₂]⁺, 82 (100) [C₄H₆N₂]⁺.

HRMS, m/z (%): Ber.: 216.1626; gef.: 216.1634.

5.3.2.4 1-(2-(1H-Inden-3-yl)ethyl)-1H-imidazol **2b**



13.0 g (84.3 mmol) Indenylkalium werden in 50 ml THF gelöst und bei 0 °C mit 10.0 g (76.6 mmol) 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1** in 20 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach 12 h Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird analog zu **2** aufgearbeitet. Man erhält 5.23 g (33 %) eines braunen Feststoffes.

Schmp.: 107 °C

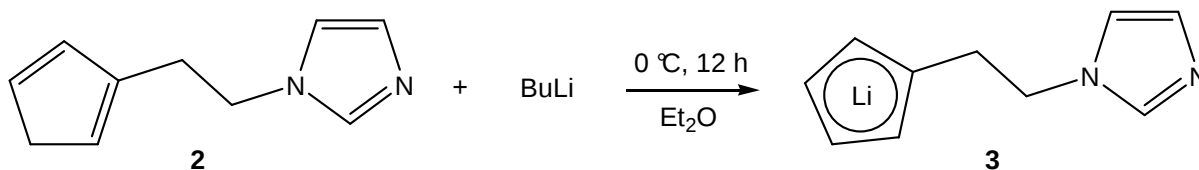
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 7.29-7.00 (m, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$, H2, H4), 6.40 (s, 1H, H5), 5.66 (s, 1H, $\text{C}_{\text{Ind-H}}$), 3.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, NCH_2), 2.94 (m, 1H, $\text{C}_{\text{Ind-H}_2}$), 2.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 143.44 ($\text{C}_{\text{ipso},6}$), 139.03 ($\text{C}_{\text{ipso},5}$), 136.30 (C2), 129.50 ($\text{C}_{\text{Ind-H}}$), 128.38 (C4), 125.45 (C_{Ind}), 124.23 (C_{Ind}), 123.25 (C_{Ind}), 117.77 (C_{Ind}), 118.15 (C5), 44.66 (N-CH_2), 37.15 (C_{Cp}), 28.87 ($-\text{CH}_2-$).

MS (101 °C), m/z (%): 210 (100) $[\text{M}]^+$, 128 (62) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2]^+$, 82 (86) $[\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2]^+$.

HRMS, m/z (%): Ber.: 210.1157; gef.: 210.1161.

5.3.2.5 [1-(2-(Cyclopentadienyl)ethyl)-1H-imidazol]lithium **3**



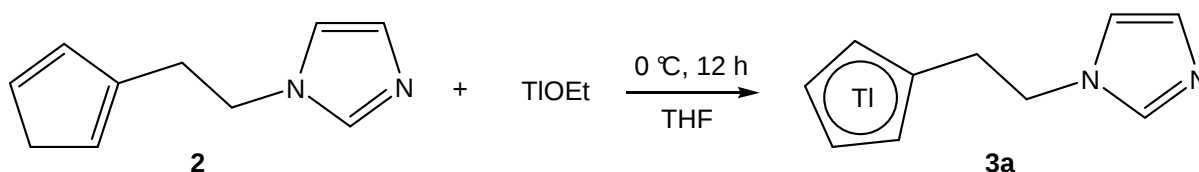
3.16 g (19.7 mmol) 1-(2-(Cyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol **2** werden in 20 ml Diethylether gelöst und bei 0 °C langsam mit 8.7 ml (21,7 mmol) einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach weiteren 12 h Rühren wird der sich bildende Feststoff über einer D4-Glasfritte abfiltriert. Der Rückstand wird mit 3 x 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2.65 g (81 %) eines weißen, pyrophoren Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 25 °C): δ 7.55 (s, 1H, H2), 7.11 (s, 1H, H4), 6.81 (s, 1H, H5), 5.22 (m, 4H, Cp-H), 3.96 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{-}$), 2.80 (m, 2H, $\text{-CH}_2\text{-}$).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, 25 °C): δ 7.23 (1H, H2), 6.91 (1H, H4), 6.80 (1H, H5), 5.42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 2H, Cp-H), 5.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 2H, Cp-H), 4.06 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{-}$), 2.82 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, $\text{-CH}_2\text{-}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, 25 °C): δ 144.35 (C_{ipso}), 138.65 (C2), 128.09 (C4), 120.15 (C5), 114.63 (C_{Cp}), 103.71 (C_{Cp}), 51.00 ($\text{N-CH}_2\text{-}$), 33.57 ($\text{-CH}_2\text{-}$).

5.3.2.6 [1-(2-(Cyclopentadienyl)ethyl)-1H-imidazol]thallium **3a**



1.44 g (9.0 mmol) 1-(2-(Cyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol **2** werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei 0 °C mit 0.7 ml (9.9 mmol) TlOEt umgesetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Rückstand abfiltriert und mit 3 x 10 ml Di-

ethylether gewaschen. Anhaftendes Lösungsmittel entfernt man im Hochvakuum und erhält 2.41 g (74 %) eines weißen Feststoffes.

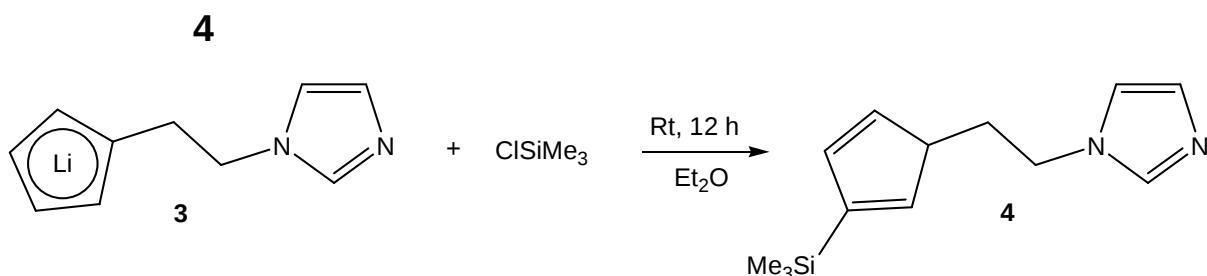
Schmp.: 110 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 25 °C): δ 7.60 (s, 1H, H2), 7.16 (s, 1H, H4), 6.84 (s, 1H, H5), 5.72 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 2H, Cp-H), 5.57 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 2H, Cp-H), 4.06 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, N-CH₂-), 2.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, -CH₂-).

MS (102 °C), m/z (%): 364 (38) $[\text{M}]^+$, 286 (22) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2]^+$, 205 (100) $[\text{Ti}]^+$, 160 (8) $[\text{M} - \text{Ti}]^+$.

HRMS, m/z (%): Ber.: 364.0670; gef.: 364.0666.

5.3.2.7 1-(2-(Trimethylsilylcyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol



2.96 g (17.8 mmol) [1-(2-(Cyclopentadienyl)ethyl)-1H-imidazol]lithium **3** werden in 20 ml Diethylether suspendiert und bei 0 °C mit 2.96 ml (21.4 mmol) Trimethylchlorsilan versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und der Feststoff abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 2.97 g (72 %) eines braunen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 7.48 (m, 1H, H2), 7.03 (m, 1H, H4), 6.88 (m, 1H, H5), 6.44-6.02 (m, 2H, Cp-H), 4.12 (m, 2H, NCH₂-), 2.83 (m, 4H, Cp-CH₂-, CpH₂-), -0.07 (m, 3H, SiMe₃), -0.09 (m, 6H, SiMe₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 143.52 (C_{ipso}), 141.90 (C_{ipso}), 137.12 (C2), 134.23 (C_{Cp}), 133.18 (C_{Cp}), 132.11 (C_{Cp}), 130.84 (C_{Cp}), 131.88 (C_{Cp}), 131.27 (C_{Cp}),

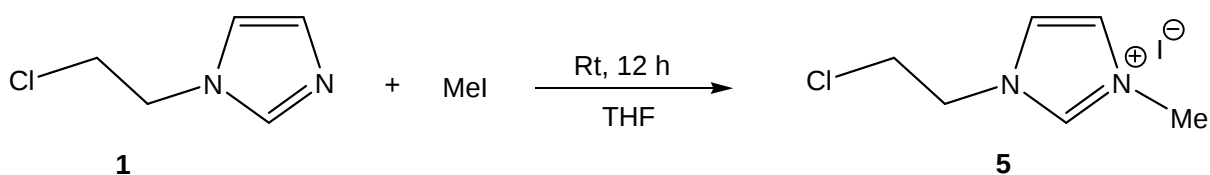
128.68 (C4), 128.53 (C_{Cp}), 128.22 (C_{Cp}), 118.23 (C5), 46.80 (N–CH₂–), 46.09 (N–CH₂–), 42.92 (C_{Cp}), 41.12 (C_{Cp}), 31.87 (–CH₂–), 31.29 (–CH₂–), 1.55 (SiMe₃), –1.19 (SiMe₃).

MS (74 °C), m/z (%): 232 (54) [M]⁺, 231 (98) [M – H]⁺, 217 (22) [M – Me]⁺, 160 (61) [M – SiMe₃]⁺, 73 (100) [M – C₁₀H₁₁N₂]⁺, 82 (48) [C₄H₆N₂]⁺.

HRMS, m/z (%): Ber.: 232.1396; gef.: 232.1401.

5.3.3 Darstellung der Imidazoliumsalze

5.3.3.1 3-(2-Chlorethyl)-1-methylimidazoliumiodid **5**



2.64 g (20.3 mmol) 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1** und 2.5 ml (40.5 mmol) Methyliodid werden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Zugabe von 10 ml Diethylether führt zur Bildung eines weißen Feststoffes, der mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 3.63 g (66 %) eines weißen Feststoffes.

Schmp.: 74 °C

¹H-NMR (200 MHz, d₆-DMSO, 25 °C): δ 9.21 (s, 1H, H2), 7.83 (s, 1H, H4), 7.75 (s, 1H, H5), 4.56 (t, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2H, NCH₂–), 4.06 (t, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2H, Cl–CH₂–), 3.88 (s, 1H, Me).

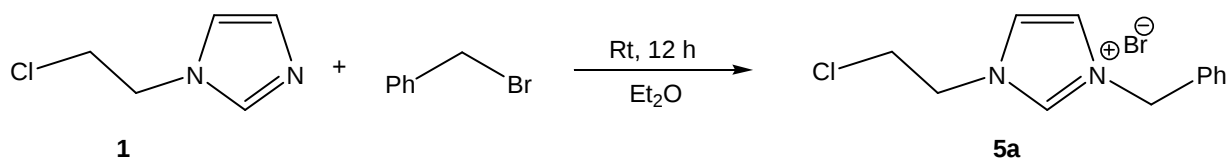
¹H-NMR (200 MHz, D₂O, 25 °C): δ 9.39 (s, 1H, H2), 8.07 (s, 1H, H4), 7.97 (s, 1H, H5), 5.01 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2H, NCH₂–), 4.42 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2H, Cl–CH₂–), 4.32 (s, 3H, Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, D_2O , 25 °C): δ 137.16 (C2), 124.31 (C4), 123.18 (C5), 51.47 (N-CH₂-), 44.00 (-CH₂-Cl), 37.77 (Me).

MS (FAB), m/z (%): 145 (98) $[\text{M} - \text{I}]^+$, 109 (10) $[\text{M} - \text{I} - \text{HCl}]^+$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClN}_2$ (M = 272.51 g/mol): Ber.: C, 26.44; H, 3.70; N, 10.28; gef.: C, 26.48; H, 3.39; N, 10.26.

5.3.3.2 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazoliumbromid **5a**



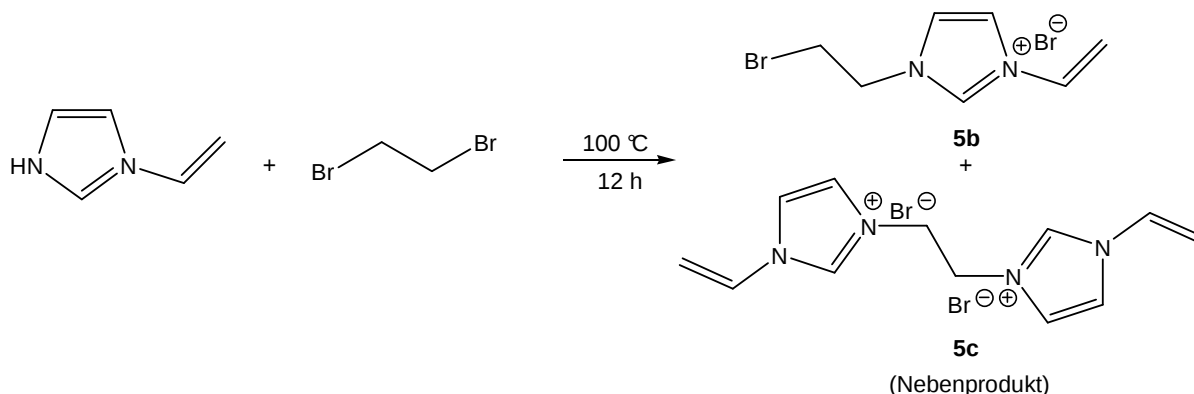
6.53 g (50.0 mmol) 1-(2-Chlorethyl)-1H-imidazol **1** und 7.13 ml (60.0 mmol) Benzylbromid werden in 10 ml Diethylether umgesetzt. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur bilden sich zwei Phasen, wobei die Ether-Phase abdekantiert, der ölige Rückstand mit 3 x 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Es werden 14.34 g (95 %) eines braunen Öls isoliert.

^1H -NMR (200 MHz, MeOD, 25 °C): δ 9.88 (s, 1H, H2), 8.07 (s, 1H, H4), 7.95 (s, 1H, H5), 7.63 (m, 2H, H_{Ph}), 7.37 (m, 3H, H_{Ph}), 5.71 (s, 2H, H_{Bz}), 4.78 (m, 2H, NCH₂-), 4.14 (m, 2H, Cl-CH₂-).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, MeOD, 25 °C): δ 137.66 (C2), 135.17 (C_{Ph}), 130.08 (C_{Ph}), 129.66 (C_{Ph}), 124.05 (C4), 123.58 (C5), 53.50 (CH₂-Ph), 51.90 (N-CH₂-), 44.13 (-CH₂-Cl).

MS (FAB), m/z (%): 221 (98) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 91 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BrClN}_2$ (M = 301.61 g/mol): Ber.: C, 47.79; H, 4.68; N, 9.29; gef.: C, 47.52; H, 48.24; N, 9.26.

5.3.3.3 3-(2-Bromomethyl)-1-vinylimidazoliumbromid 5b

10 g (106.4 mmol) 1-Vinyl-imidazol werden in 75 ml 1,2-Dibromethan gelöst und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Der sich bildene Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit 20 ml Diethylether gewaschen. Im Anschluss wird das Produkt mit 3 x 100 ml Ethanol extrahiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 14.4 g (48 %) der Zielverbindung **5b** in Form eines weißen Feststoffes. Nach Trocknung des Rückstandes können 6.8 g des Nebenproduktes **5c** isoliert werden.

5b: Schmp.: 96 °C

5b: ¹H-NMR (200 MHz, MeOD, 25 °C): δ 9.74 (s, 1H, H₂), 8.21 (s, 1H, H₄), 8.01 (s, 1H, H₅), 7.42 (dd, ³J_{HH} = 15.6 Hz, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1H, C-H_{Vinyl}), 6.07 (dd, ³J_{HH} = 16 Hz, ²J_{HH} = 2.8 Hz, 1H, C-H_{2,Vinyl}), 5.51 (dd, ³J_{HH} = 8 Hz, ²J_{HH} = 3.0 Hz, 1H, C-H_{2,Vinyl}), 4.84 (t, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2H, NCH₂-), 4.01 (t, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2H, Cl-CH₂-).

5b: ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, MeOD, 25 °C): δ 136.81 (C₂), 129.34 (C₄), 124.54 (C₅), 120.84 (C_{Vinyl}), 110.50 (C_{Vinyl}), 52.28 (N-CH₂-), 31.08 (Br-CH₂-).

5b: MS (FAB), m/z (%): 201 (100) [M - Br]⁺, 121 (51) [M - Br - HBr]⁺.

5b: C₇H₁₀Br₂N₂ (M = 281.98 g/mol): Ber.: C, 29.82; H, 3.57; N, 9.93; gef.: C, 29.93; H, 4.01; N, 9.67

5c: Schmp.: 231 °C (Zers.)

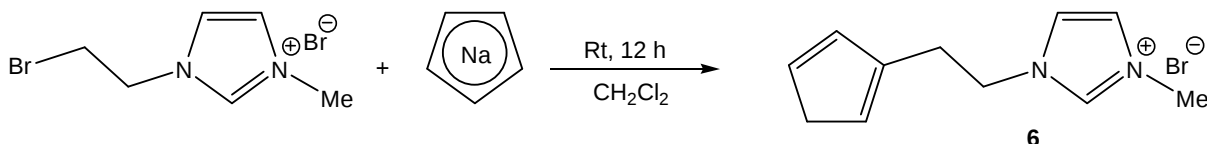
5c: ^1H -NMR (200 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ 9.52 (s, 1H, H2), 8.13 (s, 1H, H4), 7.26 (m, 1H, C–H_{Vinyl}), 5.94 (d, $^2J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1H, C–H_{2,Vinyl}), 5.87 (d, $^2J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1H, C–H_{2,Vinyl}), 4.82 (s, 4H, NCH₂–).

5c: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, MeOD, 25 °C): δ 136.19 (C2), 128.99 (C4), 123.60 (C5), 119.95 (C_{Vinyl}), 109.99 (C_{Vinyl}), 55.27 (N–CH₂–).

5c: MS (FAB), m/z (%): 295 (8) $[\text{M} - \text{Br}]^+$.

5c: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_4$ ($M = 376.09$ g/mol): Ber.: C, 38.32; H, 4.29; N, 14.90; gef.: C, 38.45; H, 4.73; N, 14.62

5.3.3.4 $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{Im}^{\text{H}}\text{Me}]\text{Br}$ 6



3.1 g (11.5 mmol) 3-(2-Bromomethyl)-1-methylimidazoliumbromid und 1.2 g (13.6 mmol) Cyclopentadienylnatrium werden unter Eiskühlung in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Nach 12-stündigem Rühren wird das entstandene NaBr bzw. das unverbrauchte NaCp mittels einer Glasfritte abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Nach Zugabe von 10 ml Tetrahydrofuran bildet sich ein gelbes Öl, das durch Abdekantieren der THF-Phase separiert wird. Der ölige Rückstand wird mit 3 x 10 ml Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 2.29 g (78 %) eines gelben Öls isoliert.

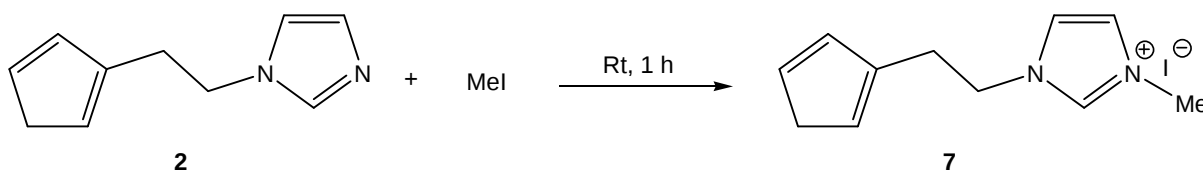
^1H -NMR (200 MHz, MeOD, 25 °C): δ 9.14-8.97 (m, 1H, H2), 7.78-7.59 (m, 2H, H4, H5), 6.51-6.00 (m, 3H, Cp–H), 4.49-4.44 (m, 2H, NCH₂–), 3.96-3.93 (m, 3H, Me), 3.05-2.95 (m, 4H, Cp–CH₂–, CpH₂–).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, MeOD, 25 °C): δ 144.62 (C_{ipso}), 142.6 (C_{ipso}), 137.73 (C_2), 135.78 (C_{Cp}), 134.71 (C_{Cp}), 133.23 (C_{Cp}), 133.10 (C_{Cp}), 130.46 (C_{Cp}), 130.38 (C_{Cp}), 124.54 (C_5), 123.63 (C_4), 56.35 ($\text{N}-\text{CH}_2-$), 51.75 ($\text{N}-\text{CH}_2-$), 44.45 (C_{Cp}), 42.69 (C_{Cp}), 37.17 (CH_3), 32.19 ($-\text{CH}_2-$), 32.08 ($-\text{CH}_2-$).

MS (FAB), m/z (%): 175 (100) $[\text{M} - \text{Br}]^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrN}_2$ ($M = 255.15$): Ber.: C, 51.78; H, 5.93; N, 10.98; gef.: C, 51.20; H, 5.06; N, 11.34.

5.3.3.5 $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{ImI}^{\text{H}}\text{Me}]$ 7



1.0 g 1-(2-(Cyclopenta-2,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol **2** (6.2 mmol) werden in 2 ml Methyljodid gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Zugabe von 10 ml Diethylether führt zur Bildung eines braunen Öls. Nach Abdekantieren der Ether-Phase wird der Rückstand mit 3 x 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.8 g (95 %) eines braunen Öls.

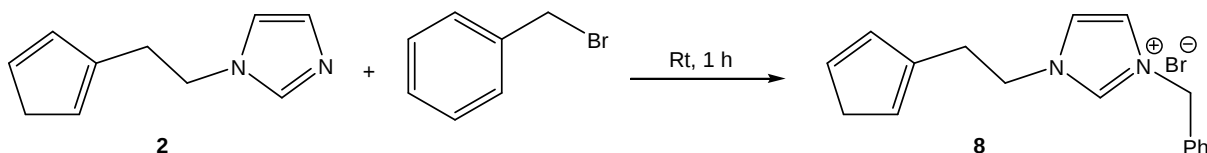
^1H -NMR (200 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ 9.17-9.14 (m, 1H, H2), 7.73 (s, 1H, H4), 7.66 (s, 1H, H5), 6.41-6.04 (m, 3H, Cp-H), 4.34 (m, 2H, NCH_2-), 3.79 (m, 3H, Me), 2.94-2.83 (m, 4H, $\text{Cp}-\text{CH}_2-$, $\text{Cp}-\text{H}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ 143.43 (C_{ipso}), 141.32 (C_{ipso}), 137.06 (C_2), 134.74 (C_{Cp}), 133.77 (C_{Cp}), 132.19 (C_{Cp}), 132.10 (C_{Cp}), 129.29 (C_{Cp}), 129.08 (C_{Cp}), 123.16 (C_5), 122.47 (C_4), 48.90 ($\text{N}-\text{CH}_2-$), 48.73 ($\text{N}-\text{CH}_2-$), 43.57 (C_{Cp}), 41.73 (C_{Cp}), 36.69 (CH_3), 30.83 ($-\text{CH}_2-$), 29.95 ($-\text{CH}_2-$).

MS (FAB), m/z (%): 175 (100) $[\text{M} - \text{I}]^+$

$C_{11}H_{15}IN_2$ ($M = 302.16$): Ber.: C, 43.73; H, 5.00; N 9.27; gef.: C, 43.57; H, 4.49; N, 9.18

5.3.3.6 $[Cp^HIM^HBz]Br$ 8



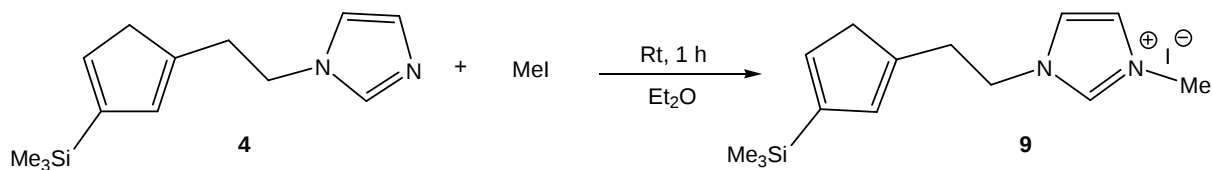
1.0 g 1-(2-(Cyclopenta-2,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol **2** (6.2 mmol) werden in 2 ml Benzylbromid gelöst. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird analog zu **7** aufgearbeitet. Man erhält 1.95 g (95 %) eines hellgelben Öls.

1H -NMR (200 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ 9.44-9.34 (m, 1H, H2), 7.78-7.72 (m, 2H, H4, H5), 7.35 (m, 2H, H_{Ph}), 7.26 (m, 3H, H_{Ph}), 6.38-5.89 (m, 3H, Cp-H), 5.43 (m, 2H, H_{Bz}), 4.38 (m, 2H, NCH_2-), 2.85 (m, 2H, NCH_2-), 2.63 (m, 2H, Cp- H_2).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ 143.72 (C_{ipso}), 141.66 (C_{ipso}), 136.08 (C2), 135.14 (C_{Cp}), 134.99 (C_{Ph}), 134.94 (C_{Ph}), 133.93 (C_{Cp}), 132.70 (C_{Cp}), 132.32 (C_{Cp}), 129.44 (C_{Ph}), 128.79 (C_{Ph}), 129.80 (C_{Cp}), 129.72 (C_{Cp}), 123.14 (C5), 122.61 (C4), 52.34 (CH_2-Ph), 49.40 ($N-CH_2-$), 48.91 ($N-CH_2-$), 43.46 (C_{Cp}), 41.76 (C_{Cp}), 30.99 ($-CH_2-$), 30.15 ($-CH_2-$).

$C_{17}H_{19}BrN_2$ ($M = 331.25$ g/mol): Ber.: C, 61.64; H, 5.78; N, 8.46; gef.: C, 61.27; H, 5.64; N, 8.63.

MS (FAB), m/z (%): 251 (100) $[M - Br]^+$.

5.3.3.7 [(SiMe₃)Cp^HIMe^H]⁺I⁻ **9**

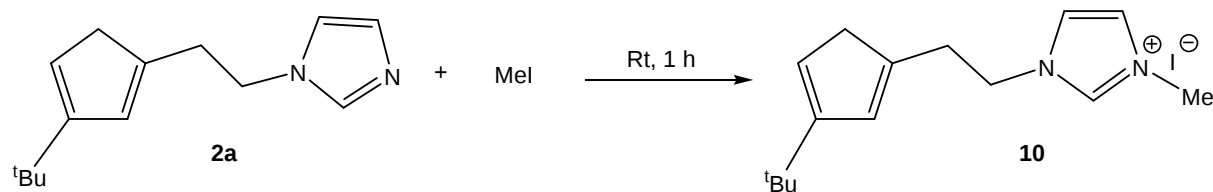
1.0 g 1-(2-(Trimethylsilylcyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol **4** (4.3 mmol) und 1 ml Methyljodid werden in 5 ml Diethylether gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Zugabe von 10 ml Diethylether führt zur Bildung eines braunen Öls. Nach Abdekantieren der Ether-Phase wird der Rückstand mit 3 x 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.48 g (92 %) eines braunen Öls.

¹H-NMR (200 MHz, d₆-DMSO, 25 °C): δ 9.06-8.91 (m, 1H, H₂), 7.67-7.54 (s, 2H, H₄, H₅), 6.38-5.95 (m, 3H, Cp-H), 4.30 (m, 2H, NCH₂-), 3.76 (m, 3H, Me), 2.84 (m, 2H, Cp-CH₂-), 2.73 (m, 1H, CpH), -0.15 (m, 9H, SiMe₃).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, d₆-DMSO, 25 °C): δ 143.61 (C_{ipso}), 141.55 (C_{ipso}), 136.91 (C_{TMS}), 136.39 (C₂), 134.78 (C_{Cp}), 134.00 (C_{Cp}), 132.29 (C_{Cp}), 132.24 (C_{Cp}), 129.43 (C_{Cp}), 129.28 (C_{Cp}), 123.50 (C₅), 122.49 (C₄), 49.10 (N-CH₂-), 48.69 (N-CH₂-), 43.66 (C_{Cp}), 41.78 (C_{Cp}), 36.78 (CH₃), 36.78 (CH₃), 30.92 (-CH₂-), 30.15 (-CH₂-).

C₁₄H₂₃IN₂Si (M = 374.34 g/mol): Ber.: C, 44.92; H, 6.19; N, 7.48; gef.: C, 45.31; H, 5.83; N, 7.11.

MS (FAB), m/z (%): 247 (39) [M - I]⁺.

5.3.3.8 [(^tBu)Cp^HI]MI^HMe]I **10**

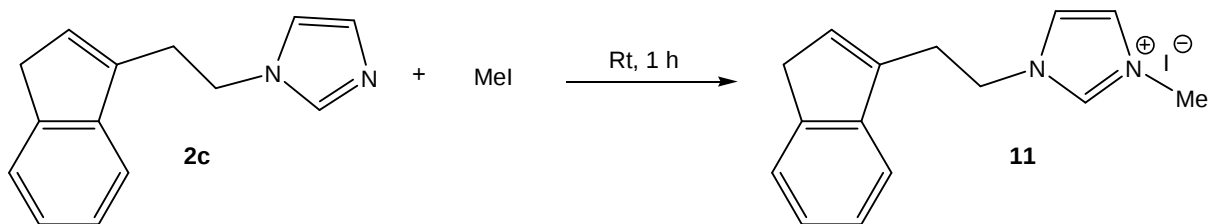
1.4 g 1-(2-(4-tert-Butylcyclopenta-1,4-dienyl)ethyl)-1H-imidazol **2a** (6,48 mmol) werden in 2 ml Methyljodid gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer analogen Aufarbeitung zu **7** erhält man 2.02 g (87 %) eines braunen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, MeOD, 25 °C): δ 9.48-9.25 (m, 1H, H2), 7.99-7.77 (m, 2H, H4, H5), 6.53-5.85 (m, 2H, Cp-H), 4.71-4.45 (m, 2H, NCH₂-), 4.05 (m, 3H, Me), 3.23-2.95 (m, 4H, Cp-CH₂-, CpH₂), 1.25-1.12 (m, 9H, ^tBu).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 161.78 (C_{Cp}), 157.27 (C_{Cp}), 144.07 (C_{Cp}), 137.48 (C2), 135.90 (C_{Cp}), 131.18 (C_{Cp}), 127.50 (C_{Cp}), 125.97 (C_{Cp}), 124.08 (C4), 123.47 (C5), 127.50 (C_{Cp}), 43.38 (N-CH₂-), 43.39 (C_{Cp}), 40.88 (C_{Cp}), 37.44 (CMe₃), 32.73 (-CH₂-), 31.41 (^tBu), 29.97 (^tBu).

MS (FAB), m/z (%): 231 (100) [M - I]⁺.

C₁₅H₂₃IN₂ (M = 358.26 g/mol): Ber.: C, 50.29; H, 6.47; N, 7.82; gef.: C, 50.62; H, 5.99; N, 7.35.

5.3.3.9 1-(2-(1H-Inden-3-yl)ethyl)-1-methylimidazoliumiodid 11

1.0 g 1-(2-(1H-Inden-3-yl)ethyl)-1H-imidazol **2c** (4.8 mmol) werden in 2 ml Methyliodid gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Zugabe von 10 ml Diethylether führt zur Bildung eines braunen Öls. Nach Abdekantieren der Ether-Phase wird der Rückstand mit 3 x 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.6 g (95 %) eines braunen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): 8.93 (s, 1H, H2), 7.61 (s, 1H, H4), 7.48 (s, 1H, H5), 7.37-7.05 (m, 4H, C_6H_4), 6.27 (m, 1H, Cp-H_{olef.}), 4.40 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, N-CH₂-), 3.74 (s, 3H, Me), 3.21 (m, 2H, CpH₂), 3.02 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, Cp-CH₂-).

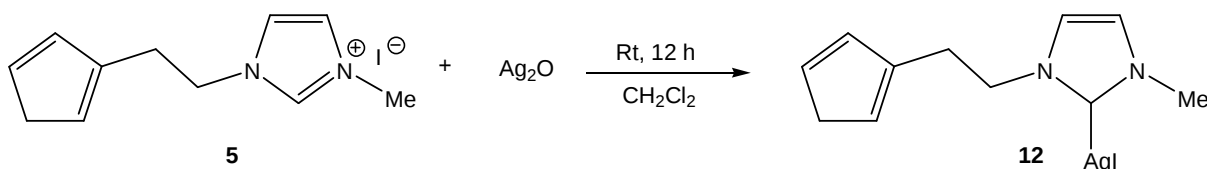
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 144.50 ($\text{C}_{\text{ipso},6}$), 144.36 ($\text{C}_{\text{ipso},6}$), 139.27 ($\text{C}_{\text{ipso},5}$), 136.70 (C2), 131.42 ($\text{C}_{\text{Ind-H}}$), 126.73 (C4), 125.51 (C_{Ind}), 124.47 (C_{Ind}), 123.84 (C_{Ind}), 122.84 (C_{Ind}), 119.39 (C5), 48.36 (N-CH₂-), 36.65 (C_{Cp}), 28.27 (-CH₂-).

MS (FAB), m/z (%): 225 (100) $[\text{M} - \text{I}]^+$, 128 (22) $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$, 83 (34) $[\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2]^+$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{IN}_2$ (M = 352.21 g/mol): Ber.: C, 51.15; H, 4.86; N, 7.95; gef.: C, 51.00; H, 5.26; N, 7.44.

5.3.4 Darstellung der Imidazol-2-yliden-Silberhalogenid-Komplexe

5.3.4.1 $[(^H\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{AgI}]$ 12



Zu einer Lösung von 7.90 g (26.2 mmol) $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{IM}^{\text{H}}\text{Me}]\text{I}$ **7** in 60 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren 3.37 g (14.5 mmol) Ag_2O und 2 g Molsieb (4 Å) zugegeben. Nach weiteren 12 Stunden bei Raumtemperatur werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Es werden 6.82 g (64 %) eines hellgelben Feststoffes isoliert.

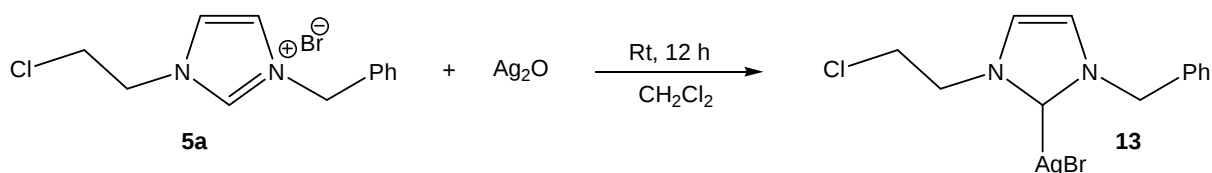
Schmp.: 72 °C

^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 7.07-7.02 (s, 2H, H4, H5), 6.44-6.00 (m, 3H, Cp-H), 4.32 (m, 2H, NCH_2 -), 3.80 (m, 3H, Me), 2.89-2.73 (m, 4H, Cp-CH_2 -, CpH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 182.91 (NCN), 182.75 (NCN), 144.13 (C_{ipso}), 142.10 (C_{ipso}), 133.79 (C_{Cp}), 133.74 (C_{Cp}), 132.10 (C_{Cp}), 131.69 (C_{Cp}), 131.14 (C_{Cp}), 128.31 (C_{Cp}), 129.29 (C_{Cp}), 129.08 (C_{Cp}), 121.78 (C5), 120.72 (C4), 51.23 (N-CH_2 -), 50.63 (N-CH_2 -), 43.48 (C_{Cp}), 41.15 (C_{Cp}), 38.75 (CH_3), 32.31 ($-\text{CH}_2-$), 31.64 ($-\text{CH}_2-$).

MS (FAB), m/z (%): 175 (100) $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2]^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{AgIN}_2$ ($M = 409.01$ g/mol): Ber.: C, 32.30; H, 3.45; N, 6.85; gef.: C, 32.83; H, 6.67; N, 3.23.

5.3.4.2 [BzIMI(C₂H₄Cl)AgBr] 13

Zu einer Lösung von 2.60 g (8.62 mmol) 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazoliumbromid in 40 ml CH₂Cl₂ werden unter Rühren 1.11 g (4.79 mmol) Ag₂O und 0.5 g Molsieb (4 Å) zugegeben. Nach weiteren 12 Stunden bei Raumtemperatur erfolgt die Aufarbeitung in Anlehnung an **12**. Es werden 2.86 g (81%) eines weißen Feststoffes isoliert.

Schmp.: 50 °C

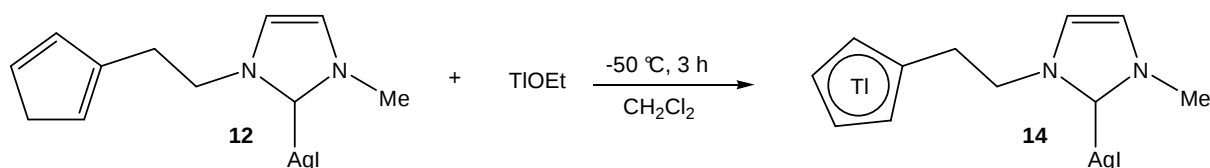
¹H-NMR (200 MHz, d₆-DMSO, 25 °C): δ 7.46 (s, 2H, H₄, H₅), 7.26 (m, 5H, H_{Ph}), 5.28 (s, 2H, H_{Bz}), 4.41 (t, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, NCH₂–), 2.49 (m, 2H, Cl–CH₂).

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 7.28 (m, 5H, H_{Ph}), 7.26 (s, 2H, H₄), 7.12 (s, 2H, H₅), 5.34 (s, 2H, H_{Bz}), 4.53 (t, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, NCH₂–), 3.91 (t, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, Cl–CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 183.20 (NCN), 136.67 (C_{Ph}), 128.93 (C_{Ph}), 128.24 (C_{Ph}), 127.96 (C_{Ph}), 122.55 (C₄), 121.29 (C₅), 55.33 (CH₂–Ph), 53.17 (N–CH₂–), 45.17 (–CH₂–Cl).

MS (FAB), m/z (%): 329 (8) [M – Br]⁺, 221 (100) [C₁₂H₁₄ClN₂]⁺, 185 (22) [C₁₁H₁₃N₂]⁺.

C₁₂H₁₃AgBrClN₂ (M = 408.47 g/mol): Ber.: C, 35.28; H, 3.21; N, 6.86; gef.: C, 34.88; H, 3.50; N, 6.53.

5.3.4.3 [Tl(Cp^{IMe})AgI] 14

1.41 ml (20 mmol) Thalliummetholat werden bei -50 °C langsam zu einer Lösung von 6.82 g (16.6 mmol) [(¹H Cp^{IMe})AgI] **12** in 40 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach weiteren 3 Stunden bei dieser Temperatur wird der sich bildende Feststoff mit einer Glasfritte abfiltriert, mit 3 x 10 ml CH₂Cl₂ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 4.93 g (49 %) eines luft- und lichtsensitiven grauen Feststoffes.

Schmp.: 88 °C (Zers.)

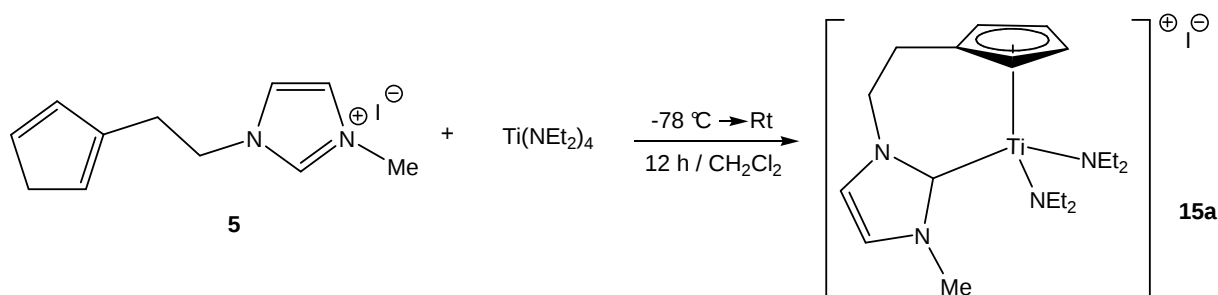
¹H-NMR (200 MHz, d₆-DMSO, 25 °C): δ 7.48 (d, ³J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, H4), 7.38 (d, ³J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, H5), 5.58 (t, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2H, Cp-H), 5.45 (t, ³J_{HH} = 2.3 Hz, 2H, Cp-H), 4.23 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, N-CH₂-), 3.80 (s, 3H, -CH₃), 2.93 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, -CH₂-).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, d₆-DMSO, 25 °C): δ 180.76 (NCN), 122.60 (C4), 121.50 (C5), 119.93 (C_{ipso}), 106.67 (C_{Cp}), 105.39 (C_{Cp}), 53.65 (N-CH₂-), 38.08 (Me), 31.84 (-CH₂-).

C₁₁H₁₃AgIN₂Tl (M = 612.39 g/mol): Ber.: C, 21.57; H, 2.14; N, 4.57; gef.: C, 21.02; H, 2.02; N, 4.36.

5.3.5 Darstellung der verbrückten Metallocen-Carben-Komplexe

5.3.5.1 $[(\text{Cp}^{\text{H}}\text{IMe})\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2]^+\text{I}^-$ 15a



In eine auf -78 °C abgekühlte Lösung von 2.01 g (6.65 mmol) $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{IMe}]\text{I}$ 7 in 50 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren 2.62 ml (7.25 mmol) $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ zugetropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Tetrahydrofuran extrahiert. Nach dem Einengen des Lösungsmittels werden 20 ml Pentan zugegeben. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit 3 x 10 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 0.85 g (26 %) eines luft- und hydrolyseempfindlichen gelben Feststoffes.

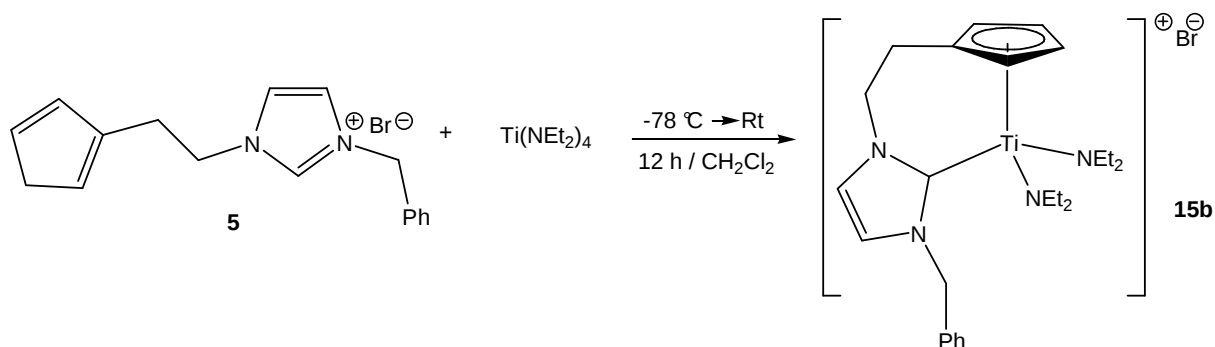
Schmp.: 154 °C (Zers.)

^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 7.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H4), 7.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H5), 6.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.8\text{ Hz}$, 2H, Cp-H), 6.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.6\text{ Hz}$, 2H, Cp-H), 4.17 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4.03 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.90 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 14.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{ Hz}$, 4H, N- CH_2-), 3.52 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{ Hz}$, 4H, N- CH_2-), 2.98 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 0.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 12H, $-\text{CH}_2-\text{Me}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 185.25 (NCN), 127.40 (C_{ipso}), 124.40 (C4), 122.73 (C5), 114.81 (C_{Cp}), 111.77 (C_{Cp}), 53.23 (IMI- CH_2), 47.26 (N- CH_2-), 38.90 (Me), 29.04 (Cp- CH_2-), 14.99 (N- CH_2-Me).

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{ITi}$ (M = 492.12 g/mol): Ber.: C, 46.36; H, 6.76; gef.: C, 46.55; H, 6.53.

5.3.5.2 [(Cp^{IMl}Bz)Ti(NEt₂)₂]⁺Br⁻ **15b**



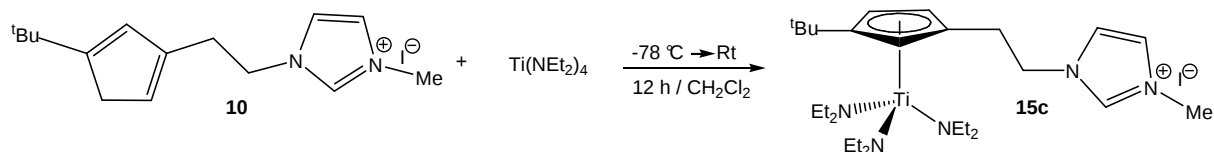
In 50 ml CH_2Cl_2 werden 720 mg (2.17 mmol) $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{IMI}^{\text{H}}\text{Bz}]\text{Br}$ **8** gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von 0.79 ml (2.17 mmol) $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ wird unter Erwärmen auf Raumtemperatur 12 h gerührt. Die zu **15a** analoge Aufarbeitung liefert 328 mg (29 %) eines braunen luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoffes.

Schmp.: $162\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 8.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9\text{ Hz}$, 1H, H4), 7.36 (m, 5H, C_6H_5), 6.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9\text{ Hz}$, 1H, H5), 6.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.8\text{ Hz}$, 2H, Cp-H), 6.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.6\text{ Hz}$, 2H, Cp-H), 5.61 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4.39 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.84 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 14.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{ Hz}$, 4H, N- CH_2-), 3.47 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 14.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{ Hz}$, 4H, N- CH_2-), 3.04 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 12H, $-\text{CH}_2-\text{Me}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 184.89 (NCN), 134.88 ($\text{C}_{\text{Ph,ipso}}$), 129.00 (C_{Ph}), 128.89 (C_{Ph}), 128.32 (C_{ipso}), 127.35 (C_{Ph}), 126.34 (C_{Ph}), 124.74 (C4), 120.75 (C5), 114.73 (C_{Cp}), 111.20 (C_{Cp}), 53.90 (IMI- CH_2), 46.64 (N- CH_2-), 52.84 (CH_2-Ph), 28.82 (Cp- CH_2-), 14.49 (N- CH_2-Me).

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{BrTi}$ (M = 521.4 g/mol): Ber.: C, 56.59; H, 7.15; N, 10.75; gef.: C, 56.66; H, 7.23; N, 10.92.

5.3.5.3 [^tBuCpIM^HMe)Ti(NEt₂)₃]I **15c**

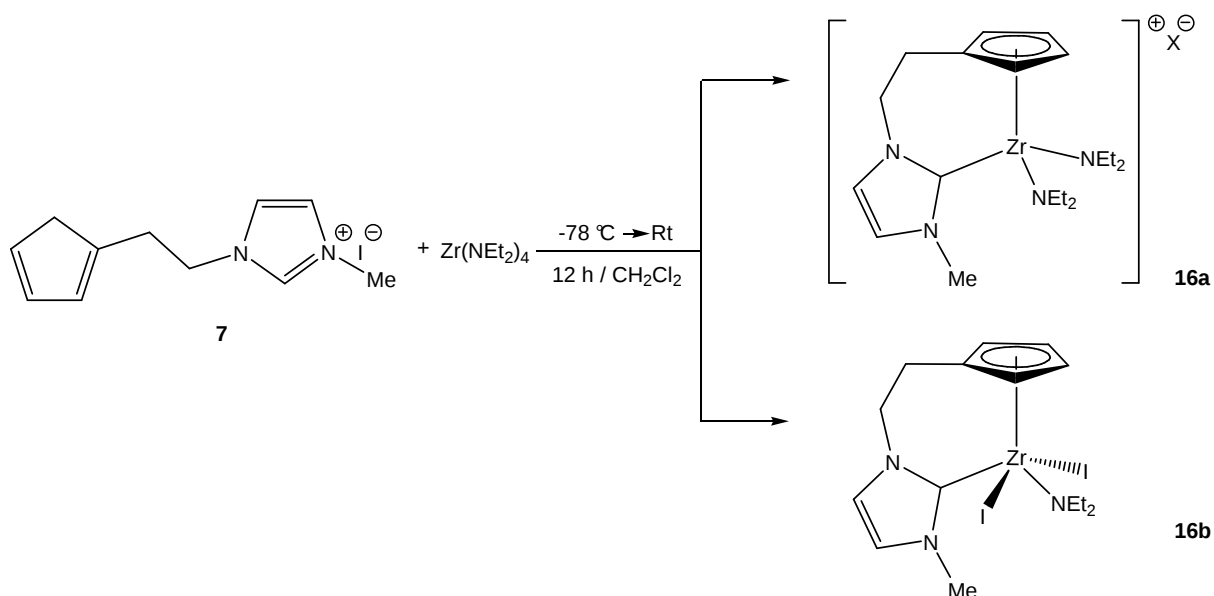
Zu einer Lösung von 1.00 g (2.79 mmol) [^tBuCpIM^HMe]I **10** in 50 ml CH₂Cl₂ werden bei –78 °C 1.10 ml (3.04 mmol) Ti(NEt₂)₄ getropft und anschließend unter Erwärmen auf Raumtemperatur 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Tetrahydrofuran extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels werden 20 ml Pentan zugeben. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit 3 x 10 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 382 mg (22 %) eines luft- und hydrolyseempfindlichen gelben öligen Feststoffes.

Schmp.: 96 °C

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 9.66 (s, 1H, H2), 7.23 (m, 2H, H4, H5), 6.08 (t, ³J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, Cp–H), 5.91 (t, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 1H, Cp–H), 5.81 (t, ³J_{HH} = 2.8 Hz, 1H, Cp–H), 4.56 (m, 2H, –CH₂–), 3.75 (q, ³J_{HH} = 13.8 Hz, 12H, N–CH₂–), 3.61 (s, 3H, –CH₃), 3.13 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, –CH₂–), 1.36 (s, 9H, –CH₃), 1.11 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 18H, –CH₂–Me).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 138.64 (C2), 122.70 (C4), 121.78 (C5), 109.47 (C_{Cp}), 108.48 (C_{Cp}), 51.52 (IMI–CH₂), 49.46 (N–CH₂–), 43.33 (C–Me₃), 36.36 (Me), 31.82 (C–Me₃), 30.17 (Cp–CH₂–), 13.82 (N–CH₂–Me).

C₂₇H₅₂IN₅Ti (M = 621.51 g/mol): Ber.: C, 52.18; H, 8.43; N, 11.27; gef.: C, 51.55; H, 8.69; N, 10.83.

5.3.5.4 [(Cp^{IMI}Me)Zr(NEt₂)I₂] **16b**

In eine auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlte Lösung von 605 mg (2,00 mmol) $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{IMI}^{\text{H}}\text{Me}]\text{I}$ **7** in 50 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren 0.8 ml (2.18 mmol) $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ zugetropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt in Anlehnung an **15a**. Es können 321 mg (30 %) eines luft- und hydrolyseempfindlichen hellgelben Feststoffes isoliert werden. Der Feststoff wird in 5 ml Toluol gelöst und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Die so erhaltenen Kristalle der Verbindung **16b** werden von der überstehenden Lösung durch Filtration abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

16a: ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H4), 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H5), 6.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.8\text{ Hz}$, 2H, Cp-H), 6.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.6\text{ Hz}$, 2H, Cp-H), 4.35 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4.04 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.44 (m, 4H, N- CH_2-), 3.32 (m, 4H, N- CH_2-), 3.05 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.08 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{ Hz}$, 12H, $-\text{CH}_2-\text{Me}$).

16a: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 182.73 (NCN), 124.98 (C_{ipso}), 124.04 (C4), 122.49 (C5), 113.23 (C_{Cp}), 108.72 (C_{Cp}), 53.07 (IMI- CH_2), 41.86 (N- CH_2-), 38.12 (IMI-Me), 28.23 (Cp- CH_2-), 14.89 (N- CH_2-Me).

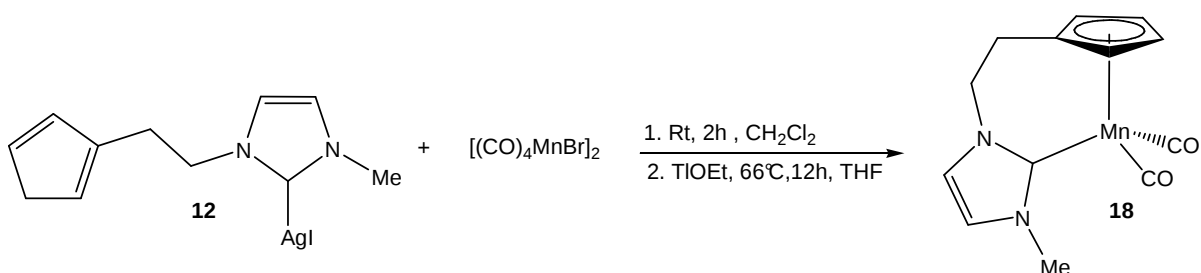
16b: Schmp.: $198\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

MS (226 °C), m/z (%): 295 (19) $[M]^+$, 260 (14) $[M - Cl]^+$, 223 (4) $[C_{11}H_{11}CrN_2]^+$, 173 (100) $[M - CrCl_2]^+$.

HRMS, m/z (%): Ber.: 294.9861; gef.: 294.9856 $[M]^+$. Ber.: 223.0327; gef.: 232.0329 $[C_{11}H_{11}CrN_2]^+$. Ber.: 173.1079; gef.: 173.1075 $[C_{11}H_{13}N_2]^+$.

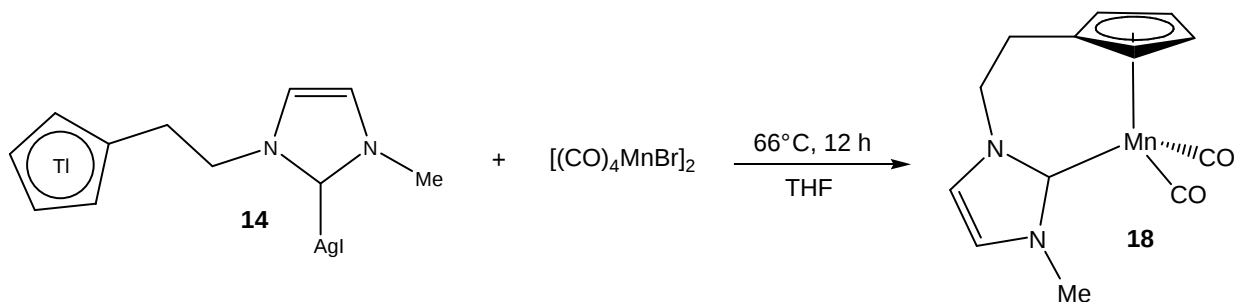
5.3.5.6 $[(Cp^{IMl}Me)Mn(CO)_2]$ **18**

Methode a)



609 mg (1.49 mmol) $[(^H Cp^{IMl}Me)AgI]$ **12** und 368 mg (0.74 mmol) $[(CO)_4MnBr]_2$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der sich bildende Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum evaporiert. Der Rückstand wird in 40 ml THF gelöst und bei $-50^\circ C$ mit 0.11 ml (1.55 mmol) TIOEt versetzt. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird weitere 12 h unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird über 5 cm Al_2O_3 abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Man erhält 0.23 g (42 %) der Zielverbindung in Form eines gelben Feststoffes.

Methode b)



Zu einer Suspension von 700 mg (1.14 mmol) $[Ti(Cp^{IMl}Me)AgI]$ **14** in 40 ml THF wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 269 mg (0.54 mmol) $[(CO)_4MnBr]_2$ in 10 ml

THF zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension färbt sich dabei gelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingeeengt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und über 5 cm Al_2O_3 filtriert. Die gelben Fraktionen werden vereinigt und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 172 mg (53 %) eines gelben Feststoffes.

Schmp.: 168 °C

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 6.81 (m, 2H, H4, H5), 4.56 (m, 2H, Cp-H), 4.37 (m, 2H, Cp-H), 3.86 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 3.76 (m, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.46 (m, 2H, $-\text{CH}_2$).

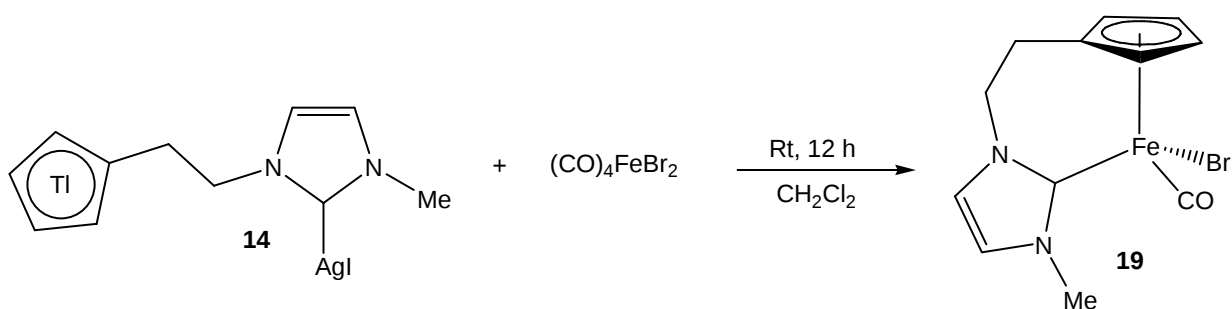
^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 7.10 (m, 1H, H4), 7.02 (m, 1H, H5), 4.72 (m, 4H, Cp-H), 4.35 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 4.11 (m, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.80 (m, 2H, $-\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 220.69 (CO), 219.55 (CO), 192.40 (NCN), 124.31 (C4), 121.85 (C5), 101.38 (C_{ipso}), 83.63 (C_{Cp}), 82.80 (C_{Cp}), 39.45 (CH_2), 30.60 (Me).

MS (121 °C), m/z (%): 284 (29) $[\text{M}]^+$, 228 (100) $[\text{M} - (\text{CO})_2]^+$, 146 (67) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]^+$, 82 (100) $[\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2]^+$.

HRMS, m/z (%): Ber.: 284.0357; gef.: 284.0361 $[\text{M}]^+$. Ber.: 228.0459; gef.: 228.0467 $[\text{M} - (\text{CO})_2]^+$.

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2019, 1915 \text{ cm}^{-1}$.

5.3.5.7 [(Cp^{IMl}Me)Fe(CO)Br] 19

In 40 ml CH₂Cl₂ werden 700 mg (1.14 mmol) [Ti(Cp^{IMl}Me)AgI] **14** und 374 mg (1.14 mmol) (CO)₄FeBr₂ suspendiert. Die entstehende grüne Suspension wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der sich bildende Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum evaporiert. Man erhält 0.237 g (62 %) eines dunkelgrünen Feststoffes. Ein Teil des Produktes wird in Tetrahydrofuran aufgenommen und wird bei –30 °C zur Kristallisation gebracht. Die entstanden en Einkristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Schmp.: 162 °C

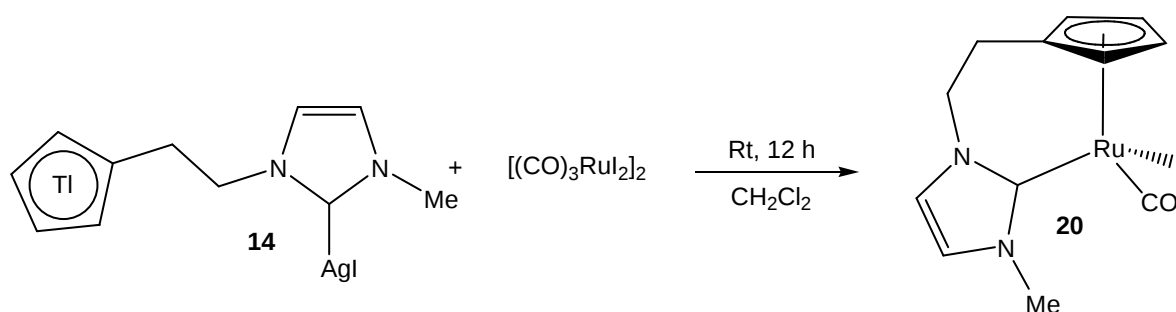
¹H-NMR (200 MHz, d₆-Aceton, 25 °C): δ 7.40 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H4), 7.17 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H5), 4.75 (m, 1H, Cp–H), 4.67 (m, 1H, Cp–H), 4.60 (m, 1H, Cp–H), 4.48 (m, 3H, Cp–H, –CH₂), 3.74 (s, 3H, –CH₃), 2.77 (m, 2H, –CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, d₆-Aceton, 25 °C): δ 224.63 (CO), 185.92 (NCN), 124.96 (C4), 123.92 (C5), 100.58 (C_{ipso}), 92.08 (C_{Cp}), 86.27 (C_{Cp}), 79.27 (C_{Cp}), 63.37 (C_{Cp}), 50.89 (NCH₂), 39.03 (CH₂), 25.75 (Me).

MS (142 °C), m/z (%): 336 (1) [M]⁺, 308 (30) [M – CO]⁺, 229 (67) [M – Br]⁺, 173 (100) [C₁₁H₁₃N₂]⁺.

C₁₂H₁₃BrFeN₂O (M = 335.96 g/mol): Ber.: C, 42.77; H, 3.89; N, 8.31; gef.: C, 42.33; H, 3.74; N, 7.98.

IR (KBr): ν(CO) = 1924 cm^{–1}.

5.3.5.8 $[(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})\text{I}]$ **20**

612 mg (1.00 mmol) $[\text{Ti}(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{AgI}]$ **14** und 419 mg (0.48 mmol) $[(\text{CO})_3\text{RuI}_2]_2$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt in Anlehnung an **19**. Es können 117 mg (57 %) eines hellgelben Feststoffes erhalten werden

Schmp.: 187 °C (Zers.)

^1H -NMR (200 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C): δ 7.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H4), 7.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H5), 5.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, Cp-H), 5.85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, Cp-H), 4.38 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.94 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.05 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$).

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 6.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H4), 6.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H5), 5.35 (m, 2H, Cp-H), 4.99 (m, 2H, Cp-H), 4.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 4.15 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 3.87 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.65 (m, 1H, $-\text{CH}_2-$), 2.59 (m, 1H, $-\text{CH}_2-$).

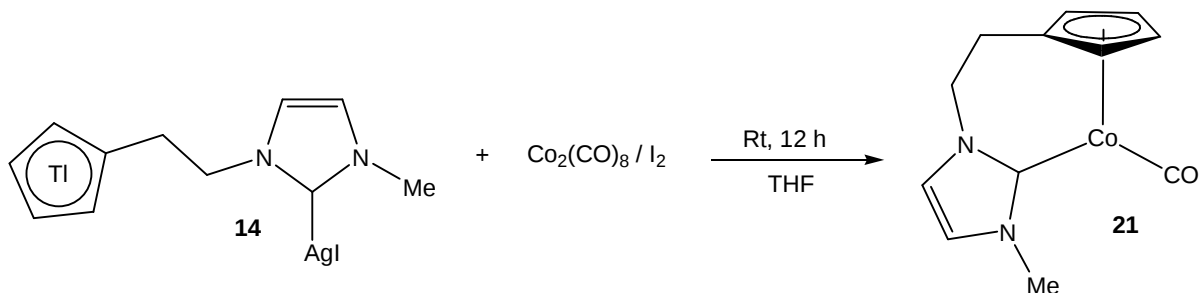
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 204.91 (CO), 177.14 (NCN), 122.51 (C4), 121.85 (C5), 103.27 (C_{ipso}), 89.96 (C_{Cp}), 82.82 (C_{Cp}), 71.65 (C_{Cp}), 70.60 (C_{Cp}), 52.11 (NCH_2), 40.24 (CH_2), 25.44 (Me).

MS (260 °C), m/z (%): 430 (36) $[\text{M}]^+$, 402 (50) $[\text{M} - \text{CO}]^+$, 275 (54) $[\text{M} - \text{CO} - \text{I}]^+$, 193 (40) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Ru}]^+$, 82 (39) $[\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2]^+$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{IRuN}_2\text{O}$ ($M = 429.22$ g/mol): Ber.: C, 33.58; H, 3.05; N, 6.53; gef.: C, 33.56; H, 3.23; N, 6.80.

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1963 \text{ cm}^{-1}$.

5.3.5.9 $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{MeCo}(\text{CO}))]$ 21



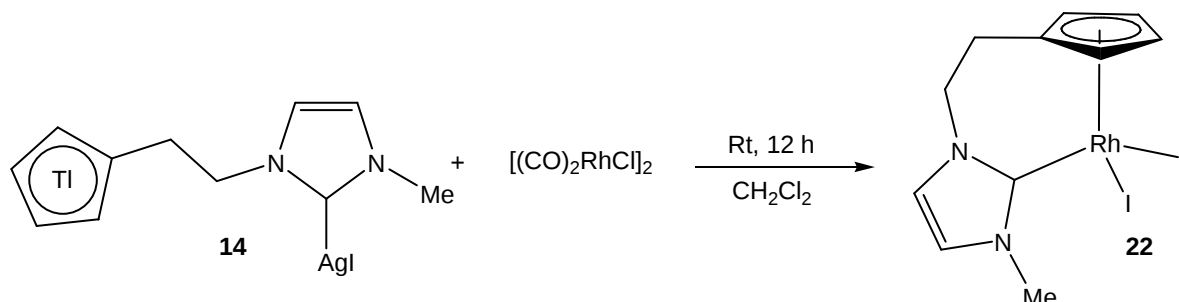
Zu 450 mg (1.32 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 20 ml THF werden 334 mg (1.32 mmol) Iod gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die dabei entstehende grüne Lösung wird im Anschluss mit 1.61 mg (2.63 mmol) $[\text{Ti}(\text{Cp}^{\text{IMe}})\text{Me}]\text{AgI}$ **14** versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h gerührt und anschließend über 5 cm Al_2O_3 abfiltriert. Nachdem man das Lösungsmittel im Vakuum entfernt hat, erhält man 243 mg (35 %) eines roten Öls.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 6.16 (m, 2H, H4, H5), 4.97 (m, 4H, Cp–H), 4.09 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 3.27 (m, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.63 (m, 2H, $-\text{CH}_2$).

MS (158 °C), m/z (%): 260 (30) $[\text{M}]^+$, 232 (100) $[\text{M} - \text{CO}]^+$, 150 (46) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Co}]^+$, 59 (34) $[\text{Co}]^+$.

HRMS, m/z (%): Ber.: 260.0359; gef.: 260.0361.

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1879 \text{ cm}^{-1}$.

5.3.5.10 $[(\text{Cp}^{\text{IMl}}\text{Me})\text{RhI}_2]$ 22

1.288 g (2.1 mmol) $[\text{Ti}(\text{Cp}^{\text{IMl}}\text{Me})\text{AgI}]$ **14** und 0.40 g (1.03 mmol) $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der sich bildende Feststoff wird über eine D4-Glasfritte mit Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum evaporiert. Der braun-rote Feststoff wird mit Hilfe einer Umkehrfritte mit siedendem Tetrahydrofuran extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 0.26 g (23 %) eines dunkelroten Feststoffes.

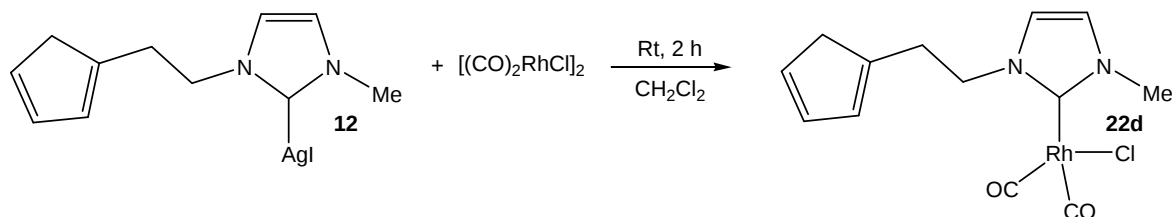
^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 7.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1H, H4), 6.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1H, H5), 5.84 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, Cp-H), 5.50 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, Cp-H), 4.22 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4.04 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.62 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 162.41 ($^1J_{\text{RhC}} = 53.9$ Hz, NCN), 124.51 (C4), 122.41 (C5), 100.91 ($^1J_{\text{RhC}} = 6.7$ Hz, C_{ipso}), 99.55 (C_{Cp}), 83.37 (C_{Cp}), 74.39 ($^1J_{\text{RhC}} = 7.7$ Hz, C_{Cp}), 68.05 (C_{Cp}), 51.73 (NCH_2), 39.71 (CH_2), 25.87 (Me).

MS (225 °C), m/z (%): 530 (10) $[\text{M}]^+$, 403 (94) $[\text{M} - \text{I}]^+$, 276 (64) $[\text{M} - \text{I}_2]^+$, 194 (68) $[\text{C}_7\text{H}_7 - \text{Rh}]^+$, 82 (100) $[\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2]^+$.

HRMS, m/z (%): Ber.: 529.8223; gef.: 529.8220.

5.3.5.11 [$^1\text{H}\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me}\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$] 22d



414 mg (1.01 mmol) [$^1\text{H}\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me}\text{AgI}$] **12** und 187 mg (0.48 mmol) $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Silber-iodid wird abfiltriert, und nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Rohprodukt zweimal mit je 10 ml eiskaltem Diethylether gewaschen, im Hochvakuum getrocknet, und man erhält 330 mg (88 %) eines roten Öls.

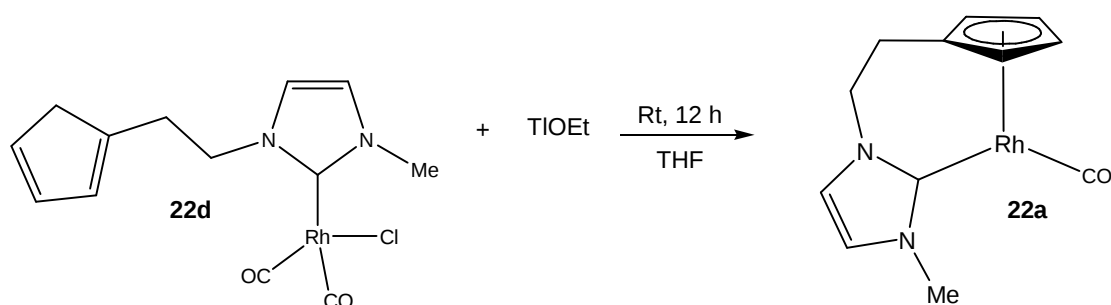
^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 6.93-6.82 (s, 2H, H4, H5), 6.38-6.16 (m, 3H, Cp-H), 4.31 (m, 2H, NCH_2), 3.79 (m, 3H, Me), 2.87 (m, 4H, Cp- CH_2 -, Cp- H_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 185.35 ($^1J_{\text{RhC}} = 55.6$ Hz, CO), 182.11 ($^1J_{\text{RhC}} = 73.7$ Hz, CO), 172.92 ($^1J_{\text{RhC}} = 44.2$ Hz, NCN), 143.54 (C_{ipso}), 141.87 (C_{ipso}), 134.29 (C_{Cp}), 133.49 (C_{Cp}), 131.97 (C_{Cp}), 131.40 (C_{Cp}), 128.76 (C_{Cp}), 128.55 (C_{Cp}), 122.48 (C5), 122.33 (C5), 121.55 (C4), 121.39 (C4), 50.83 (N-CH_2 -), 50.21 (N-CH_2 -), 43.16 (C_{Cp}), 41.23 (C_{Cp}), 38.08 (CH_3), 31.68 ($-\text{CH}_2-$), 30.97 ($-\text{CH}_2-$).

MS (158 °C), m/z (%): 304 (40) $[\text{M} - \text{HCl} - \text{CO}]^+$, 276 (100) $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Rh}]^+$, 194 (86) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Rh}]^+$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Rh}$ (M = 370.64 g/mol): Ber.: C, 42.13; H, 4.35; N, 7.56; gef.: C, 42.26; H, 4.13; N, 7.29.

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2070, 1991 \text{ cm}^{-1}$.

5.3.5.12 $[(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{Rh}(\text{CO})]$ 22a

Zu einer Lösung von 810 mg (2.18 mmol) **22d** in 30 ml Tetrahydrofuran wird 0.15 ml TIOEt getropft und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Das Rohprodukt wird über eine 10 cm hohe Schicht Al_2O_3 (neutral, 5 % Wasser) filtriert und mit Benzol eluiert. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, und man erhält 321 mg (48 %) eines orange-roten Feststoffes.

Schmp.: 158 °C

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 6.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H4), 6.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H5), 5.61 (m, 2H, Cp-H), 5.34 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2H, Cp-H), 3.94 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.69 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.31 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$).

^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 6.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H4), 5.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, H5), 5.52 (m, 2H, Cp-H), 5.44 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2H, Cp-H), 3.32 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.19 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.75 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$).

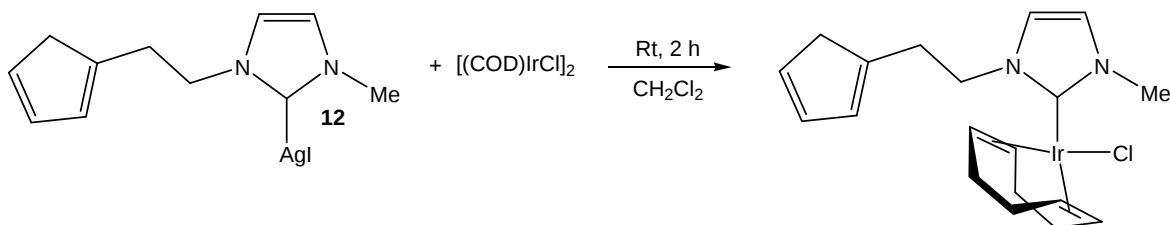
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 197.34 ($^1J_{\text{RhC}} = 91.1$ Hz, CO), 179.14 ($^1J_{\text{RhC}} = 67.9$ Hz, NCN), 128.20 (C4), 121.28 (C5), 96.75 ($^1J_{\text{RhC}} = 2.6$ Hz, C_{ipso}), 86.58 ($^1J_{\text{RhC}} = 3.5$ Hz, C_{Cp}), 84.08 ($^1J_{\text{RhC}} = 3.1$ Hz, C_{Cp}), 54.16 (NCH₂), 38.93 (CH₂), 26.94 (Me).

MS (225 °C), m/z (%): 304 (30) $[\text{M}]^+$, 276 (64) $[\text{M} - \text{CO}]^+$, 194 (68) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Rh}]^+$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{ORh}$ (M = 304.15 g/mol): Ber.: C, 47.39; H, 4.31; N, 9.21; gef.: C, 47.65; H, 3.98; N, 9.30.

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1895 \text{ cm}^{-1}$.

5.3.5.13 Versuch zur Darstellung von $[(^{\text{H}}\text{Cp}^{\text{Ir}}\text{Me})\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]$ 23a

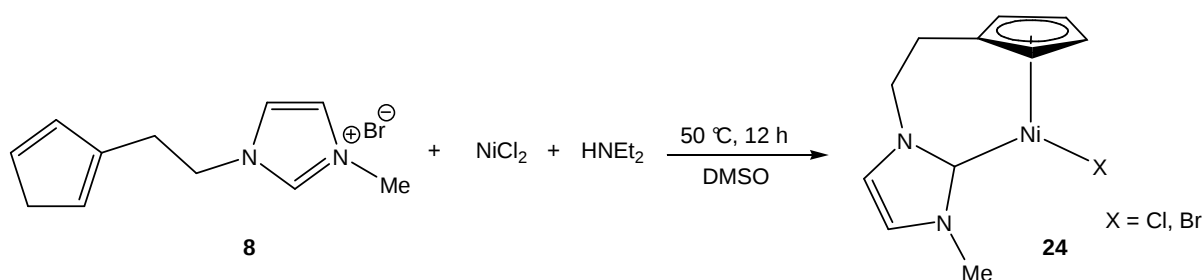


720 mg (1.76 mmol) $[(^{\text{H}}\text{Cp}^{\text{Ir}}\text{Me})\text{AgI}]$ **12** und 562 mg (0.84 mmol) $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Silberiodid wird abfiltriert; und nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Rohprodukt zweimal mit je 10 ml eiskaltem Diethylether gewaschen, im Hochvakuum getrocknet; und man erhält 822 mg (92 %) eines gelben öligen Produktes.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 6.77-6.72 (s, 2H, H4, H5), 6.43-6.06 (m, 3H, Cp-H), 4.54-4.04 (m, 4H, NCH_2- , $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 3.86 (m, 3H, Me), 2.95-2.73 (m, 4H, Cp- CH_2- , $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 2.21- 2.03 (m, 4H, COD), 1.62-1.50 (m, 4H, COD).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 179.77 (NCN), 179.67 (NCN), 144.48 (C_{ipso}), 142.63 (C_{ipso}), 134.11 (C_{Cp}), 133.79 (C_{Cp}), 132.09 (C_{Cp}), 131.28 (C_{Cp}), 128.32 (C_{Cp}), 128.12 (C_{Cp}), 121.37 (C5), 121.26 (C5), 120.21 (C4), 119.96 (C4), 84.05 (C_{COD}), 83.35 (C_{COD}), 51.88 (C_{COD}), 51.58 (C_{COD}), 51.52 (N-CH_2-), 50.85 (N-CH_2-), 43.18 (C_{Cp}), 41.28 (C_{Cp}), 37.11 (CH_3), 33.60 (C_{COD}), 33.53 (C_{COD}), 32.85 ($-\text{CH}_2-$), 31.30 ($-\text{CH}_2-$), 29.73 (C_{COD}), 28.83 (C_{COD}).

MS (204 °C), m/z (%): 510 (14) $[\text{M}]^+$, 474 (20) $[\text{M} - \text{HCl}]^+$, 366 (100) $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Ir}]^+$.

5.3.5.14 $[(\text{Cp}^{\text{H}}\text{IM}^{\text{H}}\text{Me})\text{NiCl}]$ 24

1.02 g (7.89 mmol) wasserfreies NiCl_2 werden mit 50 ml Dimethylsulfoxid versetzt und bis zum Erreichen einer klaren grünen Lösung bei 50 °C gerührt. Danach werden 2.24 ml (21.7 mmol) Diethylamin zugegeben und 10 min Schutzgas eingeleitet. Anschließend tropft man unter Rühren eine Lösung von 2.21 g (8.68 mmol) $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{IM}^{\text{H}}\text{Me}]\text{Br}$ **6** in 10 ml Dimethylsulfoxid und rührt weitere 12 h bei 50 °C. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 30 ml Tetrahydrofuran extrahiert. Die rote Tetrahydrofuran-Lösung wird abdekantiert und im Vakuum evaporiert. Man erhält 1.24 g (46 %) eines roten Feststoffes. Ein Teil des Produktes wird in Tetrahydrofuran aufgenommen und bei –30 °C zur Kristallisation gestellt. Die entstandenen Einkristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

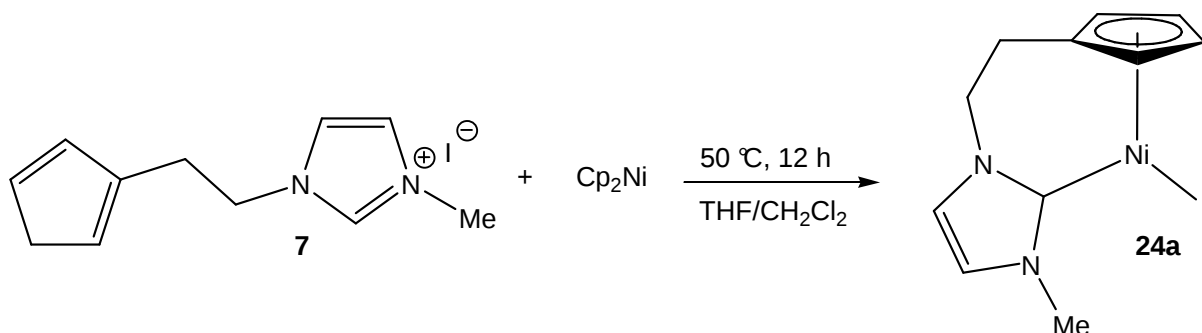
Schmp.: 111 °C (Zers.)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 5.77 (m, 1H, H4), 5.64 (m, 1H, H5), 5.12 (m, 4H, Cp–H), 4.01 (s, 3H, –CH₃), 2.93 (m, 2H, –CH₂–), 1.38 (m, 2H, –CH₂–).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 160.49 (NCN), 123.74 (C4), 121.76 (C5), 95.73 (C_{Cp}), 94.68 (C_{Cp}), 50.87 (N–CH₂–), 38.61 (Me), 26.23 (CH₂).

MS (158 °C), m/z (%): 312 (24) $[\text{M}(\text{Br})]^+$, 266 (2) $[\text{M}(\text{Cl})]^+$, 231 (3) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 173 (100) $[\text{M} - \text{NiCl}]^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{Ni}$ (M = 267.38 g/mol): Ber.: C, 49.41; H, 4.90; N, 10.48; gef.: C, 49.12; H, 5.23; N, 10.27.

5.3.5.15 $[(\text{Cp}^{\text{H}}\text{IMe})\text{NiI}]$ 24b

Nach Vorlage von 2.32 g (7.76 mmol) $[(\text{Cp}^{\text{H}}\text{IMe})\text{NiI}]$ 7 in 40 ml Tetrahydrofuran und 10 ml CH_2Cl_2 werden 1.38 g Nickelocen (7.28 mmol) zugegeben. Es wird 12 h bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den Rückstand versetzt man mit 20 ml Benzol und extrahiert das Produkt mit Hilfe eines Ultraschallbades (Fa. Bandelin, Sonorex). Die dunkelrote Benzol-Lösung wird abdekantiert, das Volumen im Vakuum reduziert und nach Zugabe von 40 ml n-Pentan wird der sich bildende rote Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird solange mit n-Pentan gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 1.52 g (58 %) eines roten Feststoffes.

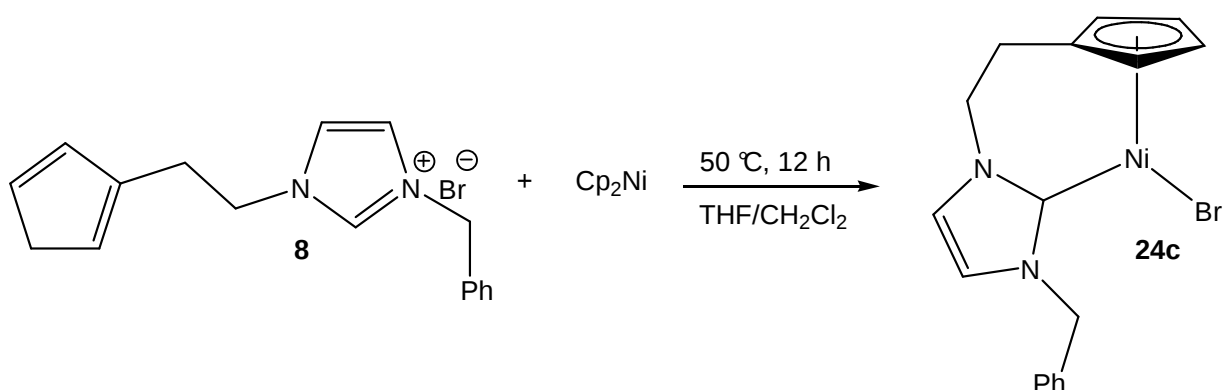
Schmp.: $98\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 5.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9\text{ Hz}$, 1H, H4), 5.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1\text{ Hz}$, 1H, H5), 5.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.4\text{ Hz}$, 2H, Cp-H), 5.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.4\text{ Hz}$, 2H, Cp-H), 3.77 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.11 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.07 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 162.14 (NCN), 122.47 (C4), 121.37 (C5), 94.91 (C_{ipso}), 92.32 (C_{Cp}), 91.47 (C_{Cp}), 51.36 (N- CH_2-), 39.25 (Me), 25.29 (CH_2).

MS ($80\text{ }^\circ\text{C}$), m/z (%): 358 (92) $[\text{M}]^+$, 231 (96) $[\text{M} - \text{I}]^+$, 173 (62) $[\text{M} - \text{Ni} - \text{I}]^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{IN}_2\text{Ni}$ (M = 358.83 g/mol): Ber.: C, 36.82; H, 3.65; N, 7.81; gef.: C, 37.53; H, 3.94; N, 8.11.

5.3.5.16 $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{Im}^{\text{H}}\text{Bz}]\text{NiBr}$ **24c**

1.03 g (3.11 mmol) $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{Im}^{\text{H}}\text{Bz}]\text{Br}$ **8** und 558 mg (2.96 mmol) Nickelocen werden in 40 ml Tetrahydrofuran und 10 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Nach 12 h Rühren bei 50 °C wird analog zu **24a** aufgearbeitet. Man erhält 721 mg (63 %) eines roten Feststoffes.

Schmp.: 104 °C (Zers.)

^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 7.09 (m, 5H, H_{Ph}), 6.13 (m, 1H, H_4), 5.90 (s, 2H, H_{Bz}), 5.85 (m, 1H, H_5), 5.45 (m, 2H, Cp-H), 5.37 (m, 2H, Cp-H), 3.10 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 0.82 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$).

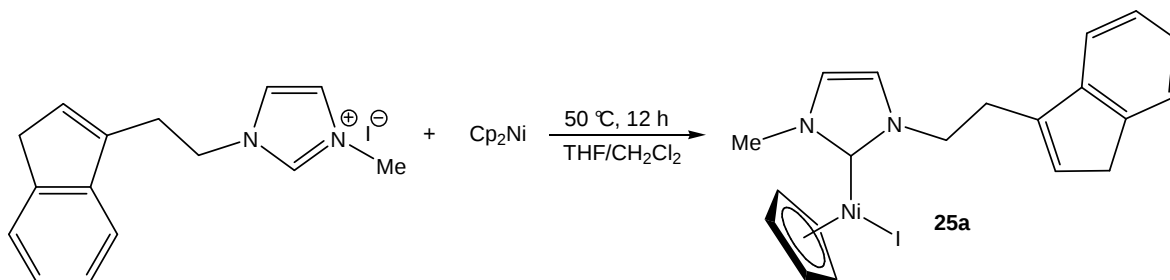
^1H -NMR (200 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C): δ 7.70-7.65 (m, 2H, H_{Ph}), 7.44-7.31 (m, 3H, H_{Ph}), 7.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H_4), 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H_5), 5.93 (s, 2H, H_{Bz}), 5.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2H, Cp-H), 5.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2H, Cp-H), 4.27 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.70 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C): δ 160.52 (NCN), 135.73 (C_{Ph}), 128.53 (C_{Ph}), 128.42 (C_{Ph}), 127.63 (C_{Ph}), 124.05 (C_4), 123.76 (C_5), 100.58 (C_{ipso}), 95.62 (C_{Cp}), 95.29 (C_{Cp}), 90.01 (C_{Cp}), 53.46 (N-CH_2-), 52.50 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 27.17 (CH_2).

MS (226 °C), m/z (%): 388 (18) $[\text{M}]^+$, 306 (24) $[\text{M} - \text{NiBr}]^+$, 249 (90) $[\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2]^+$, 158 (32) $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2]^+$, 91 (100) $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$.

HRMS, m/z (%): Ber.: 385.9936 (^{58}Ni); gef.: 385.9936.

5.3.5.17 1-(2-(1H-Inden-3-yl)ethyl)-1-methylimidazol-2-yliden-(η^5 -cyclopentadienyl) nickel(II)chlorid **25a**



Zu einer Suspension von 1.50 g (4.27 mmol) 1-(2-(1H-Inden-3-yl)ethyl)-1-methylimidazoliumiodid **5a** in 40 ml Tetrahydrofuran und 10 ml CH₂Cl₂ werden 807 mg Nickelocen (4.27 mmol) gegeben. Es wird 12 h bei 45 °C gerührt, und die zu **24a** analoge Aufarbeitung liefert 3.28 g (53 %) eines roten Feststoffes.

Schmp.: 131 °C (Zers.)

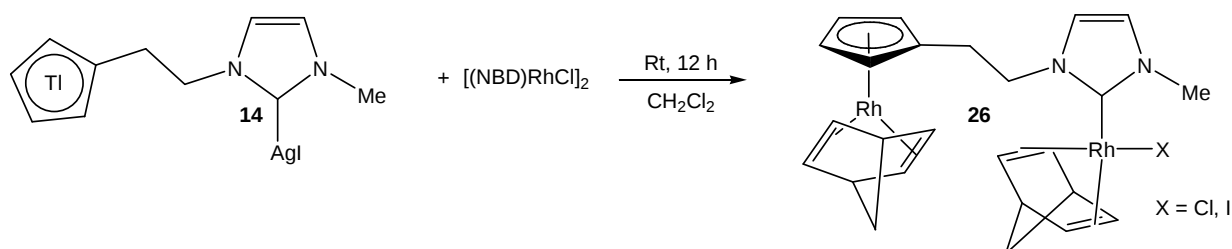
¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 7.67 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, H_{Ind}), 7.32 (m, 2H, H_{Ind}), 7.18 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H_{Ind}), 6.31 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H₄), 6.24 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H₅), 6.18 (s, 1H, C_{Ind}-H), 5.19 (s, 5H, Cp-H), 4.80 (m, 1H, NCH₂-), 4.51 (m, 1H, NCH₂-), 3.23 (m, 1H, -CH₂-), 3.20 (m, 1H, -CH₂-), 3.69 (s, 3H, -CH₃), 3.08 (s, 2H, C_{Ind}-H₂).

MS (161 °C), m/z (%): 474 (28) [M]⁺, 374 (42) [M - I]⁺, 281 (100) [M - I - C₅H₅]⁺, 223 (18) [M - I - C₅H₅ - Ni]⁺.

C₂₀H₂₁IN₂Ni (M = 474.99 g/mol): Ber.: C, 50.57; H, 4.46; N, 5.90; gef.: C, 50.97; H, 4.83; N, 6.12.

5.3.6 Darstellung der homobimetallischen Metallocen-imidazol-2-yliden-komplexe

5.3.6.1 $[(\text{Cp}^{\text{IMe}})\text{Rh}_2(\text{NBD})_2]\text{X}$ 26

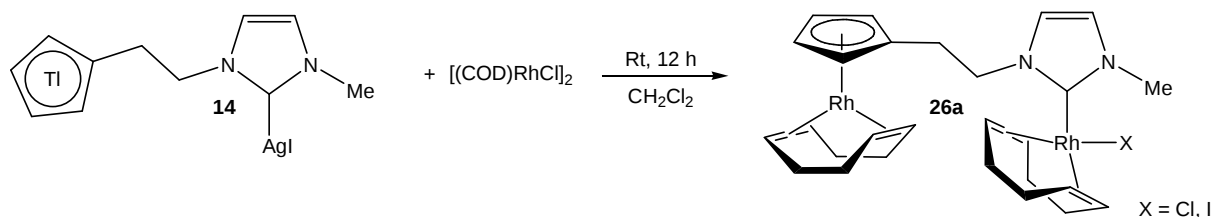


500 mg (0.82 mmol) $[\text{Ti}(\text{Cp}^{\text{IMe}})\text{AgI}]$ **14** und 366 mg (0.82 mmol) $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der sich bildende Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum evaporiert. Es können 290 mg (51 %) eines gelben Feststoffes isoliert werden.

^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 6.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H4), 6.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H4), 5.11 (m, 2H, Cp–H), 5.00 (m, 2H, Cp–H), 4.38 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.55 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.60 (m, 4H, $\text{NBD}_{\text{Olef.}}$), 3.44 (m, 4H, $\text{NBD}_{\text{Olef.}}$), 3.41 (m, 2H, NBD), 3.32 (m, 2H, NBD), 2.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.04 (m, 2H, NBD), 0.86 (m, 2H, NBD).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 181.06 ($^1J_{\text{RhC}} = 57.5$ Hz, NCN), 123.28 (C4), 120.87 (C5), 98.84 ($^1J_{\text{RhC}} = 4.3$ Hz, C_{ipso}), 84.71 ($^1J_{\text{RhC}} = 3.8$ Hz, C_{Cp}), 83.65 ($^1J_{\text{RhC}} = 4.2$ Hz, C_{Cp}), 56.69 ($^1J_{\text{RhC}} = 6.7$ Hz, CH_2 , NBD), 51.83 (NCH₂), 46.20 ($^1J_{\text{RhC}} = 2.4$ Hz, CH, NBD), 38.28 (Me), 29.11 ($^1J_{\text{RhC}} = 10.3$ Hz, $\text{NBD}_{\text{Olef.}}$), 28.81 ($^1J_{\text{RhC}} = 10.4$ Hz $\text{NBD}_{\text{Olef.}}$), 28.76 (CH_2).

MS (228 °C), m/z (%): 690 (3) $[\text{M}]^+$, 598 (51) $[\text{M} - \text{NBD}]^+$, 506 (14) $[\text{M} - (\text{NBD})_2]^+$, 276 (100) $[\text{M} - \text{NBD} - \text{I} - \text{Rh} - \text{NBD}]^+$, 194 $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Rh}]^+$.

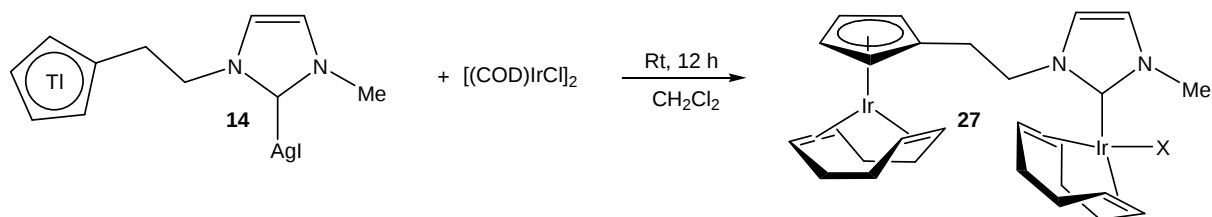
5.3.6.2 $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Rh}_2(\text{COD})_2)\text{X}]$ 26a

Zu einer Suspension von 573 mg (0.93 mmol) $[\text{Ti}(\text{Cp}^{\text{IMe}})\text{AgI}]$ **14** in 40 ml CH_2Cl_2 419 mg (0.85 mmol) $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ werden zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Der sich bildende Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Man erhält 344 mg (56 %) eines gelben Feststoffes.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 6.80-6.73 (m, 2H, H4, H5), 5.08 (m, 4H, Cp-H), 4.75-4.49 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4.08 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.86 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 3.35-3.21 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 2.93-2.60 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.36-2.17 (m, 8H, COD), 1.95-1.86 (m, 8H, COD).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ 179.81 ($^1J_{\text{RhC}} = 50.1$ Hz, NCN), 122.65 (C4), 121.02 (C5), 102.17 ($^1J_{\text{RhC}} = 3.8$ Hz, C_{ipso}), 86.88 ($^1J_{\text{RhC}} = 3.5$ Hz, C_{Cp}), 86.62 ($^1J_{\text{RhC}} = 3.5$ Hz, C_{Cp}), 85.67 ($^1J_{\text{RhC}} = 3.8$ Hz, C_{Cp}), 85.50 ($^1J_{\text{RhC}} = 3.8$ Hz, C_{Cp}), 63.07 ($^1J_{\text{RhC}} = 14.1$ Hz, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 62.88 ($^1J_{\text{RhC}} = 14.1$ Hz, $\text{COD}_{\text{olef.}}$), 51.04 (NCH_2), 37.14 (Me), 32.08 (C_{COD}), 32.00 (C_{COD}), 29.15 (C_{COD}), 28.72 (C_{COD}), 27.49 (CH_2).

MS (222 °C), m/z (%): 722 (4) $[\text{M}]^+$, 614 (62) $[\text{M} - \text{COD}]^+$, 504 (14) $[\text{M} - (\text{COD})_2]^+$, 276 (100) $[\text{M} - \text{COD} - \text{I} - \text{Rh} - \text{COD}]^+$.

5.3.6.3 $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Ir})_2(\text{COD})_2]\text{X}$ 27

304 mg (0.50 mmol) $[\text{Ti}(\text{Cp}^{\text{IMe}})\text{AgI}]$ **14** und 333 mg (0.50 mmol) $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zu **26** analoge Aufarbeitung liefert 250 mg (62 %) eines gelben Feststoffes.

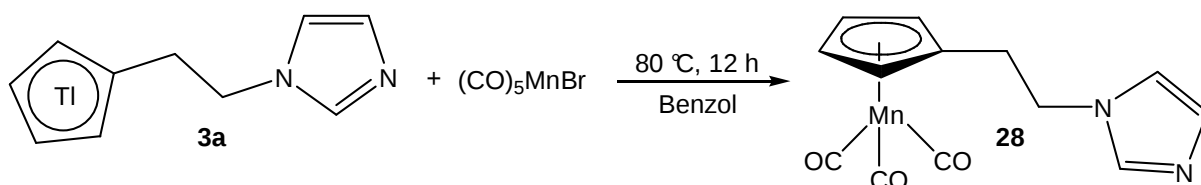
^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 6.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H4), 6.76 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H4), 5.14 (m, 4H, Cp–H), 4.70–4.55 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4.49–4.34 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{Olef.}}$), 3.96 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.02–2.82 (m, 4H, $\text{COD}_{\text{Olef.}}$), 2.75–2.49 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.30–2.15 (m, 8H, COD), 1.86–1.78 (m, 8H, COD).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ 178.15 (C2), 122.27 (C4), 120.86 (C5), 97.68 (C_{ipso}), 82.07 (C_{Cp}), 81.06 (C_{Cp}), 51.08 (NCH_2), 45.96 (C_{COD}), 45.75 (C_{COD}), 33.55 (C_{COD}), 33.43 (C_{COD}), 36.83 (Me), 28.38 (CH_2).

MS (219 °C), m/z (%): 810 (66) $[\text{M}]^+$, 700 (52) $[\text{M} - \text{COD}]^+$, 662 (100) $[\text{M} - \text{COD} - \text{Cl}]^+$, 474 (16) $[\text{M} - \text{COD} - \text{Cl} - \text{Ir}]^+$, 366 (30) $[\text{M} - \text{COD} - \text{Cl} - \text{Ir} - \text{COD}]^+$.

5.3.7 Darstellung der verbrückten Metallocen-Imidazolium-Komplexe

5.3.7.1 [(CpIMI)Mn(CO)₃] 28



Eine Suspension von 1.11 g (3.06 mmol) [1-(2-(Cyclopentadienyl)ethyl)-1H-imidazol]thallium **3a** in 50 ml Benzol wird mit 765 mg $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ (2.78 mmol) versetzt und anschließend 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das entstandene Thalliumbromid wird über 5 cm Al_2O_3 abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die Zielverbindung fällt in 47%-iger Ausbeute in Form eines orangen Öls an.

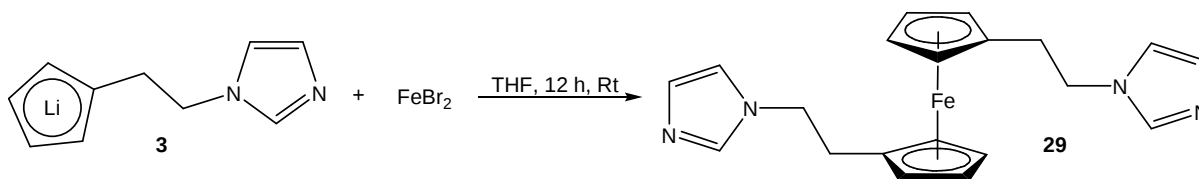
^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.15 (s, 1H, H2), 7.00 (s, 1H, H4), 6.30 (s, 1H, H5), 3.88 (m, 2H, Cp-H), 3.71 (m, 2H, Cp-H), 3.08 (m, 2H, NCH_2 -), 1.84 (m, 2H, CH_2 -).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 138.32 (C2), 127.95 (C5), 118.44 (C4), 112.56 (C_{ipso}), 86.86 (C_{Cp}), 78.39 (C_{Cp}), 48.66 (N-CH_2 -), 30.94 ($-\text{CH}_2$ -).

MS ($161\text{ }^\circ\text{C}$), m/z (%): 298 (16) $[\text{M}]^+$, 270 (1) $[\text{M} - (\text{CO})]^+$, 242 (1) $[\text{M} - (\text{CO})_2]^+$, 214 (100) $[\text{M} - (\text{CO})_3]^+$, 145 (18) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mn}]^+$, 136 (70) $[\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{Mn}]^+$.

HRMS, m/z (%): Ber.: 298.0150; gef.: 298.0146 $[\text{M}]^+$, ber.: 214.0303; gef.: 214.0308 $[\text{M} - (\text{CO})_3]^+$, ber.: 145.9928; gef.: 145.9926 $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mn}]^+$.

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2014, 1920\text{ cm}^{-1}$.

5.3.7.2 [(CpIMI)₂Fe] 29

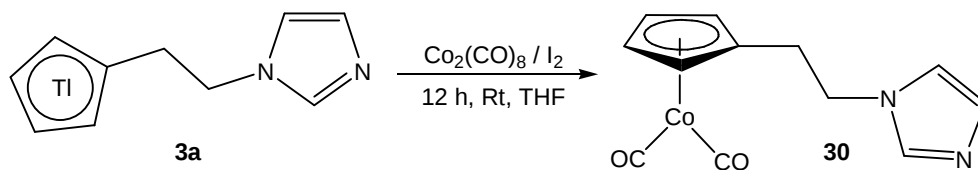
Eine Lösung von 0.832 g (4.96 mmol) [1-(2-(Cyclopentadienyl)ethyl)-1H-imidazol]lithium **3** in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 1.07 g FeBr₂ (4.96 mmol) versetzt und anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die erhaltene Suspension wird über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum abdestilliert. Es können 954 mg (56 %) eines rot-braunen Öls isoliert werden.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 7.03 (s, 1H, H2), 6.89 (s, 1H, H4), 6.81 (s, 1H, H5), 4.13 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, –CH₂–), 4.01 (t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, Cp–H), 3.86 (t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, Cp–H), 2.73 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, NCH₂–).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 136.39 (C2), 128.44 (C5), 118.20 (C4), 105.81 (C_{ipso}), 68.30 (C_{Cp}), 68.03 (C_{Cp}), 47.75 (N–CH₂–), 31.11 (–CH₂–).

MS (223 °C), m/z (%): 374 (64) [M]⁺, 306 (58) [M – C₃H₃N₂]⁺, 215 (100) [M – C₁₀H₁₁N₂]⁺, 160 (30) [C₁₀H₁₁N₂]⁺.

HRMS, m/z (%): Ber.: 374.1202; gef.: 374.1194.

5.3.7.3 $[(\text{Cp}|\text{IMI})\text{Co}(\text{CO})_2]$ 30

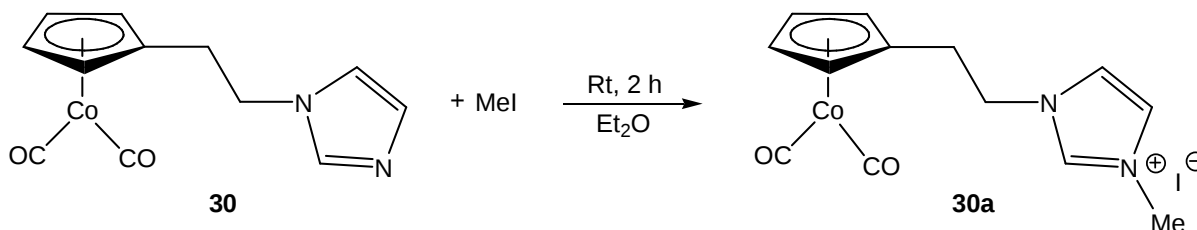
Zu 1.014 g (2.97 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 20 ml THF werden 753 mg (2.97 mmol) Iod gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die dabei entstehende grüne Lösung wird im Anschluss mit 2.35 g (6.46 mmol) [1-(2-(Cyclopentadienyl)ethyl)-1H-imidazol]thallium **3a** versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h gerührt und anschließend über Aluminiumoxid abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 277 mg (34 %) des Produktes in Form eines roten Öls.

^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 7.15 (s, 1H, H2), 7.03 (s, 1H, H4), 6.30 (s, 1H, H5), 4.29 (m, 2H, Cp-H), 4.18 (m, 2H, Cp-H), 3.10 (m, 2H, NCH_2 -), 1.84 (m, 2H, $-\text{CH}_2$ -).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 204.46 (CO), 140.42 (C2), 127.70 (C5), 122.70 (C4), 85.02 (C_{Cp}), 83.55 (C_{Cp}), 52.88 (N-CH_2 -), 27.73 ($-\text{CH}_2$ -).

MS (101 °C), m/z (%): 274 (1) $[\text{M}]^+$, 246 (20) $[\text{M} - \text{CO}]^+$, 218 (1) $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 150 (70) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Co}]^+$.

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2013, 1948 \text{ cm}^{-1}$.

5.3.7.4 $[(\text{Cp}^{\text{H}}\text{IMI})\text{Co}(\text{CO})_2]\text{I}$ **30a**

277 mg $[(\text{Cp}^{\text{H}}\text{IMI})\text{Co}(\text{CO})_2]$ **30** (1.0 mmol) und 1 ml Methyliodid werden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Zugabe von 10 ml Diethylether führt zur Bildung eines braunen Öls. Nach Abdekantieren der Ether-Phase wird der Rückstand mit 3 x 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 354 mg (95 %) eines hellbraunen Feststoffes.

Schmp.: 86 °C

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 9.91 (s, 1H, H2), 7.64 (s, 1H, H4), 7.49 (s, 1H, H5), 5.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2H, Cp-H), 4.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2H, Cp-H), 4.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, N-CH₂-), 4.03 (s, 3H, Me), 2.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2H, -CH₂-).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 204.03 (CO), 136.25 (C2), 123.15 (C5), 122.55 (C4), 99.73 (C_{ipso}), 84.94 (C_{Cp}), 83.75 (C_{Cp}), 49.79 (N-CH₂-), 36.79 (CH₃), 28.43 (-CH₂-).

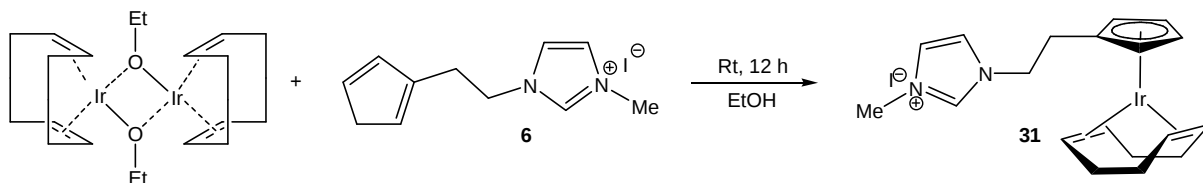
MS (EI, 184 °C), m/z (%): 260 (34) $[\text{M} - \text{HI} - \text{CO}]^+$, 232 (100) $[\text{M} - \text{HI} - 2\text{CO}]^+$, 150 (38) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Co}]^+$, 82 (38) $[\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2]^+$.

MS (FAB), m/z (%): 289 (100) $[\text{M} - \text{I}]^+$, 261 (70) $[\text{M} - \text{I} - \text{CO}]^+$, 233 (65) $[\text{M} - \text{I} - 2\text{CO}]^+$, 175 (53) $[\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$.

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2009, 1940 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{CoIN}_2\text{O}_2$ (M = 416.1 g/mol): Ber.: C, 37.52; H, 3.39; N, 6.73; gef.: C, 37.84; H, 3.34; N, 6.90.

5.3.7.5 [(Cp^HIM^HMe)Ir(COD)]I **31**



0.92 ml einer 3.32 M Lösung von Natriumethanolat in Ethanol werden unter Rühren langsam zu einer Suspension von 492 mg Bis[μ -chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-iridium(I)] (0.73 mmol) in 30 ml Ethanol gegeben. Nach zehnminütigem Rühren bei Raumtemperatur werden 443 mg (1.47 mmol) [Cp^HIM^HMe]I **7** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Rohprodukt zweimal mit je 10 ml eiskaltem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 615 mg (70 %) eines gelben Feststoffes.

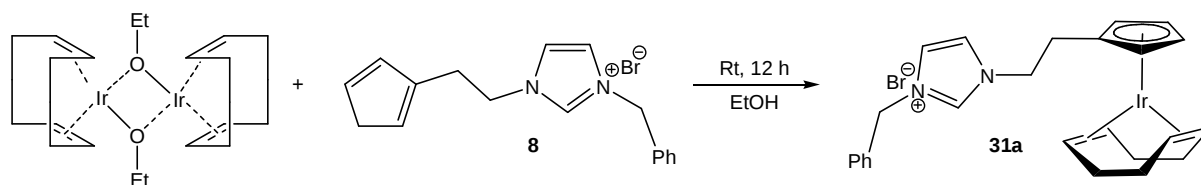
Schmp.: 51 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 9.85 (s, 1H, H₂), 7.50 (s, 1H, H₄), 7.40 (s, 1H, H₅), 5.12 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, Cp–H), 5.07 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, Cp–H), 4.55 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, –CH₂–), 4.07 (m, 5H, –CH₃ und COD_{Oelf.}), 3.63 (m, 2H, COD_{Olef.}), 2.80 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, –CH₂–), 2.00 (m, 6H, COD), 1.77 (m, 2H, COD).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 136.85 (C₂), 123.32 (C₄), 122.42 (C₅), 94.81 (C_{ipso}), 82.18 (C_{Cp}), 81.66 (C_{Cp}), 51.84 (NCH₂), 47.38 (C_{COD}), 37.09 (Me), 33.68 (C_{COD}), 28.68 (CH₂).

MS (FAB), m/z (%): 475 (92) [M – I]⁺, 392 (62) [C₁₅H₂₀Ir]⁺.

C₁₉H₂₆IrN₂ (M = 602.01 g/mol): Ber.: C, 37.94; H, 4.36; N, 4.66; gef.: C, 37.63; H, 3.99; N, 4.51.

5.3.7.6 $[(\text{Cp}^{\text{H}}\text{IMI}^{\text{H}}\text{Bz})\text{Ir}(\text{COD})]\text{Br}$ **31a**

0.88 ml einer 8.96 M Lösung von Natriumethanolat in Ethanol werden unter Rühren langsam zu einer Suspension von 1.28 g Bis[μ -chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-iridium(I)] (1.90 mmol) in 30 ml Ethanol gegeben. Nach zehnmminütigem Rühren bei Raumtemperatur werden 1.26 g (3.80 mmol) $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{IMI}^{\text{H}}\text{Bz}]\text{Br}$ **8** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Rohprodukt zweimal mit je 10 ml eiskaltem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 1.52 g (63 %) eines gelben Feststoffes.

Schmp.: 49 °C (Zers.)

^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 10.10 (s, 1H, H₂), 7.45-7.37 (m, 5H, Ph), 7.24 (s, 1H, H₄), 7.20 (s, 1H, H₅), 5.55 (s, 2H, H_{Bz}), 5.07 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, Cp-H), 5.01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, Cp-H), 4.54 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, -CH₂-), 3.92 (m, 2H, COD_{Oelf.}), 3.62 (m, 2H, COD_{Olef.}), 2.77 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, -CH₂-), 2.05 (m, 4H, COD), 1.74 (m, 4H, COD).

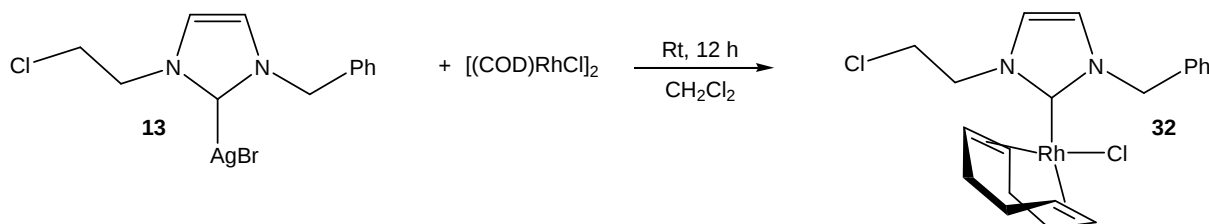
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 137.24 (C₂), 133.09 (C_{Ph}), 122.28 (C₄), 121.41 (C₅), 94.82 (C_{ipso}), 82.16 (C_{Cp}), 81.65 (C_{Cp}), 53.36 (C_{Bz}), 51.83 (NCH₂), 47.41 (C_{COD}), 33.71 (C_{COD}), 28.68 (CH₂).

MS (FAB), m/z (%): 551 (92) $[\text{M} - \text{I}]^+$, 442 (21) $[\text{M} - \text{I} - \text{H} - \text{COD}]^+$, 391 (70) $[\text{M} - \text{I} - (\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2)]^+$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{BrIrN}_2$ ($M = 630.64$ g/mol): Ber.: C, 47.61; H, 4.79; N, 4.44; gef.: C, 47.89; H, 5.04; N, 4.68.

5.3.8 Darstellung der 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-Komplexe

5.3.8.1 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-(η^4 -cycloocta-1,5-dien)-rhodiumchlorid **32**



0.80 g (1.95 mmol) 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazoliumbromid **13** und 454 mg (0.92 mmol) $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Silberbromid wird über Celite abfiltriert, und nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Rohprodukt zweimal mit je 10 ml eiskaltem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 715 mg (78 %) eines gelben Feststoffes.

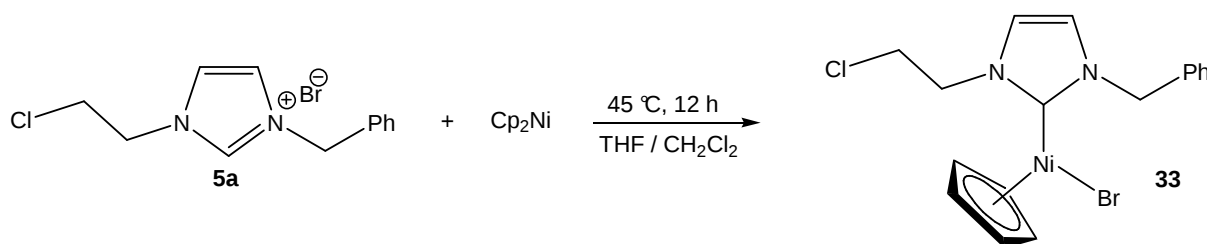
Schmp.: 206 °C

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 7.37 (m, 5H, H_{Phenyl}), 7.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H4), 6.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1H, H5), 5.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz, 1H, H_{Bz}), 5.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz, 1H, H_{Bz}), 5.15 (m, 1H, $-\text{CH}_2$), 5.08 (m, 2H, CH_2), 4.68 (m, 1H, $-\text{CH}_2$), 4.30-4.02 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{Olef.}}$), 3.33 (m, 2H, $\text{COD}_{\text{Olef.}}$), 2.37 (m, 4H, COD), 1.94 (m, 4H, COD).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 183.25 ($^1J_{\text{RhC}} = 51.5$ Hz, C2), 135.93 (C_{Ph}), 128.58 (C_{Ph}), 128.31 (C_{Ph}), 127.87 (C_{Ph}), 121.95 (C4), 120.10 (C5), 98.73 ($^1J_{\text{RhC}} = 7.0$ Hz, $\text{COD}_{\text{Olef.}}$), 68.65 ($\text{COD}_{\text{Olef.}}$), 68.31 ($\text{COD}_{\text{Olef.}}$), 68.03 ($\text{COD}_{\text{Olef.}}$), 54.31 ($\text{N}-\text{CH}_2-$), 51.97 (CH_2-Ph), 43.34 ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 32.67 (C_{COD}), 32.40 (C_{COD}), 28.50 (C_{COD}), 27.69 (C_{COD}).

$C_{20}H_{25}Cl_2N_2Rh$ ($M = 467,24$ g/mol): Ber.: C, 51.41; H, 5.39; N, 6.00; gef.: C, 51.01; H, 5.65; N, 6.29.

5.3.8.2 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazol-2-yliden-(η^5 -cyclopentadienyl) nickelchlorid **33**



Nach Vorlage von 4.38 g (14.5 mmol) 3-(2-Chlorethyl)-1-benzylimidazoliumbromid **5a** in 40 ml Tetrahydrofuran und 10 ml CH_2Cl_2 werden 2.73 g Nickelocen (14.5 mmol) zugegeben. Es wird 12 h bei 45 °C gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den Rückstand versetzt man mit 20 ml Benzol und extrahiert das Produkt mit Hilfe eines Ultraschallbades (Fa. Bandelin, *Sonorex*). Die dunkelrote Benzol-Lösung wird abdekantiert, das Volumen im Vakuum reduziert und nach Zugabe von 40 ml n-Pentan der sich bildene rote Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird solange mit n-Pentan gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 3.28 g (53 %) eines roten Feststoffes.

Ein Teil des Produktes wird in $CHCl_3$ aufgenommen, und durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels entstehen geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse.

Schmp.: 144 °C

1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 7.44 (d, $^3J_{HH} = 1.9$ Hz, 1H, H4), 7.38 (m, 5H, H_{Phenyl}), 7.14 (d, $^3J_{HH} = 2.1$ Hz, 1H, H5), 6.12 (s, 2H, H_{Bz}), 5.18 (s, 5H, Cp), 4.37 (t, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, 2H, $-CH_2Cl$), 2.81 (t, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 2H, $-CH_2IMI$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 163.69 (C2), 135.95 (C_{Ph}), 128.73 (C_{Ph}), 127.86 (C_{Ph}), 127.40 (C_{Ph}), 123.61 (C4), 122.22 (C5), 91.72 (C_{Cp}), 55.75 ($\text{N-CH}_2\text{-}$), 53.30 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 43.40 ($\text{-CH}_2\text{-Cl}$)

MS (145 °C), m/z (%): 424 (10) $[\text{M}]^+$, 359 (6) $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_5]^+$, 278 (8) $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_5 - \text{Br}]^+$

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BrClN}_2\text{Ni}$ ($M = 424.39$ g/mol): Ber.: C, 48.11; H, 4.28; N, 6.60; gef.: C, 47.62; H, 4.49; N, 6.59

6 Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

Bu	n-Butyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
Bz	Benzyl
CHN	Elementaranalyse
COD	Cycloocta-1,5-dien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp'	Methylcyclopentadienyl
CpIMI	1-[2-(η^5 -Cyclopentadienyl)ethyliden]-imidazol
Cp ^{IMI} Me	1-[2-(η^5 -Cyclopentadienyl)ethyliden]-3-methylimidazol-2-yliden
CpIMI ^H Me	1-[2-(η^5 -Cyclopentadienyl)ethyliden]-3-methylimidazolium
Cp ^H IMI ^H Me	1-[2-(Cyclopenta-2,4-dienyl)ethyliden]-3-methylimidazolium
^H Cp ^{IMI} Me	1-[2-(Cyclopenta-2,4-dienyl)ethyliden]-3-methylimidazol-2-yliden
D	Duplett
DiPP	2,6-Diisopropylphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
Emim	Ethyl-methylimidazolium
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
Fc	Ferrocenyl
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Imes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
Ind	Indenyl
lpr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IR	Infrarotspektroskopie

L	Ligand
LM	Lösungsmittel
m	Multiplett
M	Metall
M ⁺	Molekülion
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
Mes	Mesityl
ML _n	Übergangsmetallfragment
MS	Massenspektrometrie
MTB	Methyl- ^t Butylether
M/z	Masse / Ladungsverhältnis in atomaren Einheiten
NMR	Kernspin-Resonanz-Spektroskopie
NBD	Bicyclo[2.2.1]hepta-1,5-dien
Ph	Phenyl
ⁱ Pr	Isopropyl
Q	Quartett
R	Organischer Rest
R'	Von R verschiedener organischer Rest
S	Singulett
SCE	Saturated calomel electrode
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
Subl.	Sublimation
T	Triplett
TMS	Trimethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
ÜM	Übergangsmetall
X	Halogen
Zers.	Zersetzung

6.2 Daten zu den Kristallstrukturanalysen

6.2.1 Kristallstrukturdaten von 5c

Tabelle 6.2.1.1: Kristallstrukturdaten von C₁₂H₁₆Br₂N₄ **5c**

Summenformel	C ₁₂ H ₁₆ Br ₂ N ₄
Molmasse	376.11
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Gitterparameter	a = 5.0169(2) Å α = 90° b = 11.6463(5) Å β = 96.4990(10)° c = 12.9428(6) Å γ = 90°
Zellenvolumen	751.37(6) Å ³
Anzahl der Einheiten pro Zelle	Z = 2
Dichte (berechnet)	1.662 Mg/m ³
Linearer Absorptionskoeffizient	5.384 mm ⁻¹
F(000)	372
Kristallgröße	0.36 x 0.30 x 0.18 mm ³
Messbereich	2.36 ≤ 2θ ≤ 30.52°
h,k,l-Bereich	−6 ≤ h ≤ 7, −15 ≤ k ≤ 16, −18 ≤ l ≤ 13
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	6773
davon symmetrieunabhängig Reflexe	2282 [R(int) = 0.0403]
Verfeinerung (gegen F ²)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	2282
Unterdrückte Reflexe	6
Parameterzahl	107
GOF=S=[Σ(F _o ² −F _c ²) ² (n−p)] ^{1/2}	1.060
R=Σ F _o − F _c / Σ F _o	0.0390[F _o >4σ(F _o)], 0.0659 (alle Daten)
wR2=[Σ(F _o ² −F _c ²) ² Σ [w(F _o ²)] ²] ^{1/2}	0.0831[F _o >4σ(F _o)], 0.0970 (alle Daten)
Max/min. Restelektronendichte	0.665 und −0.594 e Å ⁻³

Tabelle 6.2.1.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{\text{(eq)}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_4$ **5c**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
C(1)	−640(14)	470(5)	3352(6)	49(2)
C(2)	3941(10)	2763(4)	4292(5)	28(1)
C(3)	1440(6)	1011(2)	3847(3)	37(1)
C(4)	343(6)	2994(2)	3175(3)	26(1)
C(5)	1493(6)	4030(2)	3351(3)	28(1)
C(6)	5515(5)	4773(2)	4525(2)	26(1)
N(1)	1893(5)	2217(2)	3755(2)	25(1)
N(2)	3764(5)	3862(2)	4047(2)	23(1)
Br(1)	4711(1)	2166(1)	1247(1)	29(1)

Tabelle 6.2.1.3: Bindungsabstände [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] in $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_4$ **5c**

Bindung	Abstand	Atome	Winkel
C(1)–C(3)	1.321(7)	N(2)–C(2)–N(1)	108.1(4)
C(2)–N(1)	1.335(5)	C(1)–C(3)–N(1)	123.6(4)
C(2)–N(2)	1.319(5)	C(5)–C(4)–N(1)	107.13(16)
C(3)–N(1)	1.430(4)	C(4)–C(5)–N(2)	106.81(16)
C(4)–C(5)	1.3462	N(2)–C(6)–C(6)#1	111.03(18)
C(4)–N(1)	1.362(4)	C(2)–N(1)–C(4)	109.2(3)
C(5)–N(2)	1.384(4)	C(2)–N(1)–C(3)	123.0(3)
C(6)–N(2)	1.4689	C(4)–N(1)–C(3)	127.7(3)
C(6)–C(6)#1	1.483(5)	C(2)–N(2)–C(5)	108.8(3)
		C(2)–N(2)–C(6)	125.4(2)
		C(5)–N(2)–C(6)	125.51(16)

Symmetrie Transformation, die genutzt wurde, um dieses Atom zu erzeugen:

#1 $-x+1, -y+1, -z+1$

Tabelle 6.2.1.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_4$ **5c**

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	65(4)	26(3)	53(4)	−3(3)	−8(3)	−15(3)
C(2)	25(2)	21(2)	36(3)	1(2)	−6(2)	−1(2)
C(3)	44(3)	17(2)	48(4)	−2(2)	−8(2)	1(2)
C(4)	26(2)	22(2)	29(3)	−2(2)	−5(2)	1(2)
C(5)	28(2)	20(2)	33(3)	−2(2)	−7(2)	2(2)
C(6)	22(2)	21(2)	34(3)	−2(2)	−3(2)	−7(2)
N(1)	27(2)	17(2)	30(2)	−3(2)	−4(2)	0(1)
N(2)	17(2)	20(2)	32(2)	−4(2)	−3(1)	−1(1)
Br(1)	27(1)	23(1)	34(1)	−3(1)	−8(1)	−2(1)

Tabelle 6.2.1.5: Wasserstoffpositionen* und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_4$ **5c**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
H(1A)	−1908	875	2916	59
H(1B)	−837	−317	3440	59
H(2)	5262	2427	4758	34
H(3)	2677	585	4278	45
H(4)	−1216	2837	2738	32
H(5)	880	4725	3062	33
H(6A)	5619	5392	4030	31
H(6B)	7309	4471	4704	31

* Die berechneten Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Positionen ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--H}$ 0.97 $\text{\AA}$ bzw. $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{--H}$ 0.93 $\text{\AA}$, $U_{\text{(eq)}} = 0.08 \text{\AA}^2$) berechnet.

Tabelle 6.2.1.6: Wasserstoffbrückenbindungen von **5c**

Donor – H....Akzeptor	D – H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D – H...A [°]
C(4) – H(4) ..Br(1)	0.93	2.76	3.681(4)	170
C(2) – H(2) ..Br(1)	0.93	2.82	3.623(6)	145
C(6) – H(6B) .Br(1)	0.97	2.92	3.665(3)	134

6.2.2 Kristallstrukturdaten von 15a

Tabelle 6.2.2.1: Kristallstrukturdaten von $[(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{Ti}(\text{NEt})_2]^+\text{I}^-$ **15a**

Summenformel	$\text{C}_{19} \text{H}_{33} \text{I} \text{N}_4 \text{Ti}$	
Molmasse	492.29	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14)	
Gitterparameter	$a = 11.4130(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.0213(6) \text{ \AA}$	$\beta = 92.6790(10)^\circ$
	$c = 12.0567(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellenvolumen	$2202.17(13) \text{ \AA}^3$	
Anzahl der Einheiten pro Zelle	$Z = 4$	
Dichte (berechnet)	1.485 Mg/m^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	1.800 mm^{-1}	
$F(000)$	1000	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.24 \times 0.20 \text{ mm}^3$	
Messbereich	$2.12 \leq 2\theta \leq 30.52^\circ$	
h,k,l -Bereich	$-16 \leq h \leq 12, -20 \leq k \leq 22, -17 \leq l \leq 15$	
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	20489	
davon symmetrieunabhängig Reflexe	6726 [$R(\text{int}) = 0.1006$]	
Max. und min. transmission	0.7148 und 0.5330	
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	6726	
Parameterzahl	231	
$\text{GOF} = S = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$	0.913	
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0524 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.1153 (alle Daten)	
$wR2 = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum [w(F_o^2)]^2]^{1/2}$	0.0904 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.1088 (alle Daten)	
Max/min. Restelektronendichte	0.973 und $-0.725 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 6.2.2.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren. $U_{\text{(eq)}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{M}}\text{Me})\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2]^+\text{I}^-$ **15a**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
Ti	8360(1)	1757(1)	4546(1)	28(1)
I	7167(1)	1080(1)	8942(1)	44(1)
N(1)	7572(3)	3667(2)	4468(3)	31(1)
N(2)	6029(3)	2941(2)	4140(2)	30(1)
N(3)	7354(3)	800(2)	4453(3)	33(1)
N(4)	9102(3)	1792(2)	3178(3)	33(1)
C(1)	9352(3)	2664(3)	5887(3)	37(1)
C(2)	10206(3)	2221(3)	5329(3)	41(1)
C(3)	10078(4)	1362(3)	5543(4)	47(1)
C(4)	9145(4)	1273(3)	6271(4)	53(1)
C(5)	8692(4)	2064(3)	6465(3)	46(1)
C(6)	9194(4)	3584(3)	5876(3)	46(1)
C(7)	8779(3)	3929(3)	4760(3)	38(1)
C(8)	7194(3)	2863(2)	4409(3)	28(1)
C(9)	6670(4)	4220(3)	4233(3)	38(1)
C(10)	5702(3)	3767(3)	4032(3)	37(1)
C(11)	5190(3)	2261(3)	3978(4)	40(1)
C(12)	6650(3)	529(3)	5389(3)	38(1)
C(13)	6954(4)	−333(3)	5850(4)	51(1)
C(14)	7315(3)	190(3)	3533(3)	39(1)
C(15)	6113(4)	70(3)	2982(4)	51(1)
C(16)	8181(3)	1923(3)	2293(3)	38(1)
C(17)	8237(4)	2767(3)	1740(3)	49(1)
C(18)	10291(3)	1721(3)	2747(4)	45(1)
C(19)	10440(5)	987(4)	2014(4)	72(2)

Tabelle 6.2.2.3: Bindungsabstände [Å] in $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2]^+\text{I}^-$ **15a**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Ti–N(4)	1.890(3)	N(3)–C(12)	1.481(5)
Ti–N(3)	1.914(3)	N(4)–C(18)	1.480(5)
Ti–C(8)	2.218(4)	N(4)–C(16)	1.478(5)
Ti–C(3)	2.339(4)	C(1)–C(2)	1.403(6)
Ti–C(4)	2.356(4)	C(1)–C(5)	1.422(6)
Ti–C(5)	2.379(4)	C(1)–C(6)	1.485(6)
Ti–C(2)	2.387(4)	C(2)–C(3)	1.410(6)
Ti–C(1)	2.416(4)	C(3)–C(4)	1.418(7)
N(1)–C(8)	1.360(5)	C(4)–C(5)	1.393(7)
N(1)–C(9)	1.377(5)	C(6)–C(7)	1.510(6)
N(1)–C(7)	1.466(5)	C(9)–C(10)	1.334(6)
N(2)–C(8)	1.359(4)	C(12)–C(13)	1.523(6)
N(2)–C(10)	1.379(5)	C(14)–C(15)	1.509(6)
N(2)–C(11)	1.458(5)	C(16)–C(17)	1.510(6)
N(3)–C(14)	1.478(5)	C(18)–C(19)	1.485(7)

Tabelle 6.2.2.4: Bindungswinkel [°] in [(Cp^{IMl}Me)Ti(NEt)₂]⁺I⁻ **15a**

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N(4)–Ti–N(3)	105.37(14)	C(12)–N(3)–Ti	122.3(3)
N(4)–Ti–C(8)	101.69(13)	C(14)–N(3)–Ti	124.8(3)
N(3)–Ti–C(8)	106.21(13)	C(18)–N(4)–C(16)	113.0(3)
N(4)–Ti–C(3)	93.28(16)	C(18)–N(4)–Ti	139.5(3)
N(3)–Ti–C(3)	107.47(15)	C(16)–N(4)–Ti	107.6(2)
C(8)–Ti–C(3)	137.73(15)	C(2)–C(1)–C(5)	106.9(4)
N(4)–Ti–C(4)	127.76(16)	C(2)–C(1)–C(6)	125.7(4)
N(3)–Ti–C(4)	89.50(15)	C(5)–C(1)–C(6)	127.5(4)
C(8)–Ti–C(4)	122.05(16)	C(2)–C(1)–Ti	71.9(2)
C(3)–Ti–C(4)	35.16(16)	C(5)–C(1)–Ti	71.3(2)
N(4)–Ti–C(5)	141.71(15)	C(6)–C(1)–Ti	122.6(3)
N(3)–Ti–C(5)	106.91(14)	C(1)–C(2)–C(3)	109.0(4)
C(8)–Ti–C(5)	88.55(15)	C(1)–C(2)–Ti	74.1(2)
C(3)–Ti–C(5)	57.61(17)	C(3)–C(2)–Ti	70.8(2)
C(4)–Ti–C(5)	34.21(16)	C(2)–C(3)–C(4)	107.4(4)
N(4)–Ti–C(2)	84.95(14)	C(2)–C(3)–Ti	74.5(2)
N(3)–Ti–C(2)	142.07(14)	C(4)–C(3)–Ti	73.1(2)
C(8)–Ti–C(2)	107.18(14)	C(5)–C(4)–C(3)	108.0(4)
C(3)–Ti–C(2)	34.69(15)	C(5)–C(4)–Ti	73.8(2)
C(4)–Ti–C(2)	57.41(15)	C(3)–C(4)–Ti	71.8(2)
C(5)–Ti–C(2)	56.85(15)	C(4)–C(5)–C(1)	108.8(4)
N(4)–Ti–C(1)	110.53(14)	C(4)–C(5)–Ti	72.0(3)
N(3)–Ti–C(1)	141.40(14)	C(1)–C(5)–Ti	74.2(2)
C(8)–Ti–C(1)	80.20(14)	C(1)–C(6)–C(7)	113.8(3)
C(3)–Ti–C(1)	57.53(16)	N(1)–C(7)–C(6)	111.2(3)
C(4)–Ti–C(1)	57.31(16)	N(2)–C(8)–N(1)	103.3(3)
C(5)–Ti–C(1)	34.50(14)	N(2)–C(8)–Ti	131.9(3)
C(2)–Ti–C(1)	33.95(14)	N(1)–C(8)–Ti	124.4(2)
C(8)–N(1)–C(9)	111.4(3)	C(10)–C(9)–N(1)	107.0(4)
C(8)–N(1)–C(7)	125.1(3)	C(9)–C(10)–N(2)	106.6(3)
C(9)–N(1)–C(7)	123.4(3)	N(3)–C(12)–C(13)	115.0(3)
C(8)–N(2)–C(10)	111.6(3)	N(3)–C(14)–C(15)	114.1(3)
C(8)–N(2)–C(11)	126.3(3)	N(4)–C(16)–C(17)	113.7(3)
C(10)–N(2)–C(11)	122.1(3)	N(4)–C(18)–C(19)	113.7(4)
C(12)–N(3)–C(14)	112.3(3)		

Tabelle 6.2.2.5: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{Ti}(\text{NEt})_2]^+\text{I}^-$ **15a**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ti	24(1)	31(1)	28(1)	2(1)	−3(1)	−2(1)
I	38(1)	40(1)	55(1)	12(1)	15(1)	7(1)
N(1)	30(2)	31(2)	33(2)	−3(1)	3(1)	−1(1)
N(2)	27(2)	33(2)	29(2)	−2(1)	−1(1)	1(1)
N(3)	29(2)	32(2)	36(2)	3(1)	−3(1)	−1(1)
N(4)	33(2)	31(2)	36(2)	−2(1)	4(1)	1(1)
C(1)	37(2)	45(3)	28(2)	−1(2)	−7(2)	−10(2)
C(2)	26(2)	51(3)	43(2)	11(2)	−11(2)	−9(2)
C(3)	34(2)	45(3)	60(3)	9(2)	−22(2)	−2(2)
C(4)	47(3)	59(4)	50(3)	22(2)	−24(2)	−17(2)
C(5)	43(2)	68(3)	27(2)	6(2)	−9(2)	−14(2)
C(6)	42(2)	55(3)	39(2)	−11(2)	−1(2)	−8(2)
C(7)	33(2)	31(2)	49(2)	−5(2)	4(2)	−11(2)
C(8)	25(2)	36(2)	23(2)	−5(2)	1(1)	−1(2)
C(9)	42(2)	29(2)	44(2)	−4(2)	4(2)	5(2)
C(10)	35(2)	39(3)	38(2)	−3(2)	−1(2)	9(2)
C(11)	28(2)	38(2)	52(2)	1(2)	−10(2)	−2(2)
C(12)	34(2)	39(3)	41(2)	6(2)	−1(2)	−2(2)
C(13)	48(3)	47(3)	58(3)	18(2)	1(2)	−3(2)
C(14)	40(2)	32(2)	47(2)	−2(2)	4(2)	−2(2)
C(15)	52(3)	48(3)	52(3)	−11(2)	−10(2)	3(2)
C(16)	38(2)	39(3)	36(2)	−6(2)	2(2)	−1(2)
C(17)	58(3)	53(3)	35(2)	10(2)	−4(2)	2(2)
C(18)	32(2)	52(3)	51(2)	7(2)	13(2)	3(2)
C(19)	51(3)	102(5)	65(3)	−21(3)	12(2)	25(3)

Tabelle 6.2.2.6: Wasserstoffpositionen* und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Ti}(\text{NEt})_2]^+\text{I}^-$ **15a**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{(\text{eq})}$
H(2)	10766	2457	4888	49
H(3)	10523	933	5260	56
H(4)	8882	775	6566	63
H(5)	8062	2181	6902	56
H(6A)	9935	3845	6099	55
H(6B)	8631	3733	6420	55
H(7A)	8818	4533	4779	45
H(7B)	9293	3734	4196	45
H(9)	6725	4799	4218	46
H(10)	4953	3969	3853	45
H(11A)	5182	2078	3220	60
H(11B)	4422	2453	4148	60
H(11C)	5413	1806	4459	60
H(12A)	5828	534	5145	46
H(12B)	6753	934	5985	46
H(13A)	6723	-750	5311	77
H(13B)	6545	-424	6518	77
H(13C)	7784	-368	6013	77
H(14A)	7595	-344	3818	47
H(14B)	7848	372	2978	47
H(15A)	5617	-212	3483	76
H(15B)	6176	-259	2322	76
H(15C)	5781	604	2791	76
H(16A)	7420	1860	2608	45
H(16B)	8252	1493	1733	45
H(17A)	8053	3194	2263	73
H(17B)	7682	2786	1118	73
H(17C)	9013	2857	1489	73
H(18A)	10859	1684	3370	54
H(18B)	10460	2223	2336	54
H(19A)	10211	489	2392	109
H(19B)	11247	942	1831	109
H(19C)	9958	1054	1346	109

* Die berechneten Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Positionen ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ 0.97 $\text{\AA}$ bzw. $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ 0.93 $\text{\AA}$, $U_{(\text{eq})} = 0.08 \text{\AA}^2$) berechnet.

6.2.3 Kristallstrukturdaten von 16b

Tabelle 6.2.3.1: Kristallstrukturdaten von $[(Cp^{IMl}Me)Zr(NEt)_2I_2]$ **16b**

Summenformel	$C_{15} H_{23} I_2 N_3 Zr$
Molmasse	590.38
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterparameter	$a = 8.1386(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 21.053(5) \text{ \AA}$ $\beta = 95.875(9)^\circ$ $c = 10.8622(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellenvolumen	$1851.4(6) \text{ \AA}^3$
Anzahl der Einheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	2.118 Mg/m^3
Linearer Absorptionskoeffizient	3.927 mm^{-1}
$F(000)$	1120
Kristallgröße	$0.19 \times 0.31 \times 0.34 \text{ mm}^3$
Messbereich	$3.14 \leq 2\theta \leq 28.63$
h,k,l -Bereich	$-6 \leq h \leq 10, -27 \leq k \leq 25, -14 \leq l \leq 13$
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	10720
davon symmetrieunabhängig Reflexe	4159 [$R(\text{int}) = 0.0242$]
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	4159
Parameterzahl	282
$GOF=S=[\sum(F_o^2-F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$	0.902
$R=\sum F_o - F_c /\sum F_o $	$0.0250[F_o > 4\sigma(F_o)], 0.0355$ (alle Daten)
$wR2=[\sum(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum [w(F_o^2)]^{1/2}$	$0.0527[F_o > 4\sigma(F_o)], 0.0539$ (alle Daten)
Max/min. Restelektronendichte	0.584 und $-0.841 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle 6.2.3.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{\text{(eq)}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Zr}(\text{NEt})_2\text{I}_2]$ **16b**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
C(1)	3322(4)	5190(2)	1105(3)	20(1)
C(2)	3265(4)	5682(2)	216(3)	22(1)
C(3)	4644(4)	6069(2)	464(3)	24(1)
C(4)	5583(4)	5828(2)	1506(3)	23(1)
C(5)	4787(4)	5282(2)	1901(3)	20(1)
C(6)	2146(5)	4647(2)	1137(3)	24(1)
C(7)	1650(5)	4484(2)	2395(4)	25(1)
C(8)	843(4)	5582(2)	3048(3)	19(1)
C(9)	−861(4)	4761(2)	3423(3)	23(1)
C(10)	−1470(4)	5285(2)	3908(3)	23(1)
C(11)	−637(5)	6417(2)	4131(4)	29(1)
C(12)	5484(5)	7440(2)	1950(3)	24(1)
C(13)	3067(4)	7446(2)	3150(3)	22(1)
C(14)	2329(5)	8054(2)	2594(4)	29(1)
C(15)	6578(5)	7751(2)	2975(5)	35(1)
N(1)	554(3)	4949(1)	2898(3)	19(1)
N(2)	−430(3)	5780(1)	3682(3)	20(1)
N(3)	4077(3)	7084(1)	2358(2)	18(1)
Zr	2998(1)	6219(1)	2242(1)	15(1)
I(1)	4299(1)	5996(1)	4836(1)	21(1)
I(2)	46(1)	6720(1)	764(1)	26(1)

Tabelle 6.2.3.3: Bindungsabstände [Å] in [(Cp^{IMl}Me)Zr(NEt)₂I₂] **16b**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C(1)–C(5)	1.413(5)	C(8)–N(2)	1.366(4)
C(1)–C(2)	1.414(5)	C(8)–Zr	2.440(3)
C(1)–C(6)	1.493(5)	C(9)–C(10)	1.340(5)
C(1)–Zr	2.522(3)	C(9)–N(1)	1.393(4)
C(2)–C(3)	1.391(5)	C(10)–N(2)	1.380(4)
C(2)–Zr	2.504(3)	C(11)–N(2)	1.444(5)
C(3)–C(4)	1.395(5)	C(12)–N(3)	1.474(4)
C(3)–Zr	2.481(3)	C(12)–C(15)	1.502(6)
C(4)–C(5)	1.407(5)	C(13)–N(3)	1.464(4)
C(4)–Zr	2.468(3)	C(13)–C(14)	1.514(5)
C(5)–Zr	2.503(3)	C(13)–Zr	2.763(4)
C(6)–C(7)	1.504(5)	N(3)–Zr	2.019(3)
C(7)–N(1)	1.467(4)	Zr–I(1)	2.9442(5)
C(8)–N(1)	1.361(4)	Zr–I(2)	2.9445(6)

Tabelle 6.2.3.4: Bindungswinkel [°] in [(Cp^{IM}Me)Zr(NEt)₂I₂] **16b**

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(5)–C(1)–C(2)	106.5(3)	C(8)–Zr–C(3)	132.41(12)
C(5)–C(1)–C(6)	126.4(3)	C(4)–Zr–C(3)	32.74(12)
C(2)–C(1)–C(6)	126.9(3)	N(3)–Zr–C(5)	117.65(11)
C(5)–C(1)–Zr	72.92(19)	C(8)–Zr–C(5)	94.02(11)
C(2)–C(1)–Zr	72.94(19)	C(4)–Zr–C(5)	32.88(11)
C(6)–C(1)–Zr	123.2(2)	C(3)–Zr–C(5)	54.23(12)
C(3)–C(2)–C(1)	109.1(3)	N(3)–Zr–C(2)	112.67(12)
C(3)–C(2)–Zr	72.89(19)	C(8)–Zr–C(2)	101.39(12)
C(1)–C(2)–Zr	74.37(19)	C(4)–Zr–C(2)	53.88(12)
C(2)–C(3)–C(4)	107.9(3)	C(3)–Zr–C(2)	32.40(11)
C(2)–C(3)–Zr	74.71(19)	C(5)–Zr–C(2)	53.82(12)
C(4)–C(3)–Zr	73.11(19)	N(3)–Zr–C(1)	137.60(11)
C(3)–C(4)–C(5)	108.3(3)	C(8)–Zr–C(1)	79.54(11)
C(3)–C(4)–Zr	74.15(19)	C(4)–Zr–C(1)	54.45(11)
C(5)–C(4)–Zr	74.94(19)	C(3)–Zr–C(1)	54.35(11)
C(4)–C(5)–C(1)	108.1(3)	C(5)–Zr–C(1)	32.67(11)
C(4)–C(5)–Zr	72.18(19)	C(2)–Zr–C(1)	32.69(11)
C(1)–C(5)–Zr	74.42(18)	N(3)–Zr–C(13)	30.96(10)
C(1)–C(6)–C(7)	115.3(3)	C(8)–Zr–C(13)	112.01(11)
N(1)–C(7)–C(6)	114.6(3)	C(4)–Zr–C(13)	116.19(11)
N(1)–C(8)–N(2)	103.2(3)	C(3)–Zr–C(13)	113.84(11)
N(1)–C(8)–Zr	128.1(2)	C(5)–Zr–C(13)	143.05(11)
N(2)–C(8)–Zr	128.6(2)	C(2)–Zr–C(13)	137.34(11)
C(10)–C(9)–N(1)	106.4(3)	C(1)–Zr–C(13)	168.19(10)
C(9)–C(10)–N(2)	107.0(3)	N(3)–Zr–I(1)	88.44(8)
N(3)–C(12)–C(15)	114.7(3)	C(8)–Zr–I(1)	76.72(8)
N(3)–C(13)–C(14)	115.5(3)	C(4)–Zr–I(1)	91.24(8)
N(3)–C(13)–Zr	45.21(15)	C(3)–Zr–I(1)	123.67(9)
C(14)–C(13)–Zr	131.0(3)	C(5)–Zr–I(1)	81.83(8)

Tabelle 6.2.3.5: Bindungswinkel [°] in [(Cp^{IMe}Me)Zr(NEt)₂I₂] **16b**

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(8)–N(1)–C(9)	111.7(3)	C(2)–Zr–I(1)	135.57(9)
C(8)–N(1)–C(7)	126.5(3)	C(1)–Zr–I(1)	106.63(8)
C(9)–N(1)–C(7)	121.5(3)	C(13)–Zr–I(1)	79.38(8)
C(8)–N(2)–C(10)	111.8(3)	N(3)–Zr–I(2)	92.10(7)
C(8)–N(2)–C(11)	125.0(3)	C(8)–Zr–I(2)	79.41(8)
C(10)–N(2)–C(11)	123.1(3)	C(4)–Zr–I(2)	128.17(8)
C(13)–N(3)–C(12)	114.4(3)	C(3)–Zr–I(2)	95.55(9)
C(13)–N(3)–Zr	103.8(2)	C(5)–Zr–I(2)	131.02(8)
C(12)–N(3)–Zr	141.8(2)	C(2)–Zr–I(2)	79.73(8)
N(3)–Zr–C(8)	142.85(11)	C(1)–Zr–I(2)	99.26(8)
N(3)–Zr–C(4)	86.66(11)	C(13)–Zr–I(2)	81.11(8)
C(8)–Zr–C(4)	126.89(12)	I(1)–Zr–I(2)	140.566(14)
N(3)–Zr–C(3)	84.10(11)		

Tabelle 6.2.3.6: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Zr}(\text{NEt})_2\text{I}_2]$ **16b**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	20(2)	22(2)	17(2)	−7(1)	2(1)	4(1)
C(2)	24(2)	27(2)	15(2)	−9(2)	2(2)	8(2)
C(3)	32(2)	20(2)	21(2)	1(2)	14(2)	3(2)
C(4)	18(2)	27(2)	25(2)	−6(2)	9(2)	2(2)
C(5)	20(2)	18(2)	22(2)	−3(2)	7(2)	4(1)
C(6)	22(2)	23(2)	27(2)	−7(2)	1(2)	2(2)
C(7)	25(2)	14(2)	39(2)	0(2)	6(2)	−2(2)
C(8)	20(2)	19(2)	19(2)	0(1)	2(1)	0(1)
C(9)	15(2)	27(2)	25(2)	4(2)	−2(1)	−7(2)
C(10)	19(2)	27(2)	24(2)	3(2)	5(2)	−1(2)
C(11)	34(2)	21(2)	34(2)	−2(2)	16(2)	−5(2)
C(12)	28(2)	18(2)	25(2)	−1(2)	6(2)	1(2)
C(13)	23(2)	22(2)	23(2)	1(2)	8(2)	−3(2)
C(14)	33(2)	22(2)	32(2)	3(2)	9(2)	6(2)
C(15)	28(2)	27(3)	50(3)	−7(2)	5(2)	−4(2)
N(1)	14(1)	21(2)	22(2)	2(1)	1(1)	1(1)
N(2)	17(1)	20(2)	22(2)	2(1)	3(1)	0(1)
N(3)	20(1)	17(2)	18(2)	1(1)	4(1)	1(1)
Zr	16(1)	15(1)	16(1)	−1(1)	5(1)	0(1)
I(1)	23(1)	22(1)	19(1)	0(1)	4(1)	1(1)
I(2)	23(1)	30(1)	25(1)	0(1)	1(1)	2(1)

Tabelle 6.2.3.7: Wasserstoffpositionen ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Zr}(\text{NEt})_2\text{I}_2]$ **16b**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{(\text{eq})}$
H(2)	2450(40)	5726(17)	−350(30)	24(10)
H(3)	4800(40)	6464(18)	100(30)	27(10)
H(4)	6550(40)	6008(14)	1830(30)	6(8)
H(5)	5090(30)	5031(15)	2640(30)	6(7)
H(6A)	2660(50)	4240(20)	710(40)	44(11)
H(6B)	1300(40)	4722(14)	680(30)	9(9)
H(7A)	2590(40)	4425(17)	2980(30)	29(10)
H(7B)	1060(40)	4095(18)	2320(30)	27(10)
H(9)	−2330(40)	5342(14)	4370(30)	10(8)
H(10)	−1250(40)	4333(19)	3470(30)	30(10)
H(11A)	−750(40)	6701(17)	3540(30)	19(10)
H(11B)	−1590(40)	6390(17)	4510(30)	23(9)
H(11C)	320(50)	6550(20)	4710(40)	60(14)
H(12A)	6080(40)	7134(17)	1510(30)	20(9)
H(12B)	5010(50)	7710(20)	1420(40)	42(13)
H(13A)	2260(40)	7178(17)	3320(30)	23(9)
H(13B)	3680(40)	7511(15)	3960(30)	15(9)
H(14A)	1570(50)	8223(18)	3070(40)	37(11)
H(14B)	1720(40)	7958(18)	1800(40)	32(11)
H(14C)	3030(50)	8320(20)	2500(40)	47(14)
H(15A)	7590(50)	7868(19)	2640(40)	48(12)
H(15B)	6130(40)	8097(19)	3200(30)	28(11)
H(15C)	6910(50)	7520(20)	3570(40)	42(14)

* Die berechneten Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Positionen ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ 0.97 $\text{\AA}$ bzw. $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ 0.93 $\text{\AA}$, $U_{(\text{eq})} = 0.08 \text{\AA}^2$) berechnet.

6.2.4 Kristallstrukturdaten von 19

Tabelle 6.2.4.1: Kristallstrukturdaten von $[(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})\text{Br}] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

19

Summenformel	$\text{C}_{12} \text{H}_{13} \text{N}_2 \text{Fe O Br}$
Molmasse	336.99
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter	$a = 22.615(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.259(2) \text{ \AA}$ $\beta = 123.227(14)^\circ$ $c = 15.9418(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellenvolumen	$2792.3(9) \text{ \AA}^3$
Anzahl der Einheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	1.805 Mg/m^3
Linearer Absorptionskoeffizient	4.123 mm^{-1}
F(000)	1512
Kristallgröße	$0.06 \times 0.08 \times 0.11 \text{ mm}^3$
Messbereich	$3.06 \leq 2\theta \leq 24.17^\circ$
h,k,l-Bereich	$-25 \leq h \leq 26, -10 \leq k \leq 9, -15 \leq l \leq 18$
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	5885
davon symmetrieunabhängig Reflexe	1819 [R(int) = 0.0386]
Completeness to $2\theta = 24.17$	81.2 %
Absorptionskorrektur	SCALE3 ABSPACK
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	1819
Parameterzahl	225
$\text{GOF} = S = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$	1.021
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0430 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.0557 (alle Daten)
$wR2 = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum [w(F_o^2)]^{1/2}]^{1/2}$	0.1026 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.1073 (alle Daten)
Extinktionskoeffizient	$0.0003(2)$
Max/min. Restelektronendichte	$1.652 \text{ und } -0.614 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle 6.2.4.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{\text{(eq)}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})\text{Br}] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **19**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
C(1)	3367(3)	7380(7)	8196(4)	27(2)
C(2)	3762(3)	8128(7)	9125(4)	25(1)
C(3)	3270(4)	8608(7)	9365(6)	35(2)
C(4)	2596(4)	8179(8)	8617(5)	41(2)
C(5)	2652(3)	7386(8)	7886(5)	40(2)
C(6)	3673(3)	6656(8)	7675(4)	27(2)
C(7)	4325(3)	5763(7)	8403(5)	24(1)
C(8)	3723(3)	4644(7)	9185(4)	23(1)
C(9)	4372(3)	3153(7)	8840(4)	26(2)
C(10)	4117(3)	2326(8)	9265(4)	25(2)
C(11)	3363(4)	2701(9)	9946(6)	33(2)
C(12)	2494(3)	5366(7)	9040(4)	29(2)
C(13)	5000	−648(13)	2500	57(3)
N(1)	4133(2)	4549(5)	8796(3)	22(1)
N(2)	3731(2)	3236(5)	9486(3)	23(1)
O	1967(2)	4854(5)	8830(3)	40(1)
Fe	3238(1)	6331(1)	9253(1)	22(1)
Br	3948(1)	6174(1)	11101(1)	24(1)
Cl(1)	5020(1)	387(2)	1600(1)	51(1)

Tabelle 6.2.4.3: Bindungsabstände [Å] in [(Cp^{IMe}Me)Fe(CO)Br] • 1/2 CH₂Cl₂ 19

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C(1)–C(5)	1.408(8)	C(7)–N(1)	1.465(7)
C(1)–C(2)	1.422(8)	C(8)–N(1)	1.372(6)
C(1)–C(6)	1.499(8)	C(8)–N(2)	1.386(8)
C(1)–Fe	2.100(5)	C(8)–Fe	1.945(6)
C(2)–C(3)	1.431(8)	C(9)–C(10)	1.344(8)
C(2)–Fe	2.118(6)	C(9)–N(1)	1.387(8)
C(3)–C(4)	1.383(10)	C(10)–N(2)	1.390(7)
C(3)–Fe	2.114(7)	C(11)–N(2)	1.465(8)
C(4)–C(5)	1.440(10)	C(12)–O	1.149(6)
C(4)–Fe	2.109(7)	C(12)–Fe	1.766(7)
C(5)–Fe	2.072(6)	C(13)–Cl(1)	1.747(7)
C(6)–C(7)	1.526(9)	C(13)–Cl(1) ^{#1}	1.747(7)
Fe–Br	2.4683(10)		

Symmetrie Transformation, die genutzt wurde, um dieses Atom zu erzeugen:

#1 –x+1,y,–z+1/2

Tabelle 6.2.4.4: Bindungswinkel [°] in [(Cp^{IMe}Me)Fe(CO)Br] • 1/2 CH₂Cl₂ **19**

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Cl(1)–C(13)–Cl(1)#1	113.4(7)	C(8)–N(2)–C(10)	111.9(5)
C(5)–C(1)–C(2)	108.0(6)	C(8)–N(2)–C(11)	126.0(5)
C(5)–C(1)–C(6)	126.6(6)	C(10)–N(2)–C(11)	122.0(6)
C(2)–C(1)–C(6)	125.3(5)	C(12)–Fe–C(8)	95.1(3)
C(5)–C(1)–Fe	69.2(3)	C(12)–Fe–C(5)	92.5(3)
C(2)–C(1)–Fe	71.0(3)	C(8)–Fe–C(5)	112.0(3)
C(6)–C(1)–Fe	123.2(4)	C(12)–Fe–C(1)	128.1(2)
C(1)–C(2)–C(3)	107.0(6)	C(8)–Fe–C(1)	89.7(2)
C(1)–C(2)–Fe	69.6(3)	C(5)–Fe–C(1)	39.5(2)
C(3)–C(2)–Fe	70.1(3)	C(12)–Fe–C(4)	89.2(3)
C(4)–C(3)–C(2)	109.4(6)	C(8)–Fe–C(4)	152.2(3)
C(4)–C(3)–Fe	70.7(4)	C(1)–Fe–C(4)	66.5(2)
C(2)–C(3)–Fe	70.4(4)	C(5)–Fe–C(4)	40.3(3)
C(3)–C(4)–C(5)	107.4(6)	C(12)–Fe–C(3)	120.4(3)
C(3)–C(4)–Fe	71.1(4)	C(8)–Fe–C(3)	144.2(2)
C(5)–C(4)–Fe	68.5(4)	C(5)–Fe–C(3)	65.9(3)
C(1)–C(5)–C(4)	108.1(6)	C(1)–Fe–C(3)	66.0(3)
C(1)–C(5)–Fe	71.3(3)	C(4)–Fe–C(3)	38.2(3)
C(4)–C(5)–Fe	71.2(4)	C(12)–Fe–C(2)	154.7(3)
C(1)–C(6)–C(7)	111.5(5)	C(8)–Fe–C(2)	105.2(2)
N(1)–C(7)–C(6)	110.6(5)	C(5)–Fe–C(2)	66.3(3)
N(1)–C(8)–N(2)	102.3(5)	C(1)–Fe–C(2)	39.4(2)
N(1)–C(8)–Fe	128.2(4)	C(4)–Fe–C(2)	65.8(3)
N(2)–C(8)–Fe	129.5(4)	C(3)–Fe–C(2)	39.5(2)
C(10)–C(9)–N(1)	107.1(5)	C(12)–Fe–Br	97.41(18)
C(9)–C(10)–N(2)	106.5(6)	C(8)–Fe–Br	90.13(16)
O–C(12)–Fe	172.6(5)	C(5)–Fe–Br	154.9(2)
C(8)–N(1)–C(9)	112.2(5)	C(1)–Fe–Br	134.33(16)
C(8)–N(1)–C(7)	125.2(5)	C(4)–Fe–Br	116.6(2)
C(9)–N(1)–C(7)	122.6(5)	C(3)–Fe–Br	89.3(2)
C(2)–Fe–Br	97.35(17)		

Symmetrie Transformation, die genutzt wurde, um dieses Atom zu erzeugen:

#1 –x+1,y,–z+1/2

Tabelle 6.2.4.5: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMl}}\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})\text{Br}] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **19**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(11)	42(5)	19(4)	37(4)	4(4)	22(4)	2(4)
C(13)	101(10)	29(7)	36(6)	0	34(7)	0
Cl(1)	59(1)	42(1)	51(1)	8(1)	29(1)	−7(1)
C(1)	26(3)	22(4)	30(3)	7(3)	14(3)	1(3)
C(2)	31(4)	10(4)	38(4)	−1(3)	21(3)	−3(3)
C(3)	56(5)	10(4)	57(5)	4(3)	42(4)	7(3)
C(4)	42(4)	34(5)	64(5)	21(4)	39(4)	15(4)
C(5)	29(4)	47(5)	35(4)	17(4)	12(4)	6(4)
C(6)	31(4)	22(4)	26(4)	3(3)	15(3)	1(3)
C(7)	28(3)	19(4)	30(3)	0(3)	19(3)	−4(3)
C(8)	24(3)	22(4)	23(3)	1(3)	13(3)	−1(3)
C(9)	27(3)	22(4)	29(3)	−1(3)	16(3)	3(3)
C(10)	25(3)	20(4)	29(3)	1(3)	13(3)	3(3)
C(12)	32(4)	25(4)	32(3)	−4(3)	19(3)	3(3)
N(1)	22(2)	19(3)	28(3)	2(2)	15(2)	1(2)
N(2)	28(3)	14(3)	28(3)	−1(2)	17(2)	−2(2)
O	30(2)	35(3)	54(3)	−6(2)	24(2)	−7(2)
Fe	24(1)	16(1)	28(1)	2(1)	15(1)	2(1)
Br	26(1)	22(1)	25(1)	−2(1)	14(1)	−2(1)

Tabelle 6.2.4.6: Wasserstoffpositionen* und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})\text{Br}] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **19**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{(\text{eq})}$
H(2)	4270(30)	8370(60)	9520(30)	11(12)
H(3)	3360(40)	9020(80)	9920(50)	50(20)
H(4)	2190(30)	8380(60)	8650(40)	23(14)
H(5)	2290(30)	6950(60)	7300(40)	11(13)
H(6a)	3830(20)	7480(60)	7370(40)	26(15)
H(6b)	3320(30)	6160(60)	7100(40)	16(15)
H(7a)	4530(20)	5370(60)	8030(30)	13(13)
H(7b)	4700(30)	6270(60)	9010(40)	29(16)
H(9)	4680(30)	3000(60)	8570(40)	27(15)
H(10)	4210(40)	1370(80)	9440(50)	60(20)
H(11a)	3360(30)	3330(70)	10350(50)	27(18)
H(11b)	2860(30)	2570(70)	9440(50)	43(18)
H(11c)	3620(30)	2070(80)	10400(50)	40(20)
H(13)	5360(50)	-1190(110)	2880(80)	120(40)

* Die berechneten Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Positionen ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ 0.97 $\text{\AA}$ bzw. $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ 0.93 $\text{\AA}$, $U_{(\text{eq})} = 0.08 \text{\AA}^2$) berechnet.

Tabelle 6.2.4.7: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})\text{Br}] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **19**

Atome	Winkel
C5–C1–C6–C7	131.52 (0.64)
C1–C6–C7–N1	65.69 (0.71)
C8–N1–C7–C6	48.62 (0.74)

Tabelle 6.2.4.8. Interplanarwinkel* [°] von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})\text{Br}] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **19**

$\Theta(\text{Ebene 1} - \text{Ebene 2})$	77.47 (0.25)
Ebene 1: [C1–C5] (C4: 0.041)	Fe: $-1.7222 (0.0030)^\ddagger$, C6: $-0.0288 (0.0110)^\ddagger$
Ebene 2: [N1, N2, C8, C9, C10] (C10: 0.0033)	Fe: $-0.0724 (0.0088)^\ddagger$

* Die größte Auslenkung von der Ausgleichsebene ist zusammen mit dem betreffenden Atom in Klammern angegeben (in Å, ohne Standardabweichung).

‡ Abstände der Atome von der Ausgleichsebene (in Å, mit Standardabweichung)

6.2.5 Kristallstrukturdaten von 22a

Tabelle 6.2.5.1: Kristallstrukturdaten von $[(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{Rh}(\text{CO})]$ **22a**

Summenformel	$\text{C}_{12} \text{H}_{13} \text{N}_2 \text{O Rh}$
Molmasse	243.32
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14)
Gitterparameter	$a = 5.8168(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.110(4) \text{ \AA}$ $\beta = 93.093(7)^\circ$ $c = 13.7150(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellenvolumen	$1124.0(4) \text{ \AA}^3$
Anzahl der Einheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	1.797 Mg/m^3
Linearer Absorptionskoeffizient	1.497 mm^{-1}
$F(000)$	608
Kristallgröße	$0.10 \times 0.12 \times 0.18 \text{ mm}^3$
Messbereich	$3.25 \leq 2\theta \leq 28.64^\circ$
h,k,l -Bereich	$-7 \leq h \leq 7, -18 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 18$
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	6913
davon symmetrieunabhängig Reflexe	2526 [$R(\text{int}) = 0.0180$]
Absorptionskorrektur	SCALE3 ABSPACK
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate
Verfeinerung verwendete Reflexe	2526
Parameterzahl	198
$\text{GOF} = S = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$	1.008
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	$0.0231[F_o > 4\sigma(F_o)], 0.0304$ (alle Daten)
$wR2 = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum [w(F_o^2)]^2]^{1/2}$	$0.0510[F_o > 4\sigma(F_o)], 0.0517$ (alle Daten)
Max/min. Restelektronendichte	1.206 und $-0.355 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle 6.2.5.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{\text{(eq)}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Rh}(\text{CO})]$ **22a**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
C(1)	1178(4)	2518(2)	1163(2)	22(1)
C(2)	−1019(4)	2732(2)	1529(2)	23(1)
C(3)	−1378(5)	3710(2)	1439(2)	32(1)
C(4)	501(5)	4101(2)	956(2)	39(1)
C(5)	2040(5)	3378(2)	754(2)	32(1)
C(6)	2288(5)	1562(2)	1207(2)	30(1)
C(7)	2371(5)	1148(2)	2236(2)	31(1)
C(8)	4068(4)	2597(2)	3090(2)	19(1)
C(9)	5800(4)	1182(2)	3423(2)	28(1)
C(10)	6967(4)	1839(2)	3946(2)	27(1)
C(11)	6777(5)	3586(2)	4165(2)	26(1)
C(12)	2205(4)	4428(2)	3343(2)	27(1)
N(1)	4029(3)	1649(1)	2902(2)	24(1)
N(2)	5907(3)	2698(1)	3753(1)	21(1)
O(1)	2304(3)	5026(1)	3925(2)	49(1)
Rh	1920(1)	3521(1)	2407(1)	18(1)

Tabelle 6.2.5.2: Bindungsabstände [Å] in [(Cp^{IMl}Me)Rh(CO)] **22a**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C(12)–O(1)	1.161(3)	C(4)–Rh	2.266(3)
C(12)–Rh	1.813(3)	C(5)–Rh	2.280(3)
C(1)–C(2)	1.430(3)	C(6)–C(7)	1.525(4)
C(1)–C(5)	1.438(3)	C(7)–N(1)	1.472(3)
C(1)–C(6)	1.497(4)	C(8)–N(1)	1.363(3)
C(1)–Rh	2.240(2)	C(8)–N(2)	1.374(3)
C(2)–C(3)	1.400(3)	C(8)–Rh	2.004(2)
C(2)–Rh	2.321(2)	C(9)–C(10)	1.335(4)
C(3)–C(4)	1.419(4)	C(9)–N(1)	1.388(3)
C(3)–Rh	2.289(2)	C(10)–N(2)	1.380(3)
C(4)–C(5)	1.395(4)	C(11)–N(2)	1.453(3)

Tabelle 6.2.5.3: Bindungswinkel [°] in [(Cp^{IMl}Me)Rh(CO)]**22a**

Atome	Winkel	Atome	Winkel
O(1)–C(12)–Rh	177.1(2)	C(8)–N(1)–C(9)	111.4(2)
C(2)–C(1)–C(5)	107.2(2)	C(8)–N(1)–C(7)	126.2(2)
C(2)–C(1)–C(6)	124.7(2)	C(9)–N(1)–C(7)	122.3(2)
C(2)–C(1)–Rh	74.85(13)	C(8)–N(2)–C(10)	111.1(2)
C(5)–C(1)–C(6)	128.2(2)	C(8)–N(2)–C(11)	126.1(2)
C(5)–C(1)–Rh	72.99(14)	C(3)–Rh–C(2)	35.35(9)
C(6)–C(1)–Rh	118.31(15)	C(12)–Rh–C(8)	95.59(10)
C(3)–C(2)–C(1)	108.1(2)	C(12)–Rh–C(1)	172.33(9)
C(3)–C(2)–Rh	71.07(13)	C(8)–Rh–C(1)	91.95(9)
C(1)–C(2)–Rh	68.67(12)	C(12)–Rh–C(4)	112.49(11)
C(2)–C(3)–C(4)	107.9(3)	C(8)–Rh–C(4)	146.54(11)
C(2)–C(3)–Rh	73.58(13)	C(1)–Rh–C(4)	60.87(10)
C(4)–C(3)–Rh	70.96(14)	C(12)–Rh–C(5)	139.46(11)
C(5)–C(4)–C(3)	109.1(2)	C(8)–Rh–C(5)	110.81(10)
C(5)–C(4)–Rh	72.71(15)	C(1)–Rh–C(5)	37.08(9)
C(3)–C(4)–Rh	72.74(14)	C(4)–Rh–C(5)	35.74(11)
C(4)–C(5)–C(1)	107.4(3)	C(12)–Rh–C(3)	111.70(10)
C(4)–C(5)–Rh	71.55(16)	C(8)–Rh–C(3)	146.01(9)
C(1)–C(5)–Rh	69.93(13)	C(1)–Rh–C(3)	60.75(9)
C(1)–C(6)–C(7)	112.0(2)	C(4)–Rh–C(3)	36.30(11)
N(1)–C(7)–C(6)	112.2(2)	C(5)–Rh–C(3)	60.24(11)
N(1)–C(8)–N(2)	103.40(19)	C(12)–Rh–C(2)	137.89(9)
N(1)–C(8)–Rh	123.21(15)	C(8)–Rh–C(2)	110.70(9)
N(2)–C(8)–Rh	133.26(17)	C(1)–Rh–C(2)	36.48(8)
C(10)–C(9)–N(1)	106.7(2)	C(4)–Rh–C(2)	59.59(10)
C(9)–C(10)–N(2)	107.4(2)	C(5)–Rh–C(2)	60.19(9)
C(10)–N(2)–C(11)	122.70(19)		

Tabelle 6.2.5.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{Rh}(\text{CO})]$ **22a**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(12)	25(1)	26(1)	30(1)	−1(1)	−10(1)	7(1)
O(1)	52(1)	42(1)	50(1)	−27(1)	−20(1)	14(1)
C(1)	21(1)	30(1)	16(1)	−6(1)	−4(1)	−5(1)
C(2)	17(1)	30(1)	21(1)	−3(1)	−4(1)	−5(1)
C(3)	28(1)	34(2)	32(2)	−8(1)	−18(1)	5(1)
C(4)	57(2)	30(2)	27(1)	9(1)	−25(1)	−11(1)
C(5)	30(1)	50(2)	15(1)	1(1)	−4(1)	−17(1)
C(6)	26(1)	38(2)	26(1)	−15(1)	−4(1)	−1(1)
C(7)	33(2)	18(1)	42(2)	−7(1)	−11(1)	−1(1)
C(8)	19(1)	23(1)	14(1)	1(1)	1(1)	−1(1)
C(9)	32(1)	21(1)	32(1)	2(1)	−2(1)	9(1)
C(10)	24(1)	33(1)	23(1)	3(1)	−5(1)	9(1)
C(11)	26(1)	30(1)	22(1)	−3(1)	−7(1)	−3(1)
N(1)	23(1)	22(1)	24(1)	−2(1)	−4(1)	2(1)
N(2)	21(1)	25(1)	17(1)	0(1)	−2(1)	2(1)
Rh	18(1)	18(1)	17(1)	0(1)	−5(1)	−1(1)

Tabelle 6.2.5.5: Wasserstoffpositionen ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Rh}(\text{CO})]$ **22a**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{(\text{eq})}$
H(1)	-2070(40)	2300(16)	1809(15)	18(6)
H(3)	3170(50)	3362(18)	461(19)	26(8)
H(4)	610(50)	4687(19)	787(19)	40(8)
H(5)	-2700(50)	4026(19)	1671(17)	29(7)
H(6A)	1430(40)	1143(18)	823(17)	28(7)
H(6B)	3660(50)	1605(18)	980(20)	37(8)
H(7A)	2790(40)	515(19)	2217(17)	23(6)
H(7B)	900(50)	1103(17)	2513(16)	17(6)
H(8)	5950(40)	521(18)	3316(18)	33(7)
H(9)	8170(40)	1784(16)	4355(16)	14(6)
H(11A)	5880(60)	3830(20)	4630(20)	63(11)
H(11B)	8180(60)	3470(20)	4500(20)	56(10)
H(11C)	7160(60)	4000(20)	3740(20)	61(11)

* Die berechneten Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Positionen ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ 0.97 $\text{\AA}$ bzw. $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ 0.93 $\text{\AA}$, $U_{(\text{eq})} = 0.08 \text{\AA}^2$) berechnet.

Tabelle 6.2.5.6: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von [(Cp^{IMl}Me)Rh(CO)] **22a**

Atome	Winkel
C5–C1–C6–C7	128.92 (0.25)
C1–C6–C7–N1	70.85 (0.29)
C8–N1–C7–C6	55.34 (0.36)

Tabelle 6.2.5.7: Interplanarwinkel* [°] von [(Cp^{IMl}Me)Rh(CO)] **22a**

Θ(Ebene 1 – Ebene 2)	68.67 (0.08)
Ebene 1: [C1–C5] (C1: 0.0852)*	Rh: 1.9516 (0.0014) [‡] , C6: 0.2225 (0.0058) [‡]
Ebene 2: [N1, N2, C8, C9, C10]	C11: –0.0562 (0.0043) [‡] , C7: 0.0038 (0.0048) [‡] (C10: 0.0013)*

* Die größte Auslenkung von der Ausgleichsebene ist zusammen mit dem betreffenden Atom in Klammern angegeben (in Å, ohne Standardabweichung).

[‡] Abstände der Atome von der Ausgleichsebene (in Å, mit Standardabweichung)

6.2.6 Kristallstrukturdaten von 24

Tabelle 6.2.6.1: Kristallstrukturdaten von $[(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{NiCl}]$

24

Summenformel	$\text{C}_{11} \text{H}_{13} \text{Cl} \text{N}_2 \text{Ni}$
Molmasse	213.92
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{a}$ (Nr. 14)
Gitterparameter	$a = 8.244(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.599(9) \text{ \AA}$ $\beta = 102.41(4)^\circ$ $c = 11.975(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellenvolumen	$1118.3(11) \text{ \AA}^3$
Anzahl der Einheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	1.588 Mg/m^3
Linearer Absorptionskoeffizient	1.939 mm^{-1}
$F(000)$	552
Kristallgröße	$0.01 \times 0.08 \times 0.12 \text{ mm}^3$
Messbereich	$3.24 \leq 2\theta \leq 28.28^\circ$
h,k,l -Bereich	$-10 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 15$
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	6211
davon symmetrieunabhängig Reflexe	2397 [$R(\text{int}) = 0.0542$]
Absorptionskorrektur	SCALE3 ABSPACK
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate Data
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	2397
Restraints	2
Parameterzahl	178
$\text{GOF} = S = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$	1.039
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	$0.0641[F_o > 4\sigma(F_o)], 0.0847$ (alle Daten)
$wR2 = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum [w(F_o^2)]^{1/2}]^{1/2}$	$0.1813[F_o > 4\sigma(F_o)], 0.1910$ (alle Daten)
Max/min. Restelektronendichte	1.837 und $-0.753 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle 6.2.6.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{\text{(eq)}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{NiCl}]$ **24**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
C(1)	874(7)	150(5)	3782(5)	27(1)
C(2)	466(8)	−1006(6)	3273(5)	33(1)
C(3)	1836(9)	−1731(6)	3661(5)	33(1)
C(4)	3068(8)	−1045(6)	4418(5)	35(2)
C(5)	2435(8)	67(6)	4549(5)	30(1)
C(6)	−210(8)	1216(6)	3566(6)	33(1)
C(7)	684(8)	2247(6)	3095(5)	32(1)
C(8)	1729(7)	950(5)	1699(5)	23(1)
C(9)	563(7)	2675(6)	982(5)	32(1)
C(10)	996(8)	2104(5)	120(5)	31(1)
C(11)	2235(8)	155(6)	−167(5)	30(1)
N(1)	1011(6)	1972(4)	1960(4)	26(1)
N(2)	1706(6)	1050(4)	543(4)	25(1)
Ni(1)	2571(1)	−208(1)	2778(1)	24(1)
Cl(1)	5021(1)	−605(1)	2271(1)	16(1)

Tabelle 6.2.6.3: Bindungsabstände [Å] in [(Cp^{IMl}Me)NiCl]

24

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C(1)–C(5)	1.415(9)	C(6)–C(7)	1.562(9)
C(1)–C(2)	1.483(9)	C(7)–N(1)	1.479(8)
C(1)–C(6)	1.521(9)	C(8)–N(2)	1.383(7)
C(1)–Ni(1)	2.078(6)	C(8)–N(1)	1.398(7)
C(2)–C(3)	1.409(10)	C(8)–Ni(1)	1.886(6)
C(2)–Ni(1)	2.150(6)	C(9)–C(10)	1.345(9)
C(3)–C(4)	1.446(10)	C(9)–N(1)	1.405(8)
C(3)–Ni(1)	2.197(7)	C(10)–N(2)	1.403(8)
C(4)–C(5)	1.419(10)	C(11)–N(2)	1.475(8)
C(4)–Ni(1)	2.143(6)	Ni(1)–Cl(1)	2.174(6)
C(5)–Ni(1)	2.2827(16)		

Tabelle 6.2.6.4: Bindungswinkel [°] in [(Cp^{IMl}Me)NiCl] 24

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(5)–C(1)–C(2)	107.3(6)	C(8)–N(1)–C(7)	124.6(5)
C(5)–C(1)–C(6)	126.0(6)	C(9)–N(1)–C(7)	124.6(5)
C(2)–C(1)–C(6)	126.7(6)	C(8)–N(2)–C(10)	110.0(5)
C(5)–C(1)–Ni(1)	74.2(3)	C(8)–N(2)–C(11)	125.5(5)
C(2)–C(1)–Ni(1)	72.1(3)	C(10)–N(2)–C(11)	124.4(5)
C(6)–C(1)–Ni(1)	121.3(4)	C(8)–Ni(1)–C(1)	93.0(2)
C(3)–C(2)–C(1)	108.3(6)	C(8)–Ni(1)–C(4)	156.1(3)
C(3)–C(2)–Ni(1)	72.9(4)	C(1)–Ni(1)–C(4)	65.5(2)
C(1)–C(2)–Ni(1)	66.9(3)	C(8)–Ni(1)–C(2)	106.7(2)
C(2)–C(3)–C(4)	106.4(6)	C(1)–Ni(1)–C(2)	41.0(2)
C(2)–C(3)–Ni(1)	69.3(4)	C(4)–Ni(1)–C(2)	64.3(2)
C(4)–C(3)–Ni(1)	68.5(3)	C(8)–Ni(1)–C(5)	117.9(2)
C(5)–C(4)–C(3)	110.2(6)	C(1)–Ni(1)–C(5)	38.8(2)
C(5)–C(4)–Ni(1)	72.0(3)	C(4)–Ni(1)–C(5)	38.4(3)
C(3)–C(4)–Ni(1)	72.6(3)	C(2)–Ni(1)–C(5)	65.4(2)
C(1)–C(5)–C(4)	107.3(6)	C(8)–Ni(1)–C(3)	142.8(3)
C(1)–C(5)–Ni(1)	67.0(3)	C(1)–Ni(1)–C(3)	66.5(2)
C(4)–C(5)–Ni(1)	69.6(3)	C(4)–Ni(1)–C(3)	38.9(3)
C(1)–C(6)–C(7)	112.0(5)	C(2)–Ni(1)–C(3)	37.8(3)
N(1)–C(7)–C(6)	110.8(5)	C(5)–Ni(1)–C(3)	65.1(2)
N(2)–C(8)–N(1)	104.2(5)	C(8)–Ni(1)–Cl(1)	100.64(17)
N(2)–C(8)–Ni(1)	131.5(4)	C(1)–Ni(1)–Cl(1)	160.59(17)
N(1)–C(8)–Ni(1)	124.3(4)	C(4)–Ni(1)–Cl(1)	98.23(18)
C(10)–C(9)–N(1)	106.6(5)	C(2)–Ni(1)–Cl(1)	142.85(19)
C(9)–C(10)–N(2)	108.6(5)	C(5)–Ni(1)–Cl(1)	121.80(17)
C(8)–N(1)–C(9)	110.7(5)	C(3)–Ni(1)–Cl(1)	108.07(19)

Tabelle 6.2.6.5: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{NiCl}]$ 24

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	31(3)	33(3)	20(3)	1(2)	13(2)	−5(2)
C(2)	43(4)	32(3)	28(3)	−1(3)	13(3)	−7(3)
C(3)	49(4)	24(3)	32(3)	7(3)	18(3)	2(3)
C(4)	35(3)	46(4)	25(3)	17(3)	10(2)	2(3)
C(5)	35(3)	38(4)	18(3)	−1(3)	6(2)	−5(3)
C(6)	33(3)	38(4)	33(3)	1(3)	18(3)	4(3)
C(7)	38(4)	27(3)	33(3)	−4(3)	14(3)	1(3)
C(8)	26(3)	25(3)	22(3)	−2(2)	11(2)	0(2)
C(9)	31(3)	32(3)	34(3)	13(3)	7(3)	3(3)
C(10)	35(3)	32(3)	26(3)	7(3)	7(2)	2(3)
C(11)	37(3)	33(3)	21(3)	−6(3)	9(2)	−2(3)
N(1)	27(2)	26(3)	27(2)	3(2)	8(2)	3(2)
N(2)	27(2)	28(3)	19(2)	3(2)	5(2)	1(2)
Ni(1)	28(1)	24(1)	22(1)	3(1)	8(1)	1(1)
Cl(1)	19(1)	17(1)	14(1)	5(1)	10(1)	6(1)

Tabelle 6.2.6.6: Wasserstoffpositionen* und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{NiCl}]$ **24**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{(\text{eq})}$
H(2)	−670(110)	−1010(80)	2690(70)	60(20)
H(3)	1850(80)	−2410(70)	3530(50)	28(18)
H(4)	4160	−1323	4818	42
H(5)	3000	679	5049	36
H(6A)	−620(80)	1460(60)	4270(60)	38(18)
H(6B)	−1090(80)	830(60)	3120(60)	25(16)
H(7A)	260(130)	3020(90)	3310(90)	90(30)
H(7B)	1760(70)	2430(50)	3580(50)	17(14)
H(9)	−120(80)	3410(60)	1060(60)	34(18)
H(10)	940(70)	2400(50)	−650(50)	23(15)
H(11A)	2350(90)	−530(60)	160(70)	40(20)
H(11B)	3110(100)	320(60)	−680(70)	50(20)
H(11C)	1409	48	−959	60(30)

* Die berechneten Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Positionen ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{—H}$ 0.97 $\text{\AA}$ bzw. $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—H}$ 0.93 $\text{\AA}$, $U_{(\text{eq})} = 0.08 \text{ \AA}^2$) berechnet.

Tabelle 6.2.6.7: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von [(Cp^{IMl}Me)NiCl] **24**

Atome	Winkel
C5–C1–C6–C7	60.73 (0.79)
C1–C6–C7–N1	64.18 (0.70)
C8–N1–C7–C6	48.30 (0.75)

Tabelle 6.2.6.8: Interplanarwinkel* [°] von [(Cp^{IMl}Me)NiCl] **24**

Θ(Ebene 1 – Ebene 2)	61.83 (0.23)
Ebene 1: [C1–C5] (C5: 0.0396)	Ni: –1.7673 (0.0030) [‡] , C6: –0.0951 (0.0105) [‡]
Ebene 2: [N1, N2, C8, C9, C10] (0.0100) [‡] (C10: 0.001)	Ni: 0.0608 (0.0093) [‡] , C7: –0.0655

* Die größte Auslenkung von der Ausgleichsebene ist zusammen mit dem betreffenden Atom in Klammern angegeben (in Å, ohne Standardabweichung).

[‡] Abstände der Atome von der Ausgleichsebene (in Å, mit Standardabweichung)

6.2.7 Kristallstrukturdaten von **24b**

Tabelle 6.2.7.1: Kristallstrukturdaten von $[(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Me})\text{Ni}]$ **24b**

Summenformel	$\text{C}_{11} \text{H}_{13} \text{I N}_2 \text{Ni}$
Molmasse	358.84
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14)
Gitterparameter	$a = 12.002(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.590(5) \text{ \AA}$ $\beta = 101.347(5)^\circ$ $c = 8.311(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellenvolumen	$1133.5(10) \text{ \AA}^3$
Anzahl der Einheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	2.103 Mg/m^3
Linearer Absorptionskoeffizient	4.402 mm^{-1}
$F(000)$	696
Kristallgröße	$0.20 \times 0.16 \times 0.02 \text{ mm}^3$
Messbereich	$1.73 \leq 2\theta \leq 30.65^\circ$
h,k,l -Bereich	$-15 \leq h \leq 17, -16 \leq k \leq 14, -10 \leq l \leq 11$
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	10643
davon symmetrieunabhängig Reflexe	3494 [$R(\text{int}) = 0.0258$]
Absorptionskorrektur	SADABS
Max. und min. transmission	0.9171 und 0.4730
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	3494
Parameterzahl	68
$\text{GOF} = S = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$	0.840
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.1302 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.4300 (alle Daten)
$wR2 = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum [w(F_o^2)]^2]^{1/2}$	0.2826 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.4279 (alle Daten)
Extinktionskoeffizient	$0.0006(10)$
Max/min. Restelektronendichte	3.496 und $-2.292 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle 6.2.7.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{\text{(eq)}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{Ni}]$ **24b**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
C(1)	3770(20)	4790(20)	5780(30)	19(6)
C(2)	3320(20)	5940(20)	5500(30)	15(6)
C(3)	3700(20)	6600(30)	6790(40)	31(8)
C(4)	4440(20)	5850(30)	7960(40)	29(7)
C(5)	4530(20)	4790(20)	7330(40)	20(6)
C(6)	3490(20)	3740(20)	4660(30)	13(5)
C(7)	3010(20)	2760(20)	5620(30)	10(5)
C(8)	1718(17)	4073(18)	6760(30)	2(4)
C(9)	981(18)	2391(19)	5550(30)	8(5)
C(10)	170(20)	2970(20)	6050(40)	18(6)
C(11)	−140(20)	4920(20)	7220(40)	21(6)
N(1)	1941(16)	3040(17)	5990(30)	11(5)
N(2)	558(17)	3961(18)	6670(30)	15(5)
I	2318(2)	5648(2)	10127(4)	49(1)
Ni	2811(3)	5165(3)	7520(4)	9(1)

Tabelle 6.2.7.3: Bindungsabstände [Å] in [(Cp^{IMl}Me)NiI] **24b**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C(1)–C(5)	1.42(4)	C(6)–C(7)	1.56(3)
C(1)–C(2)	1.44(4)	C(7)–N(1)	1.41(3)
C(1)–C(6)	1.53(4)	C(8)–N(2)	1.39(3)
C(1)–Ni	2.06(3)	C(8)–N(1)	1.41(3)
C(2)–C(3)	1.33(4)	C(8)–Ni	1.84(2)
C(2)–Ni	2.10(3)	C(9)–C(10)	1.31(3)
C(3)–C(4)	1.47(4)	C(9)–N(1)	1.36(3)
C(3)–Ni	2.13(3)	C(10)–N(2)	1.31(3)
C(4)–C(5)	1.34(4)	C(11)–N(2)	1.52(3)
C(4)–Ni	2.08(3)	I–Ni	2.421(5)
C(5)–Ni	2.14(3)		

Tabelle 6.2.7.4: Bindungswinkel [°] in [(Cp^{IMl}Me)NiI] **24b**

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(5)–C(1)–C(2)	108(2)	C(9)–N(1)–C(7)	125(2)
C(5)–C(1)–C(6)	125(2)	C(8)–N(1)–C(7)	123.7(19)
C(2)–C(1)–C(6)	127(2)	C(10)–N(2)–C(8)	112(2)
C(5)–C(1)–Ni	73.4(16)	C(10)–N(2)–C(11)	126(2)
C(2)–C(1)–Ni	71.3(15)	C(8)–N(2)–C(11)	122(2)
C(6)–C(1)–Ni	120.5(18)	C(8)–Ni–C(1)	94.3(10)
C(3)–C(2)–C(1)	110(3)	C(8)–Ni–C(4)	154.9(11)
C(3)–C(2)–Ni	72.9(18)	C(1)–Ni–C(4)	64.4(12)
C(1)–C(2)–Ni	68.4(15)	C(8)–Ni–C(2)	108.7(10)
C(2)–C(3)–C(4)	105(3)	C(1)–Ni–C(2)	40.3(10)
C(2)–C(3)–Ni	70.6(18)	C(4)–Ni–C(2)	64.3(11)
C(4)–C(3)–Ni	67.6(17)	C(8)–Ni–C(5)	117.9(10)
C(5)–C(4)–C(3)	111(3)	C(1)–Ni–C(5)	39.5(10)
C(5)–C(4)–Ni	74.2(17)	C(4)–Ni–C(5)	37.1(11)
C(3)–C(4)–Ni	71.4(17)	C(2)–Ni–C(5)	65.8(10)
C(4)–C(5)–C(1)	106(3)	C(8)–Ni–C(3)	143.3(11)
C(4)–C(5)–Ni	68.7(17)	C(1)–Ni–C(3)	65.4(12)
C(1)–C(5)–Ni	67.1(15)	C(4)–Ni–C(3)	41.0(11)
C(1)–C(6)–C(7)	109(2)	C(2)–Ni–C(3)	36.5(11)
N(1)–C(7)–C(6)	113(2)	C(5)–Ni–C(3)	66.0(11)
N(2)–C(8)–N(1)	100.0(18)	C(8)–Ni–I	100.5(7)
N(2)–C(8)–Ni	136.3(17)	C(1)–Ni–I	160.6(8)
N(1)–C(8)–Ni	123.6(15)	C(4)–Ni–I	98.1(9)
C(10)–C(9)–N(1)	106(2)	C(2)–Ni–I	141.1(7)
C(9)–C(10)–N(2)	110(2)	C(5)–Ni–I	121.3(8)
C(9)–N(1)–C(8)	111.4(18)	C(3)–Ni–I	107.3(9)

Tabelle 6.2.7.5: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{NiI}]$ **24b**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I	35(1)	57(2)	57(2)	−5(1)	14(1)	−1(1)

Tabelle 6.2.7.6: Anisotrope Temperaturfaktoren* von $[(\text{Cp}^{\text{IMe}}\text{Me})\text{NiI}]$ **24b**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{(\text{eq})}$
H(2)	2837	6184	4544	18
H(3)	3529	7376	6926	37
H(4)	4804	6075	9011	35
H(5)	4992	4190	7804	24
H(6A)	4173	3472	4313	15
H(6B)	2936	3947	3690	15
H(7A)	2935	2061	4975	12
H(7B)	3543	2614	6638	12
H(9A)	800	2282	4374	9
H(9B)	1082	1640	6077	9
H(10A)	−112	2522	6875	22
H(10B)	−456	3090	5131	22
H(11A)	24	5637	6745	32
H(11B)	37	4978	8396	32
H(11C)	−938	4746	6874	32

* Die berechneten Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Positionen ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{—H}$ 0.97 Å bzw. $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—H}$ 0.93 Å, $U_{(\text{eq})} = 0.08 \text{ \AA}^2$) berechnet.

Tabelle 6.2.7.7: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von [(Cp^{IMl}Me)Ni] **24b**

Atome	Winkel
C5–C1–C6–C7	58.34 (3.30)
C1–C6–C7–N1	66.64 (2.66)
C8–N1–C7–C6	50.73 (3.21)

Tabelle 6.2.7.8: Interplanarwinkel* [°] von [(Cp^{IMl}Me)Ni] **24b**

Θ(Ebene 1 – Ebene 2)	61.92 (1.10)
Ebene 1: [C1–C5] (C5: 0.0268) (0.0478) [‡]	Ni: –1.7357 (0.0114) [‡] , C6: –0.1174
Ebene 2: [N1, N2, C8, C9, C10] (0.0413) [‡] (N2: –0.0266)	C11: –0.1377 (0.0440) [‡] , C7: –0.1063

* Die größte Auslenkung von der Ausgleichsebene ist zusammen mit dem betreffenden Atom in Klammern angegeben (in Å, ohne Standardabweichung).

[‡] Abstände der Atome von der Ausgleichsebene (in Å, mit Standardabweichung)

6.2.8 Kristallstrukturdaten von **24c**

Tabelle 6.2.8.1: Kristallstrukturdaten von (Cp^{IMi}Bz)NiBr **24c**

Summenformel	C ₁₇ H ₁₇ Br N ₂ Ni
Molmasse	387.95
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter	a = 10.363(3) Å α = 91.02(3)° b = 10.550(4) Å β = 98.38(3)° c = 16.516(5) Å γ = 118.69(2)°
Zellenvolumen	1559.1(8) Å ³
Anzahl der Einheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.653 Mg/m ³
Linearer Absorptionskoeffizient	3.801 mm ⁻¹
F(000)	784
Kristallgröße	0.02 x 0.03 x 0.11 mm ³
Messbereich	3.08 ≤ 2 θ ≤ 28.73°
h,k,l-Bereich	-12 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 21
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	14334
davon symmetrieunabhängig Reflexe	6811 [R(int) = 0.0733]
Absorptionskorrektur	SCALE3 ABSPACK
Verfeinerung (gegen F ²)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	6811
Parameterzahl	464
GOF=S=[$\sum(F_o^2-F_c^2)^2$] / (n-p)] ^{1/2}	0.845
R= $\sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0594[F _o >4 σ (F _o)], 0.1569 (alle Daten)
wR2=[$\sum(F_o^2-F_c^2)^2$] / $\sum [w(F_o^2)]^2$] ^{1/2}	0.0692[F _o >4 σ (F _o)], 0.0841 (alle Daten)
Max/min. Restelektronendichte	0.630 und -0.749 e·Å ⁻³

Tabelle 6.2.8.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{\text{(eq)}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Bz})\text{NiBr}$ **24c**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
C(1)	7086(7)	−2236(7)	−794(3)	26(2)
C(1A)	8802(9)	11240(7)	6146(4)	39(2)
C(2)	8201(7)	−880(7)	−964(3)	28(2)
C(2A)	7329(10)	11144(9)	5964(6)	49(2)
C(3)	7577(8)	39(8)	−1034(4)	28(2)
C(3A)	7031(10)	11304(8)	5148(6)	52(2)
C(4)	6024(8)	−765(7)	−991(3)	28(2)
C(4A)	8302(11)	11497(8)	4808(5)	57(3)
C(5)	5697(7)	−2162(7)	−848(3)	26(2)
C(5A)	9416(8)	11552(6)	5412(4)	43(2)
C(6)	7244(9)	−3524(8)	−609(4)	31(2)
C(6A)	9529(12)	11109(10)	6952(5)	55(3)
C(7)	8255(7)	−3290(7)	206(3)	29(2)
C(7A)	9883(8)	9883(9)	6901(4)	43(2)
C(8)	7175(7)	−2054(6)	934(3)	21(2)
C(9)	7272(7)	−3912(7)	1543(4)	23(2)
C(8A)	7372(7)	8198(6)	6097(3)	22(2)
C(9A)	8179(9)	7298(9)	7172(4)	42(2)
C(10)	6634(7)	−3420(7)	1996(4)	24(2)
C(10A)	6804(8)	6287(7)	6833(4)	37(2)
C(11)	5814(6)	−1525(6)	1908(3)	21(2)
C(11A)	4783(7)	6124(6)	5751(3)	27(2)
C(12)	4150(7)	−2467(6)	1743(3)	19(1)
C(12A)	3691(7)	6220(6)	6227(3)	21(2)
C(13)	3378(7)	−2982(7)	2392(4)	25(2)
C(13A)	4105(7)	7224(7)	6880(3)	30(2)
C(14)	1835(8)	−3858(7)	2229(4)	33(2)
C(14A)	3051(8)	7315(8)	7267(4)	32(2)
C(15)	1056(8)	−4208(7)	1436(4)	29(2)
C(15A)	1551(9)	6386(8)	6991(4)	34(2)
C(16)	1804(8)	−3662(7)	794(4)	26(2)
C(16A)	1134(10)	5379(10)	6334(5)	46(2)
C(17)	3348(8)	−2807(7)	947(4)	26(2)
C(17A)	2176(8)	5278(7)	5954(4)	34(2)
N(1)	7621(5)	−3072(5)	891(3)	21(1)
N(2)	6570(5)	−2279(5)	1628(3)	20(1)
N(1A)	8530(6)	8484(6)	6715(3)	28(1)
N(2A)	6319(6)	6836(5)	6186(3)	25(1)
Ni(1)	7348(1)	−763(1)	140(1)	20(1)
Ni(2)	7424(1)	9478(1)	5326(1)	25(1)
Br(1)	8346(1)	1449(1)	961(1)	25(1)
Br(2)	6520(1)	7920(1)	4121(1)	37(1)

Tabelle 6.2.8.3: Bindungsabstände [Å] in (Cp^{IM}Bz)NiBr **24c**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C(1)–C(2)	1.408(8)	C(8)–Ni(1)	1.872(6)
C(1)–C(5)	1.468(8)	C(9)–C(10)	1.314(8)
C(1)–C(6)	1.477(8)	C(9)–N(1)	1.384(7)
C(1)–Ni(1)	2.063(6)	C(8A)–N(2A)	1.350(7)
C(1A)–C(5A)	1.421(9)	C(8A)–N(1A)	1.363(7)
C(1A)–C(2A)	1.465(10)	C(8A)–Ni(2)	1.860(6)
C(1A)–C(6A)	1.475(10)	C(9A)–C(10A)	1.330(9)
C(1A)–Ni(2)	2.032(7)	C(9A)–N(1A)	1.394(8)
C(2)–C(3)	1.398(8)	C(10)–N(2)	1.383(7)
C(2)–Ni(1)	2.166(6)	C(10A)–N(2A)	1.370(7)
C(2A)–C(3A)	1.371(10)	C(11)–N(2)	1.467(7)
C(2A)–Ni(2)	2.083(8)	C(11)–C(12)	1.498(7)
C(3)–C(4)	1.429(9)	C(11A)–N(2A)	1.454(7)
C(3)–Ni(1)	2.130(6)	C(11A)–C(12A)	1.507(8)
C(3A)–C(4A)	1.432(11)	C(12)–C(17)	1.388(8)
C(3A)–Ni(2)	2.169(8)	C(12)–C(13)	1.392(7)
C(4)–C(5)	1.378(7)	C(12A)–C(13A)	1.363(7)
C(4)–Ni(1)	2.151(5)	C(12A)–C(17A)	1.391(8)
C(4A)–C(5A)	1.388(10)	C(13)–C(14)	1.390(8)
C(4A)–Ni(2)	2.127(7)	C(13A)–C(14A)	1.382(8)
C(5)–Ni(1)	2.108(6)	C(14)–C(15)	1.375(8)
C(5A)–Ni(2)	2.153(6)	C(14A)–C(15A)	1.378(9)
C(6)–C(7)	1.515(8)	C(15)–C(16)	1.374(8)
C(6A)–C(7A)	1.508(12)	C(15A)–C(16A)	1.369(10)
C(7)–N(1)	1.455(7)	C(16)–C(17)	1.388(8)
C(7A)–N(1A)	1.453(9)	C(16A)–C(17A)	1.369(10)
C(8)–N(2)	1.356(6)	Ni(1)–Br(1)	2.3484(14)
C(8)–N(1)	1.362(7)	Ni(2)–Br(2)	2.3240(14)

Tabelle 6.2.8.4: Bindungswinkel [°] in (Cp^{IMl}Bz)NiBr **24c**

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(2)–C(1)–C(5)	107.5(5)	C(5A)–C(4A)–Ni(2)	72.1(4)
C(2)–C(1)–C(6)	127.2(7)	C(3A)–C(4A)–Ni(2)	72.1(4)
C(5)–C(1)–C(6)	125.2(6)	C(4)–C(5)–C(1)	107.6(6)
C(2)–C(1)–Ni(1)	74.6(4)	C(4)–C(5)–Ni(1)	72.8(4)
C(5)–C(1)–Ni(1)	71.1(4)	C(1)–C(5)–Ni(1)	67.7(3)
C(6)–C(1)–Ni(1)	120.8(4)	C(4A)–C(5A)–C(1A)	106.1(7)
C(5A)–C(1A)–C(2A)	107.1(7)	C(4A)–C(5A)–Ni(2)	70.1(4)
C(5A)–C(1A)–C(6A)	126.9(8)	C(1A)–C(5A)–Ni(2)	65.6(4)
C(2A)–C(1A)–C(6A)	126.0(8)	C(1)–C(6)–C(7)	112.7(6)
C(5A)–C(1A)–Ni(2)	74.8(4)	C(1A)–C(6A)–C(7A)	111.2(7)
C(2A)–C(1A)–Ni(2)	71.0(4)	N(1)–C(7)–C(6)	111.3(5)
C(6A)–C(1A)–Ni(2)	121.8(5)	N(1A)–C(7A)–C(6A)	111.4(7)
C(3)–C(2)–C(1)	107.1(6)	N(2)–C(8)–N(1)	104.1(5)
C(3)–C(2)–Ni(1)	69.6(4)	N(2)–C(8)–Ni(1)	131.7(5)
C(1)–C(2)–Ni(1)	66.6(3)	N(1)–C(8)–Ni(1)	124.1(4)
C(3A)–C(2A)–C(1A)	108.9(8)	C(10)–C(9)–N(1)	107.2(6)
C(3A)–C(2A)–Ni(2)	74.6(5)	N(2A)–C(8A)–N(1A)	104.0(5)
C(1A)–C(2A)–Ni(2)	67.3(4)	N(2A)–C(8A)–Ni(2)	132.0(5)
C(2)–C(3)–C(4)	109.7(6)	N(1A)–C(8A)–Ni(2)	124.0(4)
C(2)–C(3)–Ni(1)	72.4(3)	C(10A)–C(9A)–N(1A)	106.1(6)
C(4)–C(3)–Ni(1)	71.3(3)	C(9)–C(10)–N(2)	107.6(5)
C(2A)–C(3A)–C(4A)	106.2(8)	C(9A)–C(10A)–N(2A)	107.9(6)
C(2A)–C(3A)–Ni(2)	67.8(4)	N(2)–C(11)–C(12)	111.8(5)
C(4A)–C(3A)–Ni(2)	69.0(5)	N(2A)–C(11A)–C(12A)	114.4(5)
C(5)–C(4)–C(3)	107.7(6)	C(17)–C(12)–C(13)	118.9(6)
C(5)–C(4)–Ni(1)	69.4(3)	C(17)–C(12)–C(11)	120.9(5)
C(3)–C(4)–Ni(1)	69.7(3)	C(13)–C(12)–C(11)	120.2(5)
C(5A)–C(4A)–C(3A)	111.3(7)	C(13A)–C(12A)–C(17A)	118.5(6)

Tabelle 6.2.8.5: Bindungswinkel [°] in (Cp^{IM}Bz)NiBr**24c**

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(13A)–C(12A)–C(11A)	123.6(6)	C(1)–Ni(1)–C(3)	65.1(2)
C(17A)–C(12A)–C(11A)	117.8(6)	C(5)–Ni(1)–C(3)	64.7(2)
C(14)–C(13)–C(12)	119.6(6)	C(8)–Ni(1)–C(4)	136.7(2)
C(12A)–C(13A)–C(14A)	121.2(6)	C(1)–Ni(1)–C(4)	66.0(2)
C(15)–C(14)–C(13)	121.0(6)	C(5)–Ni(1)–C(4)	37.7(2)
C(15A)–C(14A)–C(13A)	120.1(7)	C(3)–Ni(1)–C(4)	39.0(2)
C(16)–C(15)–C(14)	119.8(6)	C(8)–Ni(1)–C(2)	120.7(2)
C(16A)–C(15A)–C(14A)	118.8(8)	C(1)–Ni(1)–C(2)	38.8(2)
C(15)–C(16)–C(17)	119.7(6)	C(5)–Ni(1)–C(2)	65.7(2)
C(15A)–C(16A)–C(17A)	121.2(8)	C(3)–Ni(1)–C(2)	38.0(2)
C(12)–C(17)–C(16)	121.0(6)	C(4)–Ni(1)–C(2)	64.7(2)
C(16A)–C(17A)–C(12A)	120.2(7)	C(8)–Ni(1)–Br(1)	101.73(18)
C(8)–N(1)–C(9)	110.6(5)	C(1)–Ni(1)–Br(1)	159.43(18)
C(8)–N(1)–C(7)	123.1(5)	C(5)–Ni(1)–Br(1)	145.69(17)
C(9)–N(1)–C(7)	126.2(5)	C(3)–Ni(1)–Br(1)	99.12(19)
C(8)–N(2)–C(10)	110.5(5)	C(4)–Ni(1)–Br(1)	110.76(17)
C(8)–N(2)–C(11)	125.0(5)	C(2)–Ni(1)–Br(1)	120.72(17)
C(10)–N(2)–C(11)	124.2(5)	C(8A)–Ni(2)–C(1A)	92.3(3)
C(8A)–N(1A)–C(9A)	110.7(5)	C(8A)–Ni(2)–C(2A)	105.4(3)
C(8A)–N(1A)–C(7A)	123.6(5)	C(1A)–Ni(2)–C(2A)	41.7(3)
C(9A)–N(1A)–C(7A)	125.5(6)	C(8A)–Ni(2)–C(4A)	155.9(3)
C(8A)–N(2A)–C(10A)	111.3(6)	C(1A)–Ni(2)–C(4A)	65.3(3)
C(8A)–N(2A)–C(11A)	124.9(5)	C(2A)–Ni(2)–C(4A)	64.3(3)
C(10A)–N(2A)–C(11A)	123.1(5)	C(8A)–Ni(2)–C(5A)	118.6(3)
C(8)–Ni(1)–C(1)	92.3(2)	C(1A)–Ni(2)–C(5A)	39.6(2)
C(8)–Ni(1)–C(5)	101.5(2)	C(2A)–Ni(2)–C(5A)	66.4(3)
C(1)–Ni(1)–C(5)	41.2(2)	C(4A)–Ni(2)–C(5A)	37.8(3)
C(8)–Ni(1)–C(3)	157.1(3)	C(8A)–Ni(2)–C(3A)	141.2(3)
C(1A)–Ni(2)–C(3A)	66.6(3)	C(1A)–Ni(2)–Br(2)	159.5(2)
C(2A)–Ni(2)–C(3A)	37.6(3)	C(2A)–Ni(2)–Br(2)	145.1(3)
C(4A)–Ni(2)–C(3A)	38.9(3)	C(4A)–Ni(2)–Br(2)	99.1(2)
C(5A)–Ni(2)–C(3A)	65.2(3)	C(5A)–Ni(2)–Br(2)	120.0(2)
C(8A)–Ni(2)–Br(2)	100.25(19)	C(3A)–Ni(2)–Br(2)	110.3(2)

Tabelle 6.2.8.6: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $(\text{Cp}^{\text{IM}}\text{Bz})\text{NiBr}$ **24c**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	31(5)	28(4)	23(3)	1(3)	6(3)	17(4)
C(1A)	36(5)	26(4)	51(5)	4(4)	5(4)	13(4)
C(2)	32(5)	31(4)	28(4)	6(3)	12(3)	20(4)
C(2A)	47(6)	38(5)	71(6)	2(5)	18(6)	27(5)
C(3)	46(5)	27(5)	19(3)	9(3)	7(4)	22(4)
C(3A)	39(6)	25(5)	84(7)	15(5)	2(6)	12(4)
C(4)	38(5)	36(4)	15(3)	−5(3)	−8(3)	26(4)
C(4A)	67(8)	33(5)	63(6)	25(5)	18(6)	15(5)
C(5)	22(4)	28(4)	23(3)	3(3)	−3(3)	11(3)
C(5A)	30(5)	19(4)	67(5)	10(4)	4(4)	3(4)
C(6)	40(5)	26(5)	34(4)	−2(4)	8(4)	23(4)
C(6A)	50(7)	46(6)	43(5)	−9(5)	−3(5)	7(5)
C(7)	30(5)	33(4)	30(4)	5(3)	3(3)	21(4)
C(7A)	17(5)	67(7)	25(4)	3(5)	−6(4)	8(4)
C(8)	11(4)	25(4)	22(3)	−8(3)	−1(3)	5(3)
C(9)	18(4)	20(4)	30(4)	0(3)	2(3)	10(3)
C(8A)	12(4)	26(4)	28(3)	0(3)	10(3)	7(3)
C(9A)	35(6)	84(7)	22(4)	21(5)	14(4)	38(5)
C(10)	24(4)	20(4)	28(4)	6(3)	4(3)	10(3)
C(10A)	38(5)	40(5)	47(4)	20(4)	23(4)	25(4)
C(11)	20(4)	18(4)	23(3)	−5(3)	5(3)	8(3)
C(11A)	32(5)	13(4)	28(3)	−5(3)	8(3)	4(3)
C(12)	15(4)	17(4)	23(3)	−3(3)	2(3)	9(3)
C(12A)	23(4)	20(4)	20(3)	0(3)	7(3)	10(3)
C(13)	20(4)	31(4)	24(4)	4(3)	6(3)	11(3)
C(13A)	22(4)	33(4)	29(4)	3(3)	3(3)	8(4)
C(14)	31(5)	36(5)	37(4)	19(4)	16(4)	17(4)
C(14A)	32(5)	43(5)	25(4)	1(4)	6(4)	22(4)
C(15)	17(4)	17(4)	51(5)	1(4)	−2(4)	7(3)
C(15A)	31(5)	46(5)	42(4)	16(4)	17(4)	29(4)
C(16)	34(5)	24(4)	22(4)	0(3)	1(4)	18(4)
C(16A)	25(6)	45(6)	57(6)	5(5)	21(5)	4(5)
C(17)	30(5)	28(4)	29(4)	5(3)	15(4)	19(4)
C(17A)	30(5)	20(4)	43(4)	−11(3)	16(4)	2(3)
N(1)	30(4)	23(3)	16(3)	1(2)	5(3)	16(3)
N(2)	15(3)	22(3)	20(3)	1(2)	0(2)	8(3)
N(1A)	20(4)	34(4)	26(3)	7(3)	4(3)	11(3)
N(2A)	24(4)	32(4)	24(3)	9(3)	11(3)	15(3)
Ni(1)	20(1)	23(1)	20(1)	2(1)	4(1)	13(1)
Ni(2)	20(1)	23(1)	28(1)	4(1)	1(1)	8(1)
Br(1)	28(1)	22(1)	26(1)	2(1)	8(1)	11(1)
Br(2)	33(1)	38(1)	25(1)	2(1)	4(1)	7(1)

Tabelle 6.2.8.7: Wasserstoffpositionen* und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von CplMIBzNiBr **24c**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
H(2)	9235	−615	−998	34
H(4)	5317	−390	−1051	33
H(5)	4711	−2967	−806	31
H(4A)	10409	11728	5341	52
H(7A)	8399	−4127	273	35
H(7B)	9223	−2447	206	35
H(10C)	6267	5370	7004	44
H(11A)	6080	−654	1628	25
H(11B)	6155	−1231	2493	25
H(11C)	4466	5108	5613	33
H(11D)	4748	6554	5240	33
H(14A)	5114	7858	7070	36
H(17A)	1870	4578	5514	41
H(1A)	6820(70)	11140(60)	6310(30)	30(20)
H(2A)	5980(90)	11100(70)	4920(40)	90(30)
H(3)	8100(50)	960(50)	−1120(30)	12(16)
H(3A)	8410(60)	11570(60)	4330(30)	7(17)
H(6A)	7730(50)	−3800(50)	−1050(30)	9(13)
H(6B)	6360(50)	−4300(50)	−590(30)	0(14)
H(6C)	10520(90)	11860(80)	7110(40)	90(30)
H(6D)	9060(60)	11130(60)	7380(30)	19(18)
H(7C)	10400(70)	9710(60)	7380(30)	50(20)
H(7D)	10340(50)	9840(50)	6470(30)	3(14)
H(9)	7600(50)	−4640(50)	1570(30)	9(14)
H(9A)	8800(60)	7390(60)	7590(30)	15(17)
H(10A)	6330(50)	−3610(50)	2470(20)	0(13)
H(13)	3940(50)	−2700(50)	3010(30)	16(14)
H(14)	1380(60)	−4220(50)	2660(30)	27(17)
H(15)	−40(50)	−4870(50)	1330(30)	7(14)
H(15A)	3350(60)	7920(60)	7750(30)	27(18)
H(16)	1250(50)	−3890(50)	210(30)	8(13)
H(16A)	760(60)	6430(60)	7210(30)	33(18)
H(17)	3860(60)	−2480(50)	540(30)	10(15)
H(17A)	360(60)	4760(60)	6210(30)	20(20)

* Die berechneten Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Positionen ($C_{\text{sp}^3}\text{--H}$ 0.97 $\text{\AA}$ bzw. $C_{\text{sp}^2}\text{--H}$ 0.93 $\text{\AA}$, $U_{\text{(eq)}} = 0.08 \text{\AA}^2$) berechnet.

Tabelle 6.2.8.8: Ausgewählte Torsionswinkel [$^{\circ}$] von $(\text{Cp}^{\text{IMl}}\text{Bz})\text{NiBr}$ **24c**

Atome	Winkel
C5–C1–C6–C7	–114.17 (0.69)
C1–C6–C7–N1	64.59 (0.74)
C8–N1–C7–C6	–53.30 (0.77)
C5A–C1A–C6A–C7A	–61.73 (1.04)
C1A–C6A–C7A–N1A	–65.79 (0.93)
C8A–N1A–C7A–C6A	48.45 (0.92)
N2–C11–C12–C13	110.51 (0.59)
N2–C11A–C12A–C13A	152.63 (0.42)

Tabelle 6.2.8.9: Interplanarwinkel [$^{\circ}$] von $(\text{Cp}^{\text{IMl}}\text{Bz})\text{NiBr}$ **24c**

$\Theta(\text{Ebene 1} - \text{Ebene 2})$	51.84 (0.26)
Ebene 1: [C1–C5] (C1: –0.0282)	Ni1: –1.7473 (0.0024) [‡] , C6: –0.0973 (0.0107) [‡]
Ebene 2: [N1, N2, C8–C10] (N1: 0.0045)	Ni1: –0.0864 (0.0089) [‡] , C7: –0.0841 (0.0099) [‡]
$\Theta(\text{Ebene 1} - \text{Ebene 2})$	59.00 (0.29)
Ebene 1: [C1A–C5A] (C4A: 0.0334)	Ni2: –1.7334 (0.0031) [‡] , C6A: –0.0505 (0.0136) [‡]
Ebene 2: [N1A, N2A, C8A–C10A] (C8A: –0.0017)	Ni2: –0.0657 (0.0094) [‡] , C7A: 0.1021 (0.0129) [‡]
$\Theta(\text{Ebene 1} - \text{Ebene 2})$	76.25 (0.23)
Ebene 1: [C1–C5] (C1: –0.0282)	Ni1: –1.7473 (0.0024) [‡] , C6: –0.0973 (0.0107) [‡]
Ebene 2: [C12–C17]	C11: 0.0044 (0.0093) [‡]
$\Theta(\text{Ebene 1} - \text{Ebene 2})$	53.68 (0.23)
Ebene 1: [C1A–C5A] (C4A: 0.0334)	Ni2: –1.7334 (0.0031) [‡] , C6A: –0.0505 (0.0136) [‡]
Ebene 2: [C12A–C17A]	C11A: 0.0044 (0.0093) [‡]

Θ(Ebene 1 – Ebene 2)	79.99 (0.21)
Ebene 1: [N1, N2, C8–C10] (N1: 0.0045)	Ni1: –0.0864 (0.0089) [‡] , C7: –0.0841 (0.0099) [‡]
Ebene 2: [C12–C17]	C11: 0.0044 (0.0093) [‡]

Θ(Ebene 1 – Ebene 2)	86.45 (0.19)
Ebene 1: [N1A, N2A, C8A–C10A] (C8A: –0.0017)	Ni2: –0.0657 (0.0094) [‡] , C7A: 0.1021 (0.0129) [‡]
Ebene 2: [C12A–C17A]	C11A: 0.0044 (0.0093) [‡]

* Die größte Auslenkung von der Ausgleichsebene ist zusammen mit dem betreffenden Atom in Klammern angegeben (in Å, ohne Standardabweichung).

[‡] Abstände der Atome von der Ausgleichsebene (in Å, mit Standardabweichung)

6.2.9 Kristallstrukturdaten von 34

Tabelle 6.2.9.1: Kristallstrukturdaten von [(ClEt)IMiBz]Ni(C₅H₅)Br

34

Summenformel	C ₁₇ H ₁₈ Br Cl N ₂ Ni
Molmasse	424.40
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /a (Nr. 14)
Gitterparameter	a = 12.060(3) Å α = 90° b = 10.400(2) Å β = 92.096(17)° c = 13.516(2) Å γ = 90°
Zellenvolumen	1694.1(6) Å ³
Anzahl der Einheiten pro Zelle	Z = 6
Dichte (berechnet)	2.496 Mg/m ³
Linearer Absorptionskoeffizient	5.487 mm ⁻¹
F(000)	1284
Kristallgröße	0.04 x 0.11 x 0.14 mm ³
Messbereich	2.96 ≤ 2θ ≤ 28.68°
h,k,l-Bereich	-13 ≤ h ≤ 15, -11 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 17
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	8192
davon symmetrieunabhängig Reflexe	3657 [R(int) = 0.0249]
Absorptionskorrektur	SCALE3 ABSPACK
Verfeinerung (gegen F ²)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	3657
Parameterzahl	271
GOF=S=[Σ(F _o ² -F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	0.902
R=Σ F _o - F _c / Σ F _o	0.0285[F _o >4σ(F _o)], 0.0508 (alle Daten)
wR2=[Σ(F _o ² -F _c ²) ²] / Σ [w(F _o ²)] ^{1/2}	0.054[F _o >4σ(F _o)], 0.0571 (alle Daten)
Max/min. Restelektronendichte	0.482 und -0.435 e·Å ⁻³

Tabelle 6.2.9.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{\text{(eq)}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{ClEt})\text{IMIBz}]\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Br}$ **34**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
C(1)	10867(2)	102(3)	2306(2)	41(1)
C(2)	10428(3)	−1054(3)	2612(2)	44(1)
C(3)	9464(3)	−1301(3)	1992(2)	41(1)
C(4)	9412(2)	−346(3)	1235(2)	35(1)
C(5)	10236(2)	525(3)	1445(2)	35(1)
C(6)	6562(2)	925(3)	1909(2)	29(1)
C(7)	6497(2)	47(2)	1017(2)	26(1)
C(8)	6476(2)	603(3)	80(2)	33(1)
C(9)	6425(2)	−168(3)	−753(2)	44(1)
C(10)	6380(2)	−1481(4)	−665(3)	47(1)
C(11)	6387(2)	−2037(3)	258(2)	40(1)
C(12)	6447(2)	−1276(3)	1093(2)	32(1)
C(13)	7797(2)	−72(2)	3217(2)	23(1)
C(14)	5950(2)	−228(2)	3424(2)	30(1)
C(15)	6458(2)	−839(3)	4187(2)	29(1)
C(16)	8440(2)	−1272(3)	4727(2)	34(1)
C(17)	8267(3)	−2679(3)	4935(2)	39(1)
N(1)	6774(2)	242(2)	2840(1)	24(1)
N(2)	7587(2)	−733(2)	4055(1)	26(1)
Ni(1)	9161(1)	384(1)	2698(1)	25(1)
Br(1)	9163(1)	2439(1)	3378(1)	39(1)
Cl(1)	8213(1)	−3618(1)	3806(1)	38(1)

Tabelle 6.2.9.3: Bindungsabstände [Å] in [(ClEt)IMiBz]Ni(C₅H₅)Br

34

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C(1)–C(2)	1.383(4)	C(8)–C(9)	1.382(4)
C(1)–C(5)	1.436(4)	C(9)–C(10)	1.373(5)
C(1)–Ni(1)	2.164(3)	C(10)–C(11)	1.374(4)
C(2)–C(3)	1.431(4)	C(11)–C(12)	1.379(4)
C(2)–Ni(1)	2.145(3)	C(13)–N(2)	1.356(3)
C(3)–C(4)	1.426(4)	C(13)–N(1)	1.358(3)
C(3)–Ni(1)	2.034(3)	C(13)–Ni(1)	1.873(2)
C(4)–C(5)	1.367(4)	C(14)–C(15)	1.340(4)
C(4)–Ni(1)	2.150(3)	C(14)–N(1)	1.381(3)
C(5)–Ni(1)	2.175(3)	C(15)–N(2)	1.384(3)
C(6)–N(1)	1.460(3)	C(16)–N(2)	1.460(3)
C(6)–C(7)	1.511(3)	C(16)–C(17)	1.506(4)
C(7)–C(12)	1.381(4)	C(17)–Cl(1)	1.811(3)
C(7)–C(8)	1.393(3)	Ni(1)–Br(1)	2.3267(6)

Tabelle 6.2.9.4: Bindungswinkel [°] in [(ClEt)IMIBz]Ni(C₅H₅)Br 34

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(2)–C(1)–C(5)	108.2(3)	N(2)–C(16)–C(17)	113.0(2)
C(2)–C(1)–Ni(1)	70.53(17)	C(16)–C(17)–Cl(1)	111.6(2)
C(5)–C(1)–Ni(1)	71.12(15)	C(13)–N(1)–C(14)	111.3(2)
C(1)–C(2)–C(3)	107.0(3)	C(13)–N(1)–C(6)	124.7(2)
C(1)–C(2)–Ni(1)	72.02(17)	C(14)–N(1)–C(6)	124.0(2)
C(3)–C(2)–Ni(1)	65.87(16)	C(13)–N(2)–C(15)	111.3(2)
C(4)–C(3)–C(2)	108.0(3)	C(13)–N(2)–C(16)	124.5(2)
C(4)–C(3)–Ni(1)	74.53(16)	C(15)–N(2)–C(16)	124.3(2)
C(2)–C(3)–Ni(1)	74.19(18)	C(13)–Ni(1)–C(3)	97.67(11)
C(5)–C(4)–C(3)	107.4(3)	C(13)–Ni(1)–C(2)	118.76(11)
C(5)–C(4)–Ni(1)	72.58(16)	C(3)–Ni(1)–C(2)	39.94(12)
C(3)–C(4)–Ni(1)	65.75(15)	C(13)–Ni(1)–C(4)	114.25(11)
C(4)–C(5)–C(1)	109.0(3)	C(3)–Ni(1)–C(4)	39.72(11)
C(4)–C(5)–Ni(1)	70.59(16)	C(2)–Ni(1)–C(4)	65.12(11)
C(1)–C(5)–Ni(1)	70.24(15)	C(13)–Ni(1)–C(1)	156.02(11)
N(1)–C(6)–C(7)	113.4(2)	C(3)–Ni(1)–C(1)	65.11(13)
C(12)–C(7)–C(8)	118.8(3)	C(2)–Ni(1)–C(1)	37.45(12)
C(12)–C(7)–C(6)	122.9(2)	C(4)–Ni(1)–C(1)	63.85(11)
C(8)–C(7)–C(6)	118.2(2)	C(13)–Ni(1)–C(5)	149.96(10)
C(9)–C(8)–C(7)	119.9(3)	C(3)–Ni(1)–C(5)	64.56(11)
C(10)–C(9)–C(8)	120.5(3)	C(2)–Ni(1)–C(5)	63.81(11)
C(9)–C(10)–C(11)	119.9(3)	C(4)–Ni(1)–C(5)	36.83(10)
C(10)–C(11)–C(12)	120.0(3)	C(1)–Ni(1)–C(5)	38.64(10)
C(11)–C(12)–C(7)	120.8(3)	C(13)–Ni(1)–Br(1)	94.17(7)
N(2)–C(13)–N(1)	103.9(2)	C(3)–Ni(1)–Br(1)	168.16(9)
N(2)–C(13)–Ni(1)	129.38(17)	C(2)–Ni(1)–Br(1)	132.21(10)
N(1)–C(13)–Ni(1)	126.64(17)	C(4)–Ni(1)–Br(1)	133.57(8)
C(15)–C(14)–N(1)	106.8(2)	C(1)–Ni(1)–Br(1)	103.55(9)
C(14)–C(15)–N(2)	106.7(2)	C(5)–Ni(1)–Br(1)	104.67(8)

Tabelle 6.2.9.5: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) [(ClEt)IMiBz]Ni(C₅H₅)Br

34

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	26(2)	57(2)	41(2)	−2(2)	7(1)	5(2)
C(2)	47(2)	46(2)	40(2)	11(2)	13(1)	22(2)
C(3)	49(2)	30(2)	45(2)	−7(1)	18(1)	4(1)
C(4)	34(2)	44(2)	28(2)	−6(1)	8(1)	5(1)
C(5)	38(2)	37(2)	30(2)	3(1)	16(1)	5(1)
C(6)	31(2)	23(1)	32(2)	4(1)	−2(1)	1(1)
C(7)	18(1)	30(2)	30(1)	−2(1)	−1(1)	1(1)
C(8)	28(2)	37(2)	34(2)	4(1)	1(1)	0(1)
C(9)	39(2)	64(2)	29(2)	3(2)	4(1)	−1(2)
C(10)	34(2)	62(3)	44(2)	−27(2)	3(1)	5(2)
C(11)	32(2)	36(2)	52(2)	−13(2)	1(1)	2(1)
C(12)	32(2)	31(2)	33(2)	−1(1)	−1(1)	1(1)
C(13)	27(1)	19(1)	22(1)	−4(1)	0(1)	1(1)
C(14)	26(2)	27(2)	37(2)	−3(1)	6(1)	−1(1)
C(15)	31(2)	27(2)	31(2)	−1(1)	11(1)	−4(1)
C(16)	37(2)	39(2)	27(2)	5(1)	−1(1)	−3(1)
C(17)	41(2)	40(2)	36(2)	11(1)	4(1)	7(2)
N(1)	25(1)	19(1)	29(1)	1(1)	2(1)	1(1)
N(2)	29(1)	25(1)	24(1)	2(1)	4(1)	0(1)
Ni(1)	26(1)	26(1)	24(1)	1(1)	5(1)	−1(1)
Br(1)	47(1)	34(1)	35(1)	−10(1)	14(1)	−15(1)
Cl(1)	41(1)	31(1)	43(1)	−2(1)	4(1)	6(1)

Tabelle 6.2.9.6: Wasserstoffpositionen* und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{ClEt})\text{IMIBz}]\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Br}$ **34**

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{(\text{eq})}$
H(1)	11470(20)	520(30)	2580(20)	53(9)
H(2)	10670(20)	−1510(30)	3121(19)	42(8)
H(3)	8970(20)	−2080(30)	2018(18)	37(8)
H(4)	8830(20)	−280(30)	750(20)	47(8)
H(5)	10358(19)	1300(20)	1104(17)	23(7)
H(6)	5800(20)	1350(20)	1956(17)	35(7)
H(6A)	7160(20)	1460(20)	1815(16)	21(6)
H(8)	6494(19)	1480(20)	−4(17)	27(7)
H(9)	6456(19)	220(20)	−1329(19)	28(7)
H(10)	6360(20)	−1910(30)	−1130(20)	31(8)
H(11)	6300(20)	−2920(30)	348(19)	39(8)
H(12)	6415(18)	−1620(20)	1668(17)	21(7)
H(14)	5180(20)	−90(20)	3224(17)	32(7)
H(15)	6170(20)	−1270(20)	4702(18)	34(7)
H(16)	9180(20)	−1070(20)	4441(18)	33(7)
H(16A)	8420(20)	−790(30)	5310(20)	47(9)
H(17A)	7550(20)	−2900(30)	5300(20)	49(8)
H(17B)	8900(20)	−3050(30)	5367(19)	43(8)

* Die berechneten Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Positionen ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--H}$ 0.97 $\text{\AA}$ bzw. $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{--H}$ 0.93 $\text{\AA}$, $U_{(\text{eq})} = 0.08 \text{\AA}^2$) berechnet.

6.3 Literaturverzeichnis

1. C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*; Teubner-Verlag, Stuttgart, **2003**.
2. W. C. Zeise, *Ann. Physik*, **1827**, 9, 632.
3. W. C. Zeise, *Ann. Physik*, **1832**, 21, 498.
4. L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.*, **1890**, 57, 749.
5. W. J. Pope, S. J. Peachey, *Proc. Chem. Soc.*, **1907**, 23, 86.
6. A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1995**.
7. P. L. Pauson, T. J. Kealy, *Nature*, **1951**, 168, 1039.
8. S. A. Miller, J. A. Tebboth, T. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632.
9. E. O. Fischer, W. Pfad, *Z. Naturforsch. B*, **1952**, 7, 377.
10. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125.
11. J. F. Young, J. A. Osborn, F. J. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1171.
12. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Nature*, **1953**, 171, 121.
13. B. Cornils, W. A. Herrmann, C. Kohlpaintner, *Nachr. Chem. Tech. Lab*, **1993**, 41, 544.
14. B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 2219.
15. J. F. Young, J. A. Osborn, F. J. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Comm.*, **1965**, 131.
16. K. Ziegler, H. Breil, H. Martin, E. Holzkamp, *DE 973.626*, **1953/1960**
17. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541.
18. K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 545.
19. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *IT 535.712*, **1954/1955**
20. G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 393.
21. H. H. Brintzinger, *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*; Springer, Berlin, **1988**.
22. H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1255.

23. A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1993**, 12, 1936-1945.
24. A. C. McConnell, P. J. Pogorzelec, A. M. Z. Slawin, G. L. Williams, P. I. P. Elliott, A. Haynes, A. C. Marr, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, 1, 91-107.
25. X.-F. Hou, Y.-Q. Cheng, X. Wang, G.-X. Jin, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1855-1860.
26. E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 645.
27. E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3, 580.
28. R. R. Sauers, *Tetrahedron Letters*, **1996**, 37, 149.
29. C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2023.
30. M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. R. J. Artus, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5865-5880.
31. D. Bourissou, O. Guerret, F. B. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39.
32. T. Westkamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 600, 12.
33. H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 154.
34. K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 12, 42.
35. A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361.
36. M. Regitz, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 791.
37. W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 2256.
38. C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics*, **1998**, 17, 5801.
39. C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118.
40. A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *US 5077414*, **1991**.
41. W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 2980.
42. W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2805.
43. W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *Organometallics*, **1998**, 17, 2162.
44. A. A. Gridnev, I. M. Mihal'tseva, *Synthetic Communications*, **1994**, 24, 1547.
45. R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *Chem. Comm.*, **1995**, 1267.
46. Y. J. Kim, A. J. Streitweiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5757-5761.

47. R. E. Douthwaite, D. Haüssinger, M. L. H. Green, P.J. Silcock, P.T. Gomes, A.M. Martius, A.A. Danopoulos, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4584.
48. S. P. Downing, A. A. Danopoulos, *Organometallics*, **2006**, *25*, 1337.
49. N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, **1993**, 561.
50. W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *80*, 575.
51. P. Shukla, J. A. Johnson, D. Vidovic, A. H. Cowley, C. D. Abernethy, *Chem. Comm.*, **2004**, 360.
52. W. A. Herrmann, C. Kocher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2472.
53. C. Bolm, M. Kesselgruber, G. Raabe, *Organometallics*, **2002**, *21*, 707.
54. J. Huang, L. Jafarpour, A. C. Hillier, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2878.
55. J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *631*, 157.
56. H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics*, **1998**, *17*, 972.
57. M. C. Perry, X. Cui, K. Burgess, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2002**, *13*, 1969.
58. M. H. Voges, C. Romming, M. Tilset, *Organometallics*, **1999**, *18*, 529.
59. C. D. Abernathy, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *596*, 3.
60. S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 4062.
61. S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, *40*, 3898.
62. B. Cornils, W. A. Herrmann; *Aqueous-phase Organometallic Chemistry*; VCH, Weinheim, **1998**.
63. W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1588.
64. W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 524.
65. B. Cornils, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 2147.
66. B. Cornils, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2057.
67. L. Mercks, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics*, **2006**, *25*, 5648-5656.
68. S. McGrandle, G. C. Saunders, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2005**, *126*, 451-455.

69. F. Hanasaka, K.-I. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics*, **2006**, 25, 4643-4647.
70. A. L. Jones, G. S. McGrady, P. Sirsch, J. W. Steed, *Chem. Comm.*, **2005**, 5994-5996.
71. S. Aldridge, R. J. Baker, N. D. Coombs, C. Jones, R. P. Rose, A. Rossin, D. J. Willock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2006**, 3313-3320.
72. R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Diez-Gonzalez, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2005**, 24, 3442-3447.
73. D. Malyshev, N. M. Scott, N. Marion, E. D. Stevens, V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2006**, 25, 4462-70.
74. A. Döhring, J. Goehre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics*, **2000**, 19, 388-402.
75. J.C. C. Chen, I. J. B. Lin, *Organometallics*, **2000**, 19, 5113.
76. A. A. Danopoulos, S. Winston, W. B. Motherwell, *Chem. Comm.*, **2002**, 1376.
77. E. Mas-Marzá, M. Poyatos, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics*, **2004**, 23, 323.
78. A. W. Waltman, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **2004**, 23, 3105.
79. P. L Arnold, A. J. Blake, C. Wilson, *Chemistry--A European Journal*, **2005**, 11, 6095.
80. L. P. Spencer, S. Winston, M.D. Fryzuk, *Organometallics*, **2004**, 23, 3372.
81. P. L. Anorld, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 5981.
82. X. Wang, S. Liu, L.-H. Weng, G.-X. Jin, *Organometallics*, **2006**, 25, 3565.
83. H. Seo, H. Park, B. Y. Kim, J. H. Lee, S. U. Son, Y. K. Chung, *Organometallics*, **2003**, 22, 4750.
84. N. Tsoureas, A. A. Danopoulos, P. Tulloch, M. E. Light, *Organometallics*, **2002**, 22, 4750.
85. H. M. Lee, J. Y. Zeng, C. H. Hu, T. M. Lee, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6822.
86. W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2371.
87. W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.*, **1995**, 1995, 2602.
88. J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics*, **1987**, 6, 1373.

89. R.R. Schrock, S. A. Krouse, K. Knoll, J. Feldman, J. S. Murdzek, D. C. Yang, *J. Molec. Catal.*, **1988**, 46, 243.
90. S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules*, **1989**, 22, 2569.
91. R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Sonderausgabe*, **2004**, 56-98.
92. R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis Vol. 1,2,3*; WILEY-VCH, **2003**.
93. T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2573.
94. M. S. Sanford, M. Ulmann, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 749.
95. L. D. Field, B. A. Messerle, K. Q. Vuong, P. Turner, *Organometallics*, **2005**, 24, 4241-4250.
96. C. Montginoul, M.J. Richard, C. Vigne, L. Giral, *Annales Pharmaceutiques Francaises*, **1985**, 43, 249-55.
97. A. M. Cardoso R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc.*, **1980**, 1156.
98. E. C. Lund, T. Livinghouse, *Organometallics*, **1990**, 9, 2426.
99. S. M. Dibrov, J. K. Kochi, *Acta Crystallographica Section C*, **2006**, 62, 19-21.
100. J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Supramol. Chem*, **1993**, 1, 191.
101. L. G. Bonnet, R. E. Douthwaite, R. Hodgson, J. Houghton, B. M. Kariukib, S. Simonovica, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 3528-3535.
102. A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2003**, 22, 1663 - 1667.
103. P. Csabai, F. Joó, *Organometallics*, **2004**, 23, 5640-5643.
104. D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics*, **2000**, 19, 741-748.
105. M. Enders, R. Rudolph, H. Pritzkow, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 459-463.
106. U. Siemling, P. Jutzi, B. Neumann, H. G. Stammler, *Organometallics*, **1992**, 11, 1328.
107. M. Niehues, G. Erker, G. Kehr, P. Schwab, R. Fröhlich, *Organometallics*, **2002**, 21, 2905.
108. W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 480, C7.
109. G. R. Giesbrecht, A. Shafir, J. Arnold, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6069-6072.
110. M. Niehues, G. Kehr, G. Erker, B. Wibbeling, R. Fröhlich, O. Blaque, H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663, 192.
111. K. Kunz, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, H. Jacobsen, H. Berke, O. Blaque, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3316-3326.

112. V. R. Jensen, K. Angermund, P. W. Jolly, K. J. Borge, *Organometallics*, **2000**, *19*, 403-410.
113. C. D. Abernethy, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2329-2330.
114. J. K. Jens, M. Tilset, M. H. Voges, R. Blom, M. Froseth, *WO 99-GB1962 19990623*, **2000**
115. W. A. Herrmann, C. Kocher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*; Georg Thieme Verlag, **1997**.
116. F. A. Cotton, A. D. Liehr, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1955**, *1*, 175-186.
117. T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1955**, *1*.
118. P. Buchgraber, L. Toupet, V. Guerchais, *Organometallics*, **2003**, *22*, 5144-5147.
119. P. M. Treichel, R. L. Shukin, K. W. Barnett, K. W. Reichard, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 1177.
120. O. A. Gansow, D. A. Schexnayder, B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 3406-3408.
121. R. Schneider, I.-P. Lorenz, H. Nöth, W. Ponikwar, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 1775-1781.
122. V. Guerchais, *J. Inorg. Chem.*, **2002**, 783.
123. H. G. Raubenheimer, F. Scott, S. Cronje, P. H. van Rooyen, K. Psotta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1009.
124. H. G. Raubenheimer, M. Desmet, P. Olivier, G. J. Kruger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4431.
125. H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *170*, 617-618.
126. H. Adams, N. A. Bailey, C. Ridgway, B. F. Taylor, S. J. Walters, M. J. Winter, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *349*, 394.
127. A. N. Chernega, A. J. Graham, M. L. H. Green, J. Hagitt, J. Lloyd, C. P. Mehnert, N. Metzler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2293.
128. B. Callan, A. R. Manning, F. S. Stephens, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *357*, 331.
129. W. Baratta, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2101-2106.
130. D. A. Brown, H. J. Lyons, R. T. Sane, *Inorg. Chim. Acta*, **1970**, *4*, 621.

131. M. Edelmann, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2002**.
132. I. R. Lyatifov, G. M. Jafarov, V. N. Babin, P. V. Petrovskii, V. D. Zagorevskii, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 368, 223-230.
133. P. B. Graham, M. D. Rausch, K. Taschler, W. von Philipsborn, *Organometallics*, **1991**, 10, 3049-3052.
134. E. Fooladi, B. Dalhus, M. Tilset, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 3909-3917.
135. A. C. McConnell, P. J. Pogorzelec, A. M. Z. Slawin, G. L. Williams; P. I. Elliott, A. Haynes, A. C. Marr, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, 1, 91-107.
136. H. M. Sun, Q. Shao, D. M. Hu, W. F. Li, Q. Shen, Y. Zhang, *Organometallics*, **2005**, 24, 331 - 334.
137. P. Escarpa Gaede, P. H. Moran, A. N. Richarz, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 559, 107.
138. H. Schumann, O. Stenzel, S. Dechert, F. Girgsdies, R. L. Halterman, *Organometallics*, **2001**, 20, 5360.
139. C. Köcher, *Dissertation*, TU München, **1997**.
140. Sheldrick, G. M., *Acta Crystallographica Section A*, **1990**, 46, 467.
141. Sheldrick, G. M., *Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, **1997**.
142. C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III (version 1.0.2), 1996, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, T. N (USA) 1996. Windows version: L. J. Farrugia, University of Glasgow, Glasgow, Scotland (U.K.) 1999.
143. Persistence of Vision Raytracer, 2004, Persistence of Vision Pty. Ltd.
144. J. L. Atwood, I. Bernal, F. Calderazzo, L. G. Canada, R. Poli, R. D. Rogers, C. A. Veracini, D. Vitali, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1797-1804.
145. M. H. Quick, R. J. Angelici, K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Synth.*, **1979**, 19, 160.
146. A. Haynes, P. M. Maitlis, G. E. Morris, G. J. Sunley, H. Adams, P. W. Badger, C. M. Bowers, D. B. Cook, P. I. P. Elliott, T. Ghaffar, H. Green, T. R. Griffin, M. Payne, J. M. Pearson, M. J. Taylor, P. W. Vickers, R. J. Watt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2847 - 2861.
147. G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, **1990**, 88.
148. R. Cramer, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 86.

149. R. Cramer, *Inorg. Synth.*, **1974**, 15, 14.
150. J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.*, **1974**, 15, 18.

Lebenslauf

Daten zur Person

Name: Ingo Thorsten Piotrowski
Anschrift: Drakestr. 24, 12205 Berlin
Geburtsdatum: 17.02.1976
Geburtsort: Berlin
Familienstand: ledig

Schulausbildung

1983 - 1988 Berlin, Alfred-Adler-Grundschule
1988 - 1995 Berlin, Willi-Graf-Gymnasium
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Ausbildung / Studium

10/1995 Chemiestudium an der Technischen Universität Berlin
10/1997 Ablegung der Diplom-Vorprüfung
04 / 2003 Ablegung der Diplom-Hauptprüfung
07/2002 – 04/2003 Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Jörn Müller
Thema: *Dreikernige verbrückte Cyclopentadienylmetall-Komplexe als Katalysatoren für die Olefin-polymerisation*
06/2003 – 07/2007 Bearbeitung der Dissertation mit dem Thema „Synthese von verbrückten, bifunktionellen Cyclopentadienyl-Imidazolylden Übergangsmetallkomplexen“ unter Betreuung von Prof. Dr. Jörn Müller

Berufstätigkeit

1999 Studentische Hilfskraft am Institut für Technische Chemie der TU - Berlin bei Prof. Dr. Jürgen Springer, Fachgebiet Makromolekulare Chemie
04/2000 – 06/2000 Werksstudent bei der Firma Hilti AG in Kaufering unter der Betreuung von Herrn Dr. M. B. Leitner, BU Bauchemie
09/2001 – 10/2001 Werksstudent bei der Firma Hilti AG in Kaufering unter der Betreuung von Herrn Dr. M. B. Leitner, BU Bauchemie
06/2003 Lehrauftrag an der TU Berlin, jeweils Praktikum und Seminar: Allg. und Anorg. Chemie, Analyt. - chem. Praktikum I und Anorg. - chem. Praktikum I

07/2003	Lehrauftrag: Anorg. - Analyt. Praktikum für BT, LMT und Gärungstechnologie
seit 1/2004	Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Lehraufgaben in der anorganischen und analytischen Chemie am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin

Publikationen

Jörn Müller, Ingo Piotrowski und Lars von Chrzanowski; *Z. Naturforsch.*, **2007**, 62b, 467 – 474;

Vorträge und Poster

- 05/2003 9. E.O.Fischer-Tagung in Beuron
Vortrag: *Dreikernige verbrückte Metallocen-Komplexe des Titans und des Zirconiums für die Olefinpolymerisation*
- 03/2007 XXVth POLAND - GERMANY COLLOQUIY ON ORGANOMETALLIC
CHEMISTRY, Jastrzębia Góra, Polen
Poster: *„The First Bridged, Bifunctional Cyclopentadienyl-Imidazolylidene Ligand and Complexes with Titanium und Zirconium“*