σ-Organyle und π-Komplexe: Beiträge zur Organometallchemie der Platinelemente Pt, Rh und Ir

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Carsten Schiller
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

Vorsitzender:	Prof. Dr. Karl-Heinz Reichert
1. Berichter:	Prof. Dr. Jörn Müller
2. Berichter:	Prof. Dr. Joachim Pickardt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 10. Dezember 2003

Berlin 2003
D 83

Abstract

Carsten Schiller

σ-Organyle und π-Komplexe: Beiträge zur Organometallchemie der Platinelemente Pt, Rh und Ir

Gezielte Ligandenaustauschreaktionen bei Spezies des Typs [Pt(Me)(L^L)L] (L^L = cod, dmpe; L = Me, Halogen, Lösungsmittelmolekül) führen zur Bildung neuer Platinkomplexe der Art [Pt(Me)(SR)(L^L)] (R = Ph; L^L = cod **5**, dmpe **12**). Der Organoschwefel-Ligand verbrückt bei Anwesenheit des Schlüsselbausteines [Pt(Me)(L^L)L](BF$_4$) (L^L = cod **4**, dmpe **11**; L = Lösungsmittelmolekül) zwei Organoplatinreste unter Ausbildung von neuartigen Sulfoniumkationen des Typs [{Pt(Me)(L^L)}$_2$(μ-SR)](BF$_4$) (R = Ph; L^L = cod **6**, dmpe **14**).

Weiterführend werden diverse erfolglose Versuche beschrieben, einen dreikernigen Komplex des Typs [{Pt(Me)(L^L)}$_3$(μ$_3$-X)](BF$_4$)$_n$ (L^L = cod, dmpe; X = S, n = 1; X = SR, n = 2) aufzubauen.

Verbindungen, die eine [Pt(Me)(L^L)]-Einheit enthalten, zeigen eine katalytische Wirkung bei Thiolen. So wird z. B. Thiophenol in einer Redoxreaktion teilweise zu Diphenyldisulfid und H_2 umgesetzt.

Die thermische Reaktion von [Rh(Cp)(C$_2$H$_4$)(C$_4$H$_6$)] **17** in Gegenwart von 2-Butin (C$_4$H$_6$) und Benzol ermöglicht drastisch andere Produktgemisch-Verhältnisse als die bekannte photochemische Umsetzung. Während letztere hauptsächlich zur Butadien-artigen Spezies [Rh(Cp)(C$_4$H$_6$)$_2$(C$_6$H$_6$)] **19** führt, liefert die energieärmere Reaktionsführung im Wesentlichen den Hexamethylbenzol-Komplex [Rh(Cp)(η^4-C$_6$Me$_6$)] **18**.

Ausgehend von Verbindung **18** beweisen detaillierte Untersuchungen den stufenweisen Aufbau der mehrkernigen *syn*-facial gebauten Spezies [{Rh(Cp)}$_n$(μ$_n$-C$_6$Me$_6$)] (n = 2 **20**, 3 **21**).

Die UV-Bestrahlung von [Rh(Ind)(C$_2$H$_4$)$_2$] **22** bei Anwesenheit von 2-Butin mündet in einer Vielzahl neuer metallorganischer Komplexe: [Rh(Ind)(C$_2$H$_4$)(C$_4$H$_6$)] **23**, [Rh(Ind)(η^4-C$_6$Me$_6$)] **24**, [Rh(Ind)(C$_2$H$_4$)(C$_4$H$_6$)$_2$] **25**, [Rh$_3$(Ind)$_3$(C$_4$H$_6$)$_2$] **26** sowie [Rh$_2$(Ind)$_2$(C$_4$H$_6$)$_2$] **27** und [{Rh(Ind)}$_2$(μ-C$_2$H$_3$)(μ-C$_4$H$_7$)] **28**. Die Analysendaten der beiden letztgenannten (literaturbekannten) Spezies werden ergänzt.

Auf dem Weg zu neuen „halboffenen“ und „offenen“ Rhodocenium- und Iridocenium-Verbindungen mit dem Liganden 2,4-Dimethylpentadienyl (C$_7$H$_{11}$) werden teilweise beachtliche Reaktivitäten festgestellt. So reagieren die relativ stabilen Spezies [M(C$_7$H$_{12}$)(Cp)] (M = Rh **30**, Ir **39**; C$_7$H$_{12}$ = 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien) unter bestimmten milden Bedingungen mit dem Hydridabspaltungsreagenz [Ph$_3$C](BF$_4$) zu den neuen Komplexen [M(C$_7$H$_{11}$)(C$_5$H$_4$R)](BF$_4$) (M = Rh, R = H **31**, R = CPh$_3$ **32**, M = Ir, R = H **40**, R = CPh$_3$ **41**) und [M(C$_7$H$_{13}$)(C$_5$H$_3$R$_2$)](BF$_4$) (M = Rh, R = CPh$_3$ **33**, M = Ir, R = H **42**).

Mit den hochempfindlichen Verbindungen [M(C$_7$H$_{11}$)(C$_7$H$_{12}$)] (M = Rh **34**, Ir **43**) werden die ersten Neutralkomplexe dieser Metalle mit einem η^5-koordinierten C$_7$H$_{11}$-Liganden vorgestellt. Diese sollten unter den gleichen Bedingungen, die bei den gewünschten „halboffenen“ Spezies **31** und **40** zum Erfolg führten, zu den „offenen“ Zielmolekülen [M(C$_7$H$_{11}$)$_2$](BF$_4$) (M = Rh **35**, Ir **44**) reagieren. In sämtlichen Versuchen entzogen sich jedoch die offenbar sehr labilen Zielprodukte einer Isolierung durch ungeklärte Folgereaktionen und Zersetzung.

Die synthetisierten Verbindungen wurden mittels MS, NMR und Elementaranalysen sowie in vier Fällen (**5**, **6**, **32** und **40**) durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Jörn Müller in der Zeit von November 1996 bis Dezember 2002 im Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin angefertigt.

Meinem Doktorvater,
Herrn Prof. Dr. Jörn Müller,

danke ich herzlichst für seine Unterstützung durch Hinweise und zahlreiche kritische Diskussionen. Darüber hinaus bin ich ihm für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes, wertvoller Institutsmittel und die Möglichkeit zur Teilnahme an Tagungen zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. Joachim Pickardt gilt mein Dank für die Übernahme der Funktion des Zweitgutachters und die Unterstützung bei den Röntgenstrukturanalysen.

Desweiteren möchte ich mich bei
Dipl.-Chem. Martin Kempf, Semiha Schwarz, Heike Westphal (MS),
Manfred Dettlaff, Dr. Heinz-Jürgen Kroth, Dr. Dieter Zeigan, Dr. Reinhard Zeisberg (NMR),
Marina Borowski, Priv.-Doz. Dr. Petra Escarpa Gaede, Dr. Paul Moran (X-ray),
Dagmar Bernhardt, Ursula Kieper (C,H-Analyse),
Andrea Hollmann und Sigrid Imme (IR)
herzlichst bedanken.

Mein Dank gilt meinen Arbeitskreiskollegen, Dr. Matthias Edelmann, Priv.-Doz. Dr. Petra Escarpa Gaede, Dr. Kwang Ha, Dipl.-Chem. Martin Kempf, Dr. Johannes van de Kreeke, M. Sc. Chun-Nan Kuo, Dr. Paul Moran, Dipl.-Chem. Ingo Piotrowski, Dr. Regina Schubert, Dr. Dirk Tews und Dipl.-Chem. Hendrikje Töppel. Weiterhin bedanke ich mich bei allen nicht genannten Institutsangehörigen, die durch ihre Mithilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung der wissenschaftlichen Mitarbeiterstellen und dem Institut für Chemie für die Gewährung mehrerer Lehraufträge während meiner Promotionszeit.

Für meine Familie,
Petra Dronke-Schiller,
Svenja Schiller und Jan Ole Schiller

Carsten Schiller
Berlin, Oktober 2003

Abkürzungen

3-nba	3-Nitrobenzylalkohol
Bu	Butyl
Bz	Benzyl
cod	1,5-Cyclooctadien, C_8H_{12}
Cp	Cyclopentadienyl
d	Tage
δ	chemische Verschiebung
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	*N*,*N*-Dimethylformamid, $HCON(CH_3)_2$
dmpe	[1,2-Bis(dimethylphosphanyl)ethan], $(CH_3)_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}P(CH_3)_2$
EI	Elektronen(stoß)ionisation
Et	Ethyl
Ether	Diethylether, Et_2O
h	Stunde(n)
HR-MS	Hochauflösungs-Massenspektrometrie (high resolution mass spectrometry)
Ind	Indenyl
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
M	Metall
M	Molmasse
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
M^+	Molekülion
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur (ca. 20 bis 25 °C)
SADABS	Flächendetektor-Absorptionskorrektur (*Siemens* area detector absorption corrections)
Schmp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
VE	Valenz-Elektronen
Zers.	Zersetzung

NMR-Spektren: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett; m: Multiplett; br: breites Signal

Verbindungen: Im Text werden häufig anstelle der Verbindungsnamen fettgedruckte, unterstrichene Zahlen verwendet.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Bedeutung der metallorganischen Chemie 1

1.2 Gliederung dieser Arbeit 2

2 Teil A: Platinchemie 2

2.1 Einführung 2

2.2 Bisherige Ergebnisse und Aufgabenstellung 3

2.3 Eigene Ergebnisse und Diskussion 5

2.3.1 Pt(cod)-Verbindungen 5

2.3.1.1 Kristallstruktur von [Pt(Me)(SPh)(cod)] 5 5

2.3.1.2 Kristallstruktur von [{Pt(Me)(cod)}$_2$(µ-SPh)](BF$_4$) 6 15

2.3.1.3 Versuche zur Darstellung von [{Pt(Me)(cod)}$_2$(µ-S)] 27

2.3.2 Pt(dmpe)-Verbindungen 28

2.3.2.1 Einkernige Pt(dmpe)-Verbindungen 29

2.3.2.2 Versuch zur Darstellung zweikerniger Pt(dmpe)-Verbindungen 37

2.4 Abschließende Bemerkungen 38

3 Teil B: Rhodiumchemie, Bestrahlungen 41

3.1 Einführung 41

3.2 Bisherige Ergebnisse und Aufgabenstellung 41

3.3 Eigene Ergebnisse und Diskussion 46

3.3.1 Experimentelle Durchführung der Photoreaktionen 46

3.3.2 Photochemische Reaktion von [Rh(Cp)(C$_2$H$_4$)$_2$] 16 in Gegenwart von 2-Butin 47

3.3.2.1 Vorbemerkungen 47

3.3.2.2 Reaktionsdurchführung 47

3.3.2.3 Diskussion 48

3.3.3 Photochemische Reaktion von [Rh(Cp)(C$_2$H$_4$)$_2$] 16 mit 2-Butin und Benzol 50

3.3.3.1 Vorbemerkungen 50

3.3.3.2 Reaktionsdurchführung 50

3.3.3.3 Diskussion 51
3.3.4 Thermische Reaktion von [Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)] 17 mit 2-Butin und Benzol 52
3.3.4.1 Vorbemerkungen 52
3.3.4.2 Reaktionsdurchführung 52
3.3.4.3 Diskussion 52
3.3.5 Photochemische Reaktion von [Rh(Cp)(C_2H_4)$_2$] 16 mit [Rh(Cp)(C_6Me_6)] 18 53
3.3.5.1 Vorbemerkungen 53
3.3.5.2 Reaktionsdurchführung 53
3.3.5.3 Diskussion 54
3.3.6 Photochemische Reaktion von [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$] 22 in Gegenwart von 2-Butin 55
3.3.6.1 Vorbemerkungen 55
3.3.6.2 Reaktionsdurchführung 55
3.3.6.3 Diskussion 56

3.4 Abschließende Bemerkungen 61

4 Teil C: Rhodium- und Iridiumchemie, Metallocene 64

4.1 Einführung 64

4.2 Bisherige Ergebnisse und Aufgabenstellung 65

4.3 Eigene Ergebnisse und Diskussion 66

4.3.1 Pentadien- und Pentadienyl-Komplexe des Rhodiums 66
4.3.1.1 Eigenschaften der Pentadien-Verbindungen 29 und 30 66
4.3.1.2 Synthese von [Rh(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 31 67
4.3.1.3 Eigenschaften der Pent(adi)enyl-Verbindungen 31 bis 33 69
4.3.1.4 Kristallstruktur von [Rh(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)](BF_4) 32 70
4.3.1.5 Synthese und Eigenschaften der „offenen“ Pentadienyl-Komplexe 82
4.3.2 Pentadien- und Pentadienyl-Komplexe des Iridiums 87
4.3.2.1 Eigenschaften der Pentadien-Verbindungen 38 und 39 87
4.3.2.2 Synthese von [Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 40 89
4.3.2.3 Eigenschaften der Pent(adi)enyl-Verbindungen 40 bis 42 89
4.3.2.4 Kristallstruktur von [Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 40 91
4.3.2.5 Synthese und Eigenschaften der „offenen“ Pentadienyl-Komplexe 101

4.4 Abschließende Bemerkungen 105

5 Experimenteller Teil 109

5.1 Allgemeine Bemerkungen 109

5.1.1 Arbeitstechniken 109
5.1.2 Lösungsmittel, Reagenzien und Adsorbentien 109
5.1.3 Analysenmethoden 110

5.2 Platinkomplexe 111

5.2.1 $[PtCl_2(cod)]$ 1 111
5.2.2 $[Pt(Me)_2(cod)]$ 2 112
5.2.3 $[PtCl(Me)(cod)]$ 3 112
5.2.4 $[Pt(Me)(cod)](BF_4)$ 4 113
5.2.5 $[Pt(Me)(SPh)(cod)]$ 5 114
5.2.6 $[\{Pt(Me)(cod)\}_2(\mu\text{-}SPh)](BF_4)$ 6 115
5.2.7 $[PtCl_2(dmpe)]$ 7 117
5.2.8 $[Pt(Me)_2(dmpe)]$ 8 118
5.2.9 $[PtCl(Me)(dmpe)]$ 9 118
5.2.10 $[\{Pt(Me)(dmpe)\}_2(\mu\text{-}dmpe)]Cl_2$ 10 119
5.2.11 $[Pt(Me)(dmpe)](BF_4)$ 11 120
5.2.12 $[Pt(Me)(SPh)(dmpe)]$ 12 121
5.2.13 $[Pt(SPh)_2(dmpe)]$ 13 122
5.2.14 $[\{Pt(Me)(dmpe)\}_2(\mu\text{-}SPh)](BF_4)$ 14 123

5.3 Rhodiumkomplexe 124

5.3.1 $[\{Rh(\mu\text{-}Cl)(C_2H_4)_2\}_2]$ 15 124
5.3.2 $[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]$ 16 125
5.3.3 $[Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)]$ 17 125
5.3.4 $[Rh(Cp)(\eta^4\text{-}C_6Me_6)]$ 18 126
5.3.5 $[Rh(Cp)(\eta^4\text{-}C_4HMe_4Ph)]$ 19 127
5.3.6 $[\{Rh(Cp)\}_2(\mu\text{-}C_6Me_6)]$ 20 128
5.3.7 $[\{Rh(Cp)\}_3(\mu_3\text{-}C_6Me_6)]$ 21 129
5.3.8 $[Rh(Ind)(C_2H_4)_2]$ 22 130
5.3.9 $[Rh(Ind)(C_2H_4)(C_4H_6)]$ 23 130
5.3.10 $[Rh(Ind)(\eta^4\text{-}C_6Me_6)]$ 24 131
5.3.11 $[Rh(Ind)(\eta^4\text{-}C_6Me_4H_4)]$ 25 132
5.3.12 $[Rh_3(Ind)_3(C_4H_6)_2]$ 26 132
5.3.13 $[Rh(Ind)(RhC_4Me_4)(Ind)]$ 27 132
5.3.14 $[\{Rh(Ind)\}_2(\mu\text{-}C_2H_3)(\mu\text{-}C_4H_7)]$ 28 133
5.3.15 $[\{Rh(\mu\text{-}Cl)(C_7H_{12})\}_2]$ 29 134
5.3.16 $[Rh(Cp)(C_7H_{12})]$ 30 135

5.3.17 [Rh(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 31 136
5.3.18 [Rh(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)](BF_4) 32 137
5.3.19 [Rh(C_7H_{13}){($C_5H_3(CPh_3)_2$}](BF_4) 33 138
5.3.20 [Rh(C_7H_{11})(C_7H_{12})] 34 138
5.3.21 [Rh(C_7H_{11})$_2$](BF_4) 35 139

5.4 Iridiumkomplexe 141

5.4.1 [{Ir(μ-Cl)(C_8H_{14})$_2$}$_2$] 36 141
5.4.2 [{Ir(μ-Cl)(C_2H_4)$_2$}$_2$] 37 142
5.4.3 [IrCl(C_7H_{12})$_2$] 38 143
5.4.4 [Ir(Cp)(C_7H_{12})] 39 143
5.4.5 [Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 40 144
5.4.6 [Ir(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)](BF_4) 41 145
5.4.7 [Ir(Cp)(C_7H_{13})](BF_4) 42 146
5.4.8 [Ir(C_7H_{11})(C_7H_{12})] 43 146
5.4.9 [Ir(C_7H_{11})$_2$](BF_4) 44 147

5.5 Sonstige Edukte 148

5.5.1 Lithium-benzolthiolat, PhSLi 148
5.5.2 Lithium-benzylthiolat, BzSLi 149
5.5.3 2,4-Dimethyl-1,3-pentadienylkalium, $C_7H_{11}K$ 149
5.5.4 Indenyllithium, IndLi 150

6 Zusammenfassung 152

7 Literaturverzeichnis 159

1 Einleitung

1.1 Bedeutung der metallorganischen Chemie

Die metallorganische Chemie kann als Bindeglied zwischen den historisch bedingt getrennten Teilgebieten „Anorganische Chemie“ und „Organische Chemie“ aufgefasst werden. Metallorganische Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass Metallatome direkt mit Kohlenstoffatomen verbunden sind. Zu dieser Klasse gehören sowohl Verbindungen mit überwiegend ionischer oder kovalenter σ-Bindung der Metallatome an die Kohlenstoffatome (Beispiel: Tetraethylblei) wie auch π-Komplexe von Übergangsmetallen (Beispiel: Tetracarbonylnickel, Metallocene), in denen σ- und π-Bindungsanteile zwischen den Metall- und Kohlenstoffatomen vorliegen.

Die Anfänge der metallorganischen Chemie sind mit der Entdeckung von Kakodyloxid [$\{Me_2As\}_2O$] („Cadetsche Flüssigkeit“) im Jahre 1760 verknüpft. Im 19. und besonders im 20. Jahrhundert hat sich die metallorganische Chemie rasant entwickelt und verbreitet. Seit der zufälligen Entdeckung von Ferrocen, dem ersten „Sandwichkomplex“, in den Arbeitsgruppen von Pauson [1] und Miller [2] setzte eine stürmische Entwicklung sowohl in der Synthese als auch der Analyse metallorganischer Verbindungen ein.

Einen Forschungsschwerpunkt bildet dabei die Katalyse. Es wird immer wichtiger, eine gewünschte Substanz unter günstigsten Bedingungen hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit, der Selektivität und der Betriebskosten herstellen zu können. Im Hinblick auf das von Trost [3] eingeführte Kriterium der „atomökonomischen Synthese“ kommt, besonders bei enantiomerenreinen Zielmolekülen, häufig nur ein Katalysezyklus als Reaktionsweg in Frage.

Das hohe katalytische Potential vieler metallorganischer Verbindungen hat dazu geführt, dass großtechnische Prozesse zunehmend unter Verwendung von Übergangsmetallkomplexen (besonders mit Metallen der Gruppen 9 und 10) durchgeführt werden. Die Vorteile sind dabei die verbesserte Reaktivität sowie die erhöhte Chemo-, Regio- und Stereoselektivität gegenüber den klassischen Verfahren. In diesem Zusammenhang seien beispielhaft die „Reppe-Cyclisierung“, die „Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation“, die „*Wacker*-Olefinoxidation“, die „Olefinhydrierung“, die „Olefinhydroformylierung“ und das „*Monsanto*-Essigsäureverfahren“ mit Jahresproduktionen im 100 000 t Maßstab genannt. [4]

Die metallorganische Chemie ist heute in vielen Chemiebereichen nicht mehr wegzudenken. Dies gilt sowohl in struktureller und bindungstheoretischer als auch in mechanistischer und industrieller Hinsicht.

1.2 Gliederung dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden drei sehr unterschiedliche Teilbereiche der vielfältigen metallorganischen Chemie der späten Übergangsmetalle Platin, Rhodium und Iridium behandelt. Es wird daher jedes Teilgebiet separat eingeführt, und die bisherigen Erkenntnisse, Aufgabenstellungen, eigenen Ergebnisse, Diskussionen sowie die abschließenden Bemerkungen werden innerhalb eines eigenen Kapitels vorgestellt.

2 Teil A: Platinchemie

2.1 Einführung

Seit dem frühen 19. Jahrhundert ist die Organoplatinchemie immer wieder auf großes Interesse bei Chemikern gestoßen, weil Platin eine Vielzahl von stabilen Komplexen bildet, deren Eigenschaften detailliert untersucht werden können. So ist es nicht verwunderlich, dass viele wegweisende Verbindungen der Metallorganischen Chemie mit Platin verknüpft sind. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang der erste π-Olefinkomplex $K[PtCl_3(C_2H_4)] \times H_2O$ (W. C. Zeise, 1827), der erste Carbonyl-Metall-Komplex $[Pt(CO)Cl_2]_2$ (M. P. Schützenberger, 1868) und die erste σ-Organyl-Übergangsmetall-Verbindung $[Pt(CH_3)_3I]_4$ (W. J. Pope, 1909). [5]

Ein Meilenstein in der Entwicklung der Medizin stellt die Entdeckung der Antitumorwirkung von *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ „Cisplatin“ dar. Dieses führte zu den seit mittlerweile über 30 Jahren anhaltenden intensiven interdisziplinären Forschungsaktivitäten und Verbesserungen in der Krebsbekämpfung. [6]

Im 20. Jahrhundert wurden sehr viele Katalysatorsysteme entwickelt. Organoplatinverbindungen haben dabei sowohl als katalytisch aktive Spezies als auch in Form von Modellverbindungen für Katalysatoroberflächen zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen einen großen Beitrag geliefert. Beispielhaft seien folgende Themenbereiche erwähnt, die in jüngster Zeit in Übersichtsartikeln behandelt wurden:

Ein wichtiges und zukunftsträchtiges Gebiet ist die Umwandlung von Alkanen, die als preiswerteste und ergiebigste Quelle für Kohlenwasserstoffe zur Verfügung stehen, in wertvollere Produkte. Wichtige Impulse wurden 1983 durch die Untersuchungen von Shilov et al. für die platinkatalysierte Alkanoxidation gegeben. [7, 8, 9]

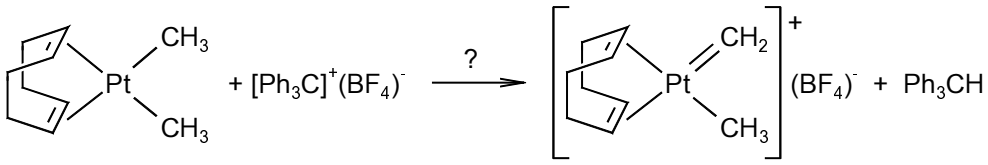
Die Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen hat eine große Bedeutung in der organischen Synthese und wird vielfältig angewendet. Der erste Komplex, der neben cyclischen auch acyclische Ketone mit H_2O_2 als Oxidationsmittel katalytisch oxidiert, ist das von Strukul et al. [10] vorgestellte $[Pt(dppb)(\mu\text{-}OH)]_2^{2+}$, (dppb = $Ph_2P\text{-}\{CH_2\}_4\text{-}PPh_2$). Durch den Einsatz von Platinverbindungen mit chiralen Diphos-

phanen zeigten Gusso et al. 1994 erste Beispiele einer asymmetrischen, übergangsmetallkatalysierten Baeyer-Villiger-Oxidation. [11, 12]

Die Entfernung von Organoschwefelverbindungen aus fossilen Brennstoffen stellt aktuell einen der größten industriellen Prozesse mit Übergangsmetall-Katalyse dar. Ausgelöst von neuen Grenzwerten für den Schwefelgehalt von Treibstoffen, richtet sich das Forschungsinteresse auf die sogenannte Entschwefelung („Hydrodesulfurisation", „HDS"), wobei hauptsächlich Platinverbindungen als Katalysatoren zum Einsatz kommen. Hierbei wird ausgenutzt, dass dieses Übergangsmetall relativ leicht in eine C–S-Bindung insertiert, was den entscheidenden Schritt bei der Entschwefelung von z. B. Thiophen-Derivaten ausmacht. [13]

2.2 Bisherige Ergebnisse und Aufgabenstellung

Vor einigen Jahren sollte in unserem Arbeitskreis durch Umsetzung von $[Pt(Me)_2(cod)]$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) mit dem Hydridabspaltungsreagenz Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat ein kationischer Platin-Carbenkomplex gemäß Gl. 1 synthetisiert werden.



(01)

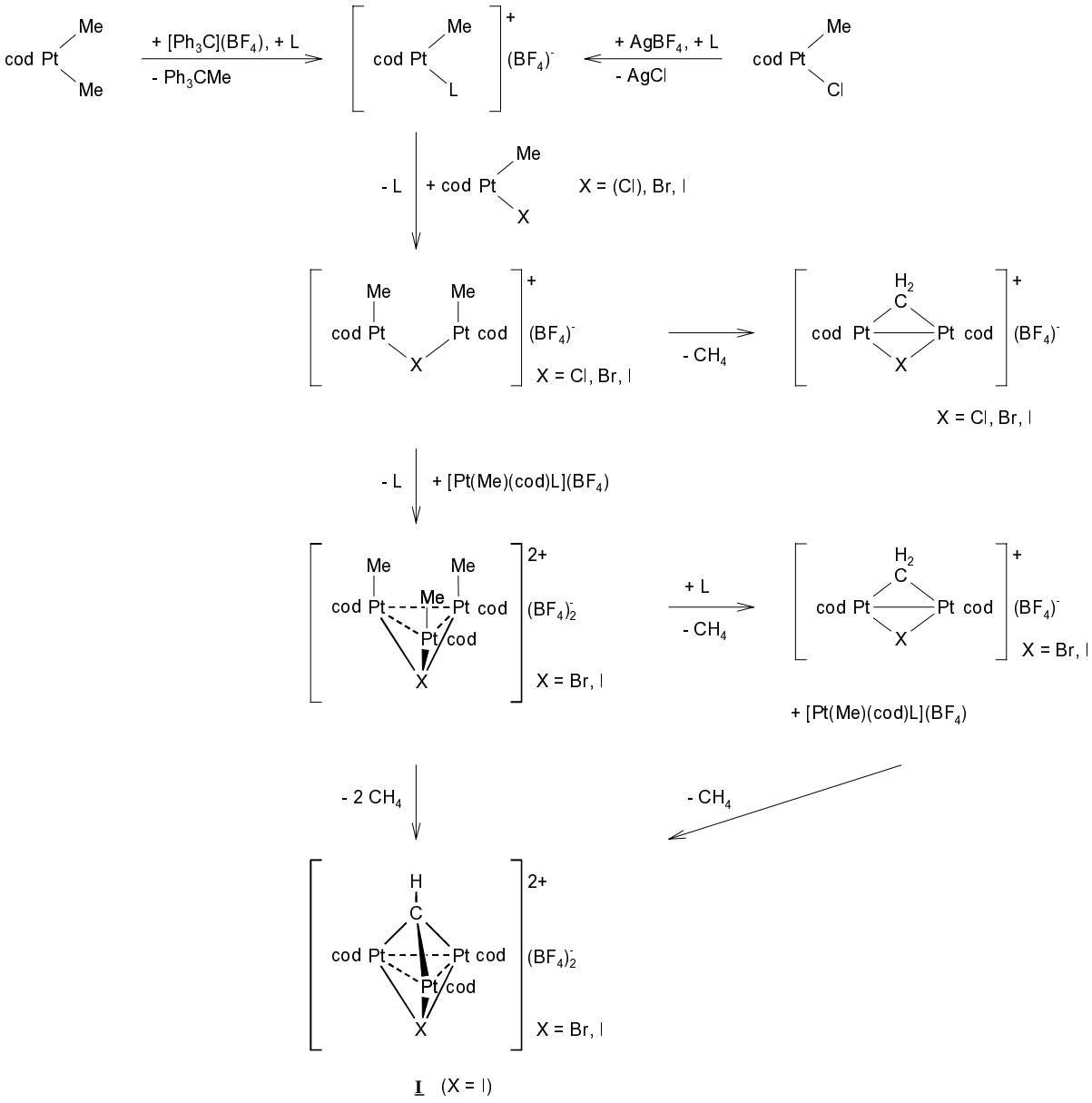
Das gewünschte Produkt konnte nicht gefunden werden, statt dessen wurden geringe Mengen des kristallinen Triplatinclusters $[\{Pt(cod)\}_3(\mu_3\text{-}CH)(\mu_3\text{-}I)](BF_4)_2$ I (Schema 1, unten) isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Es gelang B. Westphal [14] den Bildungsmechanismus dieses ungewöhnlichen Reaktionsproduktes vollständig aufzuklären und schrittweise nachzuvollziehen (Schema 1, X = I).

Im ersten Schritt spaltet das Reagenz $[Ph_3C](BF_4)$ eine Methylgruppe von $[Pt(Me)_2(cod)]$ unter Bildung des zentralen Bausteins $[Pt(Me)(cod)](BF_4)$ ab. Alternativ kann dieser auch aus [PtCl(Me)(cod)] und $AgBF_4$ dargestellt werden. Diese Syntheseroute ist sogar zu bevorzugen, weil die Zielverbindung besser von den Begleitsubstanzen (Ph_3CMe *versus* AgCl) abtrennbar ist.

Diese koordinativ ungesättigte Schlüsselkomponente addiert sich dann an die Iod-Quelle in Form von [PtI(Me)(cod)], das als Verunreinigung über das verwendete $[Pt(Me)_2(cod)]$ in das System gelangte, stufenweise zu den abgebildeten iodoverbrückten Komplexen $[\{Pt(Me)(cod)\}_n(\mu_n\text{-}I)](BF_4)_{n-1}$ mit n = 2, 3. In Lösung spalten jene mehrkernigen Spezies sowohl thermisch als auch photochemisch leicht Methan ab, wobei sich die μ-Methylenverbindung $[\{Pt(cod)\}_2(\mu\text{-}CH_2)(\mu\text{-}I)](BF_4)$ bzw. der μ_3-Methylidin-Komplex $[\{Pt(cod)\}_3(\mu_3\text{-}CH)(\mu_3\text{-}I)](BF_4)_2$ **I** bildet.

Dieser Reaktionsweg wurde von K. Ha [15] auf andere Halogene als verbrückende Liganden übertragen, indem er die neuartigen Halonium-Verbindungen $[\{Pt(Me)(cod)\}_2(\mu\text{-}X)](BF_4)$ mit X = Cl, Br, I

sowie die dikationischen Halonium-Komplexe [{Pt(Me)(cod)}$_3$(μ_3-X)](BF$_4$)$_2$ mit X = Br, I darstellte. Alle diese ungewöhnlichen Komplexe zerfallen unter Methanverlust (Schema 1). Zusätzlich konnte er einige der Zwischenprodukte auf dem Weg zu **I** als röntgenfähige Einkristalle gewinnen und strukturell charakterisieren.



Schema 1. Bildung des unerwarteten Reaktionsproduktes **I**.

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit [16] schwefelhaltige Komplexe des Typs [Pt(SR)(Me)(cod)] (R = Me, Ph) auf unterschiedliche Arten synthetisiert. Durch Ausnutzung der starken Brückenbindungen des Schwefelliganden sollte der Aufbau mehrkerniger Verbindungen möglich sein, von denen wir im Vergleich zu den halogenverbrückten Spezies höhere Stabilität erwarteten. Tatsächlich gelang die Darstellung des zweikernigen Komplexes

[{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) **6** auf zwei Reaktionswegen. Die Verbindung **6** stellt unseres Wissens den ersten Übergangsmetall-Komplex dar, der ein Sulfoniumkation vom Typ [RSR'$_2$]$^+$ mit zwei Organoplatinresten R' enthält.

Das Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, in wie weit sich die bis dato gewonnenen Erkenntnisse verallgemeinern lassen. Daher sollte zum einen die elektronische Situation am Brückenatom und zum anderen der Chelatligand variiert werden, um neuartige Verbindungen des Typs [{Pt(Me)(cod)}$_n$(μ$_n$-X)](BF$_4$)$_{n-1}$ und [{Pt(Me)(dmpe)}$_n$(μ$_n$-X)](BF$_4$)$_{n-1}$ mit n = 2, 3; X = S, SR zu synthetisieren und zu charakterisieren.

2.3 Eigene Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Pt(cod)-Verbindungen

Die Darstellung und Untersuchung der Komplexe [PtCl$_2$(cod)] **1**, [Pt(Me)$_2$(cod)] **2**, [PtCl(Me)(cod)] **3**, [Pt(Me)(cod)](BF$_4$) **4**, [Pt(Me)(SPh)(cod)] **5** und [{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) **6** wurde bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit vorgestellt. Die relevanten Daten befinden sich daher nur in kompakter Form im experimentellen Teil. Zusätzlich bietet das Schema 3 auf Seite 39 einen Überblick über die durchgeführten Syntheserouten.
Im Falle der Verbindungen **5** und **6** gelang es erst während der vorliegenden Arbeit, röntgenfähige Einkristalle zu erhalten. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.
Im daran anschließenden Abschnitt 2.3.1.3 wird ein weiterer Aspekt, der seinen Ursprung in den Untersuchungen während meiner Diplomarbeit hat, behandelt. Dort werden die erfolglosen Bemühungen vorgestellt, Neutralkomplexe zu erhalten, indem zwei [Pt(Me)(cod)]-Einheiten ausschließlich über ein Schwefelatom verbrückt werden.

2.3.1.1 Kristallstruktur von [Pt(Me)(SPh)(cod)] 5

2.3.1.1.1 Synthese und Eigenschaften von [Pt(Me)(SPh)(cod)] 5

Der Titelkomplex (Benzolthiolato)[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadien]methylplatin(II) wurde aus der Reaktion von [Pt(Me)$_2$(cod)] mit Thiophenol isoliert (Gl. 2). Die Verbindung wurde von gleichzeitig gebildetem Diphenyldisulfid säulenchromatographisch abgetrennt.

$$\underset{\mathbf{2}}{[Pt(CH_3)_2(cod)]} + PhSH \xrightarrow[RT,\ 23\ h,\ dunkel]{Ether,\ N_2} \underset{\mathbf{5}}{[Pt(CH_3)(SPh)(cod)]} + CH_4\uparrow \qquad \textbf{(02)}$$

Der farblose Komplex wurde mittels ^{1}H-NMR, MS und Hochauflösungs-MS eindeutig charakterisiert. Die Verbindung ist schlecht löslich in Pentan und Ether und gut in hochpolaren Lösungsmitteln. Ein geeigneter Einkristall konnte aus einer THF-Lösung bei 8 °C durch langsames Verdampfen des Solvens gezüchtet werden.

2.3.1.1.2 Röntgenstrukturanalyse von [Pt(Me)(SPh)(cod)] 5

Ein ausgewählter Einkristall mit den Dimensionen ($0.8 \times 0.3 \times 0.15$) mm^3 wurde auf einem Dreikreisdiffraktometer *Siemens* Smart unter Verwendung von Mo K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) bei 173 K untersucht. Die Zellkonstanten wurden mittels einer Verfeinerung nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode bestimmt. Die aufgenommenen Reflexintensitäten wurden mit Hilfe des Programms XDISK im Hinblick auf Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (SADABS) vorgenommen, um die Strukturqualität zu verbessern. Die effektiven Transmissionen betrugen min. 0.098223 und max. 0.205692. Im ω-Scan wurden insgesamt 27085 Reflexintensitäten aufgenommen, von denen nach Mittelung aller symmetrieäquivalenten Reflexe und empirischer Absorptionskorrektur 4084 symmetrieunabhängige verblieben.

5 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca (Nr. 61) mit Z = 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der kleinsten asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül. Das Platinatom wurde mit Hilfe des Programms SHELXS86 [17] durch die Schweratommethode lokalisiert. Alle fehlenden Nichtwasserstoffatome konnten in der nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthese unter Verwendung von SHELXL93 [18] gefunden werden.

Trotz einiger recht hoher Temperaturfaktoren wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 mit dem Programm SHELXL93 verfeinert. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden in der nachfolgenden Fouriersynthese lokalisiert.

Nach dem letzten Zyklus der Verfeinerung betrug der abschließende $wR_2(F^2)$-Wert 0.0535 für alle Reflexe, der konventionelle $R(F)$-Wert 0.0246 für [$F_o > 4\,\sigma(F_o)$] (3516 von 4062 Reflexen, 86.56 %). Es verblieb eine Restelektronendichte von 0.941 e Å^{-3} um 0.86 Å von Pt1 entfernt. Alle geometrischen Berechnungen wurden mit Hilfe der Programme PLATON93 [19] und SHELXL93 erstellt.

In den folgenden Abbildungen sind unterschiedliche Perspektiven (PLUTON [20]-Darstellungen) der im Kristall vorliegenden Molekülstruktur wiedergegeben. Während in Abbildung 1 die Perspektive entlang der quadratisch-planaren Koordinationsebene ausgewählt ist, zeigt Abbildung 2 alle Atome mit ihrer Nummerierung. Die Elementarzelle wird in Abbildung 3 dargestellt. Die Messbedingungen und wichtigen Kristallstrukturdaten, die Atomkoordinaten und $U_{(eq)}$, die anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, die Wasserstoffpositionen, Bindungsabstände, Bindungs- und ausge-

wählte Torsionswinkel sowie ausgewählte Mittelwerte der Bindungsabstände und Interplanarwinkel sind in den Tabellen 1 bis **7** zusammengefasst.

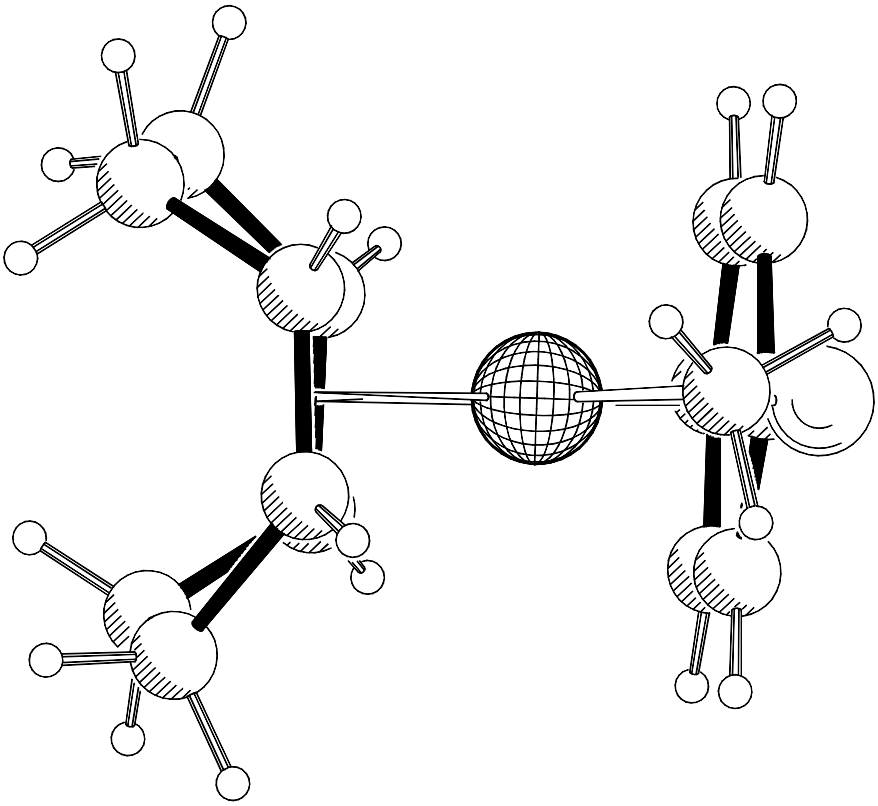


Abbildung 1. Perspektive entlang der quadratisch-planaren Koordinationsebene in **5**.

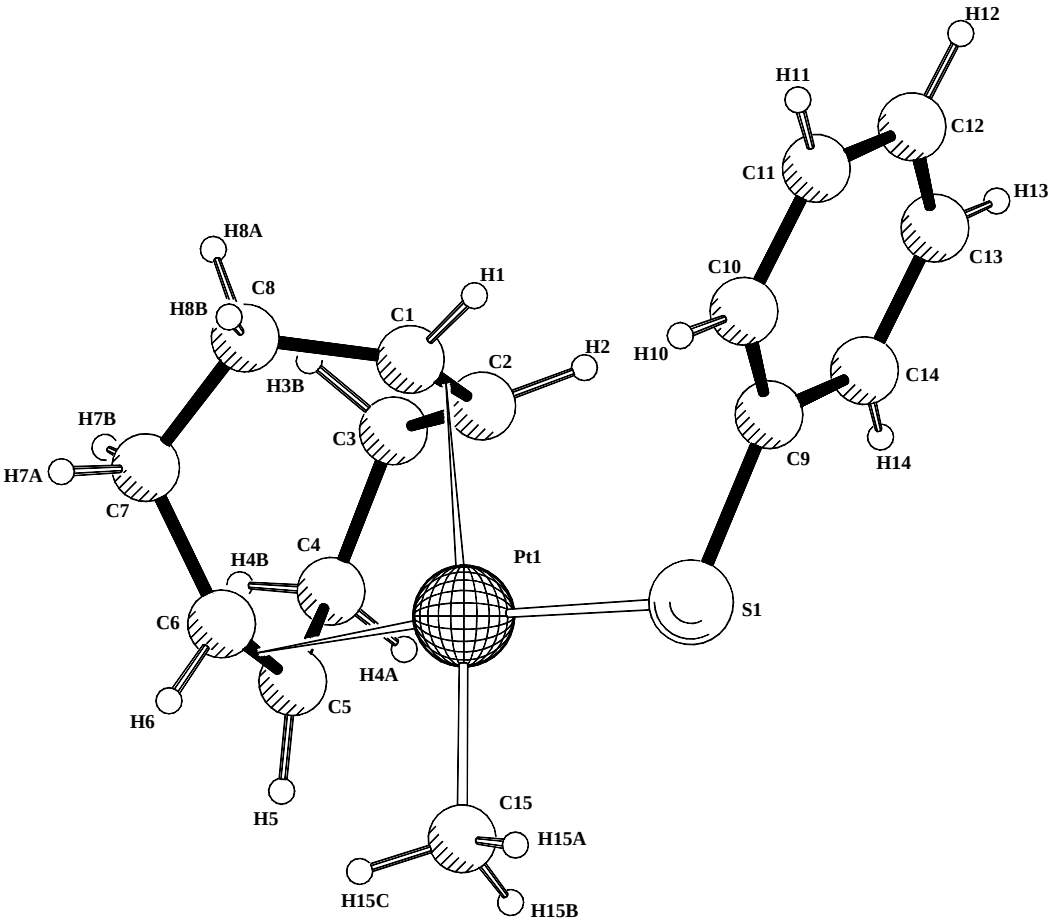


Abbildung 2. Molekülstruktur von **[Pt(Me)(SPh)(cod)] 5** im Kristall (PLUTON-Darstellung).

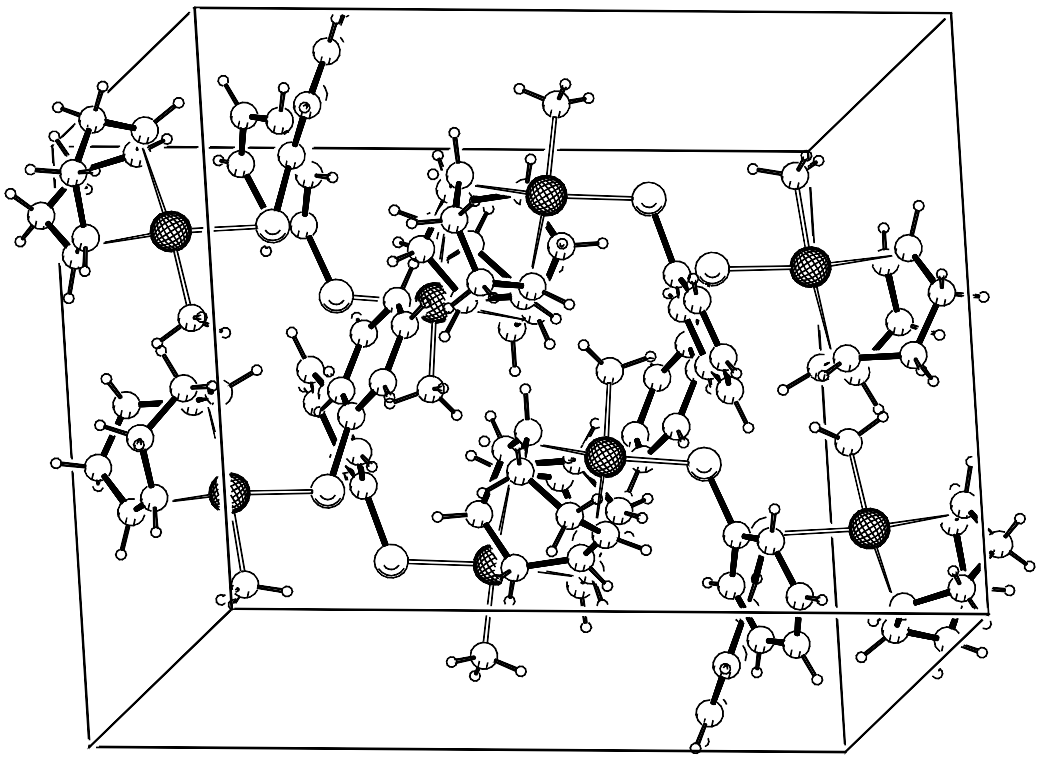


Abbildung 3. Darstellung der Elementarzelle von **[Pt(Me)(SPh)(cod)] 5**.

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten von **[Pt(Me)(SPh)(cod)] 5**.

Verbindung	[Pt(η^1-SPh)(η^1-Me)(η^4-cod)]
Summenformel	$C_{15}H_{20}PtS$
Molmasse	M = 427.47 g mol^{-1}
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Gitterparameter	a = 12.0693(1) Å α = 90 °
	b = 13.5889(1) Å β = 90 °
	c = 17.0897(1) Å γ = 90 °
Kristallgröße	(0.8 × 0.3 × 0.15) mm^3
Zellenvolumen	V = 2802.86(4) $Å^3$
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8
Dichte (berechnet)	ρ = 2.026 g cm^{-3}
F(000)	1632
Linearer Absorptionskoeffizient	μ(Mo Kα) = 10.137 mm^{-1}
Messbereich	4.76 ° ≤ 2 θ ≤ 60.00 °
h, k, l-Bereich	0 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 20, 0 ≤ l ≤ 26
Messtemperatur	173(2) K
Extinktionskoeffizient	0.00047(3)
Absorptionskorrektur	SADABS
max. / min. Transmission	0.205692 / 0.098223
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	27085
davon symmetrieunabhängige Reflexe	4084 [$R_{(int)}$ = 0.0000]
für Verfeinerung verwendete Reflexe	n = 4062
Parameterzahl	p = 235
max. / min. Restelektronendichte	0.941 und –0.586 e $Å^{-3}$
GOF = S = $\{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{1/2}$	1.183
$R = \Sigma \big\| \|F_o\| - \|F_c\| \big\| / \Sigma\|F_o\|$	0.0246 [$F_o > 4\,\sigma(F_o)$], 0.0332 (alle Daten)
$wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$	0.0486 [$F_o > 4\,\sigma(F_o)$], 0.0535 (alle Daten)

Tabelle 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{(eq)}$ [$Å^2$] von **[Pt(Me)(SPh)(cod)] 5**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
Pt(1)	0.3903(1)	0.2172(1)	0.4731(1)	0.023(1)
S(1)	0.3769(1)	0.2253(1)	0.3391(1)	0.031(1)
C(1)	0.4695(3)	0.3668(2)	0.4936(2)	0.033(1)
C(2)	0.3578(4)	0.3776(3)	0.5068(2)	0.037(1)
C(3)	0.3074(4)	0.3825(3)	0.5886(2)	0.045(1)
C(4)	0.2690(4)	0.2824(3)	0.6201(3)	0.046(1)
C(5)	0.3389(4)	0.1959(3)	0.5940(2)	0.036(1)
C(6)	0.4546(4)	0.1928(3)	0.5905(2)	0.036(1)
C(7)	0.5289(4)	0.2763(3)	0.6186(3)	0.046(1)
C(8)	0.5577(4)	0.3522(3)	0.5551(3)	0.042(1)
C(9)	0.3932(3)	0.3488(2)	0.3057(2)	0.025(1)
C(10)	0.4958(3)	0.3819(3)	0.2796(2)	0.030(1)
C(11)	0.5066(3)	0.4751(3)	0.2469(2)	0.033(1)
C(12)	0.4163(3)	0.5366(3)	0.2408(2)	0.031(1)
C(13)	0.3145(3)	0.5057(3)	0.2679(2)	0.033(1)
C(14)	0.3022(3)	0.4120(3)	0.2998(2)	0.030(1)
C(15)	0.3753(4)	0.0678(3)	0.4546(2)	0.034(1)

Tabelle 3. Anisotrope Temperaturfaktoren [$Å^2$] von **[Pt(Me)(SPh)(cod)] 5**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pt(1)	0.026(1)	0.021(1)	0.023(1)	0.000(1)	-0.001(1)	0.002(1)
S(1)	0.046(1)	0.024(1)	0.024(1)	-0.001(1)	0.000(1)	0.001(1)
C(1)	0.046(2)	0.024(2)	0.029(2)	-0.001(1)	-0.005(2)	-0.006(2)
C(2)	0.057(3)	0.025(2)	0.028(2)	-0.001(1)	-0.004(2)	0.009(2)
C(3)	0.058(3)	0.039(2)	0.037(2)	-0.003(2)	0.005(2)	0.018(2)
C(4)	0.054(3)	0.052(2)	0.032(2)	-0.002(2)	0.010(2)	0.010(2)
C(5)	0.048(2)	0.034(2)	0.026(2)	0.002(1)	0.002(2)	0.004(2)
C(6)	0.049(2)	0.029(2)	0.030(2)	0.004(1)	-0.011(2)	0.004(2)
C(7)	0.053(3)	0.041(2)	0.043(2)	0.003(2)	-0.019(2)	0.000(2)
C(8)	0.043(2)	0.041(2)	0.042(2)	0.001(2)	-0.010(2)	-0.011(2)
C(9)	0.027(2)	0.028(1)	0.020(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	0.001(1)
C(10)	0.024(2)	0.039(2)	0.028(2)	-0.001(1)	0.002(1)	0.006(1)
C(11)	0.025(2)	0.043(2)	0.032(2)	-0.001(2)	0.006(2)	-0.007(1)
C(12)	0.033(2)	0.032(2)	0.028(2)	0.002(1)	-0.004(1)	-0.007(1)
C(13)	0.026(2)	0.034(2)	0.039(2)	0.006(2)	0.000(2)	0.003(1)
C(14)	0.020(2)	0.033(2)	0.038(2)	0.007(1)	0.005(1)	0.000(1)
C(15)	0.044(2)	0.025(2)	0.033(2)	0.003(1)	-0.003(2)	0.001(2)

Tabelle 4. Wasserstoffpositionen und isotrope Temperaturfaktoren [Å^2] von **5**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(iso)}$
H(1)	0.4951(35)	0.3806(30)	0.4376(25)	0.041(11)
H(2)	0.3095(35)	0.3988(29)	0.4623(22)	0.034(11)
H(3A)	0.2420(44)	0.4261(38)	0.5856(28)	0.062(14)
H(3B)	0.3663(41)	0.4102(36)	0.6260(30)	0.058(15)
H(4A)	0.1840(57)	0.2700(41)	0.6036(34)	0.083(19)
H(4B)	0.2606(42)	0.2836(31)	0.6755(30)	0.053(14)
H(5)	0.3008(40)	0.1258(35)	0.5907(27)	0.057(14)
H(6)	0.4881(34)	0.1288(30)	0.5877(23)	0.035(11)
H(7A)	0.4874(46)	0.3079(38)	0.6673(31)	0.069(16)
H(7B)	0.6039(36)	0.2501(33)	0.6384(26)	0.038(11)
H(8A)	0.5830(43)	0.4156(41)	0.5792(31)	0.068(16)
H(8B)	0.6214(41)	0.3210(42)	0.5326(27)	0.053(15)
H(10)	0.5488(39)	0.3440(31)	0.2880(24)	0.041(12)
H(11)	0.5698(32)	0.4966(25)	0.2322(20)	0.019(9)
H(12)	0.4215(33)	0.6051(28)	0.2181(22)	0.032(10)
H(13)	0.2625(37)	0.5507(30)	0.2663(25)	0.046(13)
H(14)	0.2391(35)	0.3932(29)	0.3177(23)	0.035(11)
H(15A)	0.4400(57)	0.0486(46)	0.4204(37)	0.098(21)
H(15B)	0.3118(40)	0.0566(32)	0.4311(27)	0.045(13)
H(15C)	0.3843(40)	0.0255(39)	0.4995(33)	0.058(14)

Tabelle 5. Bindungsabstände und Mittelwerte[§] [Å] in **[Pt(Me)(SPh)(cod)] 5**.

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Pt(1)-C(15)	2.063(4)	C(4)-C(5)	1.514(6)
Pt(1)-C(5)	2.177(4)	C(5)-C(6)	1.398(6)
Pt(1)-C(6)	2.177(4)	C(6)-C(7)	1.524(6)
Pt(1)-C(1)	2.274(3)	C(7)-C(8)	1.536(6)
Pt(1)-C(2)	2.288(4)	C(9)-C(10)	1.391(5)
Pt(1)-S(1)	2.2981(9)	C(9)-C(14)	1.398(5)
S(1)-C(9)	1.784(3)	C(10)-C(11)	1.391(5)
C(1)-C(2)	1.375(6)	C(11)-C(12)	1.377(5)
C(1)-C(8)	1.509(6)	C(12)-C(13)	1.378(5)
C(2)-C(3)	1.527(6)	C(13)-C(14)	1.393(5)
C(3)-C(4)	1.534(6)		
Innerhalb des Ph-Liganden		Innerhalb des cod-Liganden	
C_{sp^2} - C_{sp^2}	1.388(5)	C_{sp^2} - C_{sp^2}	1.387(6)
		C_{sp^3} - C_{sp^2}	1.519(6)
		C_{sp^3} - C_{sp^3}	1.535(6)

[§] Die Standardabweichung bezieht sich auf die Mittelwerte.

Tabelle 6. Bindungs- und Torsionswinkel [°] in **[Pt(Me)(SPh)(cod)] 5**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(15)-Pt(1)-C(5)	89.4(2)	C(1)-C(2)-Pt(1)	71.9(2)
C(15)-Pt(1)-C(6)	91.3(2)	C(3)-C(2)-Pt(1)	109.9(2)
C(5)-Pt(1)-C(6)	37.5(2)	C(2)-C(3)-C(4)	113.7(3)
C(15)-Pt(1)-C(1)	160.2(2)	C(5)-C(4)-C(3)	114.6(4)
C(5)-Pt(1)-C(1)	95.26(14)	C(6)-C(5)-C(4)	126.4(4)
C(6)-Pt(1)-C(1)	81.02(14)	C(6)-C(5)-Pt(1)	71.3(2)
C(15)-Pt(1)-C(2)	164.0(2)	C(4)-C(5)-Pt(1)	109.6(2)
C(5)-Pt(1)-C(2)	80.71(14)	C(5)-C(6)-C(7)	123.5(4)
C(6)-Pt(1)-C(2)	88.51(14)	C(5)-C(6)-Pt(1)	71.3(2)
C(1)-Pt(1)-C(2)	35.1(2)	C(7)-C(6)-Pt(1)	112.7(3)
C(15)-Pt(1)-S(1)	83.56(11)	C(6)-C(7)-C(8)	114.3(3)
C(5)-Pt(1)-S(1)	158.79(12)	C(1)-C(8)-C(7)	114.9(4)
C(6)-Pt(1)-S(1)	161.96(12)	C(10)-C(9)-C(14)	118.5(3)
C(1)-Pt(1)-S(1)	98.09(10)	C(10)-C(9)-S(1)	120.4(3)
C(2)-Pt(1)-S(1)	101.14(10)	C(14)-C(9)-S(1)	121.0(3)
C(9)-S(1)-Pt(1)	110.87(11)	C(11)-C(10)-C(9)	120.4(3)
C(2)-C(1)-C(8)	126.3(4)	C(12)-C(11)-C(10)	120.6(3)
C(2)-C(1)-Pt(1)	73.0(2)	C(11)-C(12)-C(13)	119.6(3)
C(8)-C(1)-Pt(1)	106.6(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)	123.0(4)	C(13)-C(14)-C(9)	120.5(3)
C(1)-Pt(1)-S(1)-C(9)	-16.19(16)	C(2)-Pt(1)-S(1)-C(9)	19.27(17)
C(5)-Pt(1)-S(1)-C(9)	112.29(30)	C(6)-Pt(1)-S(1)-C(9)	-102.01(35)
C(15)-Pt(1)-S(1)-C(2)	164.48(18)	C(15)-Pt(1)-C(1)-C(8)	-44.98(57)
C(15)-Pt(1)-S(1)-C(1)	-160.06(17)	C(15)-Pt(1)-C(5)-C(4)	-144.14(34)
C(15)-Pt(1)-C(5)-C(6)	92.90(24)	C(15)-Pt(1)-C(6)-C(7)	153.35(34)
C(15)-Pt(1)-S(1)-C(9)	-176.25(18)	C(1)-C(8)-C(7)-C(6)	31.01(59)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-92.99(51)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	33.58(59)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	42.81(57)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	4.44(58)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-90.69(52)	C(7)-C(8)-C(1)-C(2)	45.24(58)
S(1)-Pt(1)-C(1)-C(8)	-138.42(27)	S(1)-Pt(1)-C(1)-C(2)	97.89(21)
S(1)-Pt(1)-C(5)-C(4)	-73.72(44)	S(1)-Pt(1)-C(2)-C(3)	152.33(29)
S(1)-Pt(1)-C(6)-C(7)	80.29(45)	S(1)-Pt(1)-C(5)-C(6)	163.32(23)
S(1)-C(9)-C(14)-C(13)	-175.03(28)	S(1)-C(9)-C(10)-C(11)	174.17(27)
C(1)-C(2)-C(5)-C(6)	8.25(30)		

Tabelle 7. Interplanarwinkel* [°] in **[Pt(Me)(SPh)(cod)] 5**.

θ Ebene 1 - Ebene 2	83.67(11)	θ Ebene 2 - Ebene 3	84.21(10)
θ Ebene 2 - Ebene 4	72.22(11)	θ Ebene 2 - Ebene 5	11.17(17)
θ Ebene 5 - Ebene 6	29.45(45)	θ Ebene 6 - Ebene 7	20.71(49)
θ Ebene 7 - Ebene 8	42.34(30)	θ Ebene 8 - Ebene 9	31.94(17)
θ Ebene 9 - Ebene 10	59.90(35)	θ Ebene 10 - Ebene 11	22.29(57)
θ Ebene 11 - Ebene 12	41.63(27)	θ Ebene 12 - Ebene 13	33.39(22)
θ Ebene 13 - Ebene 14	86.77(17)	θ Ebene 14 - Ebene 15	24.78(13)
θ Ebene 14 - Ebene 16	23.71(7)	θ Ebene 14 - Ebene 17	23.73(11)
θ Ebene 14 - Ebene 18	27.43(13)		
Ebene 1: [C1,C2,C5,C6,C15,S1]		Pt1: 0.009(2)	
Ebene 2: [C9-C14]	(C10: 0.008)	S1: -0.151(9)‡	
Ebene 3: [C1,C6,C15,S1]	(C1: 0.007)		
Ebene 4: [C2,C5,C15,S1]	(C5: -0.072)		
Ebene 5: [C1,C2,C5,C6]	(C1: -0.050)	Pt1: -1.548(2) ‡	
Ebene 6: [C1-C4]	(C1: -0.391)		
Ebene 7: [C2-C5]	(C4: .-0.169)		
Ebene 8: [C3-C6]	(C5: -0.190)		
Ebene 9: [C4-C7]	(C5: -0.018)		
Ebene 10: [C5-C8]	(C6: -0.380)		
Ebene 11: [C1,C6-C8]	(C8: -0.155)		
Ebene 12: [C1,C2,C7,C8]	(C1: -0.199)		
Ebene 13: [C1-C3, C8]	(C1: -0.016)		
Ebene 14: [Pt1,S1,C15]			
Ebene 15: [Pt1,C1,C6]			
Ebene 16: [Pt1,C2,C5]			
Ebene 17: [Pt1,C2,C6]			
Ebene 18: [Pt1,C1,C5]			

* 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).

2.3.1.1.3 Diskussion der Molekülstruktur von [Pt(Me)(SPh)(cod)] 5

Wie in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt, ist das zentrale Platinatom quadratisch-planar koordiniert. Die Koordinationsebene wird durch die Atome S1, C15 und die Mittelpunkte Cz der an das Metall koordinierten π-Bindungen C1–C2 und C5–C6 aufgespannt. Die Winkel S1–Pt1–C15 (83.7 °), Cz1–Pt1–S1 (100.09 °), Cz2–Pt1–C15 (90.38 °) und Cz1–Pt1–Cz2 (85.99 °), wobei Cz1 und Cz2 den Mittelpunkten der Bindungen C1–C2 bzw. C5–C6 entsprechen, weisen eine signifikante Abweichung von den idealen quadratisch-planaren Werten auf, was auf die unterschiedlichen sterischen Ansprüche des Benzolthiolatliganden und der Methylgruppe zurückzuführen ist. In Abbildung 2 wird diese Beob-

achtung verdeutlicht, da der Phenylring in Richtung der Bindung C1–C2 hinklappt. Der Winkel zwischen dem Phenylrest und der Ebene [C1, C2, C5, C6] beträgt 11.17(17) ° und weicht damit etwas von der Koplanarität ab. Das Platinatom sitzt 0.009 Å über der Ausgleichsebene, die durch Cz1, Cz2, C15 und S1 gebildet wird.

In **5** fungiert der Cyclooctadienligand als $4e^-$-Donor und liegt in einer etwas verzerrten Boot-Form vor, die durch die unterschiedlichen *trans*-Effekte verursacht wird. Die Unterschiede in den σ-Donor-Eigenschaften spiegeln sich stark in der Größe der *trans*-Effekte wider, wobei die Methylgruppe ein deutlich stärkerer σ-Donor ist und damit die Bindungsorbitale näher an sich zieht. Eine Folge davon ist, dass die zur Methylgruppe *trans*-ständigen Pt–C(cod)-Bindungen geschwächt werden. Dies wird durch die Bindungslängen Pt–C(1,2) (Mittelwert 2.281 Å, trans zu Me) und Pt–C(5,6) (Mittelwert 2.177 Å, trans zu SPh) verdeutlicht.

Die C–C Bindungsabstände der im cod-Liganden koordinierten Doppelbindungen liegen im Bereich der in den kationischen Aqua-Komplexen $[Pt(Bz)(OH_2)(cod)](BF_4)$ [14] und **4a** [15] sowie im Neutralkomplex [PtBr(Me)(cod)] [15] gefundenen Werte von 1.35-1.41 Å. Weiterhin sind bei diesen vier Verbindungen vergleichbar stark ausgeprägte *trans*-Effekte zu beobachten, was in Abbildung 4 verdeutlicht wird. Während die Pt–Cz1-Bindungsabstände *trans* zu Methyl bzw. Benzyl nahezu identisch sind (2.28-2.31 Å), nehmen die Bindungslängen Pt–Cz2 *trans* zu L = SPh, Br, H_2O innerhalb dieser Gruppe ab. Damit ergibt sich für die Stärke des *trans*-Effektes der betrachteten Cyclooctadien-Platin(II)-Komplexe folgende Reihe: Me >> SPh > Br > H_2O.

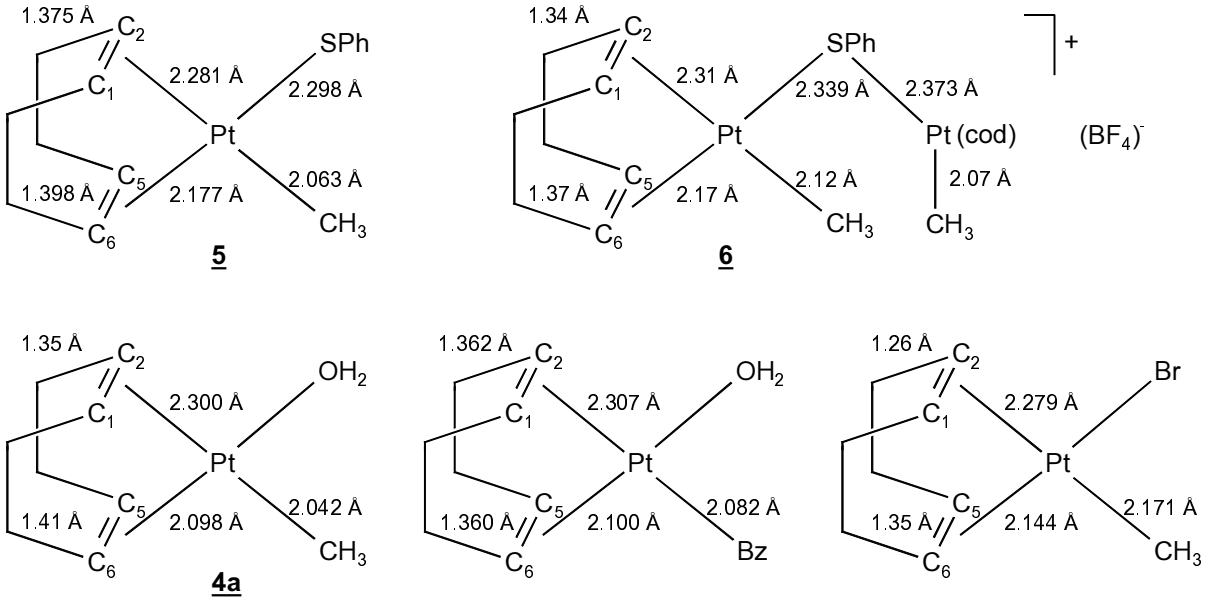


Abbildung 4. Vergleich der Bindungslängen von **5** und **6** mit bekannten [Pt(cod)]-Verb.

Die Winkel zwischen den olefinischen Doppelbindungen und der Ebene [S1, Pt, C15] liegen bei 86.2 ° bzw. 86.8 ° und stehen damit fast orthogonal zur Ebene [S1, Pt, C15]. Die beiden Doppelbindungen liegen nahezu in einer Ebene mit relativ kleinen Abweichungen (max. 0.050 Å für C2) aus der Ausgleichsebene. Allerdings sind sie etwas gegeneinander verdreht, was aus dem Torsionswinkel C1–C2··C5–C6 (8.25 °) hervorgeht. Der Torsionswinkel C15–Pt1··S1–C9 beträgt –176.25 °, womit der Phenylring in nahezu antiperiplanarer Konformation zu C15 steht. Der Winkel zwischen der Bindung S1–C9 und dem Phenylring beträgt 4.70(15) °, damit weicht das *ipso*-Kohlenstoffatom (C9) des Phenylringes geringfügig von der idealen sp^2-Geometrie ab. Innerhalb des Phenylringes gibt es keine bemerkenswerten Bindungsabstände oder -winkel. Das Schwefelatom ist nahezu ideal tetraedrisch koordiniert (θ Pt1–S1–C9 = 110.87(11) °).

Der Pt–C (CH_3, terminal)-Bindungsabstand beträgt 2.063(4) Å und ist geringfügig länger als der in $[Pt(Me)(OH_2)(cod)](BF_4)$ [15] (2.042 Å). Er ist etwas kleiner als die Werte in $[\{Pt(Me)(cod)\}_2(\mu\text{-}I)](BF_4)$ [15] (Durchschnittswert 2.07 Å) und der allgemein angegebene Wert von 2.083(45) Å (KZ: 4-6, PtII und IV). Der gefundene S–Pt-Abstand von 2.298(1) Å stimmt gut überein mit denen in den Benzolthiolatkomplexen $[Pt(C_{10}H_{13}N)Cl(SC_6F_5)]$ (2.304 Å) [21] und $[Pt\{As(CH_3)_2\}(SC_6H_5)]$ (2.308 Å) [22], aber ist deutlich kürzer als der angegebene Durchschnittswert von 2.382(32) Å. [23]

2.3.1.2 Kristallstruktur von $[\{Pt(Me)(cod)\}_2(\mu\text{-}SPh)](BF_4)$ 6

1.1.1.1.1 Synthese und Eigenschaften von 6

Der Titelkomplex (μ-Benzolthiolato)bis{[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadien]methylplatin(II)}tetrafluoroborat wurde aus der Reaktion von $[Pt(Me)(cod)](BF_4)$ mit Thiophenol isoliert (Gl. 3). Die Verbindung wurde von gleichzeitig gebildetem Diphenyldisulfid durch Umfällen und Filtrieren abgetrennt.

$$\underset{\underline{3}}{2\,[PtCl(CH_3)(cod)]} + 2\,AgBF_4 \xrightarrow[RT,\ 3\ h,\ dunkel]{CH_2Cl_2,\ N_2} \underset{\underline{4}}{2\,[Pt(CH_3)(cod)]^+\,(BF_4)^-} + 2\,AgCl\downarrow \qquad \textbf{(03)}$$

$$\underset{\underline{4}}{2\,[Pt(CH_3)(cod)]^+\,(BF_4)^-} + PhSH \xrightarrow[RT,\ 5\ d,\ dunkel]{CH_2Cl_2,\ N_2} \underset{\underline{5}}{[\{Pt(CH_3)(cod)\}_2(\mu\text{-}SPh)]^+\,(BF_4)^-} + HBF_4$$

Der farblose Komplex wurde mittels ^{1}H-NMR und FAB-MS eindeutig charakterisiert. Die Verbindung ist schlecht löslich in Pentan und Ether und gut in hochpolaren Lösungsmitteln. Ein geeigneter Einkristall konnte neben Zersetzungsprodukten aus einer Acetonlösung bei 8 °C durch langsames Verdampfen des Solvens gezüchtet werden.

2.3.1.2.2 Röntgenstrukturanalyse von **6**

Ein ausgewählter Einkristall mit den Dimensionen ($0.34 \times 0.18 \times 0.07$) mm^3 wurde auf einem Dreikreisdiffraktometer *Siemens* Smart unter Verwendung von Mo K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) bei RT untersucht. Die Zellkonstanten wurden mittels einer Verfeinerung nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode bestimmt. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (SADABS) vorgenommen, um die Strukturqualität zu verbessern. Die effektiven Transmissionen betrugen min. 0.264241 und max. 0.564427. Im ω-Scan wurden insgesamt 11460 Reflexintensitäten aufgenommen, von denen nach Mittelung aller symmetrieäquivalenten Reflexe und empirischer Absorptionskorrektur 6416 symmetrieunabhängige verblieben.

6 kristallisiert monoklin in der chiralen Raumgruppe P 2_1 (Nr. 4) mit Z = 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der kleinsten asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül. Die Platinatome wurden mit Hilfe des Programms SHELXS86 durch die Schweratommethode lokalisiert. Alle fehlenden Nichtwasserstoffatome konnten in der nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthese unter Verwendung von SHELXL93 gefunden werden.

Trotz einiger recht hoher Temperaturfaktoren wurden die meisten Nichtwasserstoffatome anisotrop nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 mit dem Programm SHELXL93 verfeinert. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden unter Annahme idealer Lagen mit den Abständen 0.97 Å (C_{sp^3}–H) bzw. 0.96 Å (C_{sp^2}–H) berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt.

Nach dem letzten Zyklus der Verfeinerung betrug der abschließende $wR_2(F^2)$-Wert 0.2016 für alle Reflexe, der konventionelle $R(F)$-Wert 0.0782 für [$F_o > 4\,\sigma(F_o)$] (4901 von 6416 Reflexen, 76.39 %). Es verblieb eine Restelektronendichte von 2.663 e $Å^{-3}$ um 0.75 Å von Pt1 entfernt. Alle geometrischen Berechnungen wurden mit Hilfe der Programme PLATON93 und SHELXL93 erstellt.

In den folgenden Abbildungen sind unterschiedliche Perspektiven der im Kristall vorliegenden Molekülstruktur wiedergegeben. Während in Abbildung 5 alle Atome mit ihrer Nummerierung gezeigt sind, verdeutlicht Abbildung 6 die Fehlordnung des cod-Liganden an Pt2. Die H···F-Wechselwirkungen werden in Abbildung 7 dargestellt. Die Messbedingungen und wichtigen Kristallstrukturdaten, die Atomkoordinaten und $U_{(eq)}$, die anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, die Wasserstoffpositionen, Bindungsabstände, Bindungs- und ausgewählte Torsionswinkel sowie ausgewählte Mittelwerte der Bindungsabstände und Interplanarwinkel sind in den Tabellen 8 bis 14 zusammengefasst.

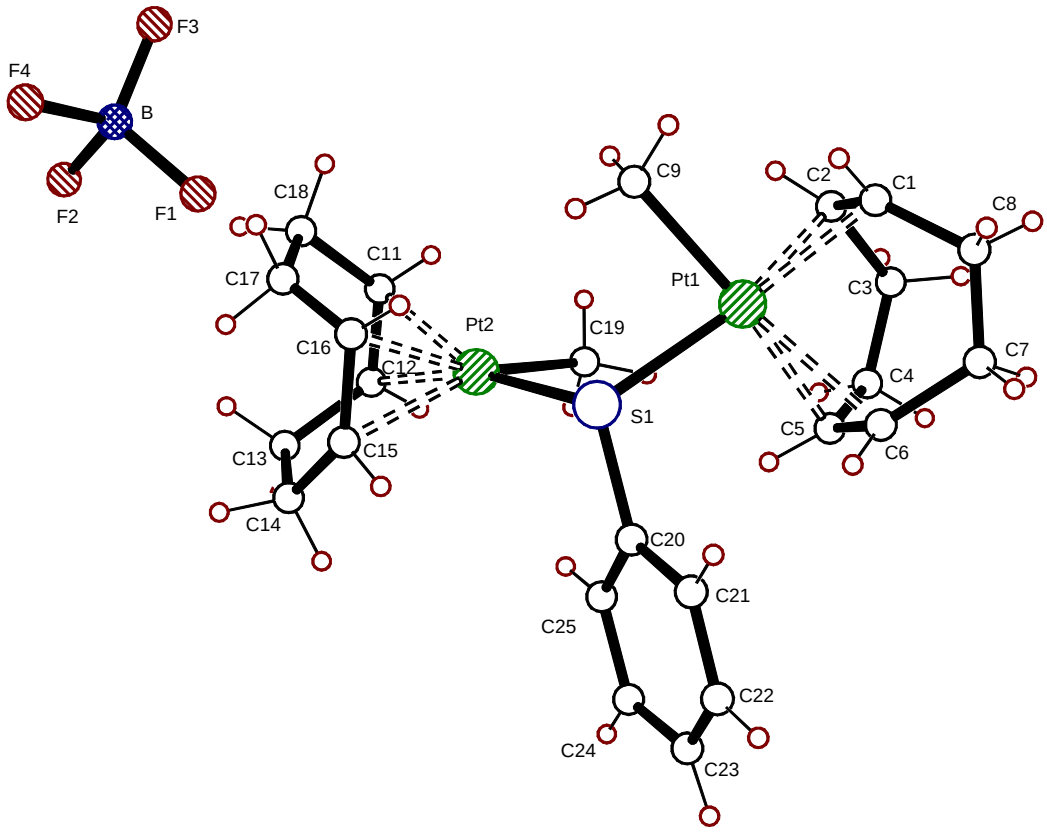


Abbildung 5. Molekülstruktur von **[{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) 6** im Kristall.

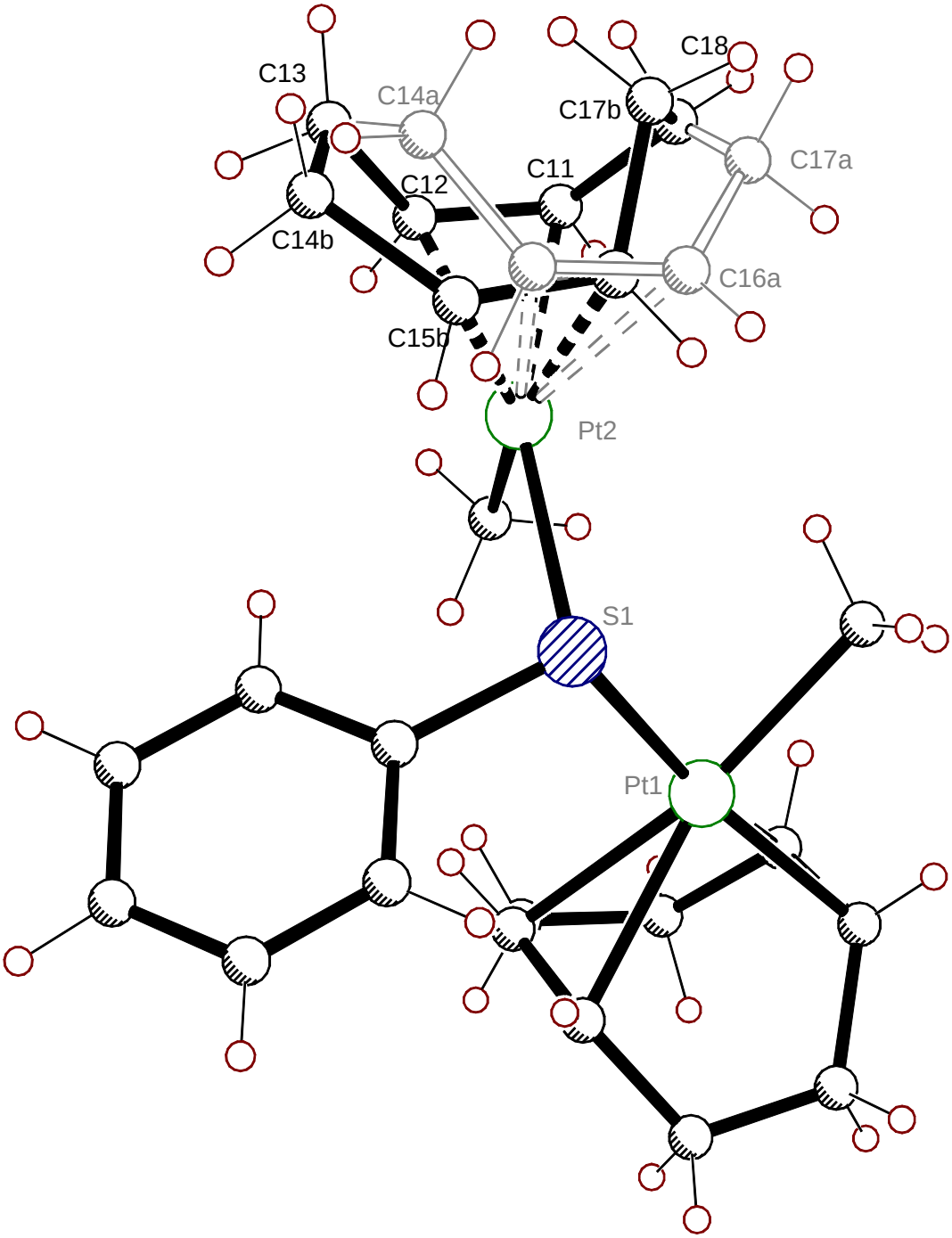


Abbildung 6. Fehlordnung von cod in **[{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) 6**.

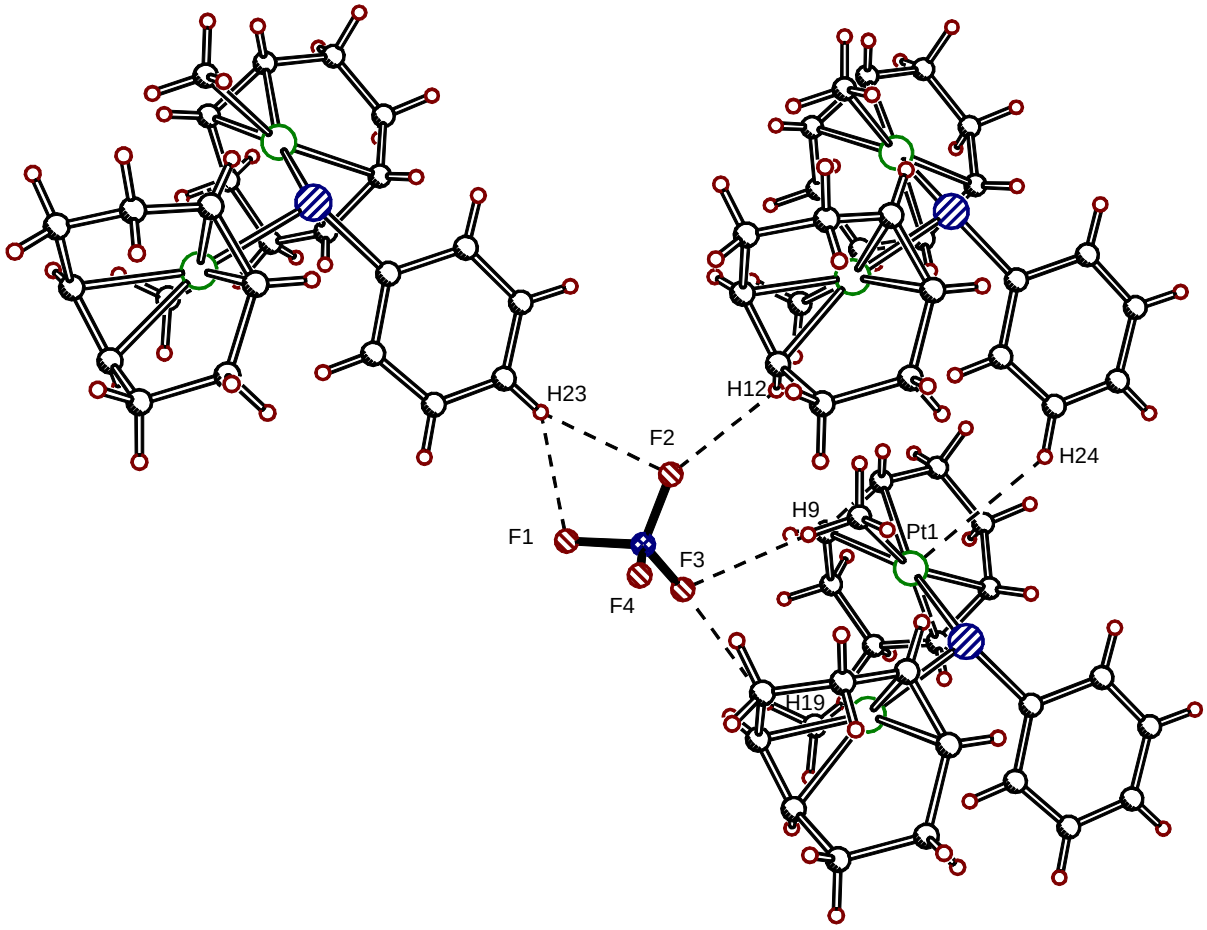


Abbildung 7. Ausschnitt aus der Packung von **6** (H···F-Wechselwirkungen).

Tabelle 8. Kristallstrukturdaten von **[{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) 6**.

Verbindung	[{Pt(η^1-Me)(η^4-cod)}$_2$(μ-η^1:η^1-SPh)](BF$_4$)
Summenformel	$C_{24}H_{35}BF_4Pt_2S$
Molmasse	M = 832.57 g mol^{-1}
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2_1 (Nr. 4) (chirale Raumgruppe)
Gitterparameter	a = 7.5983(2) Å α = 90 °
	b = 14.5208(3) Å β = 92.0520(10) °
	c = 11.2085(2) Å γ = 90 °
Kristallgröße	(0.34 x 0.18 x 0.07) mm^3
Zellenvolumen	V = 1235.88(5) Å^3
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2
Dichte (berechnet)	ρ = 2.237 g cm^{-3}
F(000)	784
Linearer Absorptionskoeffizient	μ(Mo Kα) = 11.432 mm^{-1}
Messbereich	3.64 ° ≤ 2 θ ≤ 61.0 °
h, k, l-Bereich	–9 ≤ h ≤ 10, –18 ≤ k ≤ 20, –15 ≤ l ≤ 15
Messtemperatur	Raumtemperatur
Extinktionskoeffizient	0.0011(4)
Absorptionskorrektur	SADABS
Absoluter Strukturparameter	1(3) %
max. / min. Transmission	0.564427 / 0.264241
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	11460
davon symmetrieunabhängige Reflexe	6416 [$R_{(int)}$ = 0.0743]
für Verfeinerung verwendete Reflexe	n = 6416
Parameterzahl	p = 309
max. / min. Restelektronendichte	2.663 und –2.886 e Å^{-3}
GOF = S = $[\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$	1.015
$R = \Sigma \big\| \|F_o\| - \|F_c\| \big\| / \Sigma\|F_o\|$	0.0782 [$F_o > 4\,\sigma(F_o)$], 0.1075 (alle Daten)
$wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$	0.1817 [$F_o > 4\,\sigma(F_o)$], 0.2016 (alle Daten)

Tabelle 9. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{(eq)}$ [$Å^2$] von **[{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) 6**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
Pt(1)	0.8930(1)	0.4365(1)	0.8271(1)	0.024(1)
Pt(2)	0.5741(1)	0.6125(1)	0.6904(1)	0.021(1)
S(1)	0.7334(7)	0.5699(4)	0.8679(5)	0.023(1)
C(1)	1.1060(40)	0.3380(20)	0.8110(30)	0.050(7)
C(2)	0.9740(30)	0.3150(30)	0.7310(30)	0.050(8)
C(3)	0.8400(60)	0.2340(30)	0.7550(40)	0.080(12)
C(4)	0.6790(50)	0.2540(20)	0.8200(30)	0.068(11)
C(5)	0.7050(30)	0.3308(16)	0.9060(30)	0.036(6)
C(6)	0.8340(30)	0.3447(16)	0.9890(20)	0.034(5)
C(7)	0.9890(40)	0.2790(20)	1.0100(30)	0.053(8)
C(8)	1.1370(40)	0.2890(30)	0.9320(30)	0.057(8)
C(9)	1.0250(30)	0.5261(18)	0.7100(20)	0.033(5)
C(11)	0.5280(40)	0.6561(18)	0.5040(20)	0.037(6)
C(12)	0.3700(30)	0.6557(16)	0.5580(20)	0.032(5)
C(13)	0.2830(30)	0.7460(20)	0.6040(30)	0.048(7)
C(14A)*	0.4330(110)	0.8070(60)	0.6760(80)	0.017(19)
C(15A)*	0.5920(140)	0.7610(70)	0.7240(90)	0.010(20)
C(16A)*	0.7590(120)	0.7670(70)	0.6940(70)	0.013(18)
C(17A)*	0.7660(100)	0.7580(60)	0.5450(70)	0.013(18)
C(14B)*	0.3280(60)	0.7750(30)	0.7260(40)	0.069(16)
C(15B)*	0.5270(70)	0.7540(30)	0.7700(40)	0.062(16)
C(16B)*	0.6820(80)	0.7580(30)	0.7060(50)	0.072(19)
C(17B)*	0.6580(90)	0.8140(40)	0.5880(50)	0.100(30)
C(18)	0.6550(50)	0.7380(30)	0.4910(30)	0.067(10)
C(19)	0.5260(30)	0.4766(17)	0.6430(20)	0.033(5)
C(20)	0.5780(30)	0.5458(14)	0.9780(20)	0.028(5)
C(21)	0.6350(40)	0.5390(18)	1.1000(20)	0.036(6)
C(22)	0.5200(40)	0.5211(18)	1.1880(20)	0.036(6)
C(23)	0.3420(40)	0.5076(18)	1.1580(30)	0.040(6)
C(24)	0.2780(40)	0.5193(19)	1.0430(30)	0.045(7)
C(25)	0.3970(30)	0.5366(16)	0.9516(19)	0.027(4)
B	1.0400(30)	0.9910(20)	0.6310(30)	0.037(7)
F(1)	1.0361(19)	0.9434(15)	0.7390(15)	0.059(5)
F(2)	0.8770(20)	1.0088(16)	0.5833(17)	0.070(6)
F(3)	1.1520(40)	0.9510(20)	0.5590(20)	0.121(12)
F(4)	1.1100(40)	1.0770(20)	0.6500(40)	0.137(13)

* Diese Atome sind fehlgeordnet, die Besetzungsparameter betragen 29 % für Molekülteil A bzw. 71 % für -teil B.

Tabelle 10. Anisotrope Temperaturfaktoren [Å^2] von **[{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) 6**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pt(1)	0.018(1)	0.032(1)	0.022(1)	0.002(1)	-0.003(1)	0.005(1)
Pt(2)	0.022(1)	0.021(1)	0.019(1)	0.001(1)	-0.005(1)	0.000(1)
S(1)	0.021(2)	0.023(3)	0.024(3)	0.004(2)	-0.004(2)	-0.003(2)
C(1)	0.033(13)	0.046(17)	0.070(20)	-0.010(15)	0.000(13)	0.014(12)
C(2)	0.030(12)	0.080(20)	0.044(16)	-0.032(16)	0.007(12)	0.004(13)
C(3)	0.100(30)	0.070(30)	0.070(30)	-0.030(20)	-0.010(20)	-0.020(20)
C(4)	0.100(30)	0.034(17)	0.070(20)	0.006(17)	-0.030(20)	-0.035(19)
C(5)	0.028(11)	0.018(11)	0.060(17)	0.002(11)	0.000(11)	-0.007(9)
C(6)	0.047(14)	0.017(11)	0.037(13)	-0.001(10)	-0.003(11)	0.004(10)
C(7)	0.065(18)	0.034(16)	0.058(18)	0.011(14)	-0.007(15)	0.021(14)
C(8)	0.041(14)	0.070(20)	0.054(18)	0.010(17)	-0.011(13)	0.030(15)
C(9)	0.019(9)	0.050(15)	0.030(12)	0.015(11)	-0.004(8)	0.011(10)
C(11)	0.050(14)	0.027(13)	0.033(13)	0.018(10)	-0.014(11)	0.003(11)
C(12)	0.025(10)	0.022(11)	0.047(15)	0.003(10)	-0.018(10)	-0.005(8)
C(13)	0.037(13)	0.052(18)	0.054(17)	0.008(14)	0.002(12)	0.017(13)
C(14B)*	0.070(30)	0.060(30)	0.080(30)	-0.020(20)	-0.030(30)	0.040(20)
C(15B)*	0.100(40)	0.040(20)	0.040(20)	-0.015(19)	-0.050(30)	0.050(20)
C(16B)*	0.060(30)	0.060(30)	0.090(40)	0.050(30)	-0.050(30)	-0.060(20)
C(17B)*	0.140(60)	0.050(30)	0.100(50)	0.050(30)	-0.050(40)	-0.030(30)
C(18)	0.080(20)	0.060(20)	0.060(20)	0.026(19)	0.020(20)	-0.004(19)
C(19)	0.031(11)	0.034(13)	0.031(12)	0.005(10)	-0.019(10)	0.011(10)
C(20)	0.035(11)	0.012(9)	0.037(12)	-0.006(9)	-0.002(9)	0.008(8)
C(21)	0.059(16)	0.028(13)	0.022(11)	0.005(10)	-0.010(11)	-0.005(11)
C(22)	0.049(14)	0.031(13)	0.027(12)	0.010(10)	0.005(11)	0.002(11)
C(23)	0.050(15)	0.029(13)	0.043(15)	0.003(11)	0.019(12)	-0.004(11)
C(24)	0.045(15)	0.039(15)	0.051(17)	-0.026(13)	-0.003(13)	-0.002(12)
C(25)	0.030(10)	0.031(12)	0.020(10)	-0.003(9)	0.001(8)	0.003(9)
B	0.006(9)	0.050(18)	0.054(18)	-0.003(14)	0.013(10)	-0.005(10)
F(1)	0.039(8)	0.089(15)	0.047(9)	0.025(11)	-0.005(7)	-0.008(10)
F(2)	0.047(10)	0.109(18)	0.052(11)	0.019(11)	-0.015(9)	0.007(10)
F(3)	0.140(20)	0.130(20)	0.094(18)	0.056(17)	0.057(16)	0.110(20)
F(4)	0.120(20)	0.062(17)	0.220(40)	0.010(20)	-0.050(20)	0.002(14)

* Diese Atome sind fehlgeordnet, die Besetzungsparameter betragen 29 % für Molekülteil A bzw. 71 % für -teil B.

Tabelle 11. Wasserstoffpositionen[§] und isotrope Temperaturfaktoren [Å^2] von **6**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
H(1)	1.1808	0.3855	0.7922	0.060
H(2)	0.9629	0.3475	0.6597	0.060
H(3A)	0.8043	0.2086	0.6777	0.096
H(3B)	0.9043	0.1867	0.7982	0.096
H(4A)	0.6440	0.1987	0.8619	0.082
H(4B)	0.5840	0.2693	0.7627	0.082
H(5)	0.6183	0.3762	0.9026	0.043
H(6)	0.8280	0.3971	1.0363	0.040
H(7A)	1.0334	0.2873	1.0916	0.063
H(7B)	0.9458	0.2167	1.0027	0.063
H(8A)	1.1819	0.2279	0.9157	0.068
H(8B)	1.2297	0.3222	0.9753	0.068
H(9A)	1.0894	0.5715	0.7560	0.049
H(9B)	0.9399	0.5562	0.6580	0.049
H(9C)	1.1046	0.4912	0.6635	0.049
H(11)	0.5629	0.6004	0.4710	0.044
H(12)	0.3116	0.6000	0.5678	0.038
H(13A)	0.1878	0.7313	0.6561	0.057
H(13B)	0.2342	0.7815	0.5368	0.057
H(14A)*	0.4705	0.8554	0.6236	0.020
H(14B)*	0.3774	0.8363	0.7428	0.020
H(15A)*	0.5727	0.7208	0.7866	0.018
H(16A)*	0.8550	0.7739	0.7471	0.016
H(17A)*	0.8021	0.8180	0.5164	0.016
H(17B)*	0.8601	0.7156	0.5288	0.016
H(14C)**	0.2493	0.7445	0.7796	0.083
H(14D)**	0.3072	0.8409	0.7325	0.083
H(15B)**	0.5421	0.7366	0.8496	0.075
H(16B)**	0.7876	0.7309	0.7312	0.086
H(17C)**	0.7558	0.8559	0.5783	0.118
H(17D)**	0.5492	0.8482	0.5865	0.118
H(18A)	0.7012	0.7307	0.4114	0.080
H(18B)	0.5800	0.7917	0.4864	0.080
H(19A)	0.5132	0.4402	0.7136	0.049
H(19B)	0.6221	0.4535	0.5987	0.049
H(19C)	0.4191	0.4732	0.5944	0.049
H(21)	0.7542	0.5470	1.1205	0.044
H(22)	0.5600	0.5180	1.2669	0.043
H(23)	0.2658	0.4902	1.2167	0.048
H(24)	0.1573	0.5160	1.0255	0.054
H(25)	0.3546	0.5420	0.8730	0.032

[§] Die Positionen der Wasserstoffatome wurden unter Annahme idealer Verhältnisse (Csp^3–H 0.97 Å bzw. Csp^2–H 0.96 Å) berechnet.

* Diese Atome sind fehlgeordnet, der Besetzungsparameter beträgt 29 % für H* bzw. 71 % für H**.

Tabelle 12. Bindungsabstände [Å] in **[{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) 6**.

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C(1)-C(2)	1.37(4)	C(15B)-C(16B)	1.40(8)	Pt(1)-S(1)	2.339(6)
C(1)-C(8)	1.53(4)	C(16A)-C(17A)	1.68(11)	Pt(2)-C(11)	2.20(2)
C(2)-C(3)	1.58(5)	C(16B)-C(17B)	1.55(6)	Pt(2)-C(12)	2.20(2)
C(3)-C(4)	1.48(5)	C(17A)-C(18)	1.06(8)	Pt(2)-C(15A)	2.19(11)
C(4)-C(5)	1.49(4)	C(17B)-C(18)	1.55(7)	Pt(2)-C(15B)	2.27(4)
C(5)-C(6)	1.34(4)	C(20)-C(21)	1.43(3)	Pt(2)-C(16A)	2.64(11)
C(6)-C(7)	1.53(4)	C(20)-C(25)	1.40(3)	Pt(2)-C(16B)	2.28(4)
C(7)-C(8)	1.46(4)	C(21)-C(22)	1.36(4)	Pt(2)-C(19)	2.07(3)
C(11)-C(12)	1.37(4)	C(22)-C(23)	1.40(4)	Pt(2)-S(1)	2.373(5)
C(11)-C(18)	1.54(4)	C(23)-C(24)	1.37(4)	S(1)-C(20)	1.77(2)
C(12)-C(13)	1.57(4)	C(24)-C(25)	1.41(4)	B-F(1)	1.39(4)
C(13)-C(14A)	1.64(9)	Pt(1)-C(1)	2.17(3)	B-F(2)	1.35(3)
C(13)-C(14B)	1.46(5)	Pt(1)-C(2)	2.17(3)	B-F(3)	1.33(3)
C(14A)-C(15A)	1.46(13)	Pt(1)-C(5)	2.30(2)	B-F(4)	1.38(4)
C(14B)-C(15B)	1.60(6)	Pt(1)-C(6)	2.31(3)		
C(15A)-C(16A)	1.32(13)	Pt(1)-C(9)	2.12(2)	Pt(1)⋯Pt(2)	3.806

Tabelle 13. Bindungs- und Torsionswinkel [°] in **[{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) 6**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(1)-C(2)-C(3)	122(3)	C(14B)-C(13)-C(12)	117(3)
C(1)-C(2)-Pt(1)	71.7(17)	C(14B)-C(15B)-Pt(2)	102(3)
C(1)-Pt(1)-C(5)	93.7(11)	C(15A)-C(14A)-C(13)	119(7)
C(1)-Pt(1)-C(6)	81.3(11)	C(15A)-C(16A)-C(17A)	108(8)
C(1)-Pt(1)-S(1)	162.8(8)	C(15A)-C(16A)-Pt(2)	56(6)
C(2)-C(1)-C(8)	124(3)	C(15A)-Pt(2)-C(15B)	19(2)
C(2)-C(1)-Pt(1)	71.6(16)	C(15A)-Pt(2)-C(16A)	30(3)
C(2)-Pt(1)-C(1)	36.6(11)	C(15A)-Pt(2)-C(16B)	18(3)
C(2)-Pt(1)-C(5)	80.8(11)	C(15A)-Pt(2)-S(1)	95(3)
C(2)-Pt(1)-C(6)	89.3(11)	C(15B)-C(16B)-C(17B)	113(5)
C(2)-Pt(1)-S(1)	158.3(9)	C(15B)-C(16B)-Pt(2)	72(2)
C(3)-C(2)-Pt(1)	108.8(19)	C(15B)-Pt(2)-C(16A)	47(2)
C(3)-C(4)-C(5)	112(3)	C(15B)-Pt(2)-C(16B)	36(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120(3)	C(15B)-Pt(2)-S(1)	89.4(9)
C(4)-C(5)-Pt(1)	109(2)	C(16A)-C(15A)-C(14A)	132(10)
C(5)-C(6)-C(7)	124(2)	C(16A)-C(15A)-Pt(2)	94(7)
C(5)-C(6)-Pt(1)	72.7(16)	C(16B)-C(15B)-C(14B)	129(4)
C(5)-Pt(1)-C(6)	33.8(9)	C(16B)-C(15B)-Pt(2)	72(2)
C(5)-Pt(1)-S(1)	98.2(7)	C(16B)-C(17B)-C(18)	103(4)
C(6)-C(5)-C(4)	130(3)	C(16B)-Pt(2)-C(16A)	11(2)
C(6)-C(5)-Pt(1)	73.6(15)	C(16B)-Pt(2)-S(1)	90.4(9)
C(6)-Pt(1)-S(1)	101.9(6)	C(17A)-C(16A)-Pt(2)	88(5)
C(7)-C(6)-Pt(1)	107.9(18)	C(17A)-C(18)-C(11)	130(5)
C(7)-C(8)-C(1)	118(2)	C(17B)-C(16B)-Pt(2)	113(3)

Tabelle 13. Fortsetzung

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(8)-C(1)-Pt(1)	109.0(19)	C(18)-C(11)-Pt(2)	103.5(19)
C(8)-C(7)-C(6)	117(2)	C(18)-C(17A)-C(16A)	123(7)
C(9)-Pt(1)-C(1)	89.2(11)	C(19)-Pt(2)-C(11)	90.5(10)
C(9)-Pt(1)-C(2)	92.5(12)	C(19)-Pt(2)-C(12)	89.0(8)
C(9)-Pt(1)-C(5)	164.1(10)	C(19)-Pt(2)-C(15A)	172(3)
C(9)-Pt(1)-C(6)	161.6(9)	C(19)-Pt(2)-C(15B)	158.8(19)
C(9)-Pt(1)-S(1)	82.7(7)	C(19)-Pt(2)-C(16A)	154.2(19)
C(11)-C(12)-C(13)	122(2)	C(19)-Pt(2)-C(16B)	165(2)
C(11)-C(12)-Pt(2)	71.9(13)	C(19)-Pt(2)-S(1)	92.7(6)
C(11)-C(18)-C(17B)	118(3)	C(20)-C(25)-C(24)	121(2)
C(11)-Pt(2)-C(12)	36.2(10)	C(20)-S(1)-Pt(1)	109.6(7)
C(11)-Pt(2)-C(15A)	84(3)	C(20)-S(1)-Pt(2)	107.6(8)
C(11)-Pt(2)-C(15B)	95.2(14)	C(21)-C(20)-S(1)	119.4(18)
C(11)-Pt(2)-C(16A)	81(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120(2)
C(11)-Pt(2)-C(16B)	81.4(13)	C(22)-C(21)-C(20)	121(2)
C(11)-Pt(2)-S(1)	158.5(7)	C(23)-C(24)-C(25)	119(2)
C(12)-C(11)-C(18)	128(3)	C(24)-C(23)-C(22)	121(2)
C(12)-C(11)-Pt(2)	71.9(14)	C(25)-C(20)-C(21)	117(2)
C(12)-C(13)-C(14A)	109(3)	C(25)-C(20)-S(1)	123.0(18)
C(12)-Pt(2)-C(15A)	83(3)	F(2)-B-F(1)	113.1(19)
C(12)-Pt(2)-C(15B)	83.7(11)	F(2)-B-F(4)	103(3)
C(12)-Pt(2)-C(16A)	98(2)	F(3)-B-F(1)	111(3)
C(12)-Pt(2)-C(16B)	91.8(12)	F(3)-B-F(2)	116(3)
C(12)-Pt(2)-S(1)	165.0(7)	F(3)-B-F(4)	104(3)
C(13)-C(12)-Pt(2)	108.2(16)	F(4)-B-F(1)	110(3)
C(13)-C(14B)-C(15B)	115(3)	Pt(1)-S(1)-Pt(2)	107.8(2)
C(14A)-C(15A)-Pt(2)	110(7)	S(1)-Pt(2)-C(16A)	87.3(19)
Pt(1)-S(1)-Pt(2)-C(19)	36.6(7)	C(9)-Pt(1)-S(1)-Pt(2)	64.9(7)

Tabelle 14. Interplanarwinkel* [°] von **[{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) 6**.

θ Ebene 1 - Ebene 3	88.5	θ Ebene 2 - Ebene 4	88.6
θ Ebene 3 - Ebene 4	79.8	θ Ebene 6 - Ebene 7	85.5
Ebene 1: [C1, C2, C5, C6]	(C5: 0.033)	Pt1: 1.559	
Ebene 2: [C11, C12, C15B, C16B]	(C11: 0.026)	Pt2: 1.532	
Ebene 3: [C9, Pt1, S1]			
Ebene 4: [C19, Pt2, S1]			
Ebene 5: [C20-C25]	(C23: 0.034)		
Ebene 6: [F1, B, F2]			
Ebene 7: [F3, B, F4]			

* Die größte Auslenkung von der Ausgleichsebene ist zusammen mit dem betreffenden Atom in Klammern angegeben (in Å, ohne Standardabweichung).

Tabelle 15. Intermolekulare Abstände [Å] von **[{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) 6**.

Atom	Molekül	Abstand	Atom	Molekül	Abstand
F(1) - H(23)	Molekül A	2.461	F(3) - H(9)	Molekül B	2.522
F(2) - H(23)	Molekül A	2.541	F(3) - H(19)	Molekül B	2.507
F(2) - H(12)	Molekül D	2.551	Pt(1) - H(24)	Molekül C	3.205

2.3.1.2.3 Diskussion der Molekülstruktur von 6

Der Titelkomplex kristallisiert monoklin in der chiralen Raumgruppe P 2_1 (Nr. 4) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, in der alle Atome allgemeine Lagen besetzen. Im untersuchten Kristall liegt eine deutlich erkennbare Fehlordnung vor, die den halben Cyclooctadienring an Pt2, besonders die Position von C17, betrifft. Es existieren zwei Konformere, wobei Molekülteil B mit 71 % gegenüber A mit 29 % den höheren Besetzungsparameter aufweist. Daher wurden die Atome C14A bis C17A nicht anisotrop verfeinert. Aufgrund der Fehlordnung im Kristall erwies sich der Datensatz als relativ schlecht, was sich auch im konventionellen *R*(F)-Wert von fast 8 % niederschlägt. Dennoch lassen sich die wesentlichen Strukturmerkmale hinreichend klar erkennen.

Wie in Abbildung 5 dargestellt, sind die beiden Platinatome jeweils quadratisch-planar koordiniert, wobei die Koordinationsebene für jedes Pt-Atom durch die Mittelpunkte der π-gebundenen cod-Doppelbindungen, das Schwefelatom und das Methylkohlenstoffatom bestimmt wird. Die beiden [Pt(Me)(cod)]-Einheiten sind aus sterischen Gründen stark gegeneinander verdreht, die Koordinationsebenen bilden miteinander einen Winkel von 79.8 °. Ähnlich wie bei **5** sind die Winkel L–Pt–L zwischen benachbarten L (L: Mittelpunkt einer cod-Doppelbindung, C_{Me} oder S) recht unterschiedlich und weichen mehr oder weniger stark vom idealen Wert 90 ° ab; sie variieren von 82 ° bis 100 °. Die Winkel zwischen den olefinischen Doppelbindungen und der jeweiligen Koordinationsebene [S1, Pt, C_{Me}] liegen bei 88.5 ° bzw. 88.6 °, damit stehen die Doppelbindungen fast orthogonal zur Ebene [S1, Pt, C_{Me}].

Die Platinatome befinden sich mit 3.806 Å eindeutig in einem nichtbindenden Abstand, der kovalente Radius von Pt beträgt ca. 1.37 Å. Das Kation wird also nur durch das verbrückende Thiolat zusammengehalten, wobei die Platinatome mit einem fast idealen Tetraederwinkel an das S-Atom gebunden sind (θ Pt1–S–Pt2 = 107.8(2) °). Auch die beiden Winkel Pt–S–C20 liegen mit 109.6(7) ° und 107.6(8) ° nahe am idealen Tetraederwinkel.

Im Vergleich zum einkernigen Komplex **5** gibt es nur minimale Unterschiede bei den cod-Liganden im Hinblick auf C–C- und Pt–C-Bindungsabstände. Die durchschnittlichen Abstände der Pt-Atome zu den *trans* zur Methylgruppe stehenden olefinischen C_{cod}-Atomen sind mit 2.29 Å den entsprechenden

in **5** (2.281 Å) sehr ähnlich und um 0.12 Å größer als die zu den *trans* zum S-Atom angeordneten mit 2.17 Å (**5**: 2.177(4) Å). Signifikant länger sind aber die Pt–S-Abstände, der Mittelwert beträgt 2.356 Å (**5**: 2.298 Å). Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass die Elektronendichte am Schwefelatom durch die Verbrückung der Platinzentren gegenüber der einkernigen Verbindung deutlich abnimmt und dadurch die Pt–S-Bindungen schwächer sind. Innerhalb des Phenylringes gibt es keine bemerkenswerten Bindungsabstände oder -winkel.

Die Geometrie des BF_4-Anions weicht leicht vom idealen Tetraeder ab. So variieren die F–B–F-Winkel bzw. die B–F-Abstände von 103 ° bis 116 ° bzw. von 1.33 bis 1.39 Å. Offenbar wirkt sich hierbei eine leichte Fehlordnung des Anions aus, die auch aufgrund der hohen Temperaturfaktoren der F-Atome F3 und F4 wahrscheinlich ist.

Abbildung 7 zeigt, dass die BF_4-Anionen im Kristallgitter deutlich von den Kationen separiert sind. Mit der Einschränkung, dass die Wasserstoffatompositionen mit unterschiedlichen C–H-Abständen berechnet wurden, sind hier genau wie in [{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-I)](BF$_4$) [15] schwache H···F-Wasserstoffbrückenbindungen erkennbar. Dabei sind Methyl- (F3···H9, F3···H19), para-Phenyl- (F1···H23, F2···H23) und cod-Protonen (F2···H12) beteiligt.Die H···F-Abstände liegen zwischen 2.461 Å und 2.551 Å.

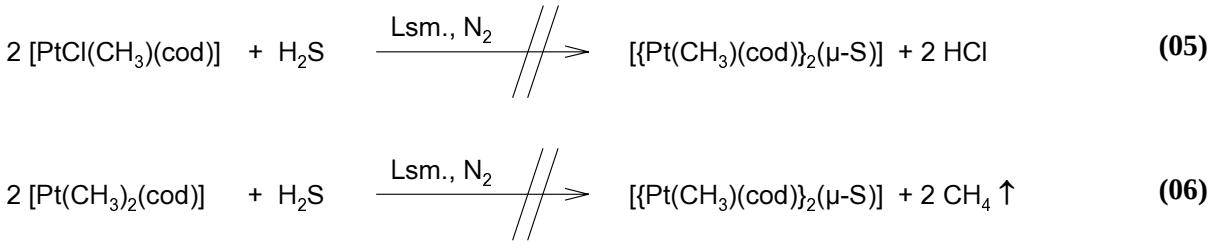
2.3.1.3 Versuche zur Darstellung von [{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-S)]

Ausgehend von den Vorläuferverbindungen [Pt(Me)$_2$(cod)] **2** bzw. [PtCl(Me)(cod)] **3** sollte unter Verwendung von geeigneten schwefelhaltigen Reagenzien der schwefelverbrückte zweikernige Neutralkomplex [{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-S)] hergestellt werden. Dieser Verbindung wird im Vergleich zu [{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) **6** eine höhere Wahrscheinlichkeit eingeräumt, einen dreikernigen Komplex zu bilden. Diese Einschätzung beruht auf folgenden Tatsachen, die hinderlich für die Anlagerung einer weiteren [Pt(Me)(cod)]$^+$-Einheit an **6** sind:

- der sterische Anspruch des organischen Phenylrestes
- die geringere Elektronendichte am Schwefelatom
- die positive Ladung des kationischen Komplexes.

Durch die reine Schwefelbrücke werden diese drei Hindernisse vermieden. Als Reagenzien wurden wasserfreies Natriumsulfid bzw. trockenes Schwefelwasserstoffgas gemäß folgender Gleichungen (4, 5 und 6) ausprobiert.

$$2\,[PtCl(CH_3)(cod)] + Na_2S \xrightarrow{\text{Lsm., } N_2} [\{Pt(CH_3)(cod)\}_2(\mu\text{-}S)] + 2\,NaCl \qquad \textbf{(04)}$$



Dabei variierten die Reaktionsparameter Lösungsmittel (EtOH, THF, Ether), Temperatur (0 bis 25 °C) und Reaktionszeit (0.5 h bis 6 h). Selbst durch den Einsatz von Ultraschall zur Verbesserung der Löslichkeit des wasserfreien Na_2S bzw. die zusätzliche nichtkoordinierende Hünig-Base $NEt(^iPr)_2$ zum Abfangen der gebildeten HCl konnte kein gewünschtes Produkt hergestellt werden.

Allen durchgeführten Reaktionen ist gemeinsam, dass der jeweils verwendete Edukt-Platinkomplex in den Massenspektren der Rohprodukte nachgewiesen wurde. Weiterhin gibt es bei den Ansätzen mit H_2S-Gaseinleitung einen gelben bis orangebraunen Niederschlag, der unlöslich in den gängigen organischen Lösungsmitteln ist und keine Signale im EI-MS liefert. Es handelt sich wahrscheinlich um Polysulfid.

Die Versuchsansätze mit wasserfreiem Na_2S lieferten selbst bei Ultraschalleinsatz farblose bis schwach gelbe Suspensionen, die laut Dünnschichtchromatographie beide Edukte enthielten. Nach Abfiltration des ungelösten Na_2S und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die leicht verunreinigten (gelblichen) platinhaltigen Edukte zurückgewonnen. Im Falle der versuchten Reaktion in THF trat beim Einengen des Filtrats an der Ölpumpe eine Verfärbung von gelblich über braun bis schwarz ein (Zersetzung der Pt(cod)-Verbindung).

Diese Misserfolge führten dazu, dass ein Wechsel des Chelatliganden vorgenommen wurde.

2.3.2 Pt(dmpe)-Verbindungen

Diphosphane sind seit mehreren Jahrzehnten beliebte Liganden in der metallorganischen Chemie. Ein Grund dafür sind ihre herausragenden Donor-Akzeptor-Eigenschaften, die zur Bildung stabiler Übergangsmetall-Chelat-Komplexe führen. So werden auch Komplexverbindungen zugänglich, in denen das Zentralmetall in einer unüblichen Oxidationsstufe vorliegt.

Die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden können durch geeignete Wahl der Substituenten am Phosphoratom maßgeschneidert werden. Im Vergleich zum ausgiebig untersuchten 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) ist das weitaus weniger verwendete 1,2-Bis(dimethylphosphanyl)ethan (dmpe) wegen seiner „elektronenschiebenden“ Methylgruppen ein besserer Donor. Das dmpe sorgt für eine höhere Elektronendichte am Zentralmetall und damit für eine höhere Reaktivität.

Ein weiterer Grund für die Verwendung von Phosphanliganden sind die zusätzlichen Informationen im Hinblick auf Bindungsstärke und *trans*-Effekte durch ^{31}P-NMR-Spektroskopie. Besonders bei mehrkernigen Verbindungen mit der Gruppierung {Pt(Me)(cod)} ändern sich die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten der cod-Methinprotonen und der Methylgruppen kaum, was eine Unterscheidung $[\{Pt(Me)(cod)\}_2(\mu\text{-}X)](BF_4)$ *versus* $[\{Pt(Me)(cod)\}_3(\mu_3\text{-}X)](BF_4)_2$ im ^{1}H-NMR-Spektrum unmöglich macht.

2.3.2.1 Einkernige Pt(dmpe)-Verbindungen

Zuerst wurde versucht, die literaturbekannten Verbindungen $[PtCl_2(dmpe)]$ [24, 25] **7**, $[Pt(Me)_2(dmpe)]$ [24] **8** und $[PtCl(Me)(dmpe)]$ [26] **9** durch Ligandenaustauschreaktion aus den entsprechenden Pt(cod)-Verbindungen **1** bis **3** gemäß folgender Gleichungen (7, 8 und 9) herzustellen.

$$[PtCl_2(cod)]\ (\mathbf{1}) + dmpe \xrightarrow[RT,\ 1\ h]{CH_2Cl_2,\ N_2} [PtCl_2(dmpe)]\ (\mathbf{7}) + cod \qquad \mathbf{(07)}$$

$$[Pt(CH_3)_2(cod)]\ (\mathbf{2}) + dmpe \xrightarrow[RT,\ 2\ h]{Ether,\ N_2} [Pt(CH_3)_2(dmpe)]\ (\mathbf{8}) + cod \qquad \mathbf{(08)}$$

$$[PtCl(CH_3)(cod)]\ (\mathbf{3}) + dmpe \xrightarrow[RT,\ 1.3\ h]{Ether,\ N_2} [PtCl(CH_3)(dmpe)]\ (\mathbf{9}) + cod \qquad \mathbf{(09)}$$

Diese Vorgehensweise führte jedoch nur bei Gleichung 8 zum analysenreinen Produkt $[Pt(Me)_2(dmpe)]$ in Ausbeuten > 90 %. Im Falle der Reaktionen (7) und (9) wurden zwar die gewünschten Produkte erhalten, allerdings waren die Ausbeuten gering und es gab schwer abtrennbare Nebenprodukte. Daher wurde eine Literaturrecherche durchgeführt.

2.3.2.1.1 Probleme bei der Synthese von $[PtCl_2(dmpe)]$ 7

Die Dichloro- und die Dimethylverbindung gehen auf die Arbeit von G. Booth und J. Chatt aus dem Jahr 1966 zurück. [24] Schon in dieser Arbeit wurde beschrieben, dass sich bei der Reaktion von z. B. K_2PtCl_4 mit dmpe in einem Wasser/Ethanol-Gemisch ein Zwischenprodukt vom Typ „Magnus-Salz“ $[Pt(dmpe)_2]^{2+}$ $[PtCl_4]^{2-}$ bildet. Dieses wird jedoch beim Refluxieren in DMF in das gewünschte Produkt **7** umgewandelt.

Bei der analogen Synthese des verwandten Komplexes $[Pt(Ph_2PCHCHPPh_2)Cl_2]$ wird von einem Zwischenprodukt der Zusammensetzung $[Pt(Ph_2PCHCHPPh_2)Cl_2]_n$ berichtet, was eine geringe Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln aufweist. Dieses Material löst sich mäßig in DMSO und liefert ein $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Signal bei 8.7 ppm mit $^1J_{P,\,Pt}$ = 3536 Hz, was für ein „ligandenverbrücktes“

Dimer spricht. Auch dieses Zwischenprodukt wird durch Refluxieren in DMF in das gewünschte Produkt [$Pt(Ph_2PCHCHPPh_2)Cl_2$] überführt. [27]

Da auch bei Synthesen ausgehend von [$PtCl_2(SEt_2)_2$] [28] sowie [$PtCl_2(NCPh)_2$] [29] ein ionisches Zwischenprodukt erst durch Refluxieren in DMF zu [$PtCl_2$(dmpe)] reagiert, scheint dieser Reaktionsschritt auch für die geplante Reaktion (7) essentiell zu sein. Leider wird dieser Umstand in der zuerst berücksichtigten Literaturstelle [25] nicht erwähnt. Mit der Reaktion gemäß Gleichung 10 wurde dann analysenreines [$PtCl_2$(dmpe)] in Ausbeuten > 90 % erhalten.

$$[PtCl_2(cod)]\ (\underline{\mathbf{1}}) + dmpe \xrightarrow[2.\ DMF\ \uparrow\downarrow,\ 1\ h,\ dunkel]{1.\ CH_2Cl_2,\ N_2,\ RT,\ 1\ h,\ dunkel} [PtCl_2(dmpe)]\ (\underline{\mathbf{7}}) + cod \qquad \mathbf{(10)}$$

2.3.2.1.2 Probleme bei der Synthese von [PtCl(Me)(dmpe)] 9

Der Komplex **9** wurde erstmals von Bryndza et al. [30] erwähnt, allerdings sind dort keine Synthese- oder Analysendaten angegeben. Diese wurden erst nach Beendigung meiner Untersuchungen von Roddick et al. [26] publiziert. Daher wurde versucht, die von Trogler et al. [31] für den verwandten Komplex [PtCl(Et)(dmpe)] vorgestellte Syntheseroute (Gl. 11) zu übertragen.

$$[PtCl(Et)(cod)] + dmpe \xrightarrow[RT,\ 0.5\ h]{Benzol,\ N_2} [PtCl(Et)(dmpe)] + cod \qquad \mathbf{(11)}$$

Die Darstellung des reinen unsymmetrischen Komplexes [PtCl(Me)(dmpe)] bereitete jedoch zusätzliche Schwierigkeiten, da mehrere Nebenprodukte gefunden wurden. Eines dieser Nebenprodukte war die zweikernige ionische Verbindung [{Pt(Me)(dmpe)}$_2$(μ-dmpe)]Cl_2 **10**, die molekülspektroskopisch (^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR) identifiziert wurde. Die Bildung von **10** lässt sich dadurch erklären, dass ein zehnprozentiger Überschuss an dmpe vorlag und das Reaktionsgemisch nicht erhitzt wurde. Auf diese Weise kann der zweizähnige Phosphanligand nicht nur chelatisierend sondern auch verbrückend wirken.

Die Substitution des Dien-Liganden durch das Diphosphan verläuft rasch. Die Geschwindigkeit der unerwünschten Nebenreaktion hängt in hohem Maße von der Natur des Restes R im Komplex [PtCl(R)(dmpe)] ab. Für R = Me ist die Abschirmung des Platinzentrums durch den geringen sterischen Anspruch der Methylgruppe klein. Ein Angriff des ebenfalls sterisch anspruchslosen Phosphans („ligand cone angle“ θ {½ dmpe} = 107 °) [32] unter Verdrängung des Chloro-Liganden ist relativ leicht möglich. Größere Reste R können einen solchen Angriff erschweren oder ganz verhindern, wie Anderson et al. [33] für die Reaktion von [PtCl(R)(cod)] mit dppm zeigen konnte.

Im Falle des Diphosphans dppm, bei dem die beiden Phosphoratome durch nur eine CH_2-Gruppe verbunden sind, bildet sich [{Pt(Me)}$_2$(μ-dppm)$_2$(μ-Cl)]Cl, ein Vertreter der sogenannten „A-Frame-

Complexes“. [34] Bei Verbindung **10** sind die beiden P-Atome durch zwei CH_2-Gruppen getrennt, so dass die Platinatome für eine Chlorobrücke wahrscheinlich zu weit voneinander entfernt liegen und daher ein Dikation vorliegt. Der Strukturvorschlag für **10** (Abbildung 8) basiert auf den folgenden Daten:

- Es gibt genau ein Methylsignal (ddd, mit Pt-Satelliten) im ^{1}H-NMR-Spektrum.
- Es gibt drei verschiedene Signale (zwei dd und ein ddd, jeweils mit Pt-Sat.) im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum.
- Die Kopplungskonstanten $^1J_{P,\,Pt}$ sprechen für ein P-Atom trans zu Me (1710 Hz) und zwei P-Atome trans zu P (2460 und 2509 Hz). Auch die Werte für $^2J_{P,\,P}$ liegen im erwarteten Bereich für cis- bzw. trans-Kopplungen.

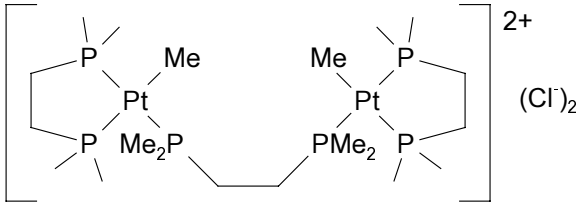
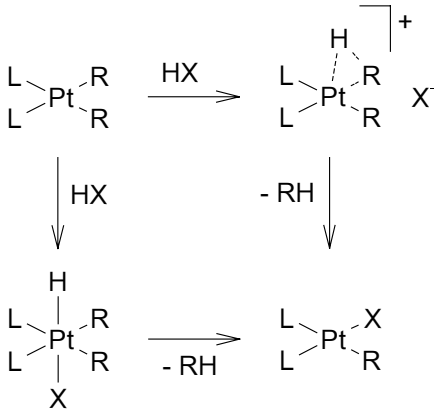


Abbildung 8. Strukturvorschlag für **10**.

Im Produktgemisch wurde außerdem stets [$PtCl_2$(dmpe)] gefunden. Als Ursache stellte sich später das für die Aufarbeitung verwendete Lösungsmittel CH_2Cl_2 heraus. Wenn Chlorkohlenwasserstoffe längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt werden, bilden sich photochemisch kleine Mengen an HCl. Dieses führt dann zur Freisetzung von Methan und zur Bildung des Nebenproduktes **7**, was auch spektroskopisch (^{1}H-NMR) verfolgt werden kann.

Es gibt Beweise für mindestens zwei Mechanismen, mit denen die Spaltung der M–C-Bindung in Methylplatin(II)-Verbindungen durch elektrophile Reagenzien HX erklärt werden kann. Am bekanntesten sind die in Schema 2 gezeigten Wege, wo entweder ein direkter Angriff auf die Pt–C_{Me}-Bindung erfolgt oder die zweistufige Sequenz der oxidativen Addition von HX mit anschließender reduktiver Eliminierung von Methan abläuft. [35]



Schema 2. Bildung von Nebenprodukt **7**.

Zusätzlich wird aus $[PtCl_2(dmpe)]$ mit überschüssigem dmpe unter Einfluss chlorhaltiger Lösungsmittel [25] die ionische Verbindung $[Pt(dmpe)_2]Cl_2$ gebildet, die im $^{31}P\{^1H\}$-NMR (CD_3CN, 81 MHz) ein Singulett bei 30.3 ppm mit Pt-Satelliten ($^1J_{P, Pt}$ = 2288 Hz) liefert.
Ein weiteres Hindernis für den Erhalt einer korrekten Elementaranalyse für [PtCl(Me)(dmpe)] ist die Tendenz zum Einbau von Lösungsmittelmolekülen in das Kristallgitter. Dieser Umstand wird auch bei den analogen Komplexen [PtCl(Et)(dmpe)] [31] sowie [PtCl(Me)(dppm)], [PtCl(Me)(dppe)] und [PtCl(Me)(dppp)] [36] berichtet und läßt sich auch durch mehrstündiges Trocknen im Vakuum nicht beseitigen.

Aufgrund der angesprochenen Probleme konnte die Verbindung [PtCl(Me)(dmpe)] zwar mittels MS, ^1H- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR eindeutig charakterisiert werden, jedoch gelang keine Synthese eines analysenreinen Produktes im Zeitraum der Untersuchungen. Es wurde trotzdem versucht, mit dem leicht verunreinigten Edukt **9** weiterführende Synthesen durchzuführen.
Die wahrscheinlich geeignetste Methode zur Darstellung von reinem [PtCl(Me)(dmpe)] scheint die Umsetzung von $[Pt(Me)_2(dmpe)]$ mit HCl zu sein. Hierbei ist es allerdings kompliziert, die benötigten kleinen Mengen an gasförmigem HCl bereitzustellen, die Ausbeute an **9** beträgt laut Roddick et al. [26] 66 %. Es gibt jedoch die Alternative, das HCl *in situ* aus frisch destilliertem Acetylchlorid und überschüssigem Methanol zu generieren, was im Fall von [PtCl(Me)(dppe)] zu einer Reinausbeute von 94 % führt. [37]

2.3.2.1.3 Probleme bei der Synthese von $[Pt(Me)(dmpe)](BF_4)$ 11

Für den Aufbau mehrkerniger Verbindungen dient der 14 VE Komplex $[Pt(Me)(dmpe)](BF_4)$ **11** als Synthesebaustein. Diese Spezies ist wie der analoge Komplex $[Pt(Me)(cod)](BF_4)$ **4**, der zur Darstellung von $[\{Pt(Me)(cod)\}_2(\mu\text{-SPh})](BF_4)$ **6** benutzt wurde, stark koordinativ ungesättigt. Durch die schwache Koordination an das Tetrafluoroborat-Anion wird nur eine geringe Stabilisierung erreicht.

Das Kation bildet daher bei Abwesenheit anderer Elektronendonorliganden sofort Solvenskomplexe der Art [Pt(Me)(dmpe)L](BF$_4$) (L = Solvens), wobei das schwach gebundene Lösungsmittelmolekül wiederum leicht durch stärkere Donorliganden verdrängt werden kann. **11** kann leicht aus **9** durch Abspaltung des Chloroliganden mit AgBF$_4$ in CH_2Cl_2, Toluol oder Aceton hergestellt werden (Gl. 12).

$$\underset{\mathbf{9}}{[PtCl(CH_3)(dmpe)]} + AgBF_4 + L \xrightarrow[RT,\ 1\ h,\ N_2]{dunkel} \underset{\mathbf{11}}{[Pt(CH_3)(dmpe)L]^+ (BF_4)^-} + AgCl\downarrow \qquad \textbf{(12)}$$

Im Gegensatz zu [Pt(Me)(cod)](BF$_4$) **4**, das nicht nur in unserem Arbeitskreis erfolgreich verwendet wurde, und [Pt(Me)(dppe)L](BF$_4$) [38] ist über **11** noch nicht berichtet worden.

Aufgrund der oben beschriebenen Syntheseprobleme beim Edukt **9** wird zwar **11** als Hauptprodukt erhalten, jedoch sind auch hier nicht abtrennbare Verunreinigungen vorhanden, nämlich [{Pt(Me)(dmpe)}$_2$(μ-dmpe)](BF$_4$)$_2$ **10a** und [Pt(dmpe)$_2$](BF$_4$)$_2$, die sich im $^{31}P\{^1H\}$-NMR leicht identifizieren lassen.

2.3.2.1.4 Synthesen von Komplexen des Typs [Pt(SR)(Me)(dmpe)]

Die Synthese einkerniger Verbindungen bestehend aus der [Pt(Me)(dmpe)]-Einheit und einem schwefelhaltigen Liganden sollte durch Umsetzung von [PtX(Me)(dmpe)] (X = Halogen) mit RS^- oder einem Gemisch aus RSH und einer Base (zum Abfangen der gebildeten HCl), [Pt(Me)$_2$(dmpe)] mit RSH oder [Pt(SR)(Me)(cod)] mit dmpe möglich sein.

Tatsächlich erhält man auf allen drei angesprochenen Syntheserouten die neuen Verbindungen [Pt(SR)(Me)(dmpe)], mit R = Ph **12**, Bz. Allerdings treten erneut Nebenprodukte auf, die auf die oben angesprochenen Schwierigkeiten mit dem Edukt [PtCl(Me)(dmpe)] und dem Lösungsmittel Dichlormethan (mit HCl-Spuren) zurückzuführen sind. Bei der Reaktion von [Pt(Me)$_2$(dmpe)] mit PhSH kommt es, wie bei der analogen Reaktion von [Pt(Me)$_2$(cod)] mit PhSH, zur Bildung von PhS–SPh, was sich nicht so leicht durch Säulenchromatographie vom mäßig etherlöslichen Hauptprodukt abtrennen lässt.

Die Darstellung der Benzylverbindung aus **9** und Benzylthiol liefert dagegen kein Dibenzyldisulfid, sondern auf ungeklärte Weise Dibenzylsulfid als Begleitsubstanz, was durch Reaktionskontrolle per MS zweifelsfrei nachgewiesen wurde.

2.3.2.1.5 ^{1}H-NMR-Untersuchungen

Die ^{1}H-NMR-Daten der Komplexe **7** bis **9** und **11** bis **13** sind in Tabelle 16 gegenübergestellt. Die ungesättigte Spezies **11** bildet wie bereits angesprochen in Lösung sofort Solvenskomplexe. Daher werden die Daten der Verbindung [Pt(Me)(CD_3CN)(dmpe)](BF$_4$) **11a** erhalten.

Tabelle 16. ^{1}H-NMR-Daten von **7** - **9** und **11** - **13** (200 MHz, δ in ppm, J in Hz).

	[$PtCl_2$(dmpe)] **7** in CD_3CN	[$Pt(Me)_2$(dmpe)] **8** in $CDCl_3$	[PtCl(Me)(dmpe)] **9** in CD_3CN	[Pt(Me)(dmpe)L](BF_4) **11a** in CD_3CN (= L)	[Pt(Me)(SPh)(dmpe)] **12** in $CDCl_3$	[$Pt(SPh)_2$(dmpe)] **13** in $CDCl_3$
dmpe-Signale						
δ(P–Me[a])		1.42 d	1.48 d	1.9-1.5 m	1.19	
$^{2}J_{H,P}$		9.0	9.9	Überlagerung	9.2	
$^{3}J_{H,Pt}$		21.9	16	Überlagerung	17	
δ(P–Me[b])	1.74 d		1.61 d	1.9-1.5 m	1.9-1.5 m	1.45 d
$^{2}J_{H,P}$	12.6		9.5	Überlagerung	Überlagerung	11.2
$^{3}J_{H,Pt}$	36.5		18	Überlagerung	Überlagerung	29.2
δ(P–CH_2)	1.86 d	1.58 d	1.8-1.5 m	1.9-1.5 m	1.9-1.5 m	1.67 d
$^{2}J_{H,P}$	12.6	15.1	Überlagerung	Überlagerung	Überlagerung	16.7
$^{3}J_{H,Pt}$	36.5	15.1	Überlagerung	Überlagerung	Überlagerung	21.2
CH_3-Signale						
δ(Me)		0.45 dd	0.26 dd	0.34 dd	0.30	
$^{3}J_{H,P}$		7.3; 8.2	3.5 (P_{cis}) 7.7 (P_{trans})	3.3 (P_{cis}) 7.1 (P_{trans})	5.6; 6.9	
$^{2}J_{H,Pt}$		67.7	55	52	58.7	

[a] trans zu Me; [b] trans zu Cl bzw. L bzw. SPh

Neutrale und kationische Methylplatin(II)-Komplexe mit einem cis-chelatisierenden Diphosphanliganden zeigen generell ein Dublett von Dubletts in ihren Protonenspektren für die Methylgruppe. Dieses Muster ergibt sich durch die beiden $^{3}J_{H,P}$-Kopplungen mit dem *cis*- bzw. *trans*-ständigen ^{31}P-Atom (I = ½, 100 % Häufigkeit). Zusätzlich treten Satelliten durch die $^{2}J_{H,Pt}$-Kopplung (ca. 50 Hz) mit ^{195}Pt (I = ½, 33.8 % Häufigkeit) auf.

Es gibt in der Natur sechs Platin-Isotope. Weil außer ^{195}Pt alle anderen fünf Isotope einen Kernspin I = 0 aufweisen, beträgt das Intensitätsverhältnis eines Satelliten zum Zentralpeak (½ x 33.8 %) : 66.2 %, d. h. 1 : 4. Der Vergleich der $J_{H,Pt}$-Kopplungskonstanten erlaubt Aussagen über die Pt–L-Bindungsstärken in Bezug auf *trans*-Einflüsse von Liganden und die Beteiligung des Pt 6s-Orbitals. Die chemische Verschiebung der Signale ist hauptsächlich von der Elektronegativität der Liganden und der damit verbundenen Elektronendichte am Platin abhängig. [39]

Während sich bei den symmetrischen Verbindungen **7**, **8** und **13** die jeweiligen Dubletts mit Pt-Satelliten für die Methyl- und die Methylengruppen am Phosphor noch leicht angeben lassen, erhält

man bei den unsymmetrischen Komplexen **9**, **11** und **12** durch die zusätzlichen Aufspaltungen sehr komplizierte Spektren mit überlagerten breiten Signalen. Für die beiden Lösungsmittel $CDCl_3$ und CD_3CN liegen alle dmpe-Protonensignale im Bereich von 1 bis 2 ppm. Dabei werden die Signale bei höherem Feld mit kleineren $^3J_{H, Pt}$ = 15-22 Hz den Methyl- und Methylengruppen am Phosphor *trans* zu Me zugeordnet. Die Methyl- und Methylengruppen am Phosphor *trans* zu L treten bei tieferem Feld mit größeren $^3J_{H, Pt}$ = 18-37 Hz in Resonanz.

Beim Vergleich der unsymmetrisch substituierten Verbindungen **9** und **11** fällt auf, dass die Methylsignale sehr ähnlich sind. Das ist allerdings auch bei der verwandten Paarung [PtCl(Me)(dppe)] und [Pt(Me)(dppe)(MeCN)](BF_4) der Fall. [38]

2.3.2.1.6 $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Untersuchungen

Tabelle 17. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten von **7** - **9** und **11** - **13** (81 MHz, δ in ppm, J in Hz).

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta(P^a)$	$^1J_{P, Pt}$	$\delta(P^b)$	$^1J_{P, Pt}$
[$PtCl_2$(dmpe)] **7**	CD_3CN ($CDCl_3$)			32.9 (31.8)	3521
[$Pt(Me)_2$(dmpe)] **8**	$CDCl_3$	26.9	1710		
[PtCl(Me)(dmpe)] **9**	CD_3CN	36.2	1734	21.3	3945
[Pt(Me)(dmpe)L](BF_4) **11a** (**11b**)	CD_3CN (CD_3OD)	36.2 (34.7)	1727	17.9 (17.3)	4020
[Pt(Me)(SPh)(dmpe)] **12**	$CDCl_3$	29.0	1807	23.4	3021
[$Pt(SPh)_2$(dmpe)] **13**	$CDCl_3$			29.4	2792

[a] trans zu Me; [b] trans zu Cl bzw. L bzw. SPh; L = CD_3CN, **11a**; L = CD_3OD, **11b**

Die in Tabelle 17 gegenübergestellten $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten von Komplexen mit der [Pt(Me)(dmpe)]-Einheit zeigen generell ein scharfes Singulett im Bereich 25 bis 40 ppm mit Platin-Satelliten der Größenordnung 1700 bis 1810 Hz für das P-Atom *trans* zur Methylgruppe. Das Signal für ein P-Atom *trans* zu Cl, CD_3CN, CD_3OD bzw. SPh tritt ebenfalls als scharfes Singulett in Erscheinung, jedoch ist hierbei der Bereich 15 bis 25 ppm, wobei die Pt-Satelliten $^1J_{P, Pt}$-Kopplungen im Bereich 3000 bis 4000 Hz aufweisen. Alle Werte liegen in erwarteten Regionen für Diphosphanplatin(II)-Komplexe. Beim Vergleich der Daten mit denen der literaturbekannten analogen Pt(dppe)-Verbindungen fällt auf, dass die unterschiedlichen Substituenten am Phosphoratom (Methyl *versus* Phenyl) nur Einfluss auf die chemische Verschiebung, jedoch nicht auf die $^1J_{P, Pt}$-Kopplungen haben.

Kleinere $^1J_{P, Pt}$-Kopplungen bedeuten größeren *trans*-Einfluss des Liganden und kleineren Pt 6s Charakter für die *trans*ständige Pt–P-Bindung, die dadurch geschwächt wird. Es ergibt sich die gleiche Reihenfolge für die untersuchten Liganden hinsichtlich ihres *trans*-Effektes wie auch Appleton und

Bennett [38] für die verwandten Komplexe des Typs [PtX(Me)(dppe)] bzw. $[Pt(Me)(dppe)L]^+$ gefunden haben, nämlich CH_3^- >> SPh^- > Cl^- > CD_3CN.

2.3.2.1.7 MS-Untersuchungen

Bei Massenspektren von Organoplatin-Verbindungen tritt immer ein charakteristisches Isotopenverteilungsmuster für Molekülion bzw. Fragmentionen auf, weil es sechs natürliche Pt-Isotope (^{190}Pt 0.01 %, ^{192}Pt 0.79 %, ^{194}Pt 32.9 %, ^{195}Pt 33.8 %, ^{196}Pt 25.3 % und ^{198}Pt 7.2 % Häufigkeit) gibt. Wenn die zu untersuchende Spezies noch weitere Elemente enthält, von denen zusätzlich mehrere Isotope auftreten (z. B. ^{35}Cl und ^{37}Cl), wird die Interpretation der Massenspektren sehr kompliziert.

Daher werden in dieser Arbeit durchgängig alle Angaben auf die Zusammensetzung bezogen, in der jeweils das Hauptisotop der beteiligten Elemente auftritt. Wegen des beschränkten MS-Auflösungsvermögens fallen allerdings Ionen gleicher nomineller *m/z*-Werte zu einem Peak zusammen. Dadurch ist es möglich, dass der intensivste Peak einer Peakgruppe bei einem anderen *m/z*-Wert beobachtet wird, als man erwartet. In diesem Fall wird im experimentellen Teil noch zusätzlich der stärkste Peak in geschweiften Klammern angegeben (z. B. $[PtCl_2(dmpe)]$, *m/z* ($C_6H_{16}Cl_2P_2Pt$) = 415 {416}).

Erschwerend kommt im Fragmentionenbereich hinzu, dass durch Wasserstoffabspaltungen die Isotopenverteilungen von mehreren Ionen unterschiedlicher Elementarzusammensetzungen überlagern können, so dass eine Aussage über die Zuordnung der Peaks zu den gebildeten Ionen mitsamt ihrer relativen Intensitäten etwas vage ist. Daher sind alle Angaben der relativen Intensitäten unkorrigiert.

In Tabelle 18 werden die relevanten Fragmentionen von **7** - **9** und **12** - **13** mit relativen Intensitäten > 5 % gezeigt. Es fällt auf, dass in allen Fällen das Molekülion gefunden wird. Der Basispeak wird vom $[M - X]^+$ Ion gebildet, bei den gemischt substituierten Verbindungen ist es das $[M - Me]^+$ Ion. Allen Massenspektren gemeinsam sind die Peaks für die Pt(dmpe)-Einheit und deren Fragmentionen, die mit relativ großer Intensität auftreten. Ausgehend von *m/z* = 345 für $[Pt(dmpe)]^+$ werden durch sukzessive Abspaltung von C_xH_y-Einheiten bzw. von Wasserstoff Signalgruppen bei 342, 329, 315, 300, 285, 271 $[CH_2P_2Pt]^+$, 257 $[P_2Pt]^+$ und 240 $[CH_2PPt]^+$ detektiert. Zusätzlich erscheint immer eine Dikation-Signalgruppe bei *m/z* ≈ 172.

Wenn man die Pt(dmpe)-Verbindungen **7** - **9** und **12** mit den analogen Pt(cod)-Komplexen **1** - **3** und **5** vergleicht, erkennt man, dass erstere die polareren Spezies darstellen. Dieser Befund spiegelt sich in folgenden Eigenschaften wider:

- schlechtere Löslichkeit in schwach polaren Lösungsmitteln,
- geringere Flüchtigkeit unter MS-Bedingungen und
- höhere Schmelzpunkte.

Tabelle 18. Relevante Ionen von **7** - **9** und **12** - **13** (EI-MS, 70 eV).

Verbindung	*m/z*	Ion		Rel. Int. [%]
7 (301 °C)	415 {416}	$[M]^+ = [PtCl_2(dmpe)]^+$	$[C_6H_{16}Cl_2P_2Pt]^+$	29 {43}
	380	$[M - Cl]^+$	$[C_6H_{16}ClP_2Pt]+$	100
8 (86 °C)	375	$[M]^+ = [Pt(Me)_2(dmpe)]^+$	$[C_8H_{22}P_2Pt]^+$	15
	360	$[M - Me]^+$	$[C_7H_{19}P_2Pt]^+$	100
9 (153 °C)	395	$[M]^+ = [PtCl(Me)(dmpe)]^+$	$[C_7H_{19}ClP_2Pt]^+$	4
	380	$[M - Me]^+$	$[C_6H_{16}ClP_2Pt]^+$	100
	360	$[M - Cl]^+$	$[C_7H_{19}P_2Pt]^+$	3
12 (202 °C)	469	$[M]^+ = [Pt(Me)(SPh)(dmpe)]^+$	$[C_{13}H_{24}P_2PtS]^+$	8
	454	$[M - Me]^+$	$[C_{12}H_{21}P_2PtS]^+$	56
	360	$[M - SPh]^+$	$[C_7H_{19}P_2Pt]^+$	10
13 (218 °C)	563	$[M]^+ = [Pt(SPh)_2(dmpe)]^+$	$[C_{18}H_{26}P_2PtS_2]^+$	10
	485	$[M - C_6H_6]^+$	$[C_{12}H_{20}P_2PtS_2]^+$	5
	454	$[M - SPh]^+$	$[C_{12}H_{21}P_2PtS]^+$	100
	425	$[M - SPh - C_2H_5]^+$	$[C_{10}H_{16}P_2PtS]^+$	5

2.3.2.2 Versuch zur Darstellung zweikerniger Pt(dmpe)-Verbindungen

Ausgehend vom Synthesebaustein **11** wurde die Benzolthiolato-verbrückte Spezies **14** gemäß Gl. 13 dargestellt.

$$\underset{\mathbf{11}}{2\,[Pt(CH_3)(dmpe)L]^+\,(BF_4)^-} + PhSLi \xrightarrow[RT,\ 1\ h,\ dunkel]{EtOH\ /\ CH_2Cl_2,\ N_2} \underset{\mathbf{14}}{[\{Pt(CH_3)(dmpe)\}_2(\mu\text{-}SPh)]^+\,(BF_4)^-} + LiBF_4 \quad \textbf{(13)}$$

Nach einstündigem Rühren unter Lichtausschluss bei 20 °C wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Der weiße Rückstand wurde mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus dem Rohprodukt eines Testansatzes ließ sich der gewünschte Komplex massenspektrometrisch (unter FAB-Bedingungen in 3-nba-Matrix) nachweisen. Die gemessene Isotopenverteilung für die Peakgruppen bei *m/z* = 829 $[M]^+ = [\{Pt(Me)(dmpe)\}_2(\mu\text{-}SPh)]^+$ und *m/z* = 454 $[Pt(SPh)(dmpe)]^+$ stimmt mit der berechneten gut überein. Die Isolierung von **14** gelang wegen der ähnlichen Löslichkeit von **14** und $LiBF_4$ nicht.

Eine bessere Synthesemethode wäre die Erzeugung von **11** aus sauberem [PtCl(Me)(dmpe)] **9** mit $AgBF_4$ unter Lichtausschluss und anschließende Addition an stöchiometrisch vorliegendes, sauberes [Pt(Me)(SPh)(dmpe)] **12** in z. B. Aceton, MeCN oder einem Gemisch aus Toluol und „HCl-freiem" Dichlormethan.

2.4 Abschließende Bemerkungen

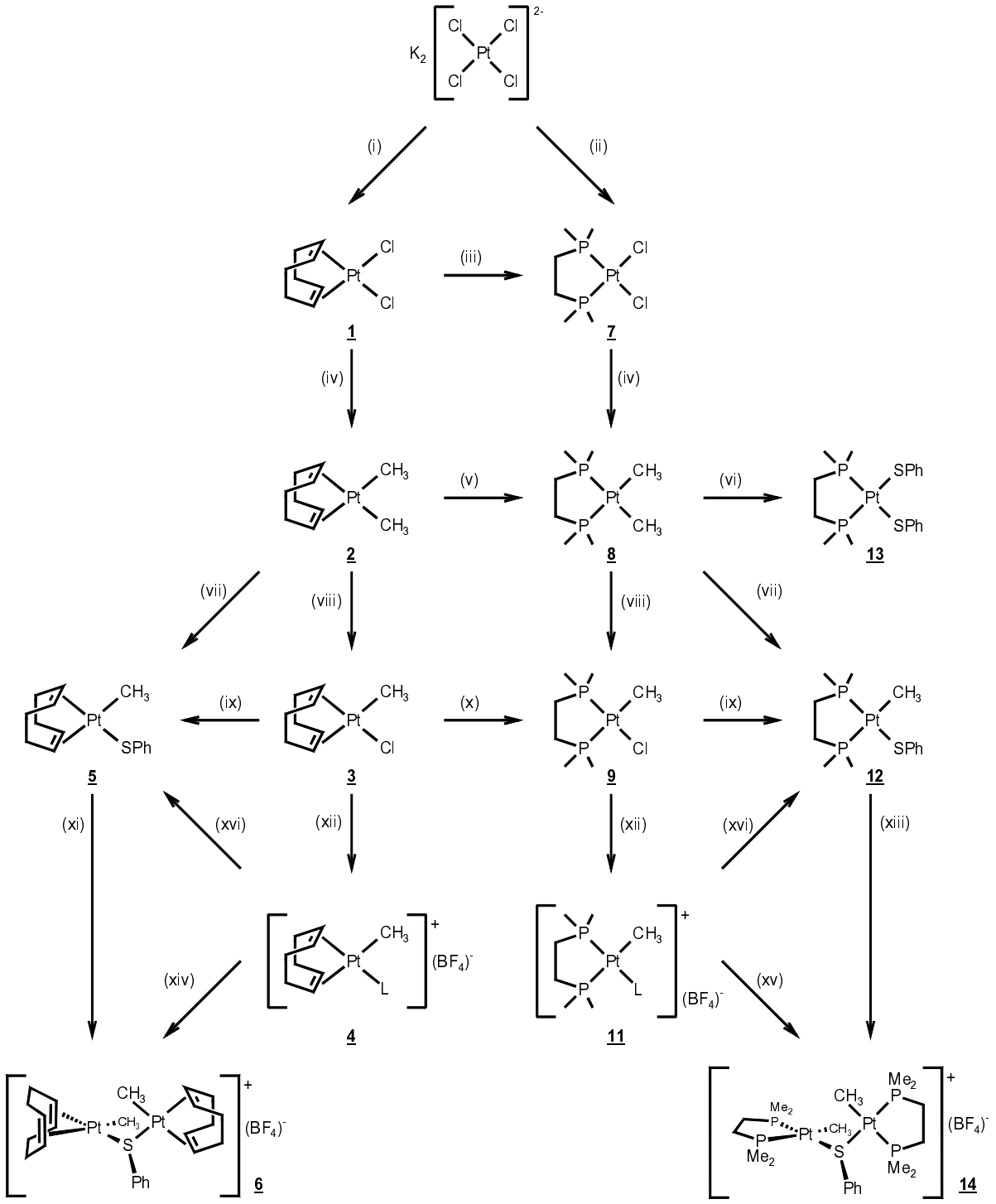
In Schema 3 wird ein Überblick über die synthetisierten Platinverbindungen inklusive ausgewählter Versuchsbedingungen präsentiert.

Die Synthese einkerniger Komplexe des Typs [Pt(SR)(Me)(cod)] gelingt auf mindestens drei verschiedenen Wegen. Allerdings laufen in jedem Fall noch weitere Prozesse ab, die aufwändige Reinigungsverfahren, wie z. B. Säulenchromatographie, erfordern und schädliche Auswirkungen auf die erzielbare Ausbeute haben. Im Falle von Verbindung **5** konnten immerhin 72 % Ausbeute an analysenreiner Substanz, die inklusive Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert wurde, über Reaktion (vii) erreicht werden.

Noch problematischer ist die Reinigung der neuartigen Verbindung **6**, da hierbei aufgrund des ionischen Charakters chromatographische Trennmethoden nicht zum Erfolg führen. Je nach Syntheseroute treten Begleitsubstanzen ([Pt(SPh)(Me)(cod)]-Überschuss bzw. PhSSPh) auf, die zwar größtenteils durch Waschen mit mäßig polaren Lösungsmitteln entfernt werden können, aber nicht vollständig. Die Kristallisationstendenz von **6** ist nur schwach ausgeprägt, so dass erst nach einigen Versuchen wenig kristallines Material neben viel Zersetzungsprodukten erhalten wurde. Die Molekülstruktur wurde durch Röntgenbeugung an einem Einkristall verifiziert.

Das Phänomen der Disulfid-Bildung als unerwünschte Nebenreaktion konnte eindeutig mit Hilfe der Massenspektrometrie bewiesen werden. Offenbar unterliegt z. B. analysenreines Thiophenol bei Anwesenheit einer [Pt(Me)(L^L)]-Einheit (L^L = cod, dmpe) als Katalysator einer Redoxreaktion, in deren Verlauf deutliche Mengen an Diphenyldisulfid und Wasserstoff gebildet werden. Dieser Umstand führt dazu, dass der Umsatz stöchiometrischer Mengen der Edukte nicht möglich ist. Setzt man hingegen einen HSR-Überschuss ein, so treten weitere Folgereaktionen auf. Beispielsweise wird die oxidative Addition von HSR an ein bereits gebildetes Produkt [Pt(SR)(Me)(L^L)] beobachtet, welches nach reduktiver Eliminierung zu Verbindungen des Typs $[Pt(SR)_2(L^L)]$ führt. Die Auftrennung eines derartigen Produktgemisches geschieht aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten nur unzureichend.

Der Aufbau der dreikernigen Verbindung $[\{Pt(Me)(cod)\}(\mu_3\text{-}SPh)](BF_4)_2$ gelingt weder aus der Reaktion von zwei Äquivalenten **4** mit einem Äquivalent **5**, noch durch Umsetzung von **4** mit Thiophenol oder Lithiumthiophenolat im Verhältnis 3 : 1. Die Reaktion bleibt jeweils auf der Stufe der zweikernigen Spezies **6** stehen. Weil auch die Versuche zur Darstellung von mehrkernigen [Pt(Me)(cod)]-Verbindungen mit reiner Sulfidbrücke (Abschnitt 2.3.1.3) nicht von Erfolg gekrönt waren, folgten jetzt Untersuchungen mit einem anderen Chelatliganden.



(i) + cod + kat. $SnCl_2$; H_2O / $^{i}PrOH$, RT,

(ii) a) + dmpe; H_2O / $^{i}PrOH$, RT, b) DMF ↑↓,

(iii) a) + dmpe; CH_2Cl_2, RT, dunkel, b) DMF ↑↓,

(iv) + 2 MeLi; Ether, –60 °C,

(v) + dmpe; beliebiges Lsm., RT,

(vi) + 2 PhSH; polares Lsm., RT, dunkel,

(vii) + PhSH; beliebiges Lsm., RT, dunkel,

(viii) + AcCl / MeOH; beliebiges Lsm., 0 °C,

(ix) + PhSLi; CH_2Cl_2, EtOH, RT, dunkel,

(x) a) + dmpe; Ether, RT, b) DMF ↑↓,

(xi) + [Pt(Me)(cod)L](BF_4); polares Lsm., RT, dunkel,

(xii) + $AgBF_4$; polares Lsm. L, RT, dunkel,

(xiii) + [Pt(Me)(dmpe)L](BF_4); polares Lsm., RT, dunkel,

(xiv) 2 Äquiv. [Pt(Me)(cod)L](BF_4) + PhSH; polares Lsm., RT, dunkel,

(xv) 2 Äquiv. [Pt(Me)(dmpe)L](BF_4) + PhSLi; polares Lsm., RT, dunkel,

(xvi) + PhSH; polares Lsm., RT, dunkel.

Schema 3. Überblick über die synthetisierten Platinverbindungen.

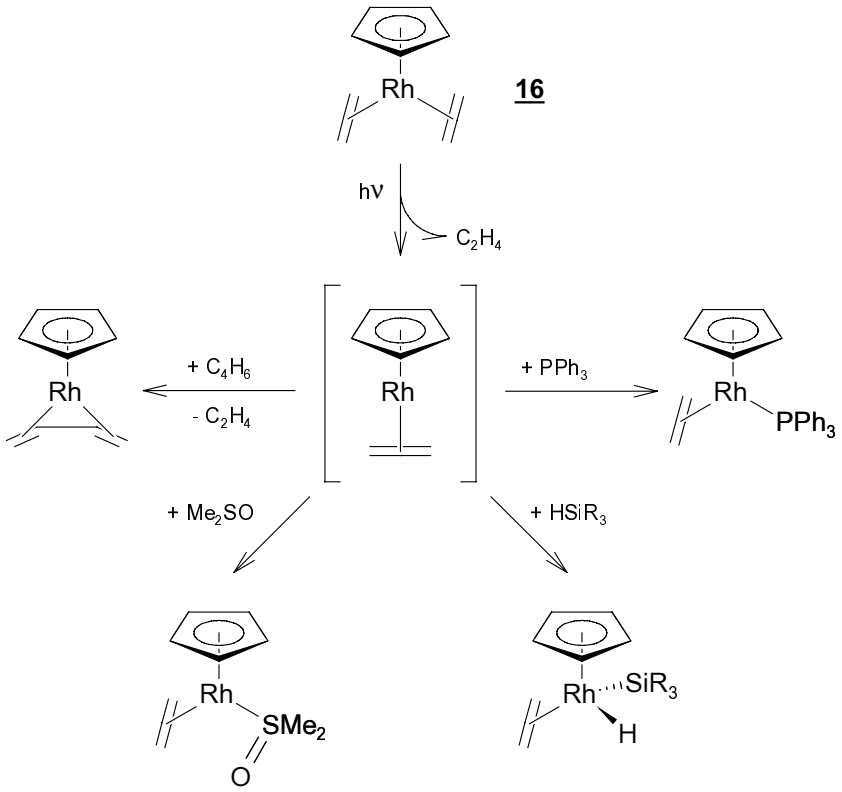
Der Austausch von cod gegen ein Diphosphan ist prinzipiell auf verschiedenen Stufen möglich (Schema 3: (iii), (v) und (x)). Es zeigte sich, dass der Ligandenaustausch bei den symmetrisch substituierten Verbindungen **1** und **2** letztlich am besten abläuft und **7** bzw. **8** in Ausbeuten > 90 % liefert. Für den unsymmetrischen Komplex **9** trifft das nicht zu, da die unterschiedlichen *trans*-Effekte die Bildung der phosphanverbrückten zweikernigen Spezies **10** begünstigen, wie bereits in Abschnitt 2.3.2.1.2 detailliert besprochen wurde.
Die Verunreinigung bei **9** läßt sich nicht abtrennen und setzt sich bei der Schlüsselverbindung für den Aufbau mehrkerniger Verbindungen, **11**, fort, was dazu führt, dass die schwefelhaltigen Komplexe **12** und **14** zwar charakterisiert, aber nicht analysenrein hergestellt werden konnten.

Weil die Syntheseprobleme innerhalb des Untersuchungszeitraums nicht vollständig überwunden wurden, kam als weiteres Thema die Photochemie von Rhodiumbisethen-Komplexen hinzu, welche im folgenden Kapitel behandelt wird.

3 Teil B: Rhodiumchemie, Bestrahlungen

3.1 Einführung

Ausgangspunkt für zahlreiche photochemische Untersuchungen ist die Verbindung $[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]$ **16**, welche erstmals von King [40] im Jahre 1963 beschrieben wurde. Sie ist im Gegensatz zur analogen Cobalt-Verbindung, dem Jonas-Reagenz, thermisch stabil und spaltet erst unter UV-Bestrahlung, wie Perutz et al. [41] 1985 zeigen konnten, einen Ethenliganden ab. Das dabei gebildete 16 VE-Intermediat $[Rh(Cp)(C_2H_4)]$, das in inerten Matrices abgefangen werden konnte, lagert begierig verschiedenste andere Donorliganden an (Schema 4).

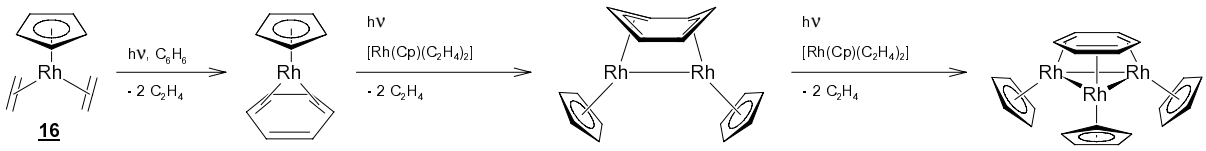


Schema 4. Substitution von Ethen bei UV-Bestrahlung von **16** in Gegenwart anderer Donoren.

3.2 Bisherige Ergebnisse und Aufgabenstellung

In unserem Arbeitskreis wurden bereits eine Vielzahl von photochemischen Reaktionen von **16** u. a. mit Aromaten und Alkinen durchgeführt, wobei häufig unerwartete Produkte isoliert und identifiziert werden konnten.

So zeigte Escarpa Gaede [42, 43], dass bei der Reaktion von **16** mit Benzol schrittweise Komplexe des Typs $[\{Rh(Cp)\}_n(C_6H_6)]$ mit n = 1, 2, 3 gebildet werden (Schema 5).



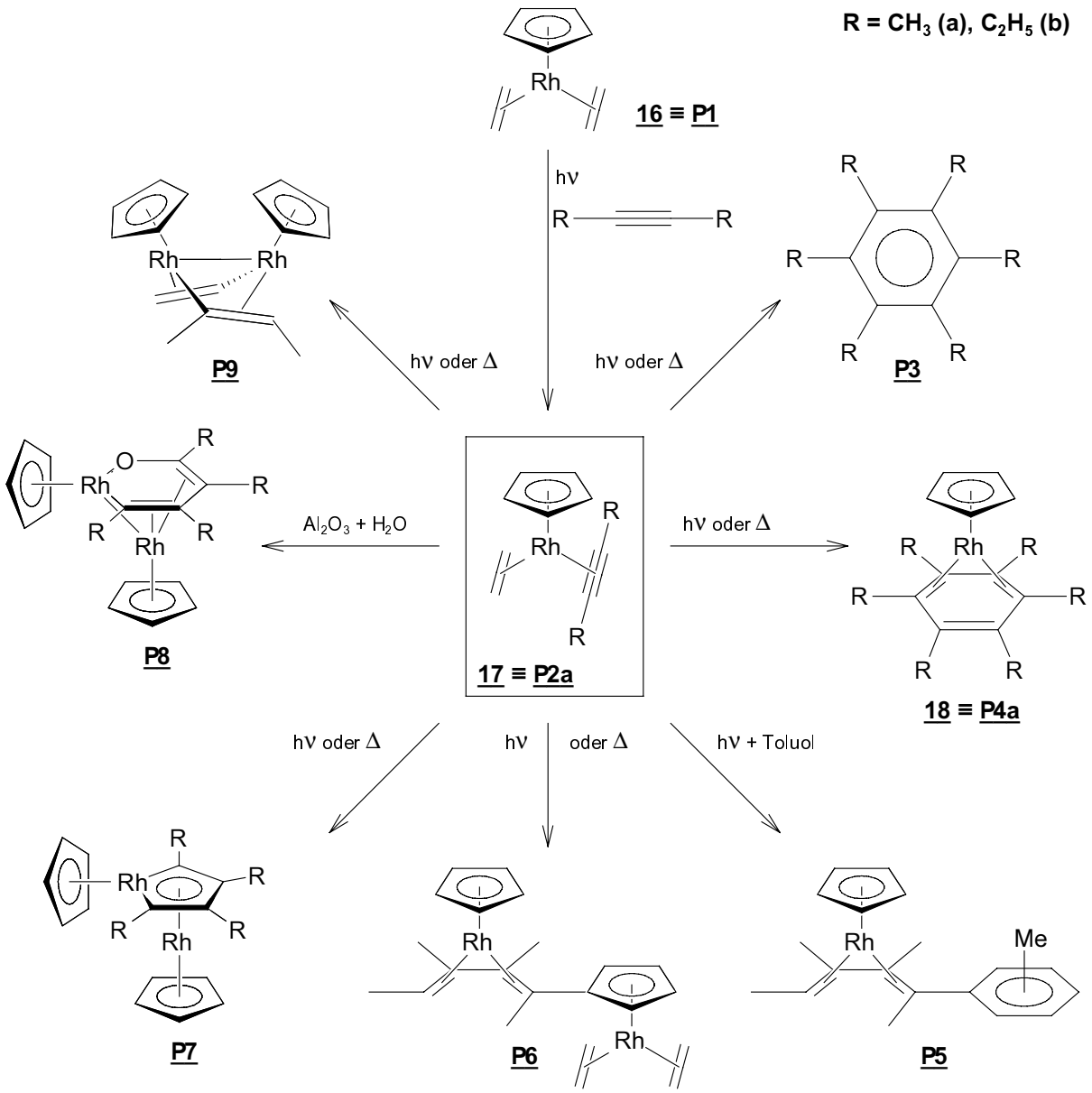
Schema 5. Schrittweiser Aufbau von $[\{Rh(Cp)\}_n(C_6H_6)]$ mit n = 1, 2, 3.

Der η^4-gebundene Benzolkomplex, der nur massenspektrometrisch nachweisbar, jedoch aufgrund seiner hohen Reaktivität nicht isolierbar ist, wird vermutlich an der freien Doppelbindung von einer photolytisch erzeugten $[Rh(Cp)(C_2H_4)]$-Einheit elektrophil angegriffen, wobei die binukleare η^3:η^3-Bis-Enylverbindung (Ausbeute: 6 %) entsteht. Mit fortschreitender Bestrahlungszeit erhöht sich die Ausbeute der η^2:η^2:η^2-Cyclohexatrienspezies auf Kosten der Vorläufer deutlich, erreicht allerdings maximal 3 %. Die beiden Cluster sind röntgenstrukturanalytisch untersucht worden.

Bei der analogen Umsetzung von **16** mit dem Aromaten Hexamethylbenzol gelang die Isolierung der entsprechenden η^4-Verbindung $[Rh(Cp)(C_6Me_6)]$ **18** im Gegensatz zur unsubstituierten Benzol-Spezies durch den stabilisierenden Einfluss der Methylsubstituenten. Neben **18** (Ausbeute: 2 %) konnte der zweikernige Komplex $[\{Rh(Cp)\}_2(C_6Me_6)]$ **20** in zehnprozentiger Ausbeute isoliert und mittels ^{1}H-NMR, MS und Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die dreikernige Verbindung $[\{Rh(Cp)\}_3(C_6Me_6)]$ **21** erwies sich bei der chromatographischen Trennung als instabil und war nicht isolierbar, sie wurde nur massenspektrometrisch im Rohprodukt identifiziert. [44, 45]

Im Falle der linear kondensierten Arene Naphthalin und Anthracen werden sogar Ausbeuten von 20 % bzw. 40 % $[Rh(Cp)(\eta^4\text{-Aren})]$ erhalten. Ursache dafür sind die niedrigeren Resonanzenergien der Ringe (Dien- und Arensystem) im Vergleich zu Benzol, so dass der entscheidende Reaktionsschritt, der Angriff des [Rh(Cp)]-Fragments auf das π-Elektronensystem des Aromaten, wesentlich erleichtert ist. Beide Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig als stabile η^4-Spezies charakterisiert. Mehrkernige Komplexe wurden im Falle des Naphthalins nur in Spuren, bei der Umsetzung von Anthracen gar nicht detektiert. [43, 46]

Wenn **16** in Gegenwart von 2-Butin oder 3-Hexin zur Photoreaktion angeregt wird, entsteht zunächst die bisher unbekannte, hochreaktive Verbindung $[Rh(Cp)(C_2H_4)(C_2R_2)]$ **P2** (R = Me (**a**), Et (**b**)). Dieses Intermediat fungiert als Vorläufer für die in Schema 6 gezeigte Produktpalette, wobei die einzelnen Produktanteile an der Gesamtausbeute sehr stark von den gewählten Reaktionsparametern abhängen. [47, 48]



Schema 6. Produktpalette bei der Bestrahlung von **16** in Gegenwart von Alkinen.

Neben den Cyclotrimerisierungs-Produkten Hexaalkylbenzol **P3** und [Rh(Cp)(η^4-C_6R_6)] **P4** findet man den Metallacyclus [Rh(Cp)(RhC_4R_4)(Cp)] **P7**, sowie nach chromatographischer Auftrennung des Produktgemisches den Rhodaoxacyclus [Rh(Cp)($RhOC_4R_4$)(Cp)] **P8**.

Nur bei der Reaktion von **16** mit 2-Butin wird zusätzlich das ungewöhnliche, Butadien-artige C–H-Aktivierungsprodukt **P6** isoliert. Weiterhin gelang die Isolierung von [{Rh(Cp)}$_2$(μ-C_2H_3)(μ-C_4H_7)] **P9**, einem Vertreter der seltenen Klasse der Bis(μ-vinyl)-Komplexe. Bei der Photoreaktion von **16** mit 3-Hexin konnten derartige Verbindungen wegen der kurzen Lebensdauer des aktiveren Schlüsselbausteins [Rh(Cp)(C_2H_4)(C_2Et_2)] **P2b** weder nachgewiesen noch isoliert werden.

Alle dargestellten metallorganischen Spezies wurden vollständig von Moran charakterisiert, die Strukturen von **P4b**, **P6** und **P7b** sind zusätzlich durch Röntgenbeugungsexperimente bewiesen. [47]

Wenn in der Reaktionslösung ein Aromat (hier: Toluol, das als Verunreinigung des Lösungsmittels Hexan in das System gelangte) vorhanden ist, erhält man das C–H-Aktivierungsprodukt **P5**, allerdings als Isomerengemisch der *meta*- und *para*-Tolylverbindung im (statistischen) Verhältnis 2:1. Dieser Befund gab Anlass zu gezielten Untersuchungen mit weiteren Benzolderivaten.
Dabei konnte Moran [47] zeigen, dass mit zunehmender Methyl-Substitution des Arens die Ausbeuten an **P5**-Analoga stark abnehmen. Ursache dafür ist, dass die *ortho* zur Methylgruppe stehenden Protonen durch die sterische Hinderung für die C–H-Aktivierung blockiert werden. Den Beweis lieferte die Bestrahlung von **16** mit 2-Butin in Gegenwart von p-Xylol, wo kein Aren-Aktivierungsprodukt gefunden wurde. Benzol erweist sich mit seinen sechs Protonen als deutlich reaktiver gegenüber Toluol mit drei, m-Xylol mit einem und p-Xylol mit keinem nicht-*ortho*-Proton.
Sämtliche isolierten Produkte vom Typ **P5** fielen als Isomerengemische in Form von Ölen an, die weder mit Säulenchromatographie noch durch Sublimation weiter aufgetrennt werden konnten. Dabei sind die in Abbildung 9 gezeigten Isomere denkbar, was die Interpretation der ^{1}H-NMR-Daten stark erschwerte.

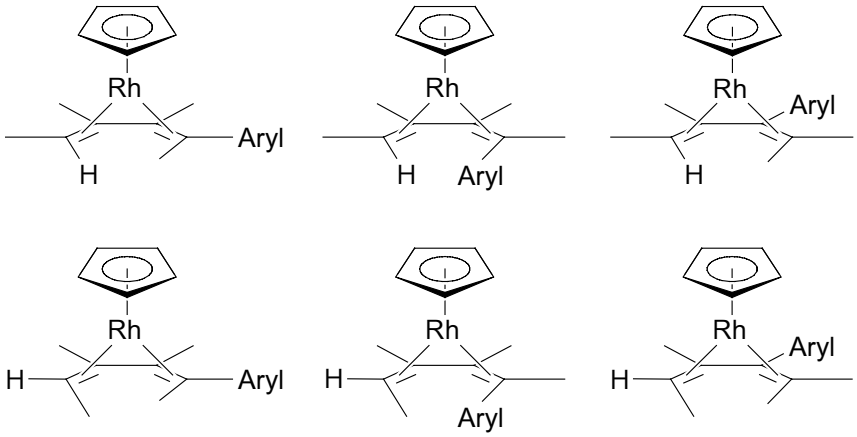
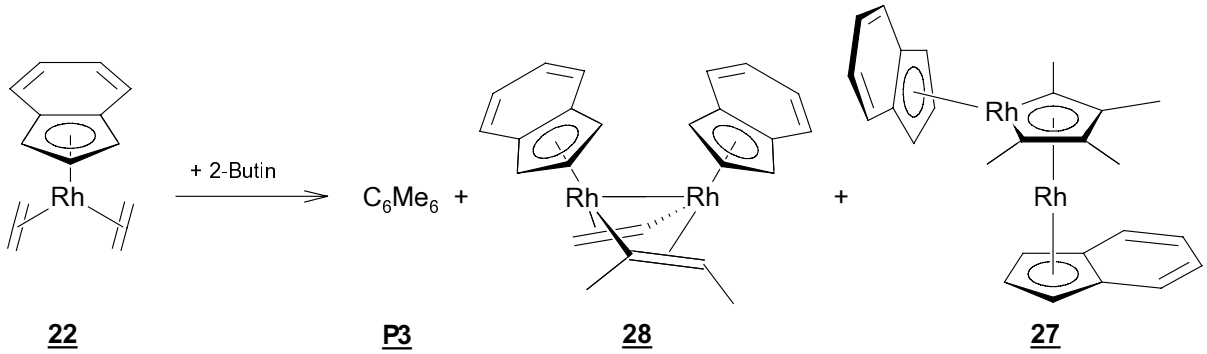


Abbildung 9. Mögliche Isomere der Aren-C–H-Aktivierungsprodukte.

In der Arbeitsgruppe von Green [49, 50, 51] wurde vor 25 Jahren über thermische Reaktionen von [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$] **22** mit Alkinen berichtet. Im Falle von 2-Butin wurden nach 48 h Rührzeit bei 25 °C drei Produkte (ohne Ausbeuteangaben) isoliert, nämlich Hexamethylbenzol, [{Rh(Ind)}$_2$(μ-C_2H_3)(μ-C_4H_7)] **28** und [Rh(Ind)(RhC_4Me_4)(Ind)] **27** (Schema 7). [50] Allerdings sind von den beiden Rhodiumkomplexen nur ^{103}Rh-NMR-Daten für **28**, dessen Struktur mittels einer Folgereaktion mit Kohlenmonoxid sowie durch die Röntgenstrukturanalyse der analogen 1-Methylindenyl-Verbindung bewiesen wurde, angegeben.



22 **P3** **28** **27**

Schema 7. Thermische Umsetzung von [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$] **22** mit 2-Butin.

Trotz der sehr umfangreichen Untersuchungen, die in unserem Arbeitskreis von verschiedenen Mitarbeitern in den letzten 15 Jahren durchgeführt wurden, blieben noch einige Fragestellungen offen. Daher sollten folgende Punkte geklärt werden:

- Die Photoreaktion von **16** in Gegenwart von überschüssigem 2-Butin sollte hinsichtlich hoher Ausbeuten der beiden Synthesebausteine **17** und **18** optimiert werden.
- Weiterhin war zu überprüfen, ob sich das Produktverhältnis bei der Bestrahlung von **16** mit 2-Butin und Benzol von dem bei der thermischen Reaktion von **17** mit 2-Butin und Benzol unterscheidet.
- Ausgehend von **18** sollte der gezielte schrittweise Aufbau der mehrkernigen Spezies [{Rh(Cp)}$_n$(C_6Me_6)] (n = 2, 3) erfolgen.
- Zusätzlich galt es, die Reaktion von [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$] **22** mit 2-Butin photochemisch durchzuführen und die Ergebnisse mit denen der bekannten thermischen Umsetzung zu vergleichen. Die Produkte sollten isoliert und charakterisiert werden.

3.3 Eigene Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Experimentelle Durchführung der Photoreaktionen

Je nach notwendiger Eduktmenge kommen zwei verschiedene Aufbauten in Frage. Für größere Ansätze (ca. 1 g $[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]$ **16** in ca. 200 ml Hexan) wird die rechts gezeigte Fallfilmapparatur verwendet, bei kleinen Substanzmengen (10-100 mg) wird ein Spezialschlenkrohr aus Quarzglas direkt an die gekühlte UV-Lampe gekoppelt. Kernstück beider Aufbauten ist eine *Heraeus* TQ 150 Hg-Hochdrucklampe **L**, die sich in einem Kühlmantel **K** aus Quarzglas befindet und den Wellenlängenbereich von 200 bis 570 nm abdeckt. Nach Anschluss eines Umwälzkühlers **U** mit einem Alkohol/Wasser-Gemisch wird sowohl die UV-Lichtquelle als auch die Reaktionslösung im Bereich +20 bis –25 °C temperiert.

Im Falle der Fallfilmapparatur wird die Reaktionslösung durch eine Teflon-Turbine **T**, die magnetisch an einen Rührmotor **M** gekoppelt ist, fortwährend aufwärts gepumpt. Auf diese Weise fließt immer nur ein dünner Film direkt an der Lampe vorbei, so dass gleichmässig und intensiv bestrahlt wird. Dieses hat zur Folge, dass die sonst übliche Beeinträchtigung der Lichtausbeute durch die Bildung von Zersetzungsprodukten an der Gefäßwand weitgehend vermieden wird. Für die herkömmlich gerührte Reaktionslösung in der kleinen Apparatur ergibt sich daher eine Bestrahlungszeit von wenigen Minuten, während bei der Fallfilmapparatur mehrere Stunden bestrahlt werden kann.

Zur Unterdrückung der Rückreaktion bei der reversiblen Ethenabspaltung wird ein kontinuierlicher leichter Stickstoffstrom ($\mathbf{N_2}$ → Überdruckventil **Ü**) durch die jeweilige Apparatur geleitet, der das freigesetzte Ethen entfernt. Die Reaktionslösung wird durch die Einfüllöffnung **E** in die Apparatur überführt und nach der Bestrahlung am Auslasshahn **A** entnommen.

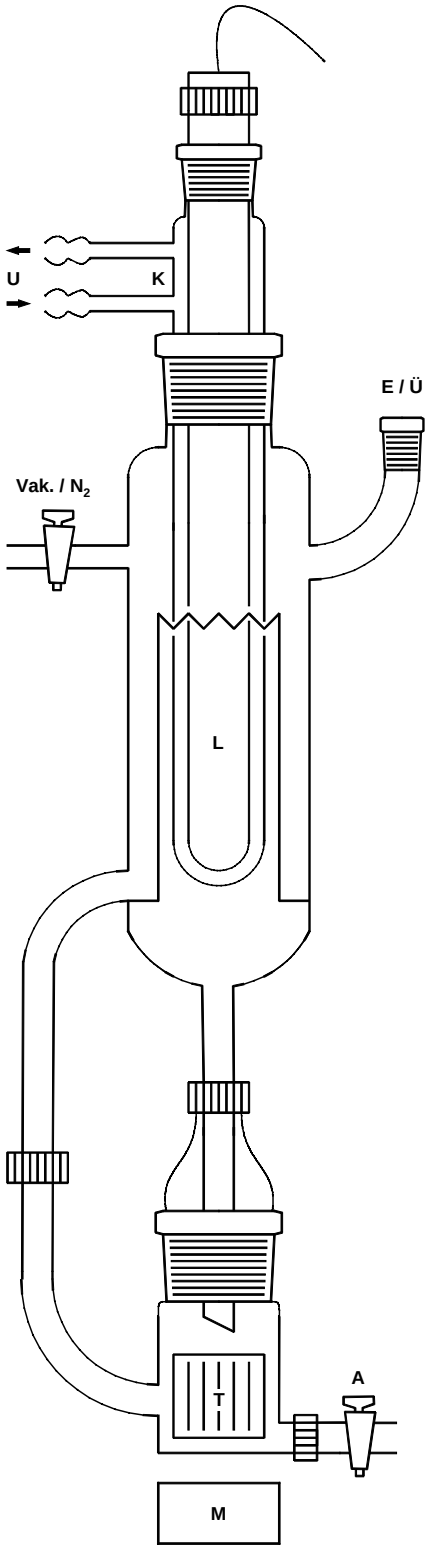


Abbildung 10. Fallfilmapparatur.

3.3.2 Photochemische Reaktion von [Rh(Cp)(C_2H_4)$_2$] **16** in Gegenwart von 2-Butin

3.3.2.1 Vorbemerkungen

Ausgehend von den Untersuchungsergebnissen von Guo und Moran findet man, dass die Ausbeute an [Rh(Cp)(C_6Me_6)] **18** mit fortschreitender Bestrahlungsdauer stark abnimmt. Das liegt daran, dass **18** nur beschränkt photostabil ist, außerdem werden zunehmend die höherkernigen Verbindungen [{Rh(Cp)}$_n$(C_6Me_6)], n = 2, 3 auf Kosten von **18** gebildet.

Über die hochreaktive Verbindung [Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)] **17** sind nur Daten von Moran vorhanden, es liegt jedoch nahe, dass der Anteil von **17** am Produktgemisch bei kurzer Reaktionszeit sehr hoch ist.
Die Gründe dafür sind, dass die Abspaltung des ersten Ethenliganden bereits nach kurzer Zeit im großen Maßstab abgelaufen ist, und durch den großen Überschuss an 2-Butin fast ausschließlich der Schlüsselbaustein **17** gebildet wird. Dieser reagiert dann bei tiefer Temperatur und kurzer Bestrahlungsdauer nur eingeschränkt zu den in Schema 6 gezeigten Folgeprodukten ab.

3.3.2.2 Reaktionsdurchführung

$$\underset{\textbf{16}}{[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]} + 2\text{-Butin} \xrightarrow[-20\ °C,\ 20\ min]{Hexan,\ N_2,\ h\nu} \underset{\textbf{18}}{[Rh(Cp)(C_6Me_6)]} + \underset{\textbf{17}}{[Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)]} + \ldots \quad \textbf{(14)}$$

Aus den vorgenannten Gründen wird eine gelbe Lösung von [Rh(Cp)(C_2H_4)$_2$] und 2-Butin in Hexan bei –20 °C nur 20 min lang in der Fallfilmapparatur bestrahlt (Gl. 14). Bereits nach wenigen Minuten ist eine Farbintensivierung zu beobachten. Bei der massenspektrometrischen Analyse werden die in Schema 6 gezeigten Verbindungen sowie Spuren der mehrkernigen Spezies [{Rh(Cp)}$_n$(C_6Me_6)], n = 2, 3 detektiert.

Die Aufarbeitung der erhaltenen rotbraunen Lösung erfolgt rasch bei < –20 °C. Zur Abtrennung von Zersetzungsprodukten wird auf wenige ml eingeengt, über eine Al_2O_3-Schicht filtriert und mit Pentan und THF eluiert. Anschließend werden die Filtrate vereinigt, auf ca. 3 ml eingeengt und mittels einer Säulenchromatographie (Al_2O_3, neutral, 7.5 % H_2O, 1.7 cm Ø x 90 cm Höhe) aufgetrennt. Die gewählten Chromatographie-Parameter stellen einen Kompromiss zwischen geringer Produktzersetzung und hinreichender Trennleistung dar.

Zuerst eluiert mit reinem Hexan eine gelborange Zone, die sich aus einem Gemisch von unumgesetztem **16**, dem Rhodacyclus [Rh(Cp)(RhC_4Me_4)(Cp)] **P7a**, und [Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)] **17** zusammensetzt. Danach folgen mehrere rote Zonen, die erste breite besteht hauptsächlich aus [Rh(Cp)(C_6Me_6)]

18, anschließend erscheint mit einem Hexan/Ether-Gemisch von 95:5 (V/V) das C–H-Aktivierungsprodukt [{Rh(Cp)}$_2$(C_2H_4)$_2$(C_4H_6)$_2$] **P6** und schließlich die µ-Vinyl-Spezies [{Rh(Cp)}$_2$(µ-C_2H_3)(µ-C_4H_7)] **P9**.

Ein Großteil des Reaktionsgemisches bleibt auf dem Säulenkopf zurück. Aus der ersten Fraktion wird durch Gradientensublimation **17** isoliert und das unumgesetzte Edukt zurückgewonnen. **18** wird nach Kristallisation aus Pentan bei –78 °C erhalten. Die Ausbeuten betragen, bezogen auf umgesetztes **16**, 10 % **17** und 40 % **18**.

3.3.2.3 Diskussion

Die Schlüsselverbindung [Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)] **17** wird in Anbetracht ihrer großen Reaktivität und Empfindlichkeit in akzeptabler Ausbeute gewonnen. Dieses erfordert eine rasche Aufarbeitung des Produktgemisches bei hinreichend tiefen Temperaturen. Andernfalls tritt die Dimerisierung von **17** unter Ethenverlust zum Rhodacyclus [Rh(Cp)(RhC_4Me_4)(Cp)] **P7a** ein, was bereits optisch bei Raumtemperatur durch die Verfärbung von hellgelb nach orangerot und mittels NMR-Spektroskopie beobachtet wird. Bei kurzer Messzeit einer frisch bereiteten Probe erhält man jedoch das in Abbildung 11 dargestellte Spektrum.

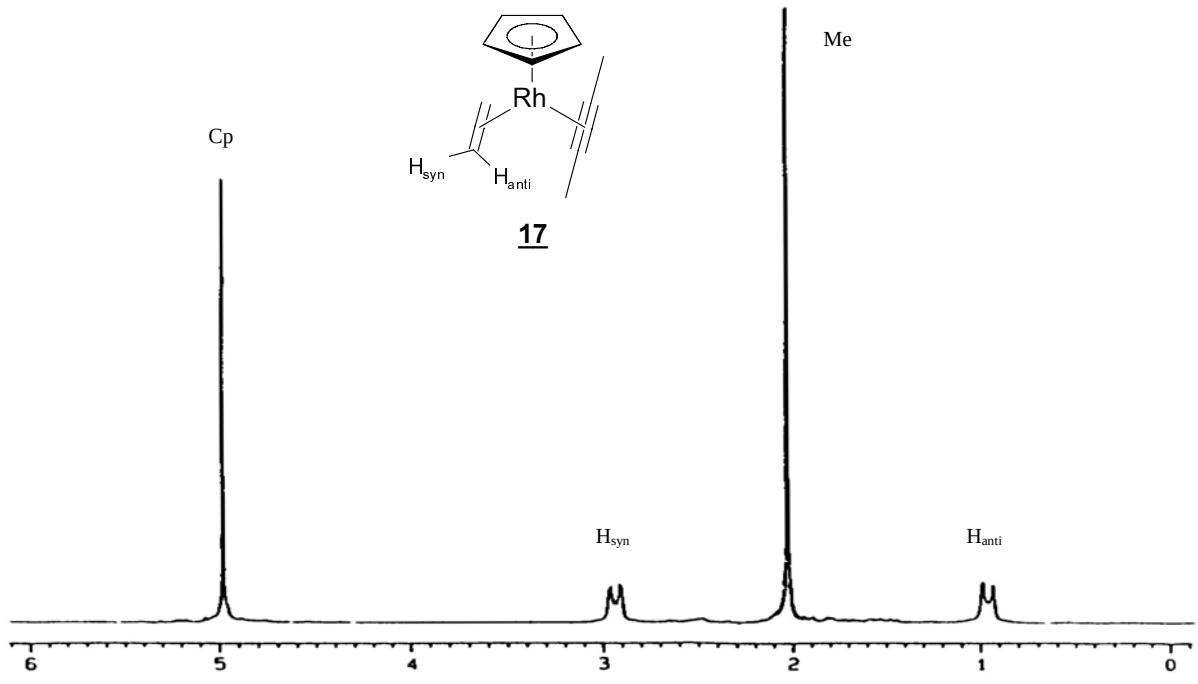


Abbildung 11. 200 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von [Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)] **17** in C_6D_6.

Ähnlich wie beim Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektrum des Eduktes [Rh(Cp)(C_2H_4)$_2$] **16** ist die Rotation des Ethenliganden gehindert. Daher erscheinen zwei getrennte Multipletts für die Ethenprotonen in *syn*- bzw. *anti*-Position bei 2.95 und 0.98 ppm mit einer großen *trans*-Kopplung von 11.8 Hz. Auffäl-

lig sind die unterschiedlich großen $^2J_{H, Rh}$-Werte, sie betragen für H_{syn} 2.4 Hz und für H_{anti} 1.6 Hz. Die Methylgruppen und die Cp-Protonen treten jeweils als Dubletts mit kleinen H-Rh-Kopplungen im erwarteten Bereich von 2.04 bzw. 4.99 ppm in Resonanz.

Das Massenspektrum von **17** zeigt nur wenige signifikante Signale. Neben dem Molekülion bei *m/z* = 250 mit einer Intensität von 8 % findet man nur ein charakteristisches Fragment, nämlich $[M^+ - C_2H_4]$ bei *m/z* = 222 mit einer Intensität von 28 %. Der Verlust eines Ethenliganden ist gegenüber dem eines Butinliganden bevorzugt. Das entsprechende Signal bei *m/z* = 196 für $[M^+ - C_4H_6]$ tritt nur mit einer Intensität von 12 % auf. Der Basispeak wird von dem sehr stabilen Fragment $[CpRh]^+$ gebildet.

Bei der kurzen Bestrahlungszeit von 20 min ist $[Rh(Cp)(C_6Me_6)]$ **18** das Hauptprodukt. Allerdings erleidet man während der säulenchromatographischen Trennung einen bedeutenden Substanzverlust, da **18** selbst auf mäßig aktivem Aluminiumoxid nur begrenzt stabil ist und Zersetzung auftritt.
In Abbildung 12 wird das bei RT aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum von **18** mit den drei unabhängigen Methylsignalen gezeigt. Die Methylgruppen der beiden koordinierten Doppelbindungen treten bei deutlich höherem Feld in Resonanz als die der nicht-koordinierten Doppelbindung in **18** bzw. „freiem" Hexamethylbenzol, was eindeutig auf die abgebildete η^4-Benzol-Komplexstruktur hinweist.

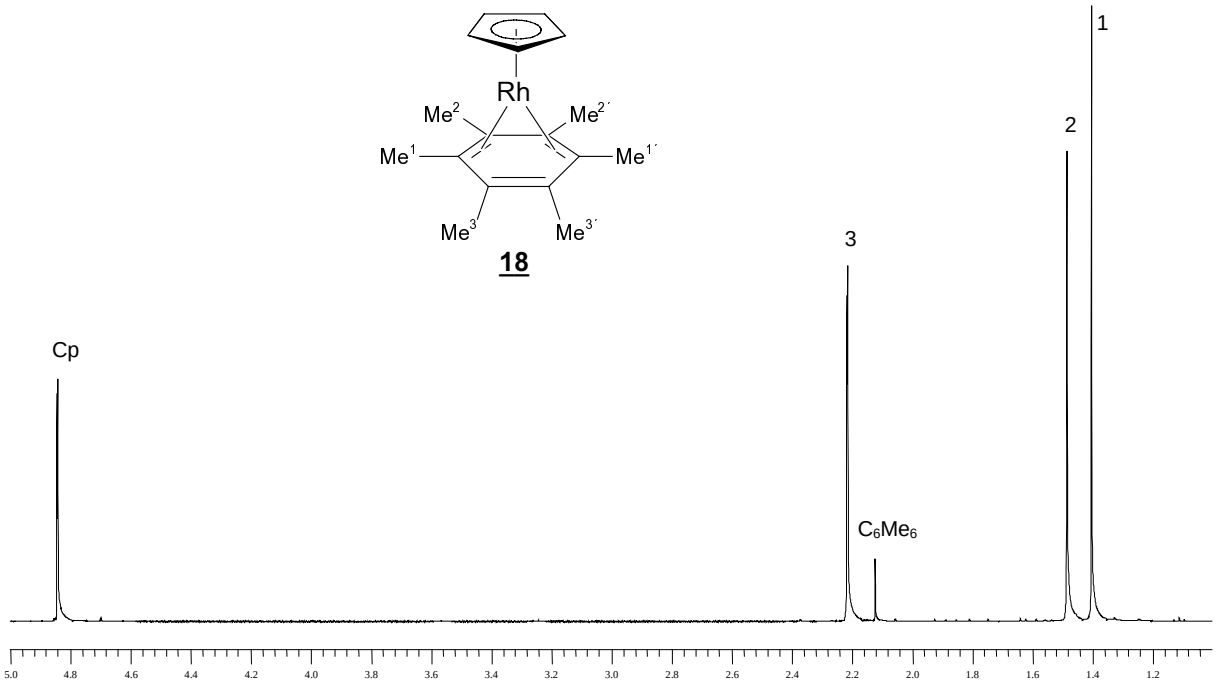


Abbildung 12. 400 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von $[Rh(Cp)(C_6Me_6)]$ **18** in C_6D_6.

Durch Hochtemperatur-NMR-Messungen wird das bekannte fluktuierende Verhalten des Benzolringes in Komplexen des Typs $[L_nM(\eta^4\text{-}C_6R_6)]$ nachgewiesen. Beim Erwärmen tritt Signalverbreiterung auf,

was ab ca. 70 °C in einem breiten Signal für alle Methylgruppen bei 1.4 ppm gipfelt. Es findet also ein schneller Wechsel zwischen den η^4-gebundenen Doppelbindungen und der unkoordinierten Doppelbindung statt. Weiteres Aufwärmen führt zur Zersetzung.

Im Massenspektrum bildet das Molekülion $[Rh(Cp)(C_6Me_6)]^+$ den Basispeak, das doppelt geladene Kation M^{2+} wird mit einer Häufigkeit von 16 % detektiert. Weiterhin findet man einen Peak (rel. Intensität = 51 %), der durch den Verlust einer Methylgruppe hervorgerufen wird. Neben den typischen Signalen von [Rh(Cp)]-Verbindungen bei *m/z* = 233 $[Cp_2Rh]^+$, 168 $[CpRh]^+$ und 103 $[Rh]^+$ treten noch Peaks für $[C_6Me_6]^+$ und $[C_6Me_5]^+$ auf (siehe Abschn. 5.3.4, S. 126).

3.3.3 Photochemische Reaktion von $[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]$ 16 mit 2-Butin und Benzol

3.3.3.1 Vorbemerkungen

Die Titelreaktion wurde bereits von Moran [47] bei RT durchgeführt. Allerdings gab es Probleme bei der ^{1}H-NMR-Spektren-Interpretation, weil das Hauptprodukt $[Rh(Cp)(C_4HMe_4Ph)]$ **19** (70 % Ausbeute bezogen auf umgesetztes **16**) stets als Isomerengemisch in Form eines hellgelben Öls erhalten wurde. Daher wurde die Umsetzung bei –20 °C unter Beibehaltung der sonstigen Parameter untersucht. Die Vermutung war, dass die Tendenz zur Isomerisierung in einem energieärmeren System abnehmen würde.

3.3.3.2 Reaktionsdurchführung

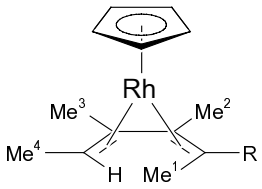
$$\underset{\textbf{16}}{[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]} + \text{2-Butin} + C_6H_6 \xrightarrow[\text{-20 °C, 2 h}]{\text{Hexan, } N_2\text{, h}\nu} \underset{\textbf{19}}{[Rh(Cp)(C_4HMe_4Ph)]} + \underset{\textbf{18}}{[Rh(Cp)(C_6Me_6)]} + \ldots \quad \textbf{(15)}$$

In der Fallfilmapparatur wird eine gelbe Lösung von $[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]$, 2-Butin und Benzol in Hexan bei –20 °C 2 Stunden lang bestrahlt (Gl. 15). Das dunkelrote Produktgemisch wird schnell auf wenige ml eingeengt und zur Abtrennung von unlöslichen Zersetzungsprodukten über Aluminiumoxid filtriert. Durch Gradientensublimation erhält man unumgesetztes Edukt **16** sowie 5 % **17**. Die Auftrennung des restlichen Produktgemisches mittels Säulenchromatographie liefert neben dem obligatorischen Hexamethylbenzol hauptsächlich $[Rh(Cp)(C_4HMe_4Ph)]$ **19** und $[Rh(Cp)(C_6Me_6)]$ **18** in Ausbeuten von 65 bzw. 15 %. Weiterhin gewinnt man $[\{Rh(Cp)\}_2(C_6Me_6)]$ **20** sowie die in Schema 6 auf S. 43 gezeigten Verbindungen $[Rh(Cp)(RhC_4Me_4)(Cp)]$ **P7a** und $[\{Rh(Cp)\}_2(\mu\text{-}C_2H_3)(\mu\text{-}C_4H_7)]$ **P9** in kleinen Mengen (siehe auch Abbildung 13 auf Seite 52).
Die möglichen Produkte **P6** und **P8a** werden nicht beobachtet.

3.3.3.3 Diskussion

Bei der photochemischen Reaktionsführung steht Aktivierungsenergie im Überfluss zur Verfügung. Die Reaktion verläuft daher auch bei tiefer Temperatur deutlich zu Gunsten von [Rh(Cp)(C_4HMe_4Ph)] **19**. Das Hauptprodukt liegt zwar erneut als hellgelbes, öliges Isomerengemisch vor, jedoch ist ein Hauptisomer im Protonenspektrum erkennbar. In Tabelle 19 werden die ^{1}H-NMR-Daten von den C–H-Aktivierungsprodukten **19**, **P5** und **P6** zum Vergleich gegenübergestellt. Dabei fällt auf, dass das einzelne Proton und sein Kopplungspartner Me^4 in Verbindung **19** deutlich tieffeldverschoben in Resonanz treten. Dagegen erscheinen die internen Methylgruppen bei etwas höherem Feld als in den Vergleichskomplexen.

Tabelle 19. ^{1}H-NMR-Daten der C–H-Aktivierungsprodukte **19**, **P5** und **P6** (200 MHz, C_6D_6).



		R = Ph **19**		R = m- bzw. p-Tolyl **P5**		R = $(C_5H_4)Rh(C_2H_4)_2$ **P6**	
Zuordnung	Int.	δ [ppm]	J [Hz]	δ [ppm]	J [Hz]	δ [ppm]	J [Hz]
Me^1	3 H	1.17 s		1.16 d	$^2J_{H, Rh}$ = 1.1	0.83 d	$^2J_{H, Rh}$ = 0.7
Me^4	3 H	1.85 d	$^3J_{H, H}$ = 6.4	1.42 d	$^3J_{H, H}$ = 6.2	1.39 d	$^3J_{H, H}$ = 6.2
$Me^{2 \text{ oder } 3}$	3 H	1.78 s		1.93 s		1.88 s	
$Me^{2 \text{ oder } 3}$	3 H	2.09 s		2.26 s		2.51 s	
C^4-H	1 H	3.50 qd	$^2J_{H, Rh}$ = 1.7	2.72 qd	$^2J_{H, Rh}$ = 2.4	2.57 qd	$^2J_{H, Rh}$ = 2.4
Cp-H	„5 H“	4.92 d	$^2J_{H, Rh}$ = 0.8	4.78 d	$^2J_{H, Rh}$ = 0.8	4.73 d	$^2J_{H, Rh}$ = 0.9
Aryl-H		6.9-7.7 m		6.9-7.6 m			

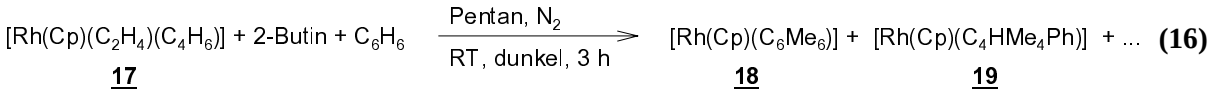
Die Verbindung **19** zeigt im Massenspektrum wie erwartet viele Gemeinsamkeiten mit der analogen Spezies **P5**. So wird der Basispeak vom Molekülion [Rh(Cp)(C_4HMe_4Ph)]$^+$ gebildet. Weiterhin treten intensitätsstarke Signale durch den formalen Verlust von CH_5 (*m/z* = 337, 45 %), C_5H_6 (*m/z* = 288, 48 %) und C_7H_{10} (*m/z* = 260, 21 %) sowie durch die bekannten Fragmente [CpRh]$^+$ (*m/z* = 168, 31 %) und [Rh]$^+$ (*m/z* = 103, 10 %) auf.

3.3.4 Thermische Reaktion von [Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)] 17 mit 2-Butin und Benzol

3.3.4.1 Vorbemerkungen

Wie in Abschnitt 3.3.2.3 besprochen wurde, reagiert die Schlüsselverbindung **17** bereits bei Raumtemperatur unter Ethenverlust mit sich selbst. Diese hohe Reaktivität sollte ausgenutzt werden, um das C–H-Aktivierungsprodukt **19** unter noch milderen Bedingungen zu synthetisieren.

3.3.4.2 Reaktionsdurchführung



(16)

Der gelborange Komplex **17** wird gemäß Gl. 16 bei RT in Pentan mit überschüssigem 2-Butin und Benzol unter Lichtausschluss gerührt, wobei eine Farbvertiefung nach Rot eintritt. Bei der Reaktionskontrolle mittels Massenspektrometrie erkennt man, dass die eingesetzte Eduktmenge (ca. 75 mg) nach 3 h vollständig abreagiert hat. Nach dem Einengen auf wenige ml erfolgt die Produktgemischtrennung durch Säulenchromatographie mit Hexan als Eluens. Neben dem Cyclotrimerisierungsprodukt Hexamethylbenzol **P3** werden 70 % [Rh(Cp)(C_6Me_6)] **18**, 12 % [Rh(Cp)(C_4HMe_4Ph)] **19**, 15 % [Rh(Cp)(RhC_4Me_4)(Cp)] **P7a** und Spuren von [{Rh(Cp)}$_2$(μ-C_2H_3)(μ-C_4H_7)] **P9** erhalten (siehe auch Abbildung 14).

3.3.4.3 Diskussion

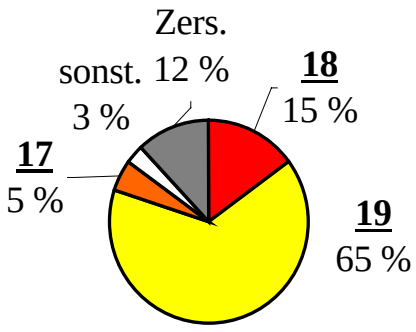


Abbildung 13. Photochemische Rkt.

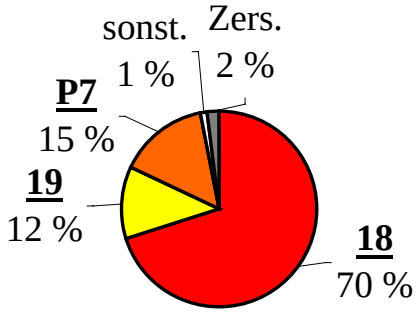


Abbildung 14. Thermische Rkt.

Bei der thermischen Umsetzung von **17** mit 2-Butin und Benzol sind im Wesentlichen drei Konkurrenzreaktionen zu beobachten. Dabei setzt sich die Komplexbildungsreaktion, bei der am Rhodium-

zentrum drei Alkinmoleküle cyclotrimerisieren, gegenüber der Aren-Aktivierung und der jetzt stärker auftretenden Dimerisation des Eduktes **17** durch.

Dieser Befund lässt sich folgendermaßen erklären: Ohne die enorme Energiezufuhr durch die UV-Bestrahlung kommt die Benzolaktivierung nicht mehr so leicht zustande. Außerdem sind die Folgereaktionen von [Rh(Cp)(C_6Me_6)] **18** zu höherkernigen Spezies bzw. Zersetzungserscheinungen deutlich zurückgedrängt. Dadurch ergeben sich bei dieser Reaktionsführung drastisch andere Produktverhältnisse als bei der zuvor behandelten Bestrahlung.

3.3.5 Photochemische Reaktion von [Rh(Cp)(C_2H_4)$_2$] 16 mit [Rh(Cp)(C_6Me_6)] 18

3.3.5.1 Vorbemerkungen

Die Titelreaktion ist dazu geeignet, sich Klarheit zu verschaffen, ob Komplexe des Typs [Rh(Cp)(η^4-C_6R_6)] mit R = H, Me als Zwischenstufen bei der Bildung der höherkernigen Verbindungen [{Rh(Cp)}$_n$(C_6R_6)] (n = 2, 3; R = H, Me) fungieren. Es wird vermutet, dass derartige Cluster durch den elektrophilen Angriff eines photolytisch erzeugten Rh(Cp)-Fragmentes auf die unkoordinierte Doppelbindung gebildet werden. Weil **18** im Gegensatz zur unsubstituierten η^4-Benzolverbindung deutlich stabiler und isolierbar ist, wird so der gezielte Aufbau von **20** versucht.

3.3.5.2 Reaktionsdurchführung

$$\underset{\mathbf{16}}{[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]} + \underset{\mathbf{18}}{[Rh(Cp)(C_6Me_6)]} \xrightarrow[\text{-20 °C, 25 min}]{\text{Hexan, } N_2\text{, h}\nu} \underset{\mathbf{20}}{[\{Rh(Cp)\}_2(C_6Me_6)]} + 2\ C_2H_4 \qquad \textbf{(17)}$$

In einer Spezialapparatur wird eine stark gerührte Hexanlösung von [Rh(Cp)(C_2H_4)$_2$] **16** und [Rh(Cp)(C_6Me_6)] **18** bei –20 °C 25 min lang gemäß Gl. 17 bestrahlt. Nach Filtration von unlöslichen braunen Zersetzungsprodukten wird der gewünschte zweikernige Komplex [{Rh(Cp)}$_2$(C_6Me_6)] **20** im Filtrat nachgewiesen. Die dreikernige Spezies [{Rh(Cp)}$_3$(C_6Me_6)] **21** kann dagegen hier nicht beobachtet werden.

Wenn die Reaktion im NMR-Rohr über einen längeren Zeitraum gemäß Gl. 18 durchgeführt wird, findet man die beiden ^{1}H-NMR-Signale von **20**. Zusätzlich werden auch schwache Peaks im Massenspektrum des Reaktionsgemisches beobachtet, die der dreikernigen Verbindung **21** zuzuordnen sind. Weiterhin findet man deutliche Peaks der beiden analogen Hexadeuterobenzol-Spezies.

$$[Rh(Cp)(C_2H_4)_2] + [Rh(Cp)(C_6Me_6)] \xrightarrow[10\ °C,\ 2.5\ h]{C_6D_6,\ N_2,\ h\nu} [\{Rh(Cp)\}_n(C_6Me_6)],\ (n = 2\ \underline{\mathbf{20}},\ 3\ \underline{\mathbf{21}}) + [\{Rh(Cp)\}_n(C_6D_6)],\ (n = 2, 3) \quad \mathbf{(18)}$$

16 **18**

3.3.5.3 Diskussion

Mit diesem Experiment wird der vermutete schrittweise Aufbau der höherkernigen Verbindungen bestätigt.

Die Ausbeuten an **20** liegen im Bereich 10-15 %, die Isolierung gelang mittels Säulenchromatographie. Dagegen findet man erst nach längerer Bestrahlung sehr geringe Mengen der dreikernigen Spezies **21**. Diese wird, genau wie bei den eingangs beschriebenen Syntheserouten, nur verunreinigt mit **20** erhalten, eine vollständige Trennung war auch hier nicht möglich.

Leider macht sich bei der Umsetzung kleiner Substanzmengen selbst bei tiefen Temperaturen die hohe Photolabilität von **18** negativ bemerkbar. So nimmt dessen Konzentration innerhalb weniger Minuten durch Reaktion, aber vor allem durch Zersetzung, stark ab. Dadurch wird die Bildung der gewünschten Produkte, die sich aufgrund der ähnlichen Löslichkeit kaum trennen lassen, deutlich eingeschränkt. Trotzdem lassen sich die folgenden Analysendaten ermitteln.

Die Bis-Enylverbindung **20** weist bei RT ein sehr einfaches ^{1}H-NMR-Spektrum (in C_6D_6) auf. Sowohl beide Cp-Ringe (5.05 ppm), als auch sämtliche Methylprotonen (1.80 ppm) zeigen nur jeweils ein gemeinsames Singulett. Das bedeutet, dass der Hexamethylbenzolligand in Lösung über der Rh–Rh-Bindungsachse schneller rotiert, als es von der NMR-Zeitskala aufgelöst werden kann. Das gleiche Phänomen tritt auch bei der analogen Spezies $[\{Rh(Cp)\}_2(C_6H_6)]$ auf. [43]

Im Massenspektrum von **20** sind nur drei charakteristische Peaks erkennbar. Ausgehend vom Molekülion mit *m/z* = 498 (45 %) werden durch Wasserstoffabspaltung bzw. Verlust von C_6Me_6 die Ionen *m/z* = 494 (96 %) und *m/z* = 336 (15 %) gebildet. Weiterhin treten Signale für $[Cp_2Rh]^+$ (*m/z* = 233, 100 %) und $[CpRh]^+$ (*m/z* = 168, 37 %) auf. Es werden keine $[M^+ – CpRh]$-Fragmente detektiert, was auf die synfaciale Anordnung der Rhodiumatome und deren Rh–Rh-Bindung zurückzuführen ist.

Analoges gilt für den dreikernigen Cluster $[\{Rh(Cp)\}_3(C_6Me_6)]$ **21**, dessen massenspektrometrische Daten aus einer mit **20** verunreinigten Probe durch fraktionierte Verdampfung in der Ionenquelle interferenzfrei aufgenommen werden konnten. Das Molekülion mit *m/z* = 666 (27 %) zerfällt im Wesentlichen zu folgenden Bruchstücken: *m/z* 504 (46 %) $[M^+ – C_6Me_6]$, 502 (43 %) $[M^+ – C_6Me_6 – H_2]$, 500 (35 %) $[M^+ – C_6Me_6 – 2\ H_2]$ und 233 (100 %) $[Cp_2Rh]^+$. Auch der Vergleich mit den MS-Daten der Spezies $[\{Rh(Cp)\}_3(C_6R_6)]$ (R = H, D) ergibt eine gute Übereinstimmung, so dass die Struktur von $[\{Rh(Cp)\}_3(C_6Me_6)]$ **21** als analog zu diesen Verbindungen anzusehen ist. Aufgrund dieser Annahme

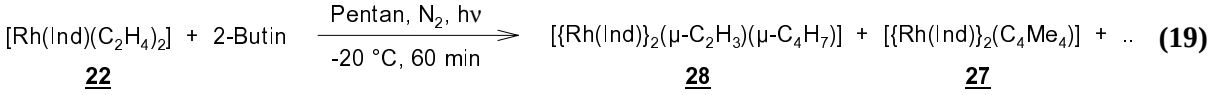
ist ein einfaches ^{1}H-NMR-Spektrum für **21** zu erwarten, bei dem nur eine Methyl- und eine Cp-Resonanz erscheinen.

3.3.6 Photochemische Reaktion von [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$] 22 in Gegenwart von 2-Butin

1.1.1.1 Vorbemerkungen

Im Vergleich zum oben beschriebenen η^5-Cyclopentadienylrhodium-System zeigt das η^5-Indenylrhodium-System eine höhere Reaktivität bei Ligandenaustauschreaktionen. Dieses Verhalten wird allgemein mit dem „Ring-slippage-Mechanismus“ erklärt, bei dem durch einen Haptizitätswechsel des Indenyl-Liganden von η^5 nach η^3 eine freie Koordinationsstelle am Zentralmetall geschaffen wird. Auf diese Weise können bereits bei Raumtemperatur ohne zusätzliche UV-Bestrahlung ungesättigte Verbindungen wie z. B. Olefine oder Alkine an das Zentralmetall angelagert werden.

3.3.6.2 Reaktionsdurchführung



(19)

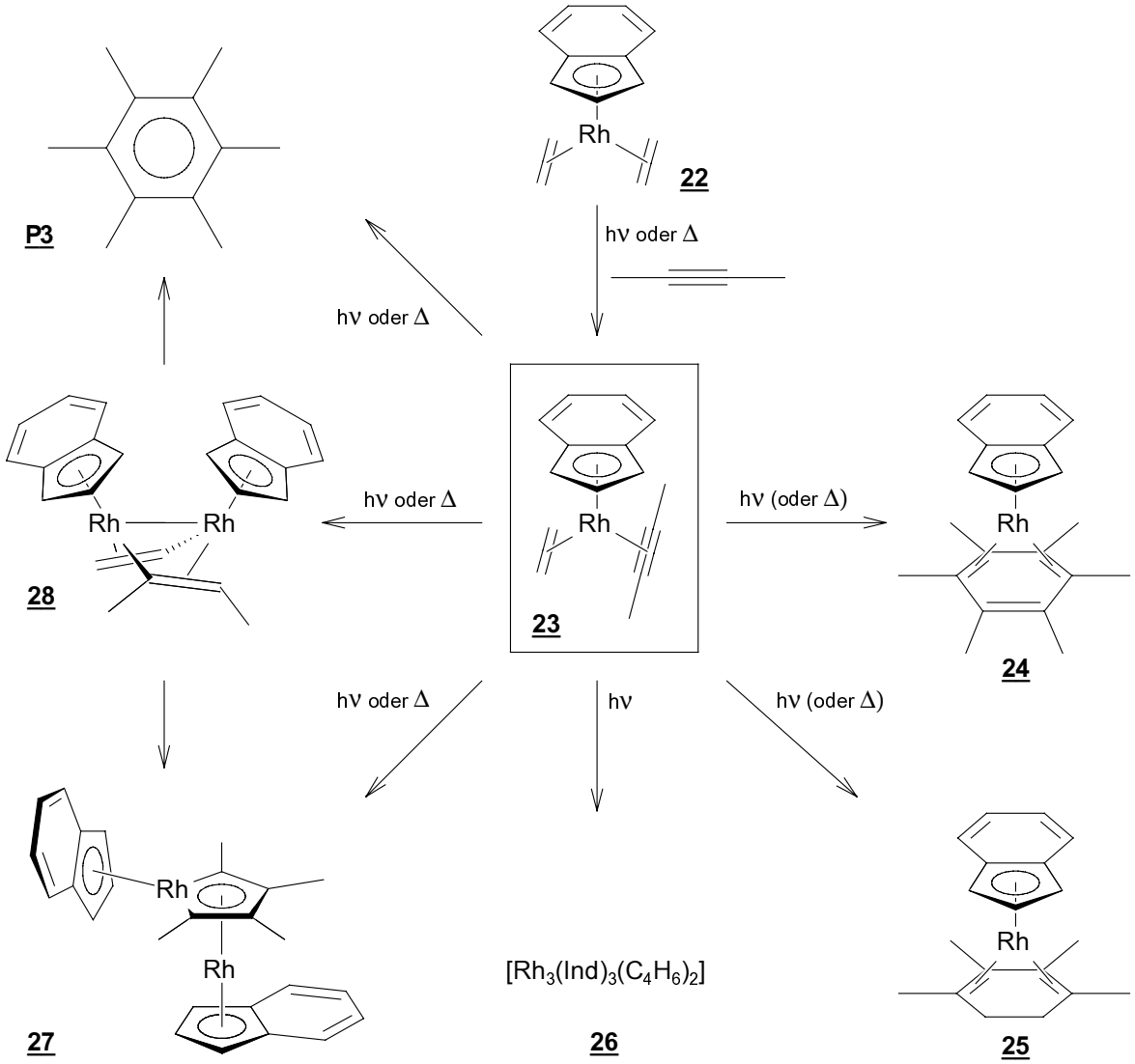
In einem typischen Ansatz wird in der Fallfilmapparatur, analog zu Abschnitt 3.3.2, eine gelbe Lösung von [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$] **22** mit überschüssigem 2-Butin in Pentan bei –20 °C 60 min lang bestrahlt (Gl. 19). Auch hier wird nach wenigen Minuten durch die rotbraune Färbung der Reaktionslösung angezeigt, dass eine Umsetzung sowie wenig Zersetzung stattgefunden hat. Daher wird auf die Filtration verzichtet und das Produktgemisch auf 5 ml eingeengt. Die Säulenchromatographie (Al_2O_3, basisch, 7.5 % H_2O, 1 cm Ø x 55 cm Höhe) erfolgt bei –20 °C, wobei deutlicher Substanzverlust durch Zersetzung eintritt, die getrockneten Fraktionen werden massenspektrometrisch untersucht.

Aus der ersten Fraktion (gelb) wird durch Gradientensublimation unumgesetztes Edukt **22** vom Cyclotrimerisierungsprodukt C_6Me_6 **P3** und von wenig [Rh(Ind)(C_2H_4)(C_4H_6)] **23** abgetrennt. Als Zweites eluiert mit einem Pentan/Ether-Gemisch von 98:2 (V/V) eine dunkelrote Zone, aus der [{Rh(Ind)}$_2$(μ-C_2H_3)(μ-C_4H_7)] **28** isoliert wird (Ausbeute: 10 %). Nach Erhöhung des Etheranteils auf 5 % erscheint eine weitere dunkelrote Zone, die hauptsächlich [Rh(Ind)(RhC_4Me_4)(Ind)] **27** neben einer Verbindung der formalen Zusammensetzung [{Rh(Ind)}$_3$(C_4H_6)$_2$] **26** mit *m/z* = 762 beinhaltet. Zusätzlich findet man vor allem im Rohprodukt, aber auch nach der Chromatographie Signale im Massenspektrum, die auf folgende Komplexe hindeuten: *m/z* = 354 [Rh(Ind)(C_2H_4)(C_4H_6)$_2$] **25** und

380 [Rh(Ind)(C_6Me_6)] **24**. Diese Spezies sind jedoch nur in kleinen Mengen vorhanden und konnten nicht isoliert werden.

3.3.6.3 Diskussion

In Schema 8 wird die im Vergleich zur thermischen Reaktion etwas erweiterte Produktvielfalt gezeigt. Die Produkte **23** bis **28** werden nacheinander besprochen, wobei die Spezies **23**, **24**, **27** und **28** die Indenyl-Analoga zu den in Schema 6 auf Seite 43 gezeigten Komplexen **17**, **18**, **P7a** und **P9** darstellen.



Schema 8. Produktpalette bei der Bestrahlung von **22** in Gegenwart von 2-Butin.

Bei Verbindung **23** handelt es sich um den bisher unbekannten, hochgradig reaktiven Schlüsselbaustein für die oben abgebildete Reaktion. **23** und **17** sind unseres Wissens die einzigen Komplexe, bei

denen an einem Rhodiumatom gleichzeitig ein Ethen- und ein Alkin-Ligand gebunden sind. Selbst beim konsequenten Arbeiten bei tiefer Temperatur (–20 °C), was im Falle des analogen Cp-Komplexes **17** zur Isolierung deutlicher Mengen ausgereicht hatte, kann hier nur wenig gelbe, kristalline Substanz erhalten werden. Daher beschränken sich die Analysendaten auf die MS-Werte. Diese stehen, ebenso wie die rasche Dimerisierungsreaktion unter Ethenverlust zu **27**, im Einklang mit den erwarteten Werten für das Indenyl-Pendant von **17**.

Die Spezies **24** stellt das Indenyl-Analogon zu **18** dar und wird bei hoher Alkinkonzentration durch Cyclotrimerisierung von 2-Butin am Rhodium-Zentrum gegenüber Verbindung **25** bevorzugt gebildet. Im Reaktionsgemisch findet man jedoch, anders als bei **18**, sowohl bei kurzer als auch bei langer Bestrahlungsdauer (10 bzw. 60 min) nur wenig vom η^4-Hexamethylbenzol-Komplex **24**.
Im Massenspektrum erkennt man neben dem Molekülion nur noch einen weiteren relevanten Peak, der auf den Verlust einer Methylgruppe (analog zu **18**) zurückzuführen ist.

Zum Produkt **25**, entstanden aus einer Cyclocotrimerisierung von Ethen und zwei 2-Butin-Molekülen in der Koordinationssphäre des Rhodiumatoms, gibt es keine Entsprechung bei der Umsetzung von $[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]$ **16** mit 2-Butin. Seine Bildung steht in direkter Konkurrenz zur Synthese von **24** und tritt erst bei niedriger Alkinkonzentration nennenswert in Erscheinung.
Wird dagegen ein elektronenarmes Alkin eingesetzt, so beobachtet man die entsprechende Cyclohexadien-Komplexverbindung als metallorganisches Hauptprodukt. In unserem Arbeitskreis wurden zu diesem Themengebiet thermische Reaktionen von $[Rh(Ind)(C_2H_4)_2]$ **22** mit RC≡CR (R = CO_2Me, CO_2Et) von Moran [47] erfolgreich durchgeführt.
25 zerfällt im Massenspektrometer unter H_2-Verlust wahrscheinlich zu einem $[Rh(Ind)(\eta^4\text{-Aren})]^+$-Komplex. Ansonsten sind die Signale von $[IndRh]^+$ und $[Ind]^+$ erwartungsgemäß stark ausgeprägt.

Die Komplexe **24** und **25** wurden bisher noch nicht beschrieben, obwohl sie auch bei der in der Einleitung erwähnten thermischen Reaktion von **22** mit 2-Butin in Spuren detektierbar sind. Stattdessen existieren aber Daten von den vergleichbaren Hexafluor-2-butin-Spezies, [51] so dass die in Schema 8 gezeigten Strukturen sehr wahrscheinlich sind.

Ein völlig unerwartetes Produkt stellt **26** dar, was zumindest im Rohgemisch deutlich vorhanden ist. Leider beobachtet man bei der chromatographischen Aufarbeitung einen massiven Substanzverlust. Die eluierte Restmenge lässt sich nicht von **27** separieren, so dass für beide Komplexe nur die massenspektrometrischen Daten angegeben werden. In Abbildung 15 werden zwei Strukturvorschläge für die dreikernige Verbindung **26** vorgestellt.

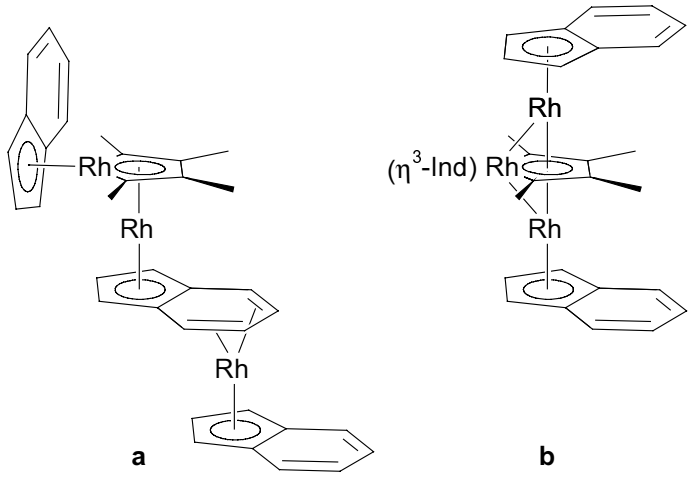


Abbildung 15. Strukturvorschläge für [{Rh(Ind)}$_3$(C_4H_6)$_2$] **26**.

Man kann sich leicht vorstellen, dass **26** durch Addition eines photolytisch erzeugten Rh(Ind)-Bausteins an ein bereits vorhandenes Molekül [Rh(Ind)(RhC_4Me_4)(Ind)] **27** gebildet wird. Dabei sind prinzipiell zwei Angriffsmöglichkeiten denkbar:

a) der Dienteil eines Indenylliganden und

b) der Rhodacyclopentadienyl-Teil von **27**.

Gegen die erste Möglichkeit spricht, dass es keinen Hinweis auf eine entsprechende Verbindung **28** + [Rh(Ind)] (*m/z* = 736) gibt. Wenn **26** gemäß Abbildung 15a vorliegen würde, sollten auch noch weitere Spezies mit verbrückendem Indenylliganden im Produktgemisch vorliegen. Daher wird die Struktur laut Abbildung 15b favorisiert, bei der ein tripeldeckerartiger Cluster resultiert. Ähnlich gebaute, isoelektronische dreikernige Verbindungen, z. B. [{Rh(nbd)}$_2$(RhC_4H_4)(μ-H)(nbd)] (nbd = Norbornadien), wurden bereits früher in unserem Arbeitskreis von Westphal [14] synthetisiert und charakterisiert.

Die rhodacyclische Verbindung **27** wird bereits bei thermischer Reaktionsführung auf zwei Arten erhalten. Zum Einen tritt die Dimerisierung unter Ethenverlust von **23** zu **27** (analog zu **17** → **P7a**) in Erscheinung, zum Anderen wird die langsame Umwandlung von **28** in Gegenwart von 2-Butin zu **27** beobachtet. **27** verhält sich dann gegenüber dem Alkin inert, während **28** als katalytisch aktive Spezies für dessen Cyclotrimerisierung mitverantwortlich ist.

Es konnte nur wenig reine Substanz in Form von dunkelroten Kristallen aus dem Produktgemisch mittels Säulenchromatographie und anschließender Tieftemperatur-Kristallisation aus Pentan erhalten werden (Ausbeute: 4 %). Aus diesem Grund war es nicht möglich, NMR-Spektren von ausreichender Qualität zu bekommen. Bereits das ^{1}H-NMR-Spektrum wirkt sehr komplex. Außerdem gibt es kaum Anhaltspunkte für eine gesicherte Zuordnung der Signale, so dass auf die Angabe der NMR-Daten verzichtet werden muss.

Das Massenspektrum von **27** bietet wenig neue Erkenntnisse. Ähnlich wie beim Cp-Pendant **P7a** findet man ein intensitätsstarkes Molekülion (*m/z* = 544, 63 %). Dieses zerfällt primär unter Verlust von

Inden und Wasserstoff, wobei eine Peakgruppe erhalten wird, die den Basispeak bei *m/z* = 426 beinhaltet. Weiterhin erkennt man ein Signal, was auf das Fragmention $[M^+ - C_9H_8Rh]$ (*m/z* = 325, 20 %) zurückzuführen ist. Ansonsten tauchen die üblichen Peaks für die bekannten Spezies $[Ind_2Rh_2]^+$, $[IndRh]^+$ und $[Ind]^+$ mit den Intensitäten 29, 51 bzw. 92 % auf.

Im Falle der Verbindung **28**, einem Vertreter der seltenen bimetallischen Komplexe mit zwei µ-Vinyl-Funktionen, konnte genügend rote kristalline Substanz (Ausbeute: 10 %) gewonnen werden, was die folgende weiterführende Analyse ermöglichte. Mit Hilfe eines korrelierten 2D-^{1}H-NMR-Spektrums gelingt die zweifelsfreie Zuordnung innerhalb sämtlicher Liganden. Es kann jedoch keine Aussage getroffen werden, welcher Indenylligand an welches Rhodiumatom gebunden ist. In Abbildung 16 wird das komplizierte ^{1}H-NMR-Spektrum vorgestellt.

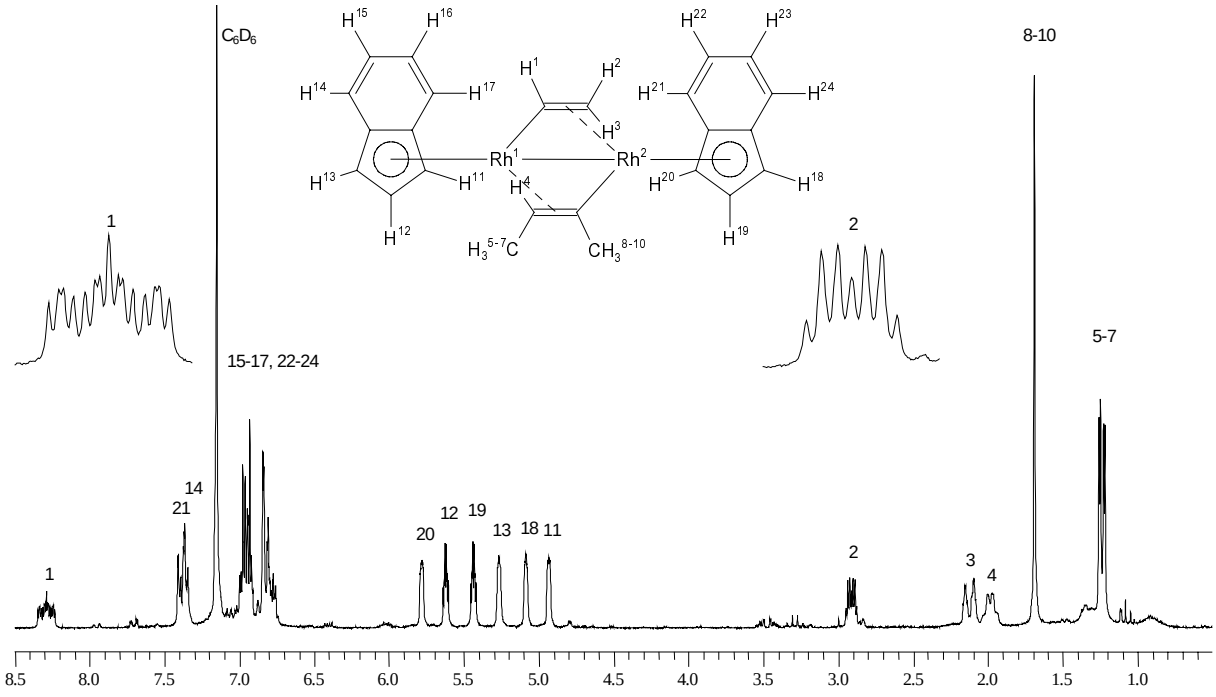


Abbildung 16. 200 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von $[\{Rh(Ind)\}_2(\mu\text{-}C_2H_3)(\mu\text{-}C_4H_7)]$ **28** in C_6D_6.

Zu Vergleichszwecken werden in Tabelle 20 die ^{1}H-NMR-Daten der Brückenliganden von **28** und dem Cp-Pendant **P9** (Daten von Moran [47]) gegenübergestellt. Es fällt auf, dass bei der Indenylverbindung alle Protonen außer H^3 bei höherem Feld in Resonanz treten.

Das charakteristische vierfache Dublett-Signal des Vinyl-Protons H^1, was in Abbildung 16 links außen nochmal vergrößert gezeigt wird, spricht mit seinen unterschiedlich großen (H, Rh)-Kopplungskon–stanten dafür, dass bei RT kein dynamisches Verhalten bezüglich der Brückenliganden auftritt. Diese These wird durch das Vorhandensein von zwei Indenyl-Signalsätzen untermauert.

Tabelle 20. Vergleich der ^{1}H-NMR-Daten von **28** und [{Rh(Cp)}$_2$(μ-C_2H_3)(μ-C_4H_7)] **P9** in C_6D_6.

Zuordnung	Multiplizität	Intensität	δ [ppm] **28**	J [Hz] **28**	δ [ppm] **P9**	J [Hz] **P9**
H^1	dddd	1 H	8.29	$^3J_{H1, H2}$ = 7.1	9.17	$^3J_{H1, H2}$ = 7.0
				$^3J_{H1, H3}$ = 11.3		$^3J_{H1, H3}$ = 12.0
				$^2J_{H1, Rh}$ = 2.6		$^2J_{H1, Rh}$ = 3.3
				$^2J_{H1, Rh}$ = 1.8		$^2J_{H1, Rh}$ = 1.7
H^2	dddd	1 H	2.91	$^2J_{H2, H3}$ = 2.4	3.27	$^2J_{H2, H3}$ = 1.8
				$^xJ_{H2, Rh}$ = 2.5		$^xJ_{H2, Rh}$ = 2.5
				$^xJ_{H2, Rh}$ = 2.3		$^xJ_{H2, Rh}$ = 1.8
H^3	dddd	1 H	2.12	$^xJ_{H3, Rh}$ = 2.4	1.99	$^xJ_{H3, Rh}$ = 2.5
				$^xJ_{H3, Rh}$ = 1.2		$^xJ_{H3, Rh}$ = 0.7
H^4	qdd	1 H	1.99	$^3J_{H4, H5-7}$ = 6.1	2.24	$^3J_{H4, H5-7}$ = 6.1
				$^xJ_{H4, Rh}$ = ?		$^xJ_{H4, Rh}$ = 1.6
				$^xJ_{H4, Rh}$ = ?		$^xJ_{H4, Rh}$ = 0.9
H^{5-7}	dd	3 H	1.24	$^3J_{H5-7, Rh1}$ = 1.8	1.48	$^3J_{H5-7, Rh1}$ = 1.6
H^{8-10}	s	3 H	1.69		2.65	

(x = 2 bzw. 3)

Beim Betrachten des Indenyl-Teils des Spektrums erkennt man deutlich, dass die Fünfring-Protonen voneinander separiert sind. Dabei hat jedes Signal aufgrund der drei oder vier Kopplungspartner seine eigene Feinstruktur. Diese konnte bei den zentralen Indenyl-Protonen H^{12} und H^{19} aufgelöst werden. Die Daten sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21. ^{1}H-NMR-Daten von **28**, Indenyl-Teil.

Zuordnung	Multiplizität	Intensität	δ [ppm]	J [Hz]	
H^{11}	m (dddd)	1 H	4.93	$^3J_{H11, H12}$ = 2.7	
H^{12}	m (ddd)	1 H	5.62	$^3J_{H12, H13}$ = 2.7	$^2J_{H12, Rh}$ = 1.7
H^{13}	m (dddd)	1 H	5.26		
H^{14}	m (dddd)	1 H	7.36		
$H^{15, 16, 22, 23}$	m	4 H	7.0-6.8		
H^{17}	m (dddd)	1 H	6.79		
H^{18}	m (dddd)	1 H	5.08	$^3J_{H18, H19}$ = 2.7	
H^{19}	m (ddd)	1 H	5.44	$^3J_{H19, H20}$ = 2.7	$^2J_{H19, Rh}$ = 1.7
H^{20}	m (dddd)	1 H	5.78		
H^{21}	m (dddd)	1 H	7.38		
H^{24}	m (dddd)	1 H	6.84		

Im Massenspektrum von **28** gibt es nur sehr intensitätsarme charakteristische Signale. So findet man neben dem Molekülion (*m/z* = 518, 6 %) jeweils Peaks für die Tochterionen [$M^+ - C_4H_8$] (*m/z* = 462, 2 %), [M^+ – Inden – 2 H_2] (*m/z* = 398, 9 %) und [M^+ – Rh(Ind)] (*m/z* = 300, 5 %). Das Spektrum wird

vom sehr stabilen Ion $[Ind_2Rh_2]^+$ (*m/z* = 436, 100 %) dominiert. Weiterhin treten noch die bekannten Fragmentionen $[Ind_2Rh]^+$ (*m/z* = 333, 21 %), $[IndRh]^+$ (*m/z* = 218, 35 %) und $[Ind]^+$ (*m/z* = 115, 26 %) stark in Erscheinung.

Ein erwartetes Produkt stellt das Hexamethylbenzol **P3** dar. Dessen Bildung ist ein Beispiel für die wohl wichtigste Reaktion zwischen Übergangsmetallen und Alkinen, die Cyclooligomerisierung. Hierbei werden in der Koordinationssphäre des Rhodiumatoms weitere Alkinmoleküle gebunden. Es kommt zur C–C-Bindungsknüpfung unter Ethenverlust. Dabei wird das Cyclotrimerisierungsprodukt aufgrund des aromatischen Charakters bevorzugt gebildet. Das Hexamethylbenzol fällt sowohl als „freies“ organisches Molekül als auch als Komplexligand (**24**) an.
Im ^{1}H-NMR-Spektrum liefern sämtliche Methylprotonen symmetriebedingt nur ein Signal bei 2.12 (C_6D_6) bzw. 2.16 (d_6-Aceton) ppm. Das Massenspektrum zeigt im Wesentlichen Peaks für das Molekülion $[M^+]$ (*m/z* = 162, 51 %) und das Fragmention $[M^+ – CH_3]$ (*m/z* = 147, 100 %).

3.4 Abschließende Bemerkungen

Die Photochemie von Rhodiumbisethen-Verbindungen dient selbst nach jahrelangen Untersuchungen noch immer als Quelle neuartiger, teilweise unerwarteter Produkte. So wird die Synthese bestimmter Substanzen, die auf herkömmlichen Routen nicht zugänglich sind, erst durch die relativ hohe Energiezufuhr bei der UV-Bestrahlung ermöglicht. Dadurch eröffnen sich meist noch andere Reaktionswege, die zu einer beachtlichen Produktvielfalt führen, wobei oft durch Variation der Reaktionsparameter auch auf Konkurrenzreaktionen direkt Einfluss genommen werden kann.

Eine große Produktpalette stellt hohe Anforderungen an die notwendigen Trennoperationen. Dieses gilt insbesondere für die Handhabung und Isolierung hochreaktiver Zwischenstufen. Dafür werden durch das Abfangen solcher Intermediate wertvolle Beiträge im Hinblick auf die Untersuchung von Bildungsmechanismen geleistet.

Mit fortschreitender Bestrahlungsdauer erhöht sich die Lichtabsorption durch die neu entstandenen Komplexe im Reaktionsgemisch, so dass teilweise deren Photolyse in Konkurrenz zur Ethenabspaltung des Rhodiumbisethen-Eduktes auftritt. Dieses Phänomen begrenzt zusammen mit der Zersetzung während der Chromatographie naturgemäß die erzielbare Ausbeute.

Trotz dieser Einschränkungen können folgende Ergebnisse verzeichnet werden:

- Die Ausbeuteoptimierung bei den wichtigen Synthesebausteinen **17** und **18** war erfolgreich.
- Es lassen sich signifikant andere Produktgemisch-Verhältnisse hinsichtlich der Hauptprodukte **18** und **19** erzielen, je nachdem, ob **16** photochemisch (65 % **19**) oder **17** thermisch (70 % **18**) mit 2-Butin und Benzol umgesetzt werden.
- Der schrittweise Aufbau der Spezies [{Rh(Cp)}$_n$(μ_n-C_6Me_6)] (n = 2 **20**, 3 **21**) wurde bewiesen.
- Die photochemische Reaktion von **22** mit 2-Butin liefert sowohl die erwarteten Verbindungen von der thermischen Reaktionsführung und die Indenyl-Analoga von **17** (**23**) und **18** (**24**), als auch zwei neue Komplexe (**25** und **26**). Zusätzliche Analysendaten der bekannten Komplexe **27** und **28** wurden vorgestellt.

In Tabelle 22 und Abbildung 17 wird ein Überblick bezüglich der Produkte bei der Bestrahlung von [Rh(Cp)(C_2H_4)$_2$] **16** sowie der photochemischen und thermischen Umsetzung von [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$] **22** mit 2-Butin gegeben. In allen drei Fällen wird die Cyclotrimerisierung zu **P3**, die Metallacyclen-Bildung (**P7a**, **27**) und die „μ-Vinyl-Komplex"-Synthese (**P9**, **28**) beobachtet. Zusätzlich werden bei den Bestrahlungen schrittweise mehrkernige Verbindungen (**20**, **21** und **26**) aufgebaut. Die C–H-Aktivierung (**P6**) und die Cyclocotrimerisierung (**25**) spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Tabelle 22. Produkt-Übersicht bei der Reaktion von 2-Butin mit **16** bzw. **22**.

Verbindung	**16**, hν, L = Cp	**22**, hν, L = Ind	**22**, thermisch, L = Ind
C_6Me_6	**P3**	**P3**	**P3**
[Rh(L)(C_2H_4)(C_4H_6)]	**17** [1]	**23**, Spuren	
[Rh(L)(η^4-C_6Me_6)]	**18** [1]	**24**, Spuren	
[Rh(L)(C_4HMe_4R)]	**P6**		
[Rh(L)(η^4-$C_6Me_4H_4$)]		**25**, Spuren	
[Rh(L)(RhC_4Me_4)(L)]	**P7a** [2]	**27**	**27**
[Rh(L)(RhC_4Me_4O)(L)]	**P8**		
[{Rh(L)}$_2$(μ-C_2H_3)(μ-C_4H_7)]	**P9** [2]	**28**	**28**
[{Rh(L)}$_2$(μ-η^3:η^3-C_6Me_6)]	**20** [2]		
[{Rh(L)}$_3$(μ_3-η^2:η^2:η^2-C_6Me_6)]	**21**, Spuren		
[{Rh(L)}$_2$(RhC_4Me_4)(L´)]		**26**	

[1] bevorzugt bei kurzer Bestrahlungsdauer (< 0.5 h) [2] bevorzugt bei langer Reaktionszeit (> 1 h)

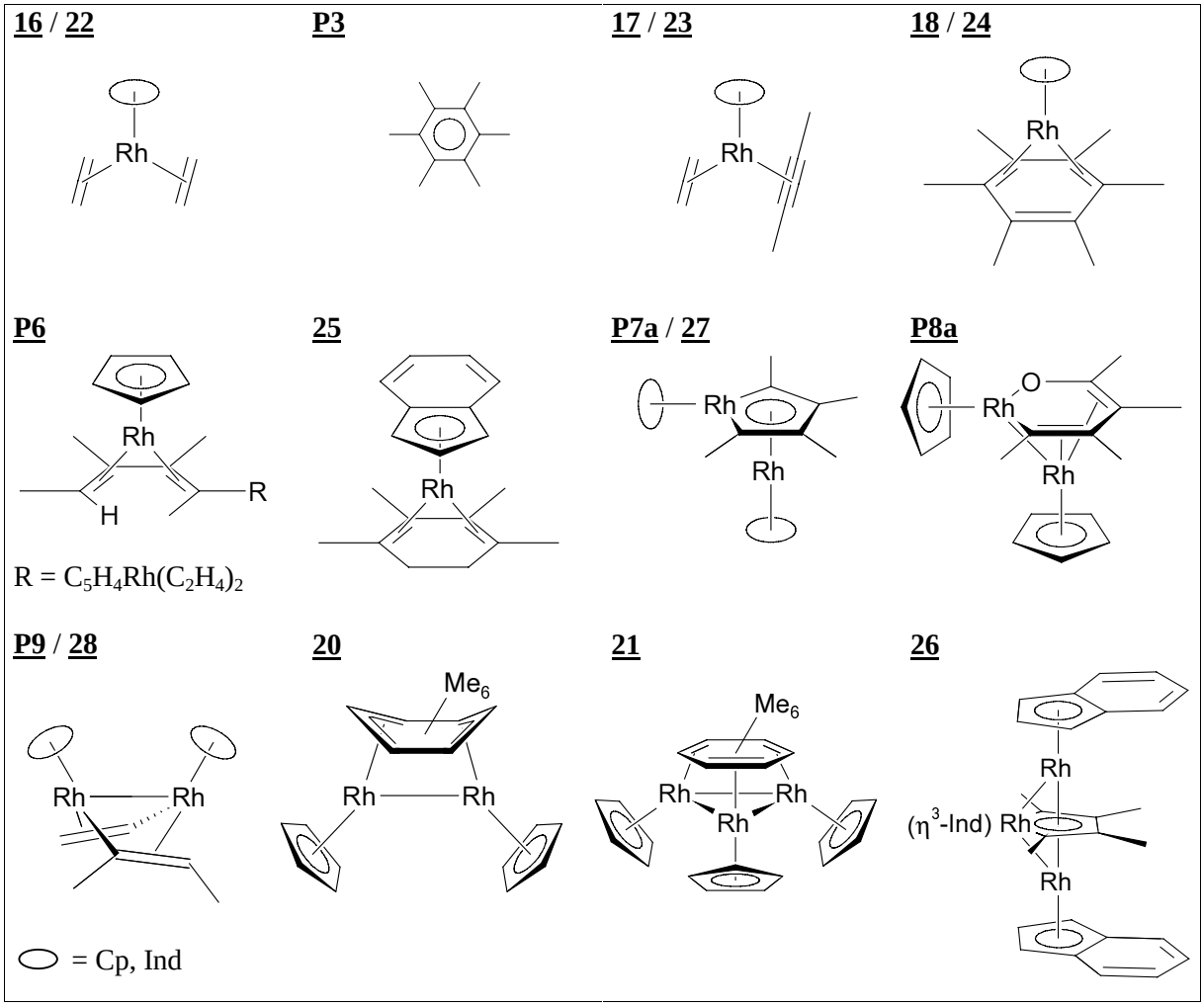


Abbildung 17. Produkt-Übersicht bei der Reaktion von 2-Butin mit **16** bzw. **22**.

Im folgenden Kapitel wird über die Synthesen und Eigenschaften von halboffenen und offenen Metallocenen des Rhodiums und Iridiums berichtet.

4 Teil C: Rhodium- und Iridiumchemie, Metallocene

4.1 Einführung

Im Verlauf der stürmischen Entwicklung der Organometallchemie zu Beginn der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts rückten niedervalente Übergangsmetall-Verbindungen sowohl bei akademischen als auch bei industriellen Forschungseinrichtungen in den Blickpunkt des Interesses. Von den späten Übergangsmetall-Spezies sind dabei besonders der Vaska-Komplex *trans*-[**Ir**(CO)Cl(PPh_3)$_2$] (1961) [52, 53] und der Wilkinson-Hydrierungskatalysator [**Rh**Cl(PPh_3)$_3$] (1965) [54] zu nennen. Damit verbunden sind große Fortschritte auf dem Gebiet der homogenen Katalyse, was entscheidend zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität beitrug. Die Erkenntnisse aus den mechanistischen Untersuchungen mündeten u. a. in den grundlegenden Begriffen „oxidative Addition", „reduktive Eliminierung" und „Insertionsreaktion".

Der Cyclopentadienyl-Ligand verkörpert seit der Entdeckung von Ferrocen und dessen Strukturaufklärung vor ca. 50 Jahren eine Schlüsselrolle in der metallorganischen Chemie. Neben der riesigen Anzahl an Cyclopentadienyl-Verbindungen (z. B. Metallocene und ähnliche sandwichartige Spezies) spielten die verwandten acyclischen Pentadienyl-Komplexe lange Zeit nur eine untergeordnete Rolle. Vor ca. 25 Jahren begannen die Synthesen und Untersuchungen von Übergangsmetall-Pentadienyl-Komplexen in den Arbeitsgruppen von Powell [55] und Ernst [56]. Daraus entwickelte sich rasch ein reichhaltiges Forschungsgebiet, was bereits vielversprechende neue Alternativen zu den etablierten Cyclopentadienyl- und Allyl-Verbindungen hervorbrachte. [57, 58, 59, 60, 61]

Acyclische Pentadienyl-Liganden L besitzen eine Reihe herausragender Eigenschaften. Dazu gehören in erster Linie die verschiedenen Bindungsmöglichkeiten (Abbildung 18):

a) η^5-Ligand, d. h. das gesamte Dienylsystem mit seinen fünf Skelett-Kohlenstoffatomen in U-, S- (Sichel) oder W-Form tritt in π-Wechselwirkung mit dem Zentralmetall M,

b) η^3-Ligand, d. h. nur eine allylische Gruppierung oder seltener ein En-yl-System wird für die π-Komplexbildung genutzt, während eine Doppelbindung erhalten bleibt und

c) η^1-Ligand, d. h. es tritt nur eine polare kovalente σ-Bindung eines einzelnen C-Atoms zum Metallatom auf, während zwei Doppelbindungen ungenutzt bleiben.

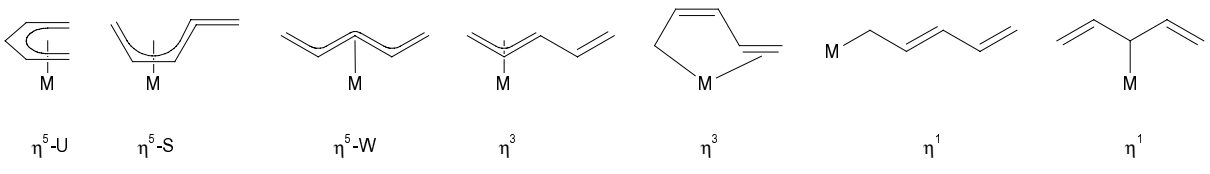


Abbildung 18. Bindungsmodi von Pentadienylliganden.

Die η^5-gebundenen U-förmigen Pentadienyl-Liganden sind mit Abstand am häufigsten vertreten. Sie weisen neben einer großen Bindungsstärke einen hohen Platzbedarf auf, weshalb sie oft zur Stabilisierung und Abschirmung des Metallzentrums in katalytisch aktiven Systemen eingesetzt werden. Die sterischen und elektronischen Charakteristika lassen sich mit geeigneten Substituenten maßschneidern. [58]

Durch ihre Flexibilität im Vergleich zum starren Cp-Liganden können offene η^5-Pentadienyl-Liganden in der U-Form, abhängig vom komplexierten Metall, sowohl stärker gebunden als auch reaktiver sein. Auffällig ist dabei, dass Sie bevorzugt Bindungen zu Metallen in niedrigen Oxidationsstufen eingehen. Schon [$M^{III}(\eta^5$-Dienyl)]-Komplexe sind vergleichsweise selten. Die hohe Reaktivität der acyclischen Pentadienyl-Liganden äußert sich in vielfältigen inter- und intramolekularen Kupplungsreaktionen. [61]

4.2 Bisherige Ergebnisse und Aufgabenstellung

Neben dem eigentlichen Pentadienyl-Liganden C_5H_7 wurde auch eine Vielzahl an substituierten Pentadienyl-Liganden untersucht. Dabei spielt die Methylierung, ähnlich wie bei Allyl-Verbindungen, eine bedeutende Rolle für die thermische Stabilität und die chemische Reaktivität von Pentadienyl-Komplexen. Für Bis(pentadienyl)eisen-Spezies wurde folgende Stabilitätsreihenfolge gefunden: 2,4-$Me_2C_5H_5$ (C_7H_{11}) ≈ 2,3-$Me_2C_5H_5$ > 3-MeC_5H_6 > 2-MeC_5H_6 ≥ C_5H_7. [62] Durch 2,4-Substitution liegt das Pentadienyl-Anion bereits bevorzugt in der gewünschten U-Konformation vor, was sich in einigen Fällen für die erfolgreiche Synthese von η^5-Dienyl-Komplexen als wichtig herausstellte. [61]

Aufgrund ihrer elektronischen Situation sind Übergangsmetalle der Gruppe 8 sowie einige Vertreter der ersten Übergangsmetallreihe ideal für die Bildung von Bis-Pentadienyl-Komplexen geeignet. Es existieren bereits homoleptische Komplexe mit dem symmetrischen Liganden 2,4-Dimethylpentadienyl (C_7H_{11}) vom Typ [$M(C_7H_{11})_2$] mit M = Ti, V, Cr, Fe, Ru, Os („offene“ Metallocene). Weiterhin sind folgende „halboffene“ Spezies bekannt: [M(Cp)(C_7H_{11})] mit M = Cr, Fe, Ru, Os, Co^+. Bis auf die Titanverbindung sind alle Komplexe inklusive Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. [61]

In unserem Arbeitskreis wird schon lange an neutralen und ionischen Rhodium- und Iridium-Verbindungen geforscht. Häufig standen Komplexe, die π-gebundene, ungesättigte Kohlenwasserstoff-Liganden enthielten, im Blickpunkt des Interesses. Dabei hatten Spezies mit Olefinen sowie mit cyclischen Dienylsystemen stets einen hohen Stellenwert, so dass auf den vorhandenen Erkenntnissen aufgebaut werden kann. [63]

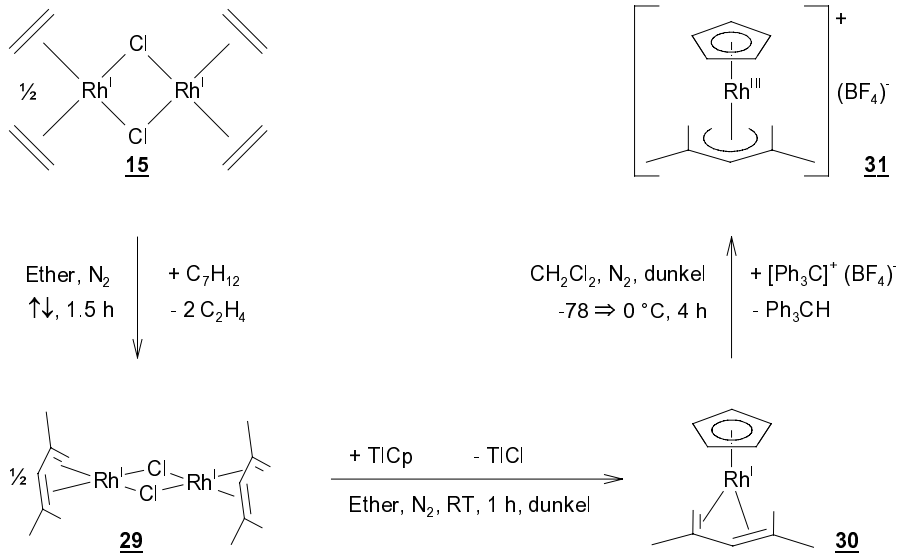
Wir haben uns daher das Ziel gesetzt, neue Komplexe der Gruppe 9 mit dem acyclischen C_5-Liganden 2,4-Dimethylpentadienyl zu synthetisieren und zu charakterisieren.

4.3 Eigene Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Pentadien- und Pentadienyl-Komplexe des Rhodiums

In Anlehnung an die Untersuchungen von Nelson et al. [64], Ernst et al. [65] sowie der eigenen Arbeitsgruppe [66] wurde folgende Synthesestrategie für die neue Verbindung $[Rh(Cp)(C_7H_{11})](BF_4)$ **31** verfolgt (Schema 9):

Ausgehend von $[\{Rh(\mu\text{-}Cl)(C_2H_4)_2\}_2]$ **15** können die Ethenliganden bereits durch Refluxieren in Ether leicht durch das Dien (C_7H_{12}) ersetzt werden. In diesem Fall erhält man den dimeren 16 VE Komplex $[\{Rh(\mu\text{-}Cl)(C_7H_{12})\}_2]$ **29** in nahezu quantitativer Ausbeute. Dieser wird dann mit Cyclopentadienylthallium in Ether zu $[Rh(Cp)(C_7H_{12})]$ **30** umgesetzt und mittels Vakuumsublimation gereinigt. Durch Reaktion von **30** mit dem bewährten Hydridabspaltungsreagenz Triphenylcarboniumtetrafluoroborat sollte dann die erste Zielverbindung **31** dargestellt werden.



Schema 9. Syntheseroute für den „halboffenen" Rhodocenium-Komplex **31**.

4.3.1.1 Eigenschaften der Pentadien-Verbindungen 29 und 30

Der dimere Komplex **29** wurde bisher nur von der Arbeitsgruppe Nelson [64] beschrieben. Die dort genannten ^{1}H-NMR-Daten sind jedoch fehlerhaft, so dass neben den korrigierten Werten auch eigene Messwerte in Tabelle 23 angegeben werden. Zusätzlich werden die massenspektrometrischen Daten aufgelistet. Hierbei ist zu beachten, dass der rotbraune Feststoff unter EI-Bedingungen, ähnlich wie die Vorläuferverbindung **15**, nur schwer nachweisbar ist.

Von den generell intensitätsarmen metallhaltigen Ionen treten nur das Molekülion mit *m/z* = 468 (11 %) und die Fragmentionen mit *m/z* = 396 (9 %) und *m/z* = 390 (25 %) hervor. Letztere werden durch den Verlust von zwei HCl-Einheiten sowie Wasserstoff gebildet. Das Spektrum wird von Signalen

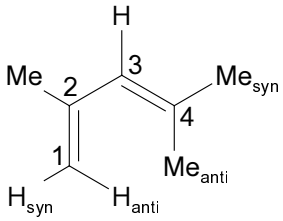
dominiert, die auf den Liganden C_7H_{12} (u. a. *m/z* = 96 (76 %), *m/z* = 81 (100 %)) zurückgeführt werden.

Die relativ leicht flüchtige, sublimierbare, gelbe Spezies **30** wird in Ausbeuten > 70 % erhalten. Bei Verwendung des unproblematischeren Reagenzes NaCp anstelle von TlCp bleibt die Ausbeute deutlich unterhalb von 50 %.

Im Massenspektrometer erhält man erwartungsgemäß bereits bei 20 °C ein Produktspektrum, wobei das Molekülion bei *m/z* = 264 den Basispeak liefert. Durch den Verlust von Wasserstoff sowie einer Methylgruppe werden starke Signale bei *m/z* = 261 (36 %) und *m/z* = 247 (50 %) hervorgerufen. Im direkten Vergleich der beiden Liganden findet man, dass die Abspaltung des Pentadiens gegenüber der des Cp-Liganden deutlich bevorzugt ist, was sich in folgenden Signalintensitäten widerspiegelt: *m/z* = 196 (15 %) [M^+ – Cp – 3 H] *versus m/z* = 168 (99 %) [$M^+ - C_7H_{12}$]. Die ^{1}H-NMR-Befunde stimmen gut mit den bereits veröffentlichten Daten überein (Tabelle 23). Die Signallagen entsprechen den erwarteten Werten für η^4-gebundenes 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien am Rhodiumatom.

Tabelle 23. ^{1}H-NMR-Daten von [{Rh(μ-Cl)(C_7H_{12})}$_2$] **29** und [Rh(Cp)(C_7H_{12})] **30**.

Zuordnung	**29** [a]	**29** [b]	**30** [a]	**30** [b]
C^1–H_{anti}	1.60 t	[1.67 m ?] 1.77 t [c]	1.70 m	1.40 m
C^1–H_{syn}	2.83 s (br)	[2.02 s ?] 2.82 s (br) [c]	2.48 m	2.42 d {1.0}
C^2–Me	1.79 d	[2.02 s ?] 2.12 d [c]	1.93 s	2.02 s
C^3–H	4.04 s (br)	4.46 s	4.57 s (br)	4.68 s (br)
C^4–Me_{syn}	1.23 s	1.22 s	1.46 s	1.50 s
C^4–Me_{anti}	0.55 s	0.80 s	1.11 d {0.9}	1.00 d {0.9}
Cp–H	-------	-------	5.00 d {0.9}	5.14 d {0.9}

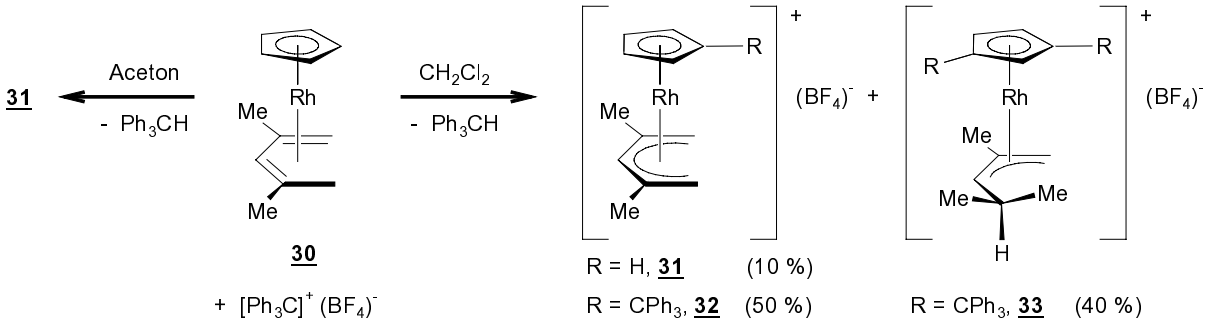


[a] eigene Messung, 200 MHz, C_6D_6, RT; [b] Lit. [64], 60 MHz, $CDCl_3$, 37 °C; [c] Lit. [66], 270 MHz, $CDCl_3$, RT;

δ in ppm; {$J_{H, Rh}$ in Hz}

4.3.1.2 Synthese von [Rh(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 31

Für die Hydridabstraktion von **30** wurde zuerst das Lösungsmittel Dichlormethan eingesetzt, welches auch bei der Synthese der analogen Cobalt-Spezies Verwendung fand. In unserem Fall zeigte sich jedoch eine unerwartete, reproduzierbare Reaktion, in deren Verlauf das gewünschte Produkt **31** nur in geringem Maße erhalten wurde. Wenn die Reaktion allerdings unter gleichen Bedingungen (Simultanansatz) in Aceton durchgeführt wird, so erhält man, wie eingangs in Schema 9 postuliert, nur die Zielverbindung **31**, die durch Umfällen und Waschen mit einer Benzol/Hexan-Mischung vom Nebenprodukt Triphenylmethan abgetrennt wird (Schema 10).



Schema 10. Lösungsmittelabhängige Reaktion von **30** mit $[Ph_3C](BF_4)$.

Das Hauptprodukt **32** wird wahrscheinlich durch elektrophile Substitution am Cp-Liganden von **31** durch das Reagenz $[Ph_3C](BF_4)$ gebildet. Der Bildungsmechanismus für **33**, der neben der zweifachen Cp-Ring-Substitution noch zur formalen Hydrierung des einen Endes am offenen Pentadienyl-Liganden führt, ist ungeklärt. Bei der in Schema 10 gezeigten Abbildung für **33** handelt es sich um einen Strukturvorschlag, der im Einklang mit den ^{1}H-NMR- und MS-Daten steht. Die Komplexe **31** und **32** ließen sich isolieren und dadurch komplett charakterisieren.

4.3.1.3 Eigenschaften der Pent(adi)enyl-Verbindungen 31 bis 33

Die ^{1}H-NMR-Daten der drei neuen ionischen Verbindungen werden in Tabelle 24 gegenübergestellt. Zur Veranschaulichung der Zuordnung dient Abbildung 19.

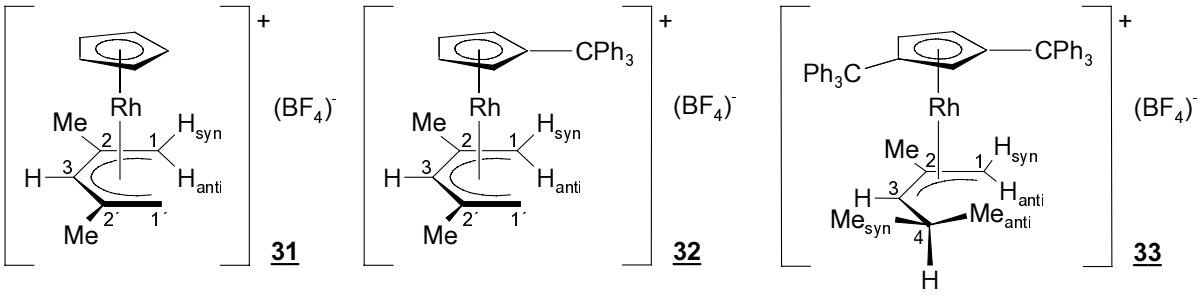


Abbildung 19. Zuordnung der ^{1}H-NMR-Signale für die Komplexe **31** bis **33**.

Tabelle 24. ^{1}H-NMR-Daten von [Rh(Cp)(C_7H_{11})]((BF_4) **31**, [Rh(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)]((BF_4) **32** und [Rh{(1-3-η)-C_7H_{13}}{$C_5H_3(CPh_3)_2$}]((BF_4) **33** (200 MHz, δ in ppm).

Zuordnung	**31** [a]	**32** [a]	**33** [a]	**31** [b]	**32** [b]	**33** [b]
C^1–H_{anti}	2.17 ddd	2.31 ddd	2.45 s (br)	1.88 m	1.77 m	2.22 s (br)
C^1–H_{syn}	4.33 m	3.50 m	4.18 s (br)	4.22 m	3.38 m	3.94 m
C^2–Me	2.34 s	2.15 s	1.70 s	2.33 s	2.15 s	1.34 s
C^3–H	6.98 s (br)	6.86 s (br)	6.20 m	6.84 s (br)	6.81 s (br)	6.13 m
C^4–Me_{syn}	-------	-------	1.46 d	-------	-------	1.45 d
C^4–Me_{anti}	-------	-------	1.13 d	-------	-------	1.14 d
C^4–H	-------	-------	2.61 sept.	-------	-------	2.30 sept.
Cp–H	6.05 d	5.89 m 5.75 m	5.90 s (br) 5.02 s (br) 4.67 s (br)	5.87 d	5.84 m 5.48 m	5.65 s (br) 4.81 s (br) 3.88 s (br)
Ph–H	-------	7.2-7.5 m	7.2-7.5 m	-------	7.2-7.4 m	7.1-7.4 m

[a] d_6-Aceton, RT; [b] $CDCl_3$, RT

Wenn man die δ-Werte der Neutralverbindung **30** mit denen der ionischen Spezies **31** und **32** vergleicht, fällt sofort auf, dass mit der geringeren Elektronendichte am Rhodiumzentrum eine deutliche Tieffeldverschiebung einhergeht. Besonders betrifft dieses die Protonen C^3–H, C^1–H_{syn} und Cp–H.

Es ist bemerkenswert, dass die beiden **ionischen** Komplexe **31** und **32** sogar unter normalen EI-Bedingungen massenspektrometrisch detektierbar sind. Die dabei erhaltenen Messwerte befinden sich im experimentellen Teil, an dieser Stelle beschränke ich mich auf die Daten aus den FAB-MS-Messungen.

Im FAB-Massenspektrum von Verbindung **31** sind das Molekülion bei *m/z* = 263 und das Fragmention $[M^+ - H_2]$ bei *m/z* = 261 mit einer Intensität von 66 % bzw. 30 % sehr gut zu erkennen. Weiterhin treten nur noch Signale hervor, die auf Zerfallsprozesse des „offenen" Liganden zurückgeführt werden, wobei der Basispeak bei *m/z* = 55 $[C_4H_7]^+$ liegt.

Auch bei Spezies **32** ist das Molekülion (*m/z* = 505, 34 %) deutlich ausgeprägt. Es zerfällt in die folgenden Tochterionen: *m/z* = 410, 19 %, $[M^+ - C_7H_{11}]$; *m/z* = 331, 28 %, $[M^+ - C_7H_{12} - C_6H_6]$ und *m/z* = 261, 12 %, $[M^+ - Ph_3CH]$. Der Basispeak stammt vom sehr stabilen Triphenylcarbonium-Ion bei *m/z* = 243.

Die Verbindung **33** ließ sich nicht von **32** abtrennen. Daher konnte nur eine Mischprobe gemessen werden, bei der drei relevante Peaks gefunden wurden: Das Molekülion bei *m/z* = 749 (4 %), ein Fragmention, welches durch Verlust des allylischen Liganden gebildet wird (*m/z* = 652, 2 %, $[M^+ - C_7H_{13}]$ und ein deutliches Signal bei *m/z* = 507, 35 %, $[M^+ + H - Ph_3C]$.

4.3.1.4 Kristallstruktur von $[Rh(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)](BF_4)$ 32

1.1.1.1.1 Synthese und Eigenschaften von $[Rh(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)](BF_4)$ 32

Der Titelkomplex (η^5-2,4-Dimethylpentadienyl)[(1-triphenylmethyl)-η^5-cyclopentadienyl]rhodium-(III)tetrafluoroborat wurde als unerwartetes Hauptprodukt aus der Hydridabspaltungsreaktion von $[Rh(Cp)(C_7H_{12})]$ mit $[Ph_3C](BF_4)$ isoliert (Gl. 20) und stellt den ersten „halboffenen" Rhodocenium-Komplex mit dem ungewöhnlich substituierten Cyclopentadienyl-Liganden dar. Die Verbindung wurde von gleichzeitig gebildetem Triphenylmethan durch mehrfaches Umfällen abgetrennt.

$$[Rh(Cp)(C_7H_{12})] + [Ph_3C]^+ (BF_4)^- \xrightarrow[-50\ °C \Rightarrow 0\ °C,\ 4\ h]{CH_2Cl_2,\ N_2} [Rh(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)]^+ (BF_4)^- + H_2 + [Rh(C_7H_{13})\{C_5H_3(CPh_3)_2\}]^+ (BF_4)^- + [Rh(Cp)(C_7H_{11})]^+ (BF_4)^- + Ph_3CH \quad \textbf{(20)}$$

Der rote Komplex wurde mittels ^{1}H-NMR, FAB-MS und HR-MS eindeutig charakterisiert. Die Verbindung ist schlecht löslich in Pentan und Ether und gut in hochpolaren Lösungsmitteln. Ein geeigneter oranger Einkristall konnte aus einer Aceton-Lösung des Produktgemisches, bestehend aus ca. 50 % $[Rh(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)](BF_4)$ **32**, ca. 40 % $[Rh(C_7H_{11})\{C_5H_3(CPh_3)_2\}](BF_4)$ **33** und ca. 10 % $[Rh(Cp)(C_7H_{11})](BF_4)$ **31**, bei –25 °C durch langsames Verdampfen des Solvens gezüchtet werden.

4.3.1.4.2 Röntgenstrukturanalyse von $[Rh(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)](BF_4)$ 32

Ein ausgewählter Einkristall mit den Dimensionen (0.38 × 0.34 × 0.06) mm^3 wurde auf einem Dreikreisdiffraktometer *Siemens* Smart unter Verwendung von Mo K_α-Strahlung (Graphitmonochromator)

bei RT untersucht. Die Zellkonstanten wurden mittels einer Verfeinerung nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode bestimmt. Im ω-Scan wurden insgesamt 25261 Reflexintensitäten aufgenommen, von denen nach Mittelung aller symmetrieäquivalenten Reflexe 4748 symmetrieunabhängige verblieben.

$[Rh(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)](BF_4)$ kristallisiert orthorhombisch in der nichtchiralen Raumgruppe Pbca (Nr. 61) mit Z = 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der kleinsten asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül. Das Rhodiumatom wurde mit Hilfe des Programms SHELXS86 durch die Schweratommethode lokalisiert. Alle fehlenden Nichtwasserstoffatome und einige Wasserstoffatome (C^1H_2, C^5H_2, CpH9-10, PhH23-25 und PhH42-43) konnten in der nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthese unter Verwendung von SHELXL93 gefunden werden.

Trotz einiger recht hoher Temperaturfaktoren wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 mit dem Programm SHELXL93 verfeinert. Die Positionen der meisten Wasserstoffatome wurden unter Annahme idealer Lagen mit den Abständen 0.97 Å (Csp^3–H) bzw. 0.96 Å (Csp^2–H) berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt.

Nach dem letzten Zyklus der Verfeinerung betrug der abschließende $wR_2(F^2)$-Wert 0.2017 für alle Reflexe, der konventionelle $R(F)$-Wert 0.0954 für $[F_o > 4\,\sigma(F_o)]$ (2725 von 4731 Reflexen, 57.60 %). Die relativ schlechten R-Werte gehen im Wesentlichen auf die Fehlordnung des Anions $(BF_4)^-$ zurück. Es verblieb eine Restelektronendichte von 1.061 e $Å^{-3}$ um 1.66 Å von F2 entfernt. Alle geometrischen Berechnungen wurden mit Hilfe der Programme PLATON93 und SHELXL93 erstellt.

In Abbildung 20 wird der gesamte Komplex inklusive der Atomnummerierung gezeigt. Es sind zusätzlich zwei unterschiedliche Perspektiven der im Kristall vorliegenden Molekülstruktur des Kations wiedergegeben (Abbildung 21: Perspektive entlang der Achse Centroid Cz_{Cp}–Rh und Abbildung 22: Perspektive entlang der Pentadienylebene). Dabei wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die Phenylringe weggelassen. Die intermolekulare Vernetzung der Moleküle über H···F-Wechselwirkungen zeigt Abbildung 23. Auch bei dieser Abbildung wurden unbeteiligte Molekülfragmente entfernt. Die Messbedingungen und wichtigen Kristallstrukturdaten, die Atomkoordinaten und $U_{(eq)}$, die anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, die Wasserstoffpositionen, Bindungsabstände, ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie ausgewählte Mittelwerte der Bindungsabstände und Interplanarwinkel sind in Tabelle 25 bis Tabelle 31 zusammengefasst.

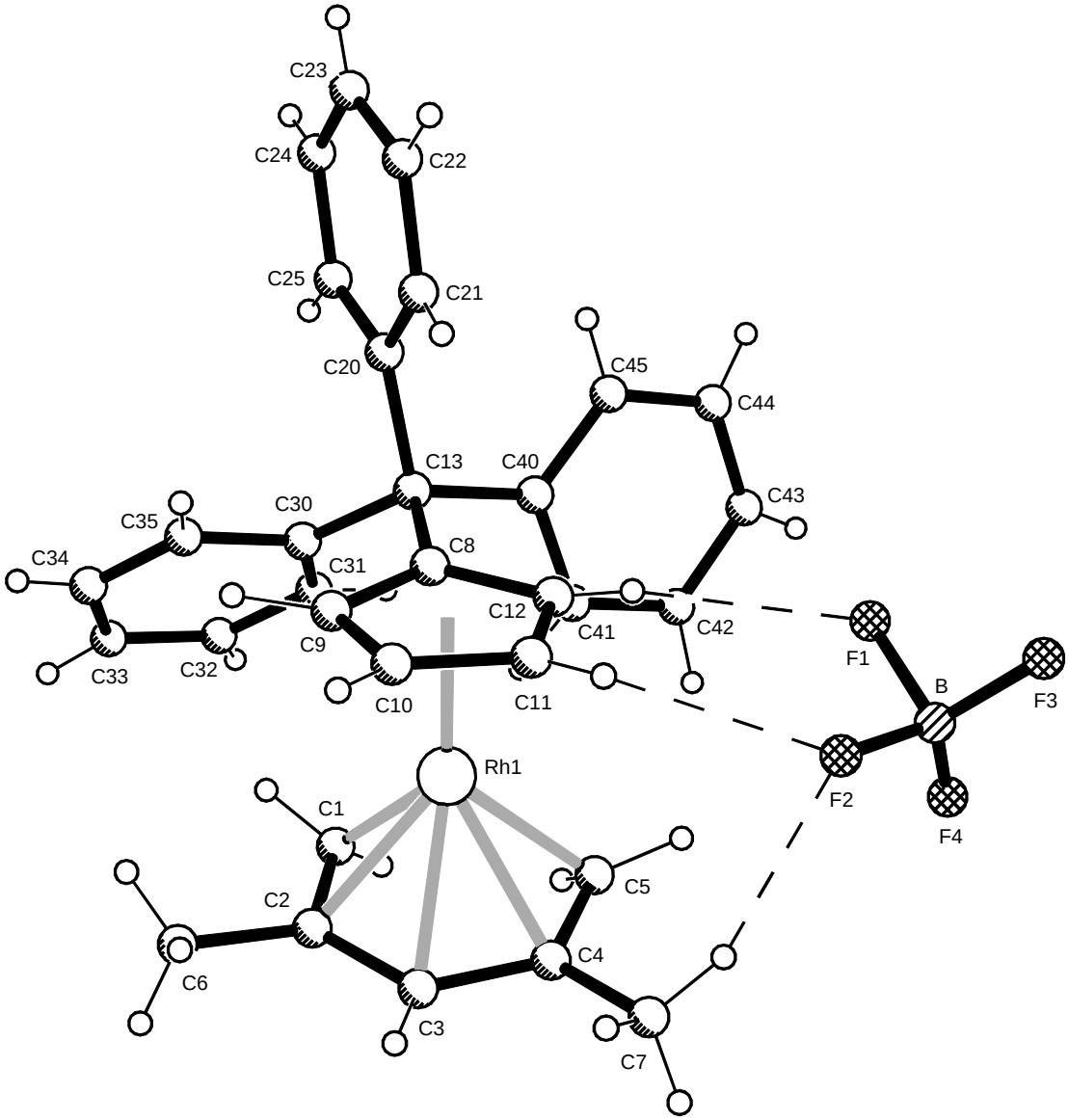


Abbildung 20. Molekülstruktur von **[Rh(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)](BF_4)** **<u>32</u>** im Kristall.

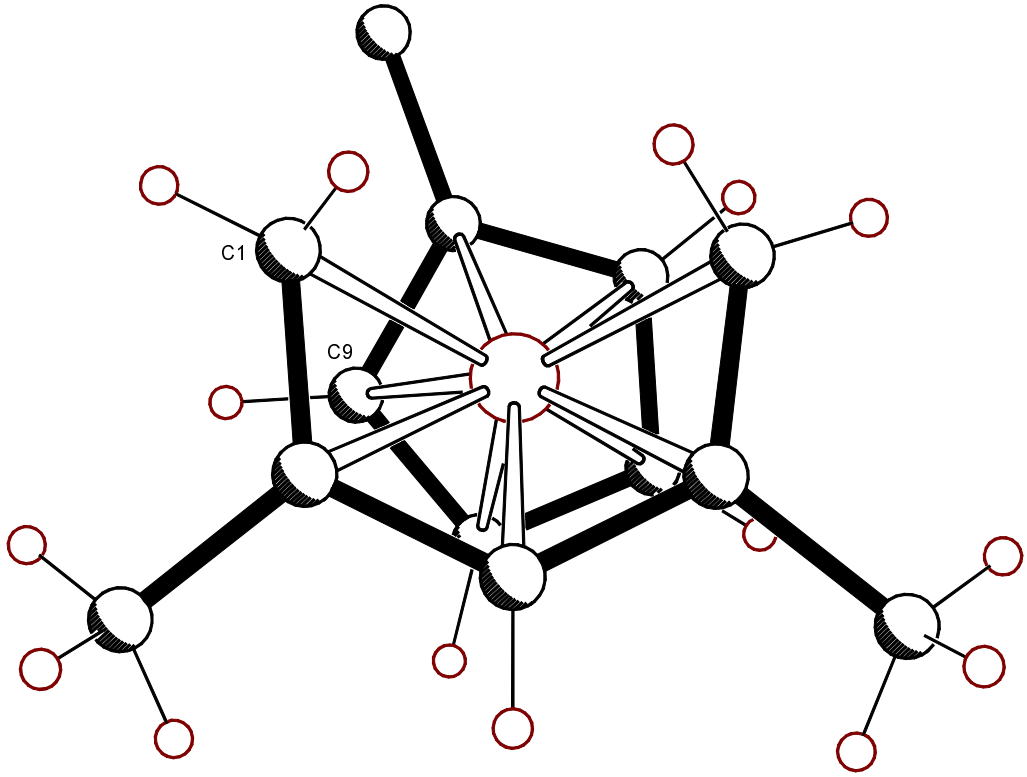


Abbildung 21. Molekülstruktur des Kations $\mathbf{C_{31}H_{30}Rh^+}$ im Kristall (Draufsicht).

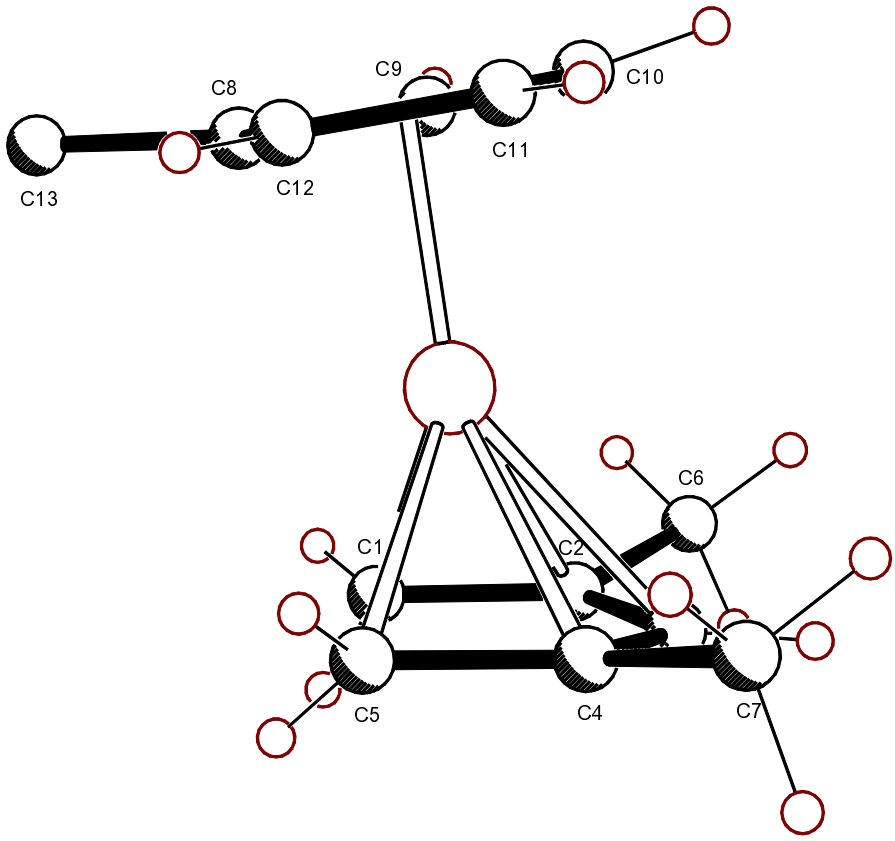


Abbildung 22. Molekülstruktur des Kations $\mathbf{C_{31}H_{30}Rh^+}$ im Kristall (Seitenansicht).

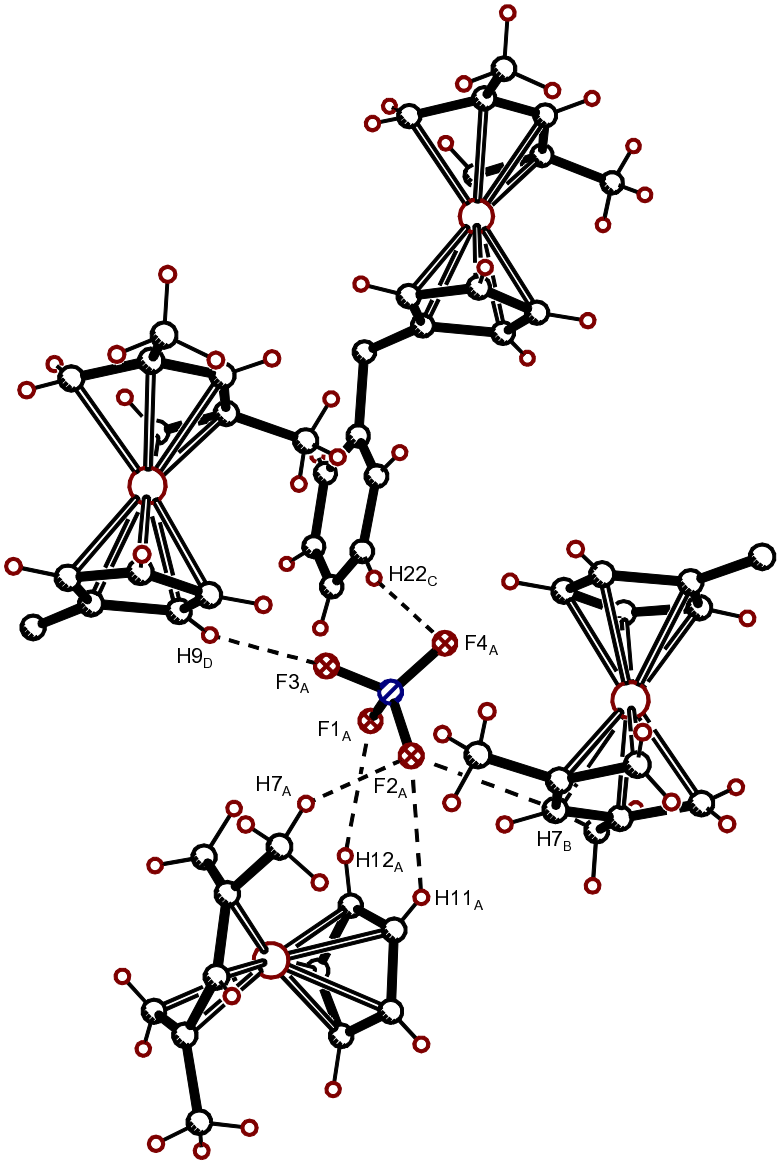


Abbildung 23. Ausschnitt aus der Packung von **32** (H···F-Wechselwirkungen).

Tabelle 25. Kristallstrukturdaten von **[Rh(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)](BF_4) 32**.

Verbindung	[Rh(η^5-C_7H_{11})(η^5-$C_5H_4CPh_3$)](BF_4)
Summenformel	$C_{31}H_{30}BF_4Rh$
Molmasse	M = 592.29 g mol^{-1}
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Gitterparameter	a = 9.1761(2) Å α = 90 °
	b = 17.0944(3) Å β = 90 °
	c = 34.4069(5) Å γ = 90 °
Kristallgröße	(0.38 x 0.34 x 0.06) mm^3
Zellenvolumen	V = 5397.1(2) $Å^3$
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8
Dichte (berechnet)	ρ = 1.458 g cm^{-3}
F(000)	2416
Linearer Absorptionskoeffizient	μ(Mo Kα) = 0.679 mm^{-1}
Messbereich	2.36 ° ≤ 2 θ ≤ 50.0 °
h, k, l-Bereich	–13 ≤ h ≤ 12, –24 ≤ k ≤ 20, –48 ≤ l ≤ 23
Messtemperatur	Raumtemperatur
Extinktionskoeffizient	0.00011(10)
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	25261
davon symmetrieunabhängige Reflexe	4748 [$R_{(int)}$ = 0.1871]
für Verfeinerung verwendete Reflexe	n = 4731
Parameterzahl	p = 381
max. / min. Restelektronendichte	1.061 und –0.634 e $Å^{-3}$
GOF = S = $[\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$	1.112
$R = \Sigma \big\| \|F_o\| - \|F_c\| \big\| / \Sigma\|F_o\|$	0.0954 [$F_o > 4\ \sigma(F_o)$], 0.1710 (alle Daten)
$wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$	0.1703 [$F_o > 4\ \sigma(F_o)$], 0.2017 (alle Daten)

Tabelle 26. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{(eq)}$ [$Å^2$] von **[Rh(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)](BF_4) 32**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
Rh	0.6556(1)	0.3324(1)	0.0857(1)	0.031(1)
C(1)	0.4719(13)	0.3343(9)	0.1266(4)	0.045(3)
C(2)	0.4170(11)	0.3283(7)	0.0882(3)	0.044(3)
C(3)	0.4685(12)	0.2682(6)	0.0620(3)	0.035(3)
C(4)	0.5839(13)	0.2153(6)	0.0686(4)	0.041(3)
C(5)	0.6627(15)	0.2106(6)	0.1036(4)	0.043(3)
C(6)	0.3219(13)	0.3903(7)	0.0710(4)	0.058(4)
C(7)	0.6377(13)	0.1702(7)	0.0332(3)	0.053(3)
C(8)	0.8099(10)	0.4175(5)	0.1107(3)	0.024(2)
C(9)	0.7187(12)	0.4548(6)	0.0813(3)	0.035(3)
C(10)	0.7460(16)	0.4216(8)	0.0442(3)	0.043(3)
C(11)	0.8463(13)	0.3609(6)	0.0497(3)	0.040(3)
C(12)	0.8877(10)	0.3579(6)	0.0893(3)	0.031(3)
C(13)	0.8386(10)	0.4411(5)	0.1532(3)	0.022(2)
C(20)	0.9403(10)	0.5137(5)	0.1525(3)	0.025(2)
C(21)	1.0320(11)	0.5318(6)	0.1224(3)	0.033(3)
C(22)	1.1323(11)	0.5922(6)	0.1251(4)	0.038(3)
C(23)	1.1409(13)	0.6377(6)	0.1572(4)	0.041(3)
C(24)	1.0497(14)	0.6212(6)	0.1881(4)	0.042(3)
C(25)	0.9507(12)	0.5598(7)	0.1866(4)	0.034(3)
C(30)	0.6922(10)	0.4654(6)	0.1731(3)	0.028(2)
C(31)	0.6325(10)	0.4272(6)	0.2057(3)	0.028(2)
C(32)	0.4988(11)	0.4488(7)	0.2198(3)	0.040(3)
C(33)	0.4195(11)	0.5087(7)	0.2032(3)	0.040(3)
C(34)	0.4824(11)	0.5496(6)	0.1728(3)	0.033(3)
C(35)	0.6142(10)	0.5283(5)	0.1587(3)	0.027(2)
C(40)	0.9191(10)	0.3724(6)	0.1740(3)	0.028(2)
C(41)	0.8460(12)	0.3029(6)	0.1804(3)	0.031(2)
C(42)	0.9160(13)	0.2398(7)	0.1991(3)	0.038(3)
C(43)	1.0613(14)	0.2465(7)	0.2102(4)	0.045(3)
C(44)	1.1347(12)	0.3147(6)	0.2029(3)	0.040(3)
C(45)	1.0648(11)	0.3776(6)	0.1848(3)	0.031(3)
B	0.0760(19)	0.1533(15)	0.0534(5)	0.074(6)
F(1)	0.1023(17)	0.2047(9)	0.0862(5)	0.196(7)
F(2)	-0.0067(11)	0.1963(7)	0.0309(3)	0.133(5)
F(3)	0.0165(13)	0.1029(9)	0.0725(6)	0.212(9)
F(4)	0.2111(10)	0.1406(8)	0.0424(2)	0.125(4)

Tabelle 27. Anisotrope Temperaturfaktoren [Å^2] von **[Rh(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)](BF_4) 32**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh	0.027(1)	0.032(1)	0.033(1)	-0.007(1)	0.003(1)	-0.008(1)
C(1)	0.030(6)	0.041(8)	0.064(9)	-0.005(9)	0.014(6)	-0.010(7)
C(2)	0.023(5)	0.061(8)	0.047(6)	-0.018(7)	0.003(5)	-0.011(6)
C(3)	0.034(6)	0.033(6)	0.038(6)	-0.015(5)	-0.003(5)	-0.008(5)
C(4)	0.035(7)	0.032(7)	0.056(8)	-0.012(6)	-0.007(6)	-0.011(5)
C(5)	0.042(8)	0.033(6)	0.054(8)	0.004(6)	0.011(8)	-0.003(6)
C(6)	0.038(8)	0.055(8)	0.083(9)	-0.021(7)	-0.006(7)	-0.003(6)
C(7)	0.042(7)	0.045(7)	0.071(8)	-0.024(7)	-0.007(7)	-0.002(7)
C(8)	0.029(6)	0.010(5)	0.032(5)	0.006(4)	0.002(4)	-0.008(4)
C(9)	0.034(6)	0.027(6)	0.043(7)	-0.001(6)	-0.004(6)	-0.014(5)
C(10)	0.059(8)	0.041(8)	0.030(6)	0.000(6)	0.009(7)	-0.020(6)
C(11)	0.040(7)	0.041(7)	0.039(6)	-0.011(5)	0.020(6)	-0.020(6)
C(12)	0.023(5)	0.030(6)	0.041(6)	0.000(5)	0.012(5)	-0.004(4)
C(13)	0.014(5)	0.021(5)	0.031(5)	-0.007(4)	0.000(5)	-0.005(5)
C(20)	0.020(5)	0.018(5)	0.036(6)	0.001(5)	-0.004(5)	0.003(4)
C(21)	0.031(6)	0.025(6)	0.043(6)	-0.001(5)	-0.002(5)	0.004(5)
C(22)	0.016(6)	0.027(6)	0.070(8)	0.004(6)	-0.005(6)	-0.004(5)
C(23)	0.023(6)	0.015(5)	0.085(10)	-0.001(6)	-0.024(7)	-0.002(5)
C(24)	0.042(7)	0.024(6)	0.060(8)	-0.012(6)	-0.028(7)	0.008(6)
C(25)	0.022(6)	0.030(6)	0.048(7)	0.001(6)	-0.005(6)	0.002(5)
C(30)	0.020(6)	0.029(6)	0.035(6)	-0.010(5)	-0.004(4)	0.001(4)
C(31)	0.020(6)	0.029(6)	0.035(6)	0.003(5)	0.001(5)	-0.002(5)
C(32)	0.027(6)	0.056(8)	0.037(6)	-0.007(6)	0.005(5)	0.002(6)
C(33)	0.017(6)	0.055(8)	0.047(7)	-0.026(6)	-0.002(5)	0.003(6)
C(34)	0.025(6)	0.023(6)	0.052(7)	-0.003(5)	-0.007(5)	0.006(5)
C(35)	0.024(6)	0.016(5)	0.040(6)	-0.003(5)	-0.009(5)	0.005(4)
C(40)	0.019(5)	0.025(6)	0.040(6)	-0.006(5)	0.001(5)	0.003(5)
C(41)	0.026(5)	0.027(5)	0.040(6)	-0.005(5)	-0.005(6)	0.012(5)
C(42)	0.041(7)	0.026(6)	0.047(7)	-0.001(6)	0.005(6)	0.001(6)
C(43)	0.046(8)	0.031(7)	0.057(8)	0.008(7)	0.005(6)	0.015(6)
C(44)	0.030(7)	0.032(7)	0.056(7)	-0.020(5)	-0.005(6)	0.019(5)
C(45)	0.021(6)	0.024(6)	0.047(6)	-0.006(5)	0.008(5)	0.004(5)
B	0.044(10)	0.140(20)	0.038(8)	0.034(12)	0.003(7)	0.022(12)
F(1)	0.177(14)	0.205(15)	0.206(14)	-0.060(13)	-0.067(12)	0.110(12)
F(2)	0.089(7)	0.204(12)	0.107(8)	0.091(8)	-0.016(6)	0.036(8)
F(3)	0.103(10)	0.186(13)	0.347(21)	0.193(15)	-0.015(11)	-0.052(9)
F(4)	0.061(6)	0.251(14)	0.062(5)	-0.020(7)	0.004(5)	0.012(7)

Tabelle 28. Wasserstoffpositionen[§] und isotrope Temperaturfaktoren [Å^2] von **[Rh(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)](BF_4) 32**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
H(1A)	0.4538(149)	0.3811(82)	0.1431(38)	0.086(50)
H(1B)	0.4720(94)	0.2940(50)	0.1388(24)	0.05(26)
H(3)	0.4204(12)	0.2640(6)	0.0383(3)	0.042
H(5A)	0.7663(102)	0.1903(47)	0.1018(23)	0.015(23)
H(5B)	0.6172(81)	0.2096(43)	0.1279(23)	0.00(20)
H(6A)	0.2220(15)	0.3740(23)	0.0722(22)	0.088
H(6B)	0.3491(62)	0.3987(35)	0.0444(8)	0.088
H(6C)	0.3338(71)	0.4381(15)	0.0853(16)	0.088
H(7A)	0.6232(79)	0.2012(20)	0.0103(4)	0.079
H(7B)	0.5843(61)	0.1222(22)	0.0309(14)	0.079
H(7C)	0.7396(24)	0.1589(41)	0.0362(11)	0.079
H(9)	0.6629(115)	0.5033(62)	0.0864(30)	0.047(29)
H(10)	0.7126(130)	0.4415(71)	0.0203(34)	0.062(42)
H(11)	0.8804(13)	0.3277(6)	0.0303(3)	0.048
H(12)	0.9545(10)	0.3231(6)	0.0999(3)	0.038
H(21)	1.0268(11)	0.5029(6)	0.0996(3)	0.040
H(22)	1.1950(11)	0.6017(6)	0.1043(4)	0.045
H(23)	1.1943(142)	0.6731(77)	0.1623(38)	0.074(48)
H(24)	1.0528(104)	0.6456(53)	0.2147(28)	0.032(28)
H(25)	0.8955(117)	0.5564(65)	0.2049(30)	0.040(37)
H(31)	0.6841(10)	0.3871(6)	0.2177(3)	0.034
H(32)	0.4606(11)	0.4225(7)	0.2412(3)	0.048
H(33)	0.3267(11)	0.5211(7)	0.2121(3)	0.048
H(34)	0.4336(11)	0.5920(6)	0.1619(3)	0.040
H(35)	0.6541(10)	0.5572(5)	0.1384(3)	0.032
H(41)	0.7498(12)	0.2976(6)	0.1724(3)	0.037
H(42)	0.8617(128)	0.1954(66)	0.2041(31)	0.056(37)
H(43)	0.10841(113)	0.2056(60)	0.2210(29)	0.033(32)
H(44)	1.2319(12)	0.3193(6)	0.2102(3)	0.047
H(45)	1.1163(11)	0.4234(6)	0.1799(3)	0.037

[§] Die Positionen der meisten Wasserstoffatome wurden unter Annahme idealer Verhältnisse (Csp^3–H 0.97 Å bzw. Csp^2–H 0.96 Å) berechnet.

Tabelle 29. Bindungsabstände und Mittelwerte [Å] in **[Rh(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)](BF_4) 32**.

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Rh-C(1)	2.195(12)	C(9)-C(10)	1.418(15)	C(40)-C(41)	1.382(14)
Rh-C(2)	2.193(10)	C(10)-C(11)	1.40(2)	C(40)-C(45)	1.390(13)
Rh-C(3)	2.196(10)	C(11)-C(12)	1.417(14)	C(41)-C(42)	1.409(14)
Rh-C(4)	2.188(10)	C(13)-C(20)	1.552(12)	C(42)-C(43)	1.39(2)
Rh-C(5)	2.173(11)	C(13)-C(30)	1.565(13)	C(43)-C(44)	1.37(2)
Rh-C(8)	2.204(9)	C(13)-C(40)	1.562(13)	C(44)-C(45)	1.400(14)
Rh-C(9)	2.175(10)				
Rh-C(10)	2.248(12)	C(20)-C(21)	1.370(14)	B-F(1)	1.45(2)
Rh-C(11)	2.199(10)	C(20)-C(25)	1.419(15)	B-F(2)	1.31(2)
Rh-C(12)	2.177(9)	C(21)-C(22)	1.385(13)	B-F(3)	1.21(2)
C(1)-C(2)	1.41(2)	C(22)-C(23)	1.35(2)	B-F(4)	1.31(2)
C(2)-C(3)	1.448(15)	C(23)-C(24)	1.38(2)		
C(2)-C(6)	1.50(2)	C(24)-C(25)	1.39(2)	F(1)-H(12A)	2.482
C(3)-C(4)	1.411(15)	C(30)-C(31)	1.409(13)	F(2)-H(7A)	2.42
C(4)-C(5)	1.41(2)	C(30)-C(35)	1.384(13)	F(2)-H(11A)	2.473
C(4)-C(7)	1.523(15)	C(31)-C(32)	1.370(13)	F(2)-H(7B)	2.55
C(8)-C(9)	1.459(14)	C(32)-C(33)	1.380(15)	F(3)-H(9C)	2.416
C(8)-C(12)	1.444(13)	C(33)-C(34)	1.385(15)	F(4)-H(22D)	2.393
C(8)-C(13)	1.540(12)	C(34)-C(35)	1.352(13)		
Rh-C(1-5)	2.19	C-C(1-5)	1.42		
Rh-C(8-12)	2.20	C-C(8-12)	1.43		

Tabelle 30. Bindungs- und Torsionswinkel [°] in **[Rh(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)](BF_4) 32**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(1)-C(2)-C(3)	120.8(11)	C(9)-Rh-C(8)	38.8(4)
C(1)-C(2)-C(6)	122.4(11)	C(10)-C(11)-C(12)	109.4(10)
C(1)-C(2)-Rh	71.4(6)	C(10)-C(11)-Rh	73.6(7)
C(1)-Rh-C(10)	133.2(5)	C(10)-C(9)-C(8)	110.4(11)
C(1)-Rh-C(3)	69.0(4)	C(10)-C(9)-Rh	74.1(7)
C(1)-Rh-C(8)	103.8(4)	C(11)-C(10)-C(9)	107.1(11)
C(2)-C(1)-Rh	71.0(6)	C(11)-C(10)-Rh	69.8(7)
C(2)-C(3)-Rh	70.3(6)	C(11)-C(12)-C(8)	109.1(10)
C(2)-Rh-C(1)	37.6(4)	C(11)-C(12)-Rh	71.6(6)
C(2)-Rh-C(10)	114.5(5)	C(11)-Rh-C(1)	166.0(5)
C(2)-Rh-C(11)	145.4(5)	C(11)-Rh-C(10)	36.6(4)
C(2)-Rh-C(3)	38.6(4)	C(11)-Rh-C(3)	121.5(4)
C(2)-Rh-C(8)	130.2(4)	C(11)-Rh-C(8)	64.1(4)
C(3)-C(2)-C(6)	116.2(10)	C(12)-C(11)-Rh	70.4(6)
C(3)-C(2)-Rh	71.1(6)	C(12)-C(8)-C(13)	125.5(9)
C(3)-C(4)-C(5)	123.7(11)	C(12)-C(8)-C(9)	103.9(9)

Tabelle 30. Fortsetzung

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(3)-C(4)-C(7)	116.0(10)	C(12)-C(8)-Rh	69.9(5)
C(3)-C(4)-Rh	71.7(6)	C(12)-Rh-C(1)	135.4(4)
C(3)-Rh-C(10)	113.1(4)	C(12)-Rh-C(10)	62.6(5)
C(3)-Rh-C(8)	167.7(4)	C(12)-Rh-C(11)	37.9(4)
C(4)-C(3)-C(2)	126.5(10)	C(12)-Rh-C(2)	168.6(4)
C(4)-C(3)-Rh	70.7(6)	C(12)-Rh-C(3)	152.5(4)
C(4)-C(5)-Rh	71.7(7)	C(12)-Rh-C(4)	119.5(4)
C(4)-Rh-C(1)	87.2(5)	C(12)-Rh-C(8)	38.4(4)
C(4)-Rh-C(10)	124.0(4)	C(13)-C(8)-Rh	130.6(6)
C(4)-Rh-C(11)	106.8(4)	C(20)-C(21)-C(22)	121.7(11)
C(4)-Rh-C(2)	71.5(4)	C(21)-C(20)-C(13)	123.9(9)
C(4)-Rh-C(3)	37.6(4)	C(21)-C(20)-C(25)	117.5(9)
C(4)-Rh-C(8)	154.4(4)	C(22)-C(23)-C(24)	118.7(10)
C(5)-C(4)-C(7)	119.7(11)	C(23)-C(22)-C(21)	121.3(11)
C(5)-C(4)-Rh	70.5(6)	C(23)-C(24)-C(25)	121.3(11)
C(5)-Rh-C(1)	81.1(5)	C(24)-C(25)-C(20)	119.6(11)
C(5)-Rh-C(10)	145.3(5)	C(25)-C(20)-C(13)	118.2(9)
C(5)-Rh-C(11)	110.7(5)	C(30)-C(13)-C(20)	108.0(7)
C(5)-Rh-C(12)	98.5(5)	C(30)-C(13)-C(40)	113.8(8)
C(5)-Rh-C(2)	89.2(5)	C(31)-C(30)-C(13)	124.1(8)
C(5)-Rh-C(3)	69.5(5)	C(32)-C(31)-C(30)	120.4(10)
C(5)-Rh-C(4)	37.8(4)	C(32)-C(33)-C(34)	118.1(10)
C(5)-Rh-C(8)	120.2(4)	C(33)-C(32)-C(31)	121.5(11)
C(6)-C(2)-Rh	123.0(8)	C(34)-C(35)-C(30)	122.5(10)
C(7)-C(4)-Rh	125.4(8)	C(35)-C(30)-C(13)	119.3(9)
C(8)-C(12)-Rh	71.7(5)	C(35)-C(30)-C(31)	116.5(9)
C(8)-C(13)-C(20)	107.3(7)	C(35)-C(34)-C(33)	120.7(10)
C(8)-C(13)-C(30)	109.9(8)	C(40)-C(13)-C(20)	109.0(8)
C(8)-C(13)-C(40)	108.7(7)	C(40)-C(41)-C(42)	120.5(11)
C(8)-C(9)-Rh	71.7(6)	C(40)-C(45)-C(44)	120.6(10)
C(8)-Rh-C(10)	64.0(4)	C(41)-C(40)-C(13)	119.4(9)
C(9)-C(10)-Rh	68.6(6)	C(41)-C(40)-C(45)	118.6(10)
C(9)-C(8)-C(13)	130.0(9)	C(43)-C(42)-C(41)	120.3(11)
C(9)-C(8)-Rh	69.5(5)	C(43)-C(44)-C(45)	120.8(11)
C(9)-Rh-C(1)	104.0(5)	C(44)-C(43)-C(42)	119.1(11)
C(9)-Rh-C(10)	37.3(4)	C(45)-C(40)-C(13)	121.9(9)
C(9)-Rh-C(11)	62.3(4)	F(1)-B-F(2)	97(2)
C(9)-Rh-C(12)	63.3(4)	F(1)-B-F(3)	117(2)
C(9)-Rh-C(2)	107.4(5)	F(1)-B-F(4)	117(2)
C(9)-Rh-C(3)	131.5(4)	F(3)-B-F(2)	102.0(14)
C(9)-Rh-C(4)	160.1(5)	F(4)-B-F(2)	100.5(14)
C(9)-Rh-C(5)	158.9(5)	F(4)-B-F(3)	118(2)
C(9)-C(8)-C(12)-C(30)	-147.8(17)	C(9)-C(8)-C(13)-C(20)	-73.8(12)
C(12)-C(8)-C(13)-C(40)	-21.3(12)	C(12)-C(8)-C(13)-C(20)	96.3(10)

Tabelle 31. Interplanarwinkel* [°] von **[Rh(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)](BF_4) 32**.

θ Ebene 1 - Ebene 2	10.85(69)	θ Ebene 3 - Ebene 4	81.61(28)
		θ Ebene 4 - Ebene 5	48.88(34)
Ebene 1: [C1-C5]	(C2: 0.034(8))	C6: 0.364(19) C7: 0.237(19)	Rh: 1.562(6)
Ebene 2: [C8-C12]	(C10: 0.018(7))	C13: 0.216(17)	Rh: 1.835(4)
Ebene 3: [C20-C25]	(C22: 0.012(7))		
Ebene 4: [C30-C35]	(C30: 0.031(6)		
Ebene 5: [C40-C45]	(C40: 0.012(7))		

* Die größte Auslenkung von der Ausgleichsebene ist zusammen mit dem betreffenden Atom in Klammern angegeben (in Å).

4.3.1.4.3 Diskussion der Molekülstruktur von [Rh(C_7H_{11})($C_5H_4CPh_3$)](BF_4) 32

Der Titelkomplex kristallisiert orthorhombisch in der nichtchiralen Raumgruppe Pbca (Nr. 61) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle, in der alle Atome allgemeine Lagen besetzen.

Wie in Abbildung 21 dargestellt, ist das zentrale Rhodiumatom sandwichartig koordiniert, dabei sind die beiden Liganden nahezu ekliptisch angeordnet. Es existieren vergleichbare Beispiele sowohl für ekliptische als auch für gestaffelte „halboffene“ Metallocene. [65]

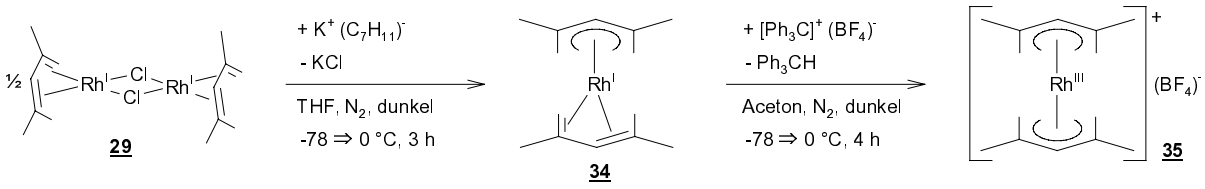
Abbildung 22 zeigt, dass die beiden Liganden praktisch eben und nahezu koplanar angeordnet sind, der Interplanarwinkel zwischen den beiden Ligandenausgleichsebenen beträgt 10.85 (0.69) °. Die Methylgruppen sind wie bei analogen Verbindungen zum Metallatom hingebogen. [58] Es ist erkennbar, dass das Rhodiumatom mittig oberhalb des Pentadienylliganden positioniert ist. Dieser Befund wird von der Tatsache unterstützt, dass der Rh–C-Abstand für alle fünf π-gebundenen Kohlenstoffatome mit 2.173(11) bis 2.196(10) Å praktisch identisch ist. Im Gegensatz dazu ist das Co-Atom in [Co(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) [65] zur geschlossenen und das Ir-Atom in [Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) (siehe 4.3.2.4.3) zur offenen Ligandenseite hin verlagert.

Das Rhodiumatom sitzt, in Bezug auf die Ausgleichsebenen [C1 - C5] und [C8 - C12], mit 1.562(6) Å deutlich näher am offenen Liganden als am Cp-Ring (1.835(4) Å), jedoch sind die Mittelwerte der Rh–C-Bindungslängen für beide Liganden nahezu identisch (Rh–C_{C7H11}: 2.19 Å und Rh–C_{Cp}: 2.20 Å). Der Vergleich der C–C-Bindungslängen ergibt die erwarteten, praktisch identischen Durchschnittswerte C_{C7H11}–C_{C7H11} = 1.42 Å und C_{Cp}–C_{Cp} = 1.43 Å. Diese Tendenzen wurden auch schon bei den isoelektronischen Verbindungen [Co(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) und [Fe(Cp)(C_7H_{11})] berichtet. [65]

Betrachtet man die C–C–C-Bindungswinkel, so fällt auf, dass die Werte für C1–C2–C3 mit 120.8(11) °, C2–C3–C4 mit 126.5(10) ° und C3–C4–C5 mit 123.7(11) ° ähnlich sind. Bei vergleichbaren Pentadienylkomplexen werden üblicherweise auch nur Unterschiede von 4-6 ° festgestellt. [65]

4.3.1.5 Synthese und Eigenschaften der „offenen“ Pentadienyl-Komplexe

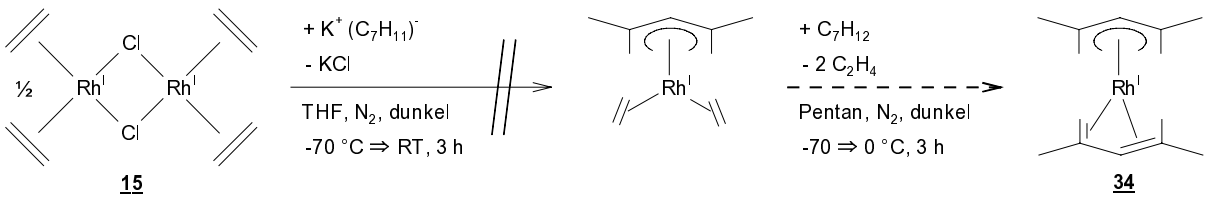
Aufgrund der erfolgreichen vierstufigen Synthese der „halboffenen“ Spezies **31**, ausgehend von $RhCl_3$ x 3 H_2O mit einer Gesamtausbeute von 24 %, sollte diese Syntheseroute jetzt auf die „offenen“ Verbindungen **34** und **35** übertragen werden (Schema 11). Von **34** existierten bisher neben dem Massenspektrum lediglich einfache ^{1}H-NMR-Spektren, deren Signale sich nicht eindeutig zuordnen ließen. [66]



Schema 11. Syntheseroute für den „offenen“ Rhodocenium-Komplex **35**.

Für die Spaltung des Dimers **29** wird in diesem Fall das von der Arbeitsgruppe Schlosser [67] erstmals beschriebene 2,4-Dimethylpentadienyl-kalium eingesetzt. Das pyrophore, lichtempfindliche Reagenz sollte wegen seiner beschränkten Haltbarkeit frisch hergestellt werden. Aufgrund der hohen Labilität des Produktes **34** muss rasch und bei tiefen Temperaturen aufgearbeitet werden. Die Licht-, Luft-, Feuchtigkeits- und Temperaturempfindlichkeit sowie der niedrige Schmelzpunkt der gelbbraunen Verbindung **34** erschweren nicht nur die Charakterisierung, sondern auch die Ausbeutebestimmung und eine stöchiometrische Umsetzung bei der folgenden Hydridabstraktion. Aus diesen Gründen wurde auch ein alternativer Herstellungsprozess ausprobiert, der eine einfachere Aufarbeitung von **34** verspricht.

Wie in Schema 12 dargestellt ist, sollte hier zunächst der Dienyl-Ligand und im zweiten Reaktionsschritt der Dien-Ligand eingeführt werden. Diese Sequenz hätte den Vorteil, dass das Produkt **34** durch simples Trocknen im Hochvakuum bei tiefen Temperaturen von den leichtflüchtigen Substanzen (Pentan, Ethen und 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien-Überschuss) befreit werden kann. Es zeigte sich jedoch, dass die noch unbekannte Spezies $[Rh(C_7H_{11})(C_2H_4)_2]$, die das „offene“ Pendant zum stabilen $[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]$ **16** darstellt, auf diese Weise nicht synthetisiert werden kann. Folglich musste der in Schema 11 abgebildete Weg mit der anspruchsvollen Aufarbeitung von **34** beschritten werden.



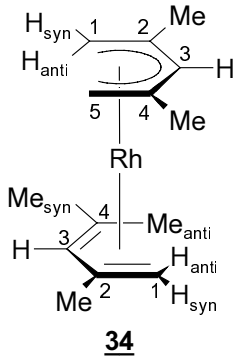
Schema 12. Alternativer Reaktionsweg für die empfindliche Spezies **34**.

Im Massenspektrum von **34** erhält man nur drei relevante Signale von metallhaltigen Ionen, nämlich *m/z* = 294 (10 %) [M^+], *m/z* = 292 (4 %) [$M^+ - 2$ H] und *m/z* = 196 (36 %) [$RhC_7H_9]^+$. Weiterhin sind starke Peaks des Dien-Liganden, u. a. bei *m/z* = 96 (89 %) [$C_7H_{12}]^+$ und *m/z* = 81 (100 %) [$C_7H_{12} - CH_3]^+$, zu verzeichnen. Die geringe und schnell abnehmende Häufigkeit rhodiumhaltiger Ionen im Massenspektrum ist auf die geringe thermische Stabilität von **34** zurückzuführen.

Die ^{1}H- und die ^{13}C{^{1}H}-NMR-Daten von **34**, deren Zuordnung mit Hilfe spezieller NMR-Messtechniken („Double Pulsed Field Gradient Spin Echo“, „Nuclear Overhauser Effect“: DPFGSE-NOE; „Correlated Spectroscopy“: ^{1}H-^{1}H-COSY; „Gradient-Selection – Heteronuclear Multiple Quantum Coherence“: GS-HMQC) [68] eindeutig bestätigt wurde, werden in Tabelle 32 präsentiert. Bereits bei der höchsten Messtemperatur (280 K = +7 °C wegen der Temperaturempfindlichkeit) erhält man für jedes Proton bzw. jede Methylgruppe im ^{1}H-NMR sowie für jedes Kohlenstoffatom im ^{13}C-NMR ein eigenes Signal. Diese Tatsache spricht für ein Molekül, bei dem lediglich C_1-Symmetrie vorliegt.

Tabelle 32. ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Daten von [$Rh(C_7H_{11})(C_7H_{12})$] **34** (δ in ppm).

Zuordnung	^{1}H [a]	^{13}C{^{1}H} [b]	Zuordnung	^{1}H [a]	^{13}C{^{1}H} [b]
Dien-Teil			**Dienyl-**Teil		
C^1–H_{anti}	2.10 s (br)	35.82 d {15.8}	C^1–H_{anti}	1.91 s (br)	52.93 d {11.3}
C^1–H_{syn}	2.49 s (br)		C^1–H_{syn}	3.29 s (br)	
C^2		97.51 d {5.9}	C^2 oder C^4		110.16 d {4.0}
C^2–Me	1.71 s	22.31 s	C^2–Me	1.80 s	25.17 s
C^3–H	4.35 s (br)	89.86 d {5.3}	C^3–H	4.77 s (br)	91.95 d {3.4}
C^4		58.60 d {14.5}	C^4 oder C^2		110.81 d {4.4}
C^4–Me_{syn}	1.38 s	34.06 s	C^4–Me	1.84 s	27.00 s
C^4–Me_{anti}	1.11 s	21.46 s	C^5–H_{anti}	1.31 s (br)	56.35 d {9.9}
			C^5–H_{syn}	2.66 s (br)	



34

[a] 400 MHz, d_8-Toluol, +7 °C; [b] 125 MHz, d_8-Toluol, +5 °C; {$J_{C, Rh}$ in Hz}

Die NMR-Daten lassen allein betrachtet noch keine Aussage über die Bindungssituation des Dienyls zu (η^3 [16 VE] *versus* η^5 [18 VE]). Es gelang nicht, Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, was wohl auf die außerordentlich gute Löslichkeit von **34** selbst in Pentan und die große Labilität zurückzuführen ist. Aus diesem Grund werden die ^{13}C{^{1}H}-NMR-Daten einem Vergleich mit den einzig literaturbekannten $Rh(C_7H_{11})$-Komplexen unterzogen (Tabelle 33).

Die von der Arbeitsgruppe Bleeke synthetisierten sieben Neutralkomplexe weisen sämtlich eine η^3-Koordination (ausschließlich 1-3-η) des 2,4-Dimethylpentadienyl-Liganden auf: [$Rh(C_7H_{11})(PR_3)_2$] [69] (R = Me, Et, ^{i}Pr, ^{i}Bu), [$Rh(C_7H_{11})$(P^P)] [70] (P^P = „Pinacop“) und [$Rh(C_7H_{11})(PR_3)_2$(Me)(Cl)] [71] (R =

Me, Et). Mit Ausnahme des letztgenannten Typs, 18 VE-Spezies mit η^3-C_7H_{11}-Ligand in der Sichelform, handelt es sich dabei um 16 VE-Verbindungen, die ganz überwiegend in der U-Form (W-Form ≤ 20 %) vorliegen.

Bei den dominierenden U-förmigen Isomeren beobachtet man in Lösung einen dynamischen Prozess, der die beiden Enden des C_7H_{11}-Liganden über eine η^5-18 VE-Zwischenstufe äquivalent werden lässt. Daher erkennt man vom Dienyl-Liganden meist nur zeitlich gemittelte Signale für C^2/C^4, C^1/C^5 und die beiden Methylgruppen. Dadurch dass nur das tertiäre Kohlenstoffatom C^3 permanent an das Rhodiumatom koordiniert ist, erscheint dessen Peak bei höherem Feld als der der sekundären C^1/C^5 und erst recht der der quartären C^2/C^4.

Ein deutlich anderes Bild liefern dagegen die Spezies mit einer η^5-Koordination des 2,4-Dimethylpentadienyl-Liganden, wie sie sich bisher nur bei den ionischen 18 VE-Komplexen $[Rh(C_7H_{11})(PR_3)_2(Me)]^+(O_3SCF_3)^-$ (R = Me, Et) und $[Rh(C_7H_{11})(PMe_3)_2(H)]^+(BF_4)^-$ [71] sowie $[Rh(C_7H_{11})(Cp)]^+(BF_4)^-$ **31** und $[Rh(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)]^+(BF_4)^-$ **32** findet.

Auch für $[Rh(C_7H_{11})(cod)]$ [66] als bisher einzigem Neutralkomplex wird η^5-Koordination vermutet. In den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren dieser Verbindungen treten C^1/C^5 bei deutlich höherem Feld als C^3 und C^2/C^4 auf, wobei die Röntgenstruktur und die NMR-Daten von $[Rh(C_7H_{11})(PEt_3)_2(Me)]^+(O_3SCF_3)^-$ offenbaren, dass dort im Gegensatz zu **32** nur eine abgeschwächte η^5-Koordination vorliegt. Die Bindungen Rh–$C^{1,2}$ sind deutlich länger (ca. 0.10 Å) als Rh–C^{3-5}.

Tabelle 33. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten von ausgewählten $Rh(C_7H_{11})$-Komplexen (δ in ppm).

Zuordnung	$C^{1,5}$	$C^{2,4}$	C^3
$[Rh(\eta^3\text{-}C_7H_{11})(PEt_3)_2]$ [a]	78.24	129.06	72.87
$[Rh(\eta^3\text{-}C_7H_{11})(pinacop)]$ [b]	81.3	131.5	75.6
$[Rh(\eta^5\text{-}C_7H_{11})(PEt_3)_2(Me)]^+(O_3SCF_3)^-$ [b]	74.6 / 58.6	130.5 / 125.4	93.8
$[Rh(\eta^5\text{-}C_7H_{11})(Cp)]^+(BF_4)^-$ **31** [c]	57.70	113.78	103.70
$[Rh(\eta^5\text{-}C_7H_{11})(cod)]$ [d]	60.97	112.82	94.02
$[Rh(C_7H_{11})(C_7H_{12})]$ **34** [e]	52.93 / 56.35	110.16 / 110.81	91.95

[a] 75 MHz, d_8-Toluol, RT; [b] 75 MHz, d_6-Aceton, RT; [c] 50 MHz, d_6-Aceton, RT; [d] 100 MHz, d_6-Benzol, RT; [e] 125 MHz, d_8-Toluol, +5 °C

Im Fall von **34** sprechen die chemischen Verschiebungen und deren Abfolge (C^1/C^5 (ca. 55 ppm), C^3 (ca. 92 ppm) und C^2/C^4 (ca. 110 ppm)) dafür, dass von einer echten η^5-Koordination ausgegangen werden muss.

Es sind keine außergewöhnlichen Differenzen bei den ^{13}C-NMR-Daten der verwandten Verbindungen $[M(C_7H_{11})(C_7H_{12})]$ (M = Rh **34**, Ir **43** s. Tabelle 45, S.103) erkennbar, so dass wohl ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen, d. h., es handelt sich um 18 VE-Komplexe. Die bekannte Tendenz, dass

in Rhodiumverbindungen häufig nicht das verfügbare Ligandenangebot genutzt wird und sich das Rh-Atom mit 16 Valenzelektronen begnügt, ist hier nicht bestätigt. Da die Spezies **34** und **43** keine 16 VE-Komplexe sind, muss deren Labilität eine andere Ursache haben, was in Abschnitt 4.4 diskutiert wird.

Die NMR-Spektren spiegeln nur eine C_1-Symmetrie von **34** wider, was aufgrund des unsymmetrischen Dien-Liganden auch nicht verwundert. Bemerkenswert ist jedoch, dass der Dienyl-Ligand wohl keine Rotation um seine Bindungsachse zum Rhodiumatom ausführt. Diese Annahme wird durch die NOE-Informationen gestützt. Neben den erwarteten Effekten bei benachbarten Protonen innerhalb eines Liganden sind starke Signale für die abgebildeten ligandenübergreifenden Wechselwirkungen zu beobachten (Abbildung 24). Dagegen sind keine Austauschprozesse, wie z. B. ein Wasserstoff-Transfer vom Dien- zum Dienyl-Liganden oder von einem Ende des Diens zum anderen, erkennbar.

Es kommt wahrscheinlich zu einer sterischen Behinderung durch die Methylgruppen beider Liganden, was sich an einem maßstabsgetreuen Strukturmodell verdeutlichen lässt. Hierbei ist zu beachten, dass alle Methylgruppen außer Me_{anti} zum Metallatom hingebogen sind, um eine bessere Orbitalüberlappung der Ligand-π-Orbitale mit den entsprechenden Metall-d-Orbitalen zu erreichen.

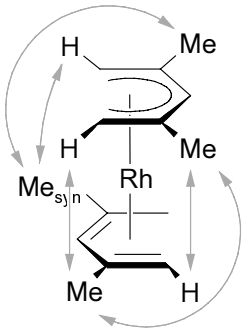


Abbildung 24. Ligandenübergreifende NOE-Signale von **34** (500 MHz, +5 °C).

34 zeigt jedoch eine gewisse Dynamik, was man an Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Messungen im Bereich von –40 bis –83 °C (400 MHz) erkennt. Bei Abkühlung verbreitern sich alle Peaks außer die der beiden zentralen Protonen (C^3-H) und C^1-H_{anti} (Dien-Teil). Auch wenn der Grenzfall des langsamen Austauschs leider nicht erreicht werden konnte, deuten wir dieses Verhalten folgendermaßen: Es tritt wahrscheinlich nur eine geringe, hochfrequente Auslenkung aus der Mittellage auf, bei der sich die Position der beiden Liganden zueinander kaum verändert (Abbildung 25). Offenbar ist diese „Oszillation“ mit einer sehr geringen Aktivierungsenergie verbunden, so dass diese Bewegung innerhalb unseres „Temperaturfensters“ nur verlangsamt werden kann.

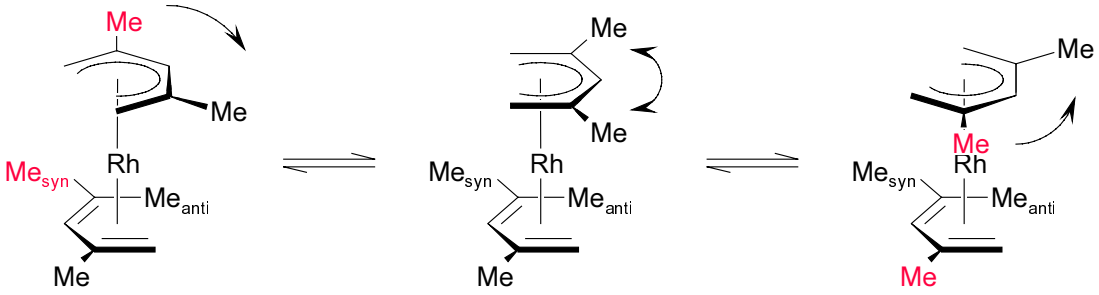
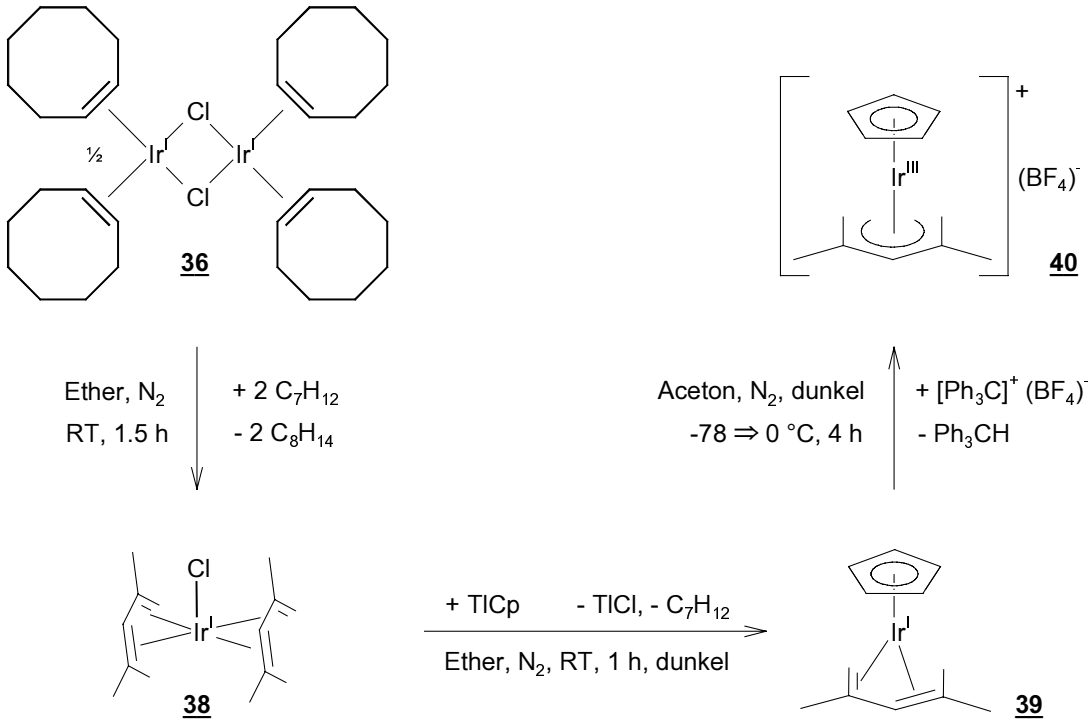


Abbildung 25. Vermuteter dynamischer Prozess von **34** in Lösung.

Die Verbindung **34** sollte sich nach den Erfahrungen mit der „halboffenen“ Spezies **30** leicht durch Hydridabstraktion bei tiefen Temperaturen unter Lichtausschluss mit $[Ph_3C](BF_4)$ in Aceton zum Zielmolekül $[Rh(C_7H_{11})_2](BF_4)$ **35** umsetzen lassen. Es wurden mehrere Versuche in Aceton und in THF mit frisch hergestellten Edukten durchgeführt. Trotzdem gelang es nicht, ein „offenes“ Rhodocenium zu synthetisieren. Aus den Versuchsbeobachtungen und den Analysendaten schließen wir, dass im Wesentlichen Oligo- und Polymerisation stattfinden. Mögliche Gründe für dieses Verhalten werden im Abschnitt 4.4 diskutiert, weil dieses Phänomen auch bei der analogen Iridiumverbindung auftritt.

4.3.2 Pentadien- und Pentadienyl-Komplexe des Iridiums

Die Synthesestrategie für das „halboffene“ Iridocenium weicht etwas von der des Rhodium-Pendants ab (Schema 13). Weil das Startmaterial $IrCl_3$ x 3 H_2O nicht direkt mit Ethen reagiert, wird zunächst die bekannte Cycloocten-Verbindung **36** hergestellt. Diese tauscht dann die Monoolefin-Liganden gegen das Dien (C_7H_{12}) beim Rühren in Ether oder Hexan aus. Dabei erhält man jedoch kein Dimer (16 VE), sondern das in der Literatur noch unbekannte Monomer [$IrCl(C_7H_{12})_2$] **38** [66], bei dem das Iridium in der bevorzugten 18 VE-Konfiguration vorliegt. Die weiteren Umsetzungen zu den neuen Komplexen [$Ir(Cp)(C_7H_{12})$] **39** [66] und [$Ir(Cp)(C_7H_{11})$](BF_4) **40** werden dann analog zum Rhodium-Fall durchgeführt.



Schema 13. Syntheseroute für den „halboffenen“ Iridocenium-Komplex **40**.

4.3.2.1 Eigenschaften der Pentadien-Verbindungen 38 und 39

Die Ligandenaustauschreaktion **36** → **38** verläuft trotz eines großen Überschusses an Dien nicht vollständig! Bei dieser Reaktionsführung sowie bei Variation des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur und der -dauer wird stets eine kleine Menge an unumgesetztem **36** als Verunreinigung verschleppt. Die Umsetzung scheint also bis zur Gleichgewichtseinstellung trotz schlechter Löslichkeit des Eduktes sehr schnell abzulaufen, wobei die genannten Reaktionsparameter keinen erkennbaren Einfluss auf die Produktreinheit haben.

Jene Problematik kann mit Einschränkungen umgangen werden, indem **36** zunächst mit Ethen zu [$IrCl(C_2H_4)_4$] umgesetzt wird. Dieses Zwischenprodukt ist mittels Kristallisation sauber isolierbar, und

wandelt sich beim Erwärmen unter Ethenverlust in das Dimer [{IrCl(C_2H_4)$_2$}$_2$] **37** um. Die Ethenliganden lassen sich dann, wie beim Rhodium-Analogon, vollständig durch das Dien ersetzen, allerdings ist der Ausbeuteverlust durch den zusätzlichen Reaktionsschritt beträchtlich.
Eine weitere Alternative besteht darin, das verunreinigte Produkt **38** erneut mit dem Dien zu rühren, um das Gleichgewicht ganz auf die Produktseite zu verschieben. Es zeigte sich jedoch, dass für die folgenden Reaktionsschritte keine 100 %ig reine Substanz nötig ist, weil sämtliche Verunreinigungen bei der Produktaufarbeitung von **39** durch vorsichtige Sublimation abtrennbar sind.

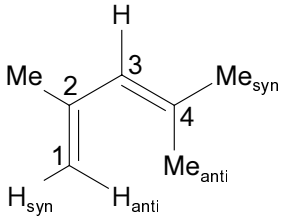
Die pyramidal koordinierte Iridium-Spezies **38** ist selbst im Reinzustand nur eingeschränkt charakterisierbar. Im ^{1}H-NMR-Spektrum erhält man aufgrund der vielen möglichen Konformere eine Reihe breiter, sich überlagernder Peaks (Tabelle 34). Unter EI-Bedingungen liefert **38** keine charakteristischen Signale.

Bei der bisher unveröffentlichten gelblichen Verbindung **39** findet man viele Gemeinsamkeiten mit dem Rhodium-Pendant **30**. Die Synthese führt unter Nutzung des hochgradig toxischen TlCp anstelle von NaCp zu isolierbaren Ausbeuten > 80 % nach der Sublimation. Vergleicht man die ^{1}H-NMR-Daten von **30** und **39** (Tabelle 34), so beträgt die maximale Abweichung der δ-Werte nur 0.3 ppm.

Das Massenspektrum von **39**, welches ebenfalls bereits bei RT deutlich ausgeprägt ist, zeigt ein starkes Signal des Molekülions bei *m/z* = 354 (86 %). Bei der Fragmentierung treten dann aber die typischen Unterschiede von Organo-Iridium-Komplexen gegenüber denen des leichteren Homologen auf. Die Abspaltung kleinerer Bruchstücke ist hier stark bevorzugt (*m/z* = 351 (100 %) [M^+ – 3 H]; *m/z* = 337 (75 %) [M^+ – CH_3 – 2 H]), während der Verlust ganzer Liganden kaum beobachtet wird (*m/z* = 258 (9 %) [M^+ – C_7H_{12}]).

Tabelle 34. ^{1}H-NMR-Daten von [IrCl(C_7H_{12})$_2$] **38**, [Ir(Cp)(C_7H_{12})] **39** und [Rh(Cp)(C_7H_{12})] **30**.

Zuordnung	**38** [a]	**39** [a]	**30** [a]
C^1–H_{anti}	1.8-1.5 m	1.63 d	1.70 m
C^1–H_{syn}	2.7-2.5 m	2.74 dd	2.48 m
C^2–Me	2.3-2.1 s (br)	2.13 s	1.93 s
C^3–H	4.7 m	4.73 s (br)	4.57 s (br)
C^4–Me_{syn}	1.7-1.4 s (br)	1.60 s	1.46 s
C^4–Me_{anti}	1.4-1.2 s (br)	1.24 s	1.11 d {0.9}
Cp–H	-------	4.85 s	5.00 d {0.9}

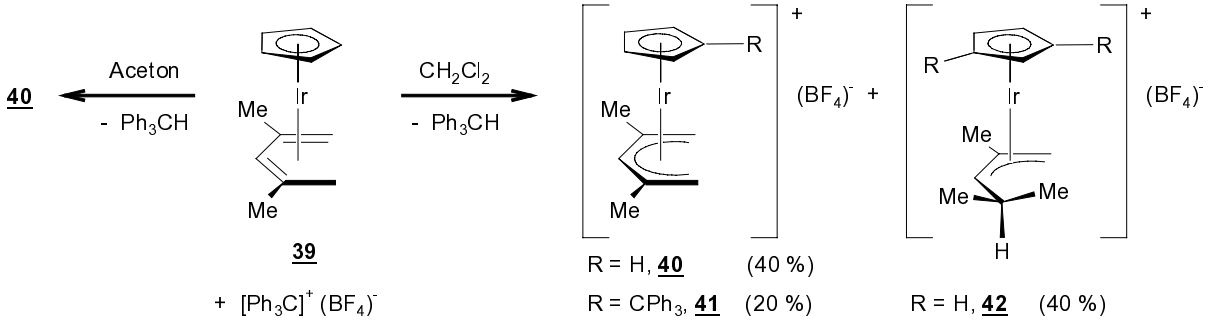


[a] 200 MHz, C_6D_6, RT; δ in ppm; {$J_{H, Rh}$ in Hz}

4.3.2.2 Synthese von $[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4)$ 40

Bei der Hydridabspaltung von **39** wird nahezu das gleiche unerwartete lösungsmittelabhängige Verhalten beobachtet wie bei der analogen Rhodiumverbindung **30**. Wenn die Reaktion in Dichlormethan durchgeführt wird, erhält man ebenfalls drei Produkte (Schema 14). Neben der erwünschten Verbindung **40** findet man noch $[Ir(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)](BF_4)$ **41** und $[Ir(Cp)\{(1\text{-}3\text{-}\eta)\text{-}C_7H_{13}\}](BF_4)$ **42** im Produktgemisch im Verhältnis 2 : 1 : 2.

Dagegen erhält man bei einem Simultanansatz in Aceton oder THF ausschließlich die in Schema 13 vorhergesagte Spezies **40**, welche durch Umfällen und Waschen mit einer Benzol/Hexan-Mischung vom Nebenprodukt Triphenylmethan abgetrennt wird (Schema 14).

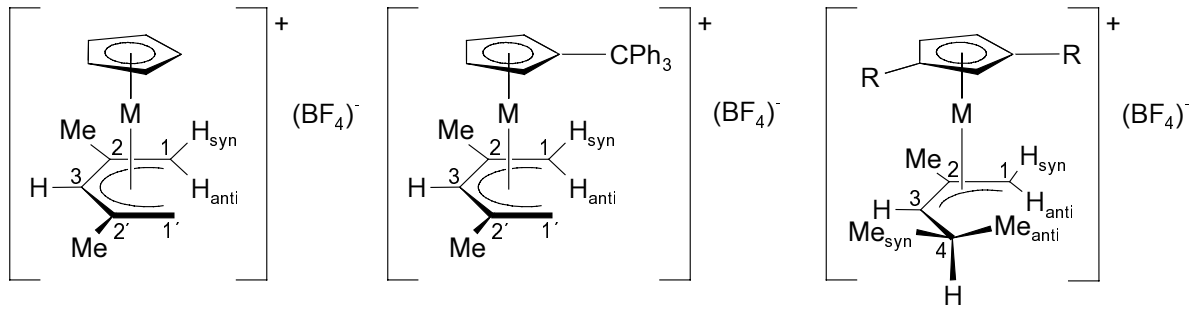


Schema 14. Lösungsmittelabhängige Reaktion von **39** mit $[Ph_3C](BF_4)$.

Der Komplex **40** wurde isoliert und vollständig (inklusive Röntgenstrukturanalyse und 2D-NMR) charakterisiert. Auch die am Cp-Ring substituierte Verbindung **41** gilt aufgrund ihrer Analysendaten als gesichert. Weiterhin sprechen die NMR- und MS-Daten, die im folgenden Abschnitt diskutiert werden, für den oben abgebildeten Strukturvorschlag für Spezies **42**. Im Gegensatz zum Rhodium bevorzugt Iridium ein 18 VE-System. Daher ist es naheliegend, dass noch ein weiterer Ligand, z. B. ein Lösungsmittelmolekül, am Iridiumion koordiniert ist. Diese Vermutung konnte jedoch nicht zweifelsfrei bewiesen werden.

4.3.2.3 Eigenschaften der Pent(adi)enyl-Verbindungen 40 bis 42

Die ^{1}H-NMR-Daten der drei neuen ionischen Verbindungen werden in Tabelle 35 gegenübergestellt. Zur Veranschaulichung der Zuordnung dient Abbildung 26.



M = Rh **31** M = Rh **32** M = Rh, R = CPh_3 **33**

M = Ir **40** M = Ir **41** M = Ir, R = H **42**

Abbildung 26. Zuordnung der ^{1}H-NMR-Signale für die Komplexe **31** bis **33** sowie **40** bis **42**.

Tabelle 35. ^{1}H-NMR-Daten der Komplexe **31** bis **33** sowie **40** bis **42** (δ in ppm).

Zuordnung	**31** [a]	**32** [a]	**33** [a]	**40** [a]	**41** [a]	**42** [a]
C^1–H_{anti}	2.17 ddd	2.31 ddd	2.45 s (br)	1.80 dd	1.90 s (br)	2.11 s (br)
C^1–H_{syn}	4.33 m	3.50 m	4.18 s (br)	4.39 dd	3.54 m	4.23 s (br)
C^2–Me	2.34 s	2.15 s	1.70 s	2.48 s	1.84 s	1.74 s
C^3–H	6.98 s (br)	6.86 s (br)	6.20 m	7.13 s (br)	7.00 s (br)	6.13 m
C^4–Me_{syn}	-------	-------	1.46 d {6.6}	-------	-------	1.35 d {6.2}
C^4–Me_{anti}	-------	-------	1.13 d {6.6}	-------	-------	1.15 d {6.2}
C^4–H	-------	-------	2.61 sept.	-------	-------	? sept. [b]
Cp–H	6.05 d	5.89 m 5.75 m	5.90 s (br) 5.02 s (br) 4.67 s (br)	6.11 s	5.77 s! 5.58 s!	5.99 s
Ph–H	-------	7.2-7.5 m	7.2-7.5 m	-------	7.1-7.4 m	-------

[a] 200 MHz, d_6-Aceton, RT; [b] nicht eindeutig lokalisiert, Bereich: 2.7 bis 2.0 ppm; {$J_{H,H}$ in Hz}

Beim direkten Vergleich der jeweils analogen Rhodium- und Iridium-Verbindungen fällt auf, dass fast alle entsprechenden Signale in den Protonenspektren sehr ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen. Eine Ausnahme stellen die C^1–H_{anti}-Protonen dar, bei denen sich durch die räumliche Nähe zum Zentralmetall dessen Einfluss besonders auswirkt. Diese Tatsache deckt sich mit den literaturbekannten Komplexen [Rh(Cp)(„1-methylpentadienyl“)](BF_4) [55] und [Ir(Cp)(„1-methylpentadienyl“)](PF_6) [72], die von der Arbeitsgruppe Powell auf völlig andere Weise hergestellt wurden.

Genau wie bei den Rhodiumkomplexen lassen sich auch die **ionischen** Spezies **40** und **41** bereits unter Standard-EI-Bedingungen bei Temperaturen > 250 °C massenspektrometrisch nachweisen. Im Falle der Substanz **40** tritt eine Peakgruppe im Bereich *m/z* = 355-345 auf, die neben dem Molekülionen-Signal (kationischer Teil: $[Ir(Cp)(C_7H_{11})]^+$, *m/z* = 353, 13 %) auch den Basispeak ($[M^+ – 2\ H]$, *m/z* =

351) enthält. Weiterhin erscheinen folgende Fragmentionen: $[M^+ - CH_4]$, *m/z* = 337, 28 % und $[M^+ - 2\ CH_3]$, *m/z* = 323, 8 %.

Für die Verbindung **41** findet man auch eine Peakgruppe im Molekülionenbereich des kationischen Produktteils, bei der das Signal $[M^+ - H]$, *m/z* = 594, 18 % herausragt. Weitere Fragmentierungen sind nur schwach ausgeprägt (siehe Experimenteller Teil). Der Basispeak wird vom Triphenylcarbonium-Ion (*m/z* = 243) hervorgerufen.

Aufgrund der ähnlichen Löslichkeit konnten die Spezies **40** bis **42** aus dem Dichlormethan-Ansatz nicht voneinander getrennt werden. Dadurch ist der Nachweis von **42** im Massenspektrometer kaum noch durchführbar, weil es nur einen Massenunterschied von 2 Einheiten zur deutlich stärker vorhandenen Verbindung **40** gibt. Insgesamt kann aus den MS-Daten, im Gegensatz zum Rh-Pendant mit dem substituierten Cp-Ring, weder eine positive noch eine negative Aussage zum Vorhandensein von **42** getroffen werden.

4.3.2.4 Kristallstruktur von $[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4)$ 40

4.3.2.4.1 Synthese und Eigenschaften von $[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4)$ 40

Der Titelkomplex (η^5-Cyclopentadienyl)(η^5-2,4-dimethylpentadienyl)iridium(III)tetrafluoroborat wurde aus der Hydridabspaltungsreaktion von $[Ir(Cp)(C_7H_{12})]$ mit $[Ph_3C](BF_4)$ isoliert (Gl. 21) und stellt den ersten „halboffenen" Iridocenium-Komplex mit dem (C_7H_{11})-Liganden dar. Die Verbindung wurde von gleichzeitig gebildetem Triphenylmethan durch Tieftemperaturfiltration abgetrennt.

$$[Ir(Cp)(C_7H_{12})] + [Ph_3C]^+ (BF_4)^- \xrightarrow[-50\ °C \Rightarrow +10\ °C,\ 4\ h]{THF,\ N_2,\ dunkel} [Ir(Cp)(C_7H_{11})]^+ (BF_4)^- + Ph_3CH \quad \textbf{(21)}$$

Der farblose Komplex wurde mittels ^{1}H-, ^{13}C{^{1}H}-NMR und MS eindeutig charakterisiert. Die Verbindung ist schlecht löslich in Pentan und Ether und gut in hochpolaren Lösungsmitteln. Ein geeigneter gelblicher Einkristall konnte aus einer Aceton-Lösung bei RT durch die Diffusionsmethode mit Hexan gezüchtet werden.

4.3.2.4.2 Röntgenstrukturanalyse von $[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4)$ 40

Ein ausgewählter Einkristall mit den Dimensionen (0.40 × 0.28 × 0.27) mm^3 wurde auf einem Dreikreisdiffraktometer *Siemens* Smart unter Verwendung von Mo K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) bei RT untersucht. Die Zellkonstanten wurden mittels einer Verfeinerung nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode bestimmt. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (SADABS) vorgenommen, um die Strukturqualität zu verbessern. Die effektiven Transmissionen betrugen min. 0.2464 und max. 0.3928. Im ω-Scan wurden insgesamt 2573 Reflexintensitäten aufgenommen, von denen nach

Mittelung aller symmetrieäquivalenten Reflexe und empirischer Absorptionskorrektur 1149 symmetrieunabhängige verblieben.

$[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4)$ kristallisiert monoklin in der chiralen Raumgruppe Cm (Nr. 8) mit Z = 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der kleinsten asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül. Das Iridiumatom wurde mit Hilfe des Programms SHELXS86 durch die Schweratommethode lokalisiert. Alle fehlenden Nichtwasserstoffatome konnten in der nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthese unter Verwendung von SHELXL93 gefunden werden.

Trotz einiger recht hoher Temperaturfaktoren wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 mit dem Programm SHELXL93 verfeinert. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden unter Annahme idealer Lagen mit den Abständen 0.97 Å und 0.96 Å (Csp^3–H) bzw. 0.93 Å (Csp^2–H) berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt.

Nach dem letzten Zyklus der Verfeinerung betrug der abschließende $wR_2(F^2)$-Wert 0.0834 für alle Reflexe, der konventionelle $R(F)$-Wert 0.0279 für $[F_o > 4\,\sigma(F_o)]$ (1143 von 1144 Reflexen, 99.91 %). Es verblieb eine Restelektronendichte von 1.577 e $Å^{-3}$ um 0.86 Å von Ir entfernt. Alle geometrischen Berechnungen wurden mit Hilfe der Programme PLATON93 und SHELXL93 erstellt.

In den folgenden Abbildungen sind zwei unterschiedliche Perspektiven der im Kristall vorliegenden Molekülstruktur wiedergegeben. Während in Abbildung 27 alle Atome mit ihrer Nummerierung und einer Spiegelebene dargestellt sind, ist in Abbildung 28 die seitliche Perspektive entlang der Cp-Ringebene ausgewählt. Die intermolekulare Vernetzung der Moleküle über H···F-Wechselwirkungen zeigt Abbildung 29. Die Elementarzelle wird in Abbildung 30 dargestellt. Die Messbedingungen und wichtigen Kristallstrukturdaten, die Atomkoordinaten und $U_{(eq)}$, die anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, die Wasserstoffpositionen, Bindungsabstände, ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie ausgewählte Mittelwerte der Bindungsabstände und Interplanarwinkel sind in Tabelle 36 bis Tabelle 42 zusammengefasst.

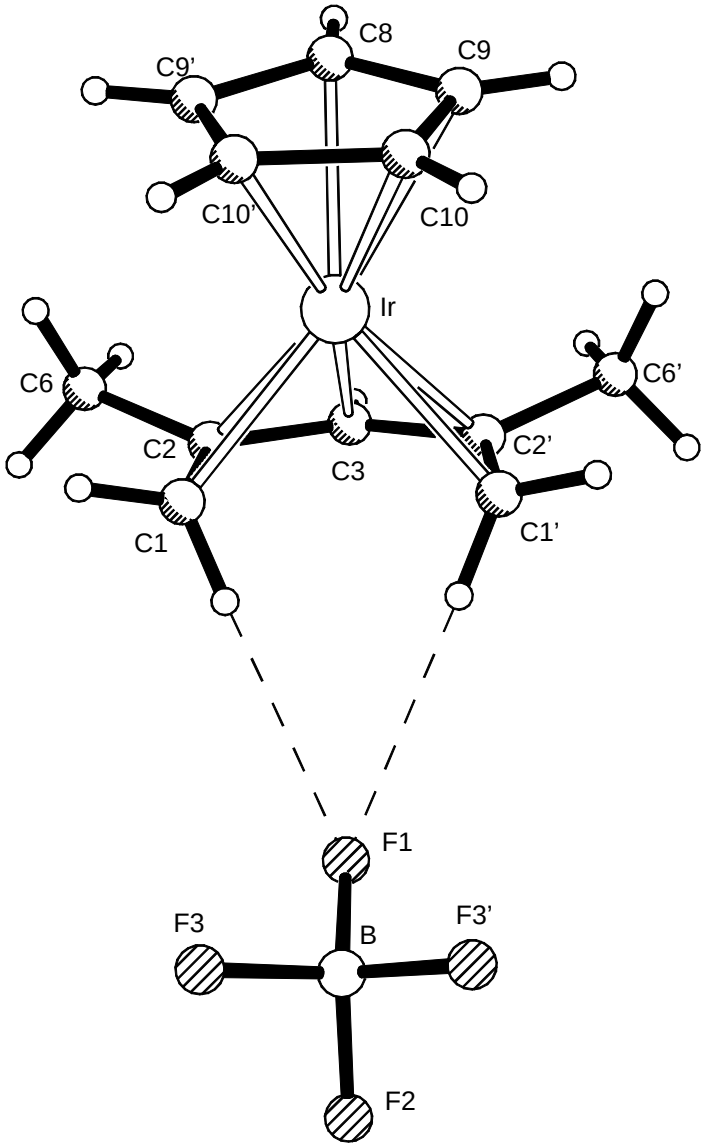


Abbildung 27. Molekülstruktur von **[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) <u>40</u>** im Kristall (Spiegelebene).

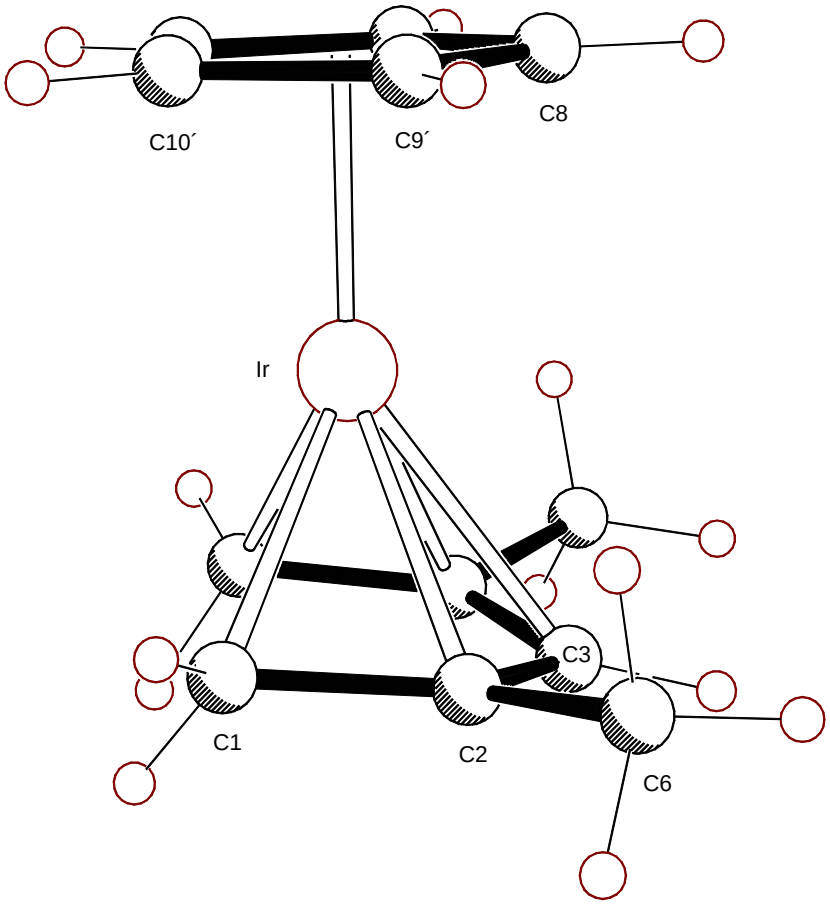


Abbildung 28. Molekülstruktur des Kations $\mathbf{C_{12}H_{16}Ir^{+}}$ im Kristall (Seitenansicht).

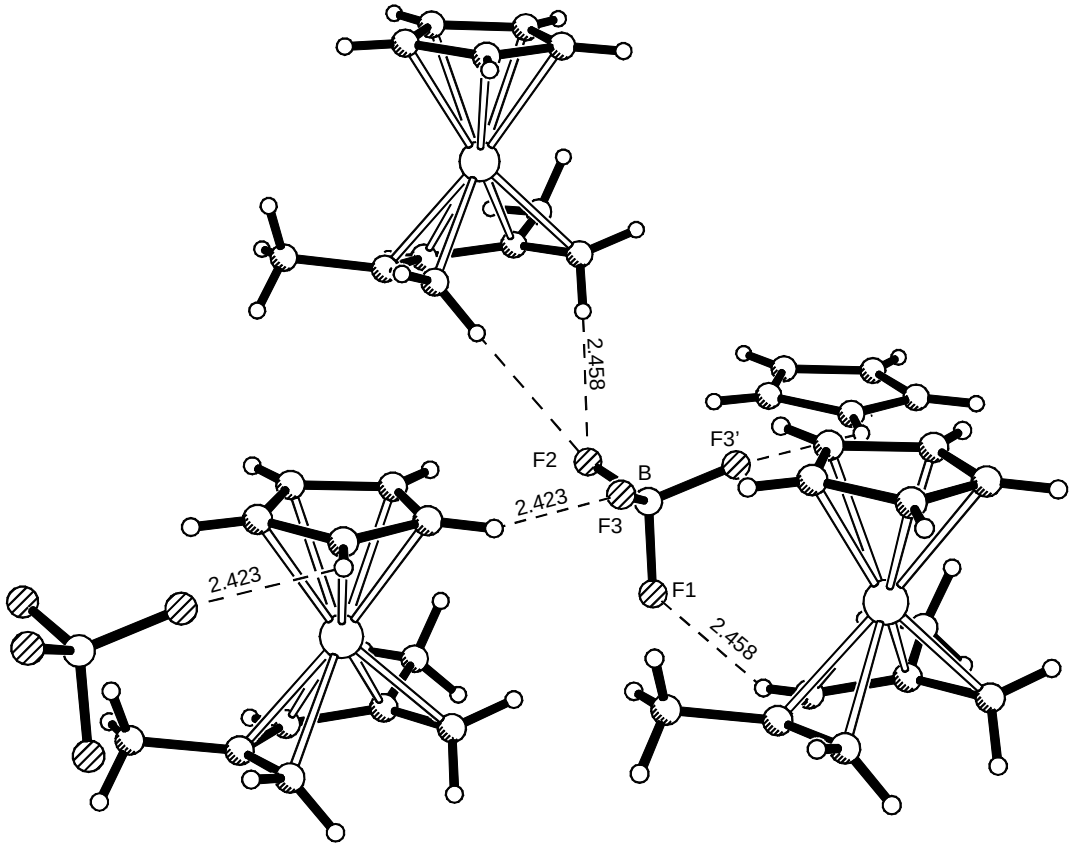


Abbildung 29. Ausschnitt aus der Packung von **[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4)** (H···F-Wechselwirkungen).

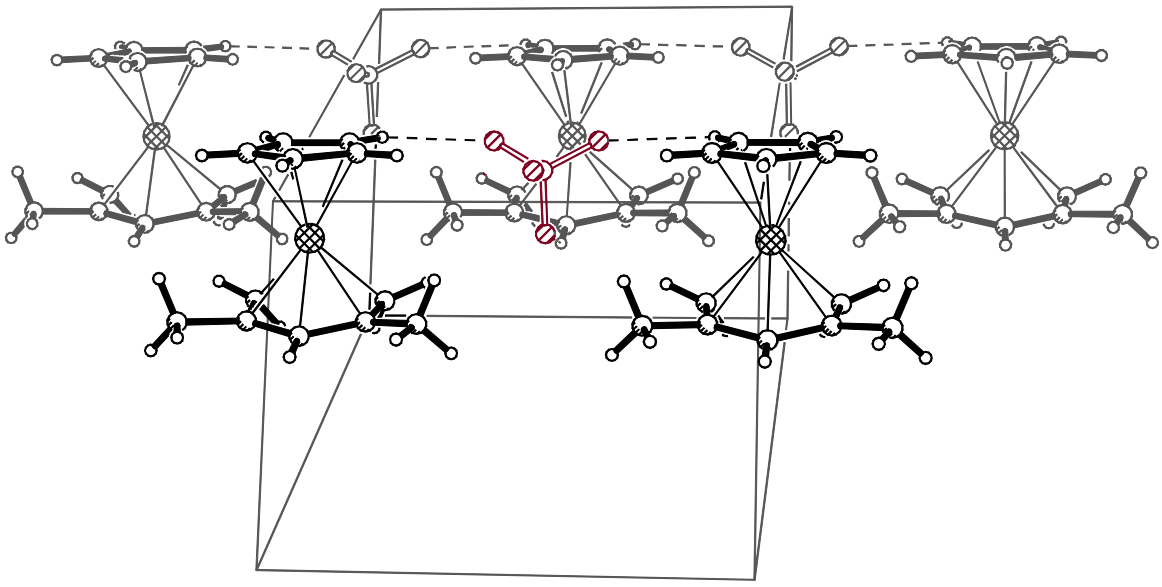


Abbildung 30. Darstellung der Elementarzelle von **[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) <u>40</u>**.

Tabelle 36. Kristallstrukturdaten von **[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 40**.

Verbindung	[Ir(η^5-C_5H_5)(η^5-C_7H_{11})](BF_4)
Summenformel	$C_{12}H_{16}BF_4Ir$
Molmasse	M = 439.24 g mol^{-1}
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cm (Nr.8) (chirale Raumgruppe)
Gitterparameter	a = 11.6724(6) Å α = 90 °
	b = 9.5673(5) Å β = 123.3750(10) °
	c = 7.2118(4) Å γ = 90 °
Kristallgröße	(0.40 x 0.28 x 0.27) mm^3
Zellenvolumen	V = 672.55(6) $Å^3$
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2
Dichte (berechnet)	ρ = 2.159 g cm^{-3}
F(000)	408
Linearer Absorptionskoeffizient	μ (Mo Kα) = 9.950 mm^{-1}
Messbereich	5.96 ° ≤ 2 θ ≤ 54.96 °
h, k, l-Bereich	–16 ≤ h ≤ 8, –13 ≤ k ≤ 13, –9 ≤ l ≤ 10
Messtemperatur	Raumtemperatur
Absorptionskorrektur	SADABS
Absoluter Strukturparameter	11(3) %
max. / min. Transmission	0.3928 / 0.2464
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	2573
davon symmetrieunabhängige Reflexe	1149 [$R_{(int)}$ = 0.0398]
für Verfeinerung verwendete Reflexe	n = 1144
Parameterzahl	p = 91
max. / min. Restelektronendichte	1.577 und –1.121 e $Å^{-3}$
GOF = $S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$	1.057
$R = \Sigma \big\| \|F_o\| - \|F_c\| \big\| / \Sigma\|F_o\|$	0.0279 [$F_o > 4\,\sigma(F_o)$], 0.0300 (alle Daten)
$wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$	0.0667 [$F_o > 4\,\sigma(F_o)$], 0.0834 (alle Daten)

Tabelle 37. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{(eq)}$ [Å^2] von **[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 40**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
Ir	0.1583(1)	0.5000	0.6767(1)	0.027(1)
C(1)	0.0328(6)	0.3538(8)	0.4095(9)	0.038(2)
C(2)	0.1607(6)	0.3681(8)	0.4356(9)	0.037(2)
C(3)	0.2158(9)	0.5000	0.4314(14)	0.040(2)
C(6)	0.2500(8)	0.2404(8)	0.4918(12)	0.051(2)
C(8)	0.3440(10)	0.5000	1.0234(14)	0.049(3)
C(9)	0.2637(9)	0.6200(8)	0.9915(12)	0.066(3)
C(10)	0.1328(7)	0.5744(6)	0.9410(9)	0.046(2)
F(1)	0.0465(9)	0.0	0.6226(14)	0.099(4)
F(2)	0.2523(9)	0.0	0.9332(19)	0.106(4)
F(3)	0.0730(8)	0.1155(6)	0.9080(15)	0.110(3)
B	0.1156(10)	0.0	0.8492(17)	0.053(4)

Tabelle 38. Anisotrope Temperaturfaktoren [Å^2] von **[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 40**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ir	0.031(1)	0.030(1)	0.016(1)	0.000	0.011(1)	0.000
C(1)	0.033(2)	0.048(3)	0.018(2)	-0.010(2)	0.005(2)	-0.002(3)
C(2)	0.040(2)	0.053(4)	0.015(2)	0.002(2)	0.013(2)	0.004(3)
C(3)	0.035(3)	0.058(6)	0.019(3)	0.000	0.011(3)	0.000
C(6)	0.057(3)	0.044(3)	0.051(3)	-0.004(3)	0.028(3)	0.010(3)
C(8)	0.046(4)	0.072(7)	0.019(3)	0.000	0.011(3)	0.000
C(9)	0.112(7)	0.039(4)	0.025(3)	-0.008(3)	0.025(4)	-0.010(4)
C(10)	0.069(3)	0.053(4)	0.018(2)	0.011(3)	0.025(2)	0.022(4)
F(1)	0.051(4)	0.175(11)	0.056(4)	0.000	0.020(3)	0.000
F(2)	0.047(4)	0.109(8)	0.090(7)	0.000	-0.007(5)	0.000
F(3)	0.109(4)	0.046(3)	0.159(6)	-0.026(4)	0.063(4)	-0.014(3)
B	0.054(6)	0.029(5)	0.046(6)	0.000	0.008(5)	0.000

Tabelle 39. Wasserstoffpositionen[§] und isotrope Temperaturfaktoren [Å^2] von **[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 40**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
H(1A)	0.0143(6)	0.2645(8)	0.4517(9)	0.046
H(1B)	-0.0457(6)	0.3926(8)	0.2749(9)	0.046
H(3)	0.2934(9)	0.5000	0.4255(14)	0.047
H(6A)	0.3336(8)	0.2661(8)	0.5045(12)	0.077
H(6B)	0.2023(8)	0.1719(8)	0.3764(12)	0.077
H(6C)	0.2711(8)	0.2019(8)	0.6301(12)	0.077
H(8)	0.4336(10)	0.5000	1.0591(14)	0.059
H(9)	0.2914(9)	0.7124(8)	1.0016(12)	0.079
H(10)	0.0606(7)	0.6317(6)	0.9132(9)	0.055

[§] Die Positionen der Wasserstoffatome wurden unter Annahme idealer Verhältnisse (Csp^3–H 0.97 Å und 0.96 Å bzw. Csp^2–H 0.93 Å, $U_{(eq)}$ = 0.08 Å^2) berechnet.

Tabelle 40. Bindungsabstände [Å] in **[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 40**.

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Ir-C(1)	2.170(6)	C(1)-C(2)	1.405(10)	B-F(1)	1.368(12)
Ir-C(2)	2.161(7)	C(2)-C(3)	1.424(9)	B-F(2)	1.360(13)
Ir-C(3)	2.210(11)	C(2)-C(6)	1.510(10)	B-F(3)	1.371(10)
Ir-C(8)	2.233(8)	C(8)-C(9)	1.419(10)		
Ir-C(9)	2.216(7)	C(9)-C(10)	1.430(11)		
Ir-C(10)	2.202(7)	C(10)-C(10)$^{\#1}$	1.423(11)		

Symmetrietransformation zur Erzeugung des äquivalenten Atoms: $^{\#1}$ x, -y+1, z $^{\#2}$ x, -y, z

Tabelle 41. Bindungswinkel [°] in **[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 40**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(1)-C(2)-C(3)	122.8(7)	C(2)$^{\#1}$-Ir-C(9)$^{\#1}$	151.8(3)
C(1)-C(2)-C(6)	118.9(7)	C(3)-C(2)-C(6)	118.0(7)
C(1)-C(2)-Ir	71.4(4)	C(3)-C(2)-Ir	72.9(5)
C(1)-Ir-C(1)$^{\#1}$	80.2(4)	C(3)-Ir-C(8)	111.2(4)
C(1)-Ir-C(10)$^{\#1}$	102.3(3)	C(3)-Ir-C(9)$^{\#1}$	125.3(3)
C(1)-Ir-C(3)	69.1(3)	C(6)-C(2)-Ir	124.7(4)
C(1)-Ir-C(8)	139.4(2)	C(8)-C(9)-C(10)	108.2(7)
C(1)-Ir-C(9)$^{\#1}$	107.4(3)	C(9)-C(8)-Ir	70.8(4)
C(1)$^{\#1}$-Ir-C(10)$^{\#1}$	129.1(3)	C(9)$^{\#1}$-C(8)-C(9)	108.1(10)
C(1)$^{\#1}$-Ir-C(9)$^{\#1}$	165.1(3)	C(9)$^{\#1}$-C(8)-Ir	70.8(4)

Tabelle 41. Fortsetzung

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(2)-C(1)-Ir	70.7(4)	$C(9)^{\#1}$-Ir-C(8)	37.2(3)
$C(2)-C(3)-C(2)^{\#1}$	124.8(10)	$C(10)^{\#1}$-C(10)-C(9)	107.8(4)
C(2)-C(3)-Ir	69.1(5)	$C(10)^{\#1}$-Ir-C(3)	159.6(2)
C(2)-Ir-C(1)	37.8(3)	$C(10)^{\#1}$-Ir-C(8)	62.7(3)
$C(2)-Ir-C(10)^{\#1}$	125.1(3)	$C(10)^{\#1}$-Ir-$C(9)^{\#1}$	37.8(3)
$C(2)-Ir-C(2)^{\#1}$	71.5(4)	F(1)-B-F(3)	107.0(6)
C(2)-Ir-C(3)	38.0(2)	$F(1)-B-F(3)^{\#2}$	107.0(6)
C(2)-Ir-C(8)	117.8(3)	F(2)-B-F(1)	108.0(11)
$C(2)-Ir-C(9)^{\#1}$	106.0(3)	F(2)-B-F(3)	113.5(6)
$C(2)^{\#1}$-Ir-C(1)	87.9(3)	$F(2)-B-F(3)^{\#2}$	113.5(6)
$C(2)^{\#1}$-Ir-$C(10)^{\#1}$	162.3(2)	$F(3)^{\#2}$-B-F(3)	107.4(12)

Symmetrietransformation zur Erzeugung des äquivalenten Atoms: $^{\#1}$ x, -y+1, z $^{\#2}$ x, -y, z

Tabelle 42. Interplanarwinkel* [°] von **[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 40**.

θ Ebene 1 - Ebene 2	6.54 (0.60)	
Ebene 1: [C1, C2, $C1^{\#1}$, $C2^{\#1}$]		Ir: -1.554(4)‡, C3: 0.099(14)‡
Ebene 2: [C8-C10, $C9^{\#1}$, $C10^{\#1}$]	(C8: -0.0036)	Ir: 1.857(9)‡

* 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).

4.3.2.4.3 Diskussion der Molekülstruktur von [Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 40

Der Titelkomplex kristallisiert monoklin in der chiralen Raumgruppe Cm (Nr. 8) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Atome Ir, C3, C8, F1, F2 und B besetzen spezielle Lagen (Multiplizität 2) und befinden sich in den kristallographischen Spiegelebenen [x, 0.5, z] (Ir, C3, C8) bzw. [x, 0.0, z] (F1, F2, B). Alle anderen Atome besetzen allgemeine Lagen.

Wie in Abbildung 27 dargestellt ist, liegen sowohl das Kation als auch das Anion in einer kristallographischen Spiegelebene. Das zentrale Iridiumatom ist sandwichartig koordiniert, dabei sind die beiden Liganden kristallographisch perfekt ekliptisch angeordnet, wie es auch bei der analogen Cobaltverbindung [Co(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) und den isoelektronischen Spezies [M(Cp)(C_7H_{11})], (M = Fe, Ru, Os) der Fall ist. Es existieren vergleichbare Beispiele sowohl für ekliptische als auch für gestaffelte „halboffene“ Metallocene. [65]

Abbildung 28 zeigt, dass die beiden Liganden nahezu koplanar angeordnet sind, der Interplanarwinkel zwischen den beiden Ligandenausgleichsebenen beträgt 6.54 (0.60) °. Während der Cp-Ring symmetriebedingt ideal planar ist, ist das zentrale C-Atom des offenen Pentadienylliganden (C3) leicht vom Ir-Atom weggeklappt und befindet sich 0.099(14) Å unterhalb der Ebene [C1, C2, C1', C2']. Die Methylgruppen sind wie bei analogen Verbindungen zum Metallatom hingebogen. [58] Es ist deutlich erkennbar, dass das Iridiumatom zur offenen Seite des Pentadienylliganden hin verschoben ist. Im Gegensatz dazu ist das Co-Atom zur geschlossenen Ligandenseite hin verlagert.

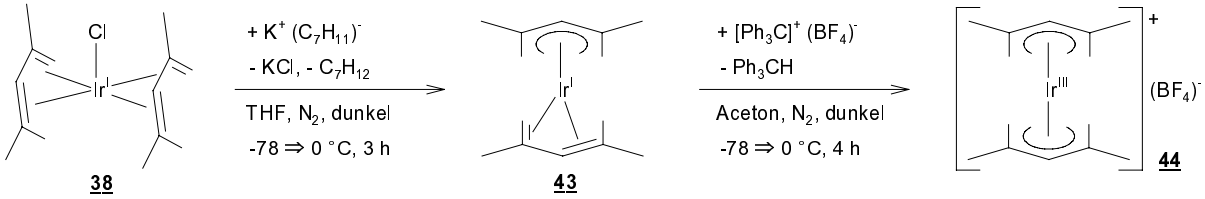
Das Iridiumatom sitzt, bezogen auf die Ausgleichsebenen [C1, C2, C1', C2'] und [C8, C9, C10, C10', C9'], mit 1.554(4) Å deutlich näher am offenen Liganden als am Cp-Ring (1.857(9) Å), jedoch sind die Mittelwerte der Ir–C-Bindungslängen für beide Liganden nahezu gleich (Ir–C_{C7H11}: 2.174 Å und Ir–C_{Cp}: 2.214 Å). Der Vergleich der C–C-Bindungslängen ergibt die erwarteten, praktisch identischen Durchschnittswerte C_{C7H11}–C_{C7H11} = 1.414 Å und C_{Cp}–C_{Cp} = 1.424 Å. Diese Tendenzen wurden auch schon bei den isoelektronischen Verbindungen [Co(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) [65], [Fe(Cp)(C_7H_{11})] [65] und [Rh(Cp)(1-Ph-C_5H_7)](PF_6) [73] berichtet.

Betrachtet man die C–C–C-Bindungswinkel, so fällt auf, dass die Werte für C1–C2–C3 mit 122.8(7) ° und C2–C3–C2' mit 124.8(10) ° sehr ähnlich sind. Bei vergleichbaren Pentadienylkomplexen werden üblicherweise Unterschiede von 4-6 ° festgestellt, die analoge Cobaltverbindung zeigt sogar 13 ° Differenz. [65]

Das BF_4-Anion ist deutlich vom Kation separiert, trotzdem sind schwache H···F-Wechselwirkungen erkennbar (Abbildung 29). In einer Richtung sorgen die Cp-Protonen H10···F3' bzw. H10'···F3 (jeweils 2.423 Å) für die Ausbildung von Ketten, senkrecht dazu erfolgt die Quervernetzung über H3···F1, $H1_{anti}$···F2 und $H1'_{anti}$···F2 (jeweils 2.458 Å). Dadurch ergibt sich ein dreidimensionales Netzwerk, was die thermische Stabilität des Komplexes erklärt.

4.3.2.5 Synthese und Eigenschaften der „offenen“ Pentadienyl-Komplexe

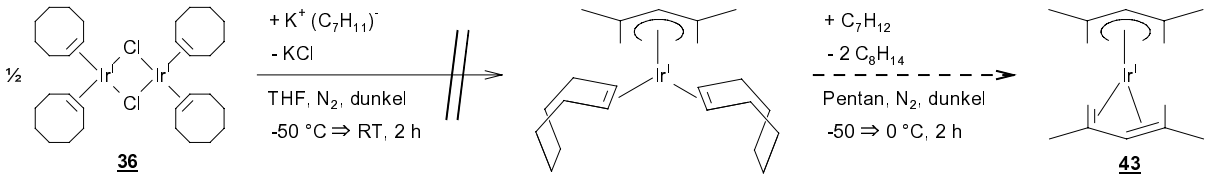
Nachdem die „halboffene“ Verbindung **40** in einer vierstufigen Synthese beginnend mit $IrCl_3$ x 3 H_2O in einer Gesamtausbeute von 28 % hergestellt werden konnte, sollten nun die bislang unbekannten „offenen“ Komplexe **43** und **44** gemäß Schema 15 folgen.



Schema 15. Syntheseroute für den „offenen“ Iridocenium-Komplex **44**.

Im Iridium-Fall liegt die Startverbindung $[IrCl(C_7H_{12})_2]$ **38** als Monomer vor. Daher wurde zuerst versucht, durch Reaktion mit $EtOH/Na_2CO_3$ unter formaler Abspaltung von HCl zum neuen Komplex **43** zu gelangen. Diese elegante Methode brachte zwar bei der verwandten Reaktion von $[IrCl(C_7H_{10})_2]$ zu $[Ir(C_7H_9)(C_7H_{10})]$ (C_7H_{10} = 1,3-Cycloheptadien, C_7H_9 = (1-5-η)-Cycloheptadienyl) [63] den gewünschten Erfolg (eventuell über die Hydridospezies $[IrH(C_7H_{10})_2]$), führte hier jedoch nur zu Zersetzungsprodukten. Der in Schema 15 gezeigte, etwas umständliche Reaktionsweg mit dem bewährten 2,4-Dimethylpentadienyl-kalium lieferte dagegen das gewünschte Ergebnis.

Hinsichtlich der Produktstabilität gelten für $[Ir(C_7H_{11})(C_7H_{12})]$ **43** ähnliche Aussagen wie für das Rh-Analogon **34**, wobei die Iridium-Verbindung etwas weniger empfindlich ist. Daher wurde auch hier noch eine weitere Herstellungsmethode für **43** ausprobiert (Schema 16). Abermals beobachtet man, dass bereits der erste Schritt nicht realisiert werden kann. Die bisher unbekannte Spezies $[Ir(C_7H_{11})(C_8H_{14})_2]$ wäre eine „offene“ Variante des von der Arbeitsgruppe Werner [74] vorgestellten stabilen Komplexes $[Ir(Cp)(C_8H_{14})_2]$.



Schema 16. Alternativer Reaktionsweg für die empfindliche Verbindung **43**.

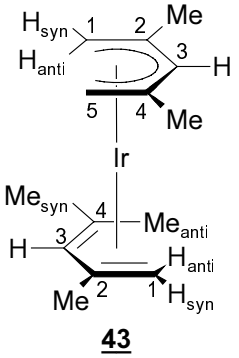
Wie erwartet findet man im Massenspektrum bereits bei RT starke Signale von **43**, besonders im Molekülionenbereich. Im Einzelnen sind folgende Peaks zu nennen: $[M^+]$, *m/z* = 384, 61 %, $[M^+ - 2\ H]$,

m/z = 382, 85 %, [M^+ – 5 H], *m/z* = 379, 86 %, [M^+ – CH_4 – 3 H], *m/z* = 365, 100 %, [M^+ – 2 CH_3 – 3 H], *m/z* = 351, 10 % und [M^+ – C_7H_{12} – 6 H], *m/z* = 282, 29 %.

Die ^{1}H- und die ^{13}C{^{1}H}-NMR-Daten von **43** werden in Tabelle 43 aufgelistet. Auch hier gelang eine eindeutige Zuordnung, wie im analogen Rhodium-Fall, erst durch den Einsatz der Spezial-NMR-Messungen (DPFGSE-NOE; ^{1}H-^{1}H-COSY; GS-HMQC). [68] Wiederum findet man schon bei der höchsten Messtemperatur (293 K = +20 °C wegen der geringeren Temperaturempfindlichkeit) für jedes Proton bzw. jede Methylgruppe im ^{1}H-NMR sowie für jedes Kohlenstoffatom im ^{13}C-NMR ein eigenes Signal. Diese Tatsache spricht für ein Molekül, bei dem lediglich C_1-Symmetrie vorliegt.

Tabelle 43. ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Daten von [Ir(C_7H_{11})(C_7H_{12})] **43** (δ in ppm).

Zuordnung	^{1}H [a]	^{13}C{^{1}H} [b]	Zuordnung	^{1}H [a]	^{13}C{^{1}H} [b]
Dien-Teil			**Dienyl-**Teil		
C^1–H_{anti}	1.91 d {3.0}	29.44	C^1–H_{anti}	1.24 d {3.0}	40.38
C^1–H_{syn}	2.27 dd {3.0, 0.8}		C^1–H_{syn}	3.16 dd {3.0, 1.1}	
C^2		94.80	C^2 oder C^4		99.94
C^2–Me	1.81 s	22.30	C^2–Me	1.84 s	25.83
C^3–H	4.35 s (br)	81.94	C^3–H	5.11 s (br)	94.80
C^4		54.90	C^4 oder C^2		101.82
C^4–Me_{syn}	1.59 s	37.04	C^4–Me	1.88 s	27.39
C^4–Me_{anti}	1.34 s	21.08	C^5–H_{anti}	1.04 d {2.8}	40.38
			C^5–H_{syn}	3.00 {2.8, 1.1}	



43

[a] 400 MHz, d_8-Toluol, +20 °C; [b] 125 MHz, d_8-Toluol, +5 °C; {$J_{H,H}$ in Hz}

Genau wie bei der analogen Rhodium-Verbindung ist mit diesen NMR-Daten allein noch keine Aussage über die Bindungssituation des Dienyls (η^3 [16 VE] *versus* η^5 [18 VE]) möglich. Da auch hier in Pentanlösung keine Kristallisationstendenz erkennbar ist, müssen die ^{13}C{^{1}H}-NMR-Daten der wenigen literaturbekannten Ir(C_7H_{11})-Komplexe für einen Vergleich herangezogen werden (Tabelle 45).

Es gibt bisher nur Ir(C_7H_{11})-Spezies von der Arbeitsgruppe Bleeke. Hierbei findet man eine größere Bindungsvielfalt als bei den Rhodiumverbindungen. In der folgenden Auflistung (Tabelle 44) bleiben die durch C–H-Aktivierung bzw. Insertion des Iridiumatoms in eine terminale C–H-Bindung des C_7H_{11}-Liganden reversibel gebildeten ungesättigten sechsgliedrigen Iridacyclen unberücksichtigt, weil dann kein echtes $C_7H_{\underline{11}}$-System mehr vorhanden ist.

Tabelle 44. Literaturbekannte Ir-Komplexe mit 2,4-Dimethylpentadienyl-Liganden.

Verbindung	VE	Form	Lit.
$[Ir(C_7H_{11})(PEt_3)_2]$	16	1-3-η-U	[75]
$[Ir(C_7H_{11})(PEt_3)_2(X)(Cl)]$, X = H, Me	18	1-3-η-W	[75]
$[Ir(C_7H_{11})(PEt_3)_2(CO)]$	18	1,4,5-η-U	[76]
$[Ir(C_7H_{11})(PPh_3)_2(CO)]$	18	1,4,5-η-U/1-3-η-W	[76]
$[Ir(C_7H_{11})(PMe_3)_3]$	18	1,4,5-η-U	[76]
$[Ir(C_7H_{11})(PEt_3)_2(X)]^+ (CF_3SO_3)^-$, X = H, Me	18	1-5-η-U	[75]
$[Ir(C_7H_{11})(PEt_3)_3]^{2+} (CF_3SO_3)_2^-$	18	1-5-η-U	[77]

Die beschriebenen Neutralkomplexe weisen alle eine η^3-Koordination des 2,4-Dimethylpentadienyl-Liganden auf, während die ionischen 18 VE-Spezies immer eine η^5-Koordination zeigen.

Bei der U-förmigen 16 VE-Verbindung $[Ir(\eta^3\text{-}C_7H_{11})(PEt_3)_2]$ beobachtet man in Lösung den gleichen dynamischen Prozess wie beim Rhodium-Pendant, der die beiden Enden des C_7H_{11}-Liganden über eine η^5-18 VE-Zwischenstufe äquivalent werden lässt. Daher erscheinen vom Dienyl-Liganden meist nur zeitlich gemittelte Signale für C^2/C^4, C^1/C^5 und die beiden Methylgruppen. Dadurch dass nur das tertiäre Kohlenstoffatom C^3 permanent an das Iridiumatom koordiniert ist, wird dessen Signal bei höherem Feld detektiert, als das der sekundären C^1/C^5 und erst recht das der quartären C^2/C^4.

Tabelle 45. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten von ausgewählten $Ir(C_7H_{11})$-Komplexen (δ in ppm).

Zuordnung	$C^{1,5}$	$C^{2,4}$	C^3
$[Ir(\eta^3\text{-}C_7H_{11})(PEt_3)_2]$ [a]	76.6	125.3	68.5
$[Ir(\eta^5\text{-}C_7H_{11})(PEt_3)_2(Me)]^+(O_3SCF_3)^-$ [b]	57.0 / 48.3	122.1 / 121.3	92.3
$[Ir(\eta^5\text{-}C_7H_{11})(Cp)]^+(BF_4)^-$ **40** [c]	43.43	103.54	100.45
$[Ir(\eta^5\text{-}C_7H_{11})(cod)]$ [d]	44.21	101.91	100.26
$[Ir(C_7H_{11})(C_7H_{12})]$ **43** [e]	40.38 / 40.38	99.94 / 101.82	94.80

[a] 75 MHz, d_6-Benzol, RT; [b] 75 MHz, d_6-Aceton, RT; [c] 125 MHz, d_6-Aceton, +10 °C; [d] 100 MHz, d_6-Benzol, RT; [e] 125 MHz, d_8-Toluol, +5 °C

Es überrascht nicht, dass die δ-Werte von **43** und deren Reihenfolge (C^1/C^5 (ca. 40 ppm), C^3 (ca. 95 ppm) und C^2/C^4 (ca. 100 ppm)) für eine η^5-Koordination sprechen, da Iridium-Komplexe üblicherweise eine 18 VE-Umgebung bevorzugen.

Auch bezüglich der Molekülsymmetrie von **43** findet man das gleiche Verhalten bei NMR-Messungen wie bei der analogen Rhodium-Spezies **34**. Die Rotation um die Dienyl-Iridiumatom-Bindungsachse ist gehindert, was wiederum durch die NOE-Informationen bestätigt wird (Abbildung 31). Bedauerlicherweise liegen die Signale der Methylgruppen Dien-C^2-Me (1.81 ppm) und Dienyl-C^4-Me (1.88 ppm) zu dicht beieinander, um eine Aussage über deren Wechselwirkung treffen zu können. Letztlich sind aber genügend Wechselwirkungen erkennbar, die für eine eingeschränkte Ligandenbewegung sprechen, was wohl auf die vier zum Metallatom hingebogenen Methylgruppen zurückzuführen ist.

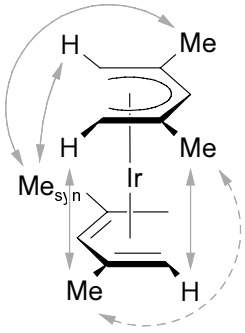


Abbildung 31. Ligandenübergreifende NOE-Signale von **43** (500 MHz, +5 °C).

Es wurden Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Messungen im Bereich von +20 bis –83 °C durchgeführt. Dabei offenbart sich, wie auch bei $[Rh(C_7H_{11})(C_7H_{12})]$ **34**, eine gewisse Dynamik von **43**. Hier beobachtet man bereits bei +7 °C eine Signalverbreiterung bei der Hälfte der Peaks. Bei –61 °C sind dann alle Signale betroffen. Noch weitere Abkühlung führt dann zum Verschwinden einiger Peaks, ohne dass der Grenzfall des langsamen Austauschs erreicht wird. Dieses Tieftemperatur-Verhalten führen wir ebenfalls auf eine „Oszillation“ zurück, wie sie bereits beim Rh-Pendant diskutiert wurde (Abbildung 25, S. 86). Es gibt den allgemeinen Trend, dass dynamische Prozesse bei Iridiumverbindungen leichter, d. h. bei vergleichbaren Bedingungen schon bei höheren Temperaturen, einzufrieren sind als bei analogen Rhodiumspezies.

Aus dem Komplex **43** sollte sich durch Entfernung eines Hydrids mit $[Ph_3C](BF_4)$ das Zielmolekül $[Ir(C_7H_{11})_2](BF_4)$ **44** darstellen lassen. Zu diesem Zweck wurden diverse Versuche mit frisch hergestellten Ausgangsmaterialien durchgeführt, wobei die Parameter Lösungsmittel (Aceton, THF oder Toluol), Temperatur T (T_{Start} = –78 °C; T_{Ende} = –20 bis +20 °C), Lichtausschluss (ja/nein) und Reaktionszeit (2 bis 16 h) variierten. Trotz dieser umfangreichen Versuchsreihe wurde kein „offenes“ Iridocenium isoliert. Es gibt allerdings deutliche Hinweise auf den kationischen Teil von **44** bei Temperaturen oberhalb von 200 °C im Massenspektrum des Produktgemisches.

4.4 Abschließende Bemerkungen

Bei den Untersuchungen von Pentadienylkomplexen der Gruppe 9 zeigt sich der schmale Grat, der zwischen (thermischer) Stabilität auf der einen Seite und Reaktivität auf der anderen Seite liegt.

Es macht sich bemerkbar, dass ein 2,4-Dimethylpentadienyl-Ligand (C_7H_{11}) Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen gut stabilisiert. Dabei ist die Tendenz beobachtbar, dass der „offene" Pentadienyl-Ligand frühe Übergangsmetalle besser stabilisiert als späte, während es beim Cyclopentadienyl-Liganden umgekehrt ist. Hierbei spielen die elektronische Situation und die unterschiedlichen Ionenradien der Zentralmetalle sowie Orbital-Deformationen und der Charakter der übrigen Liganden eine entscheidende Rolle.
Schwieriger wird es, wenn sich der zweite Ligand ähnlich flexibel in Bezug auf Konformation und Koordination verhält. Bei der folgenden Gegenüberstellung erkennt man, dass die geschlossenen, d. h. relativ starren Liganden Cp bzw. cod zur Bildung eines thermisch und chemisch ausreichend stabilen Komplexes beitragen, während die offenen, flexibleren Liganden C_7H_{11} bzw. C_7H_{12} zu sehr labilen Verbindungen und deutlichen Zersetzungserscheinungen führen.

$[M(C_7H_{11})(Cp)]^+(BF_4)^-$, M = Co [65], Rh **31**, Ir **40**	⇔	$[M(C_7H_{11})_2]^+(BF_4)^-$, M = Co [78], Rh **35**, Ir **44**
$[M(C_7H_{11})(cod)]$, M = Rh, Ir [66]	⇔	$[M(C_7H_{11})(C_7H_{12})]$, M = Rh **34**, Ir **43**
rel. stabil	⇔	rel. labil

Ein weiterer Grund für die Labilität oben genannter Spezies ist wahrscheinlich die bekannte Angreifbarkeit an den Enden der C_7H_{11}-Liganden, die zu intra- und intermolekularen Kupplungsreaktionen führt. Dieses Phänomen wird u. a. auch bei den oben genannten Cobalt- und Titanverbindungen in der formalen Oxidationsstufe +3 (Co) bzw. +2 bis +4 (Ti) beobachtet. [61]

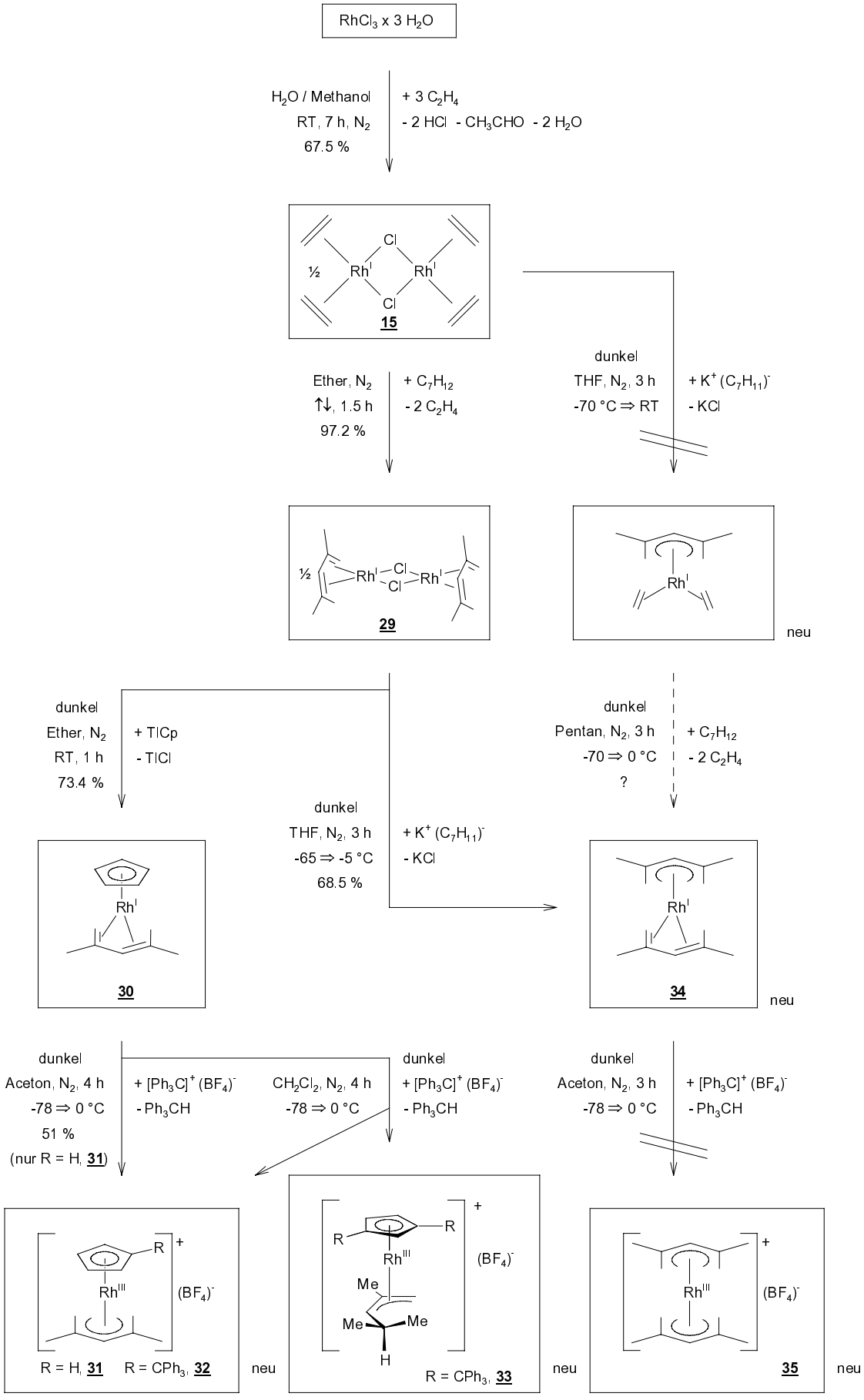
Auch wenn es nicht gelungen ist, die gewünschten, sehr empfindlichen „offenen" Metallocenium-Spezies $[M(C_7H_{11})_2](BF_4)$ (M = Rh **35**, Ir **44**) bei tiefen Temperaturen durch Umfällen, Kristallisieren oder Filtrieren zu isolieren, so lassen sich trotzdem folgende neue Erkenntnisse bei den durchgeführten Untersuchungen verzeichnen:

- Die chemische Reaktivität der relativ stabilen Spezies $[M(C_7H_{12})(Cp)]$ (M = Rh **30**, Ir **39**) zeigt sich eindrucksvoll in der Bildung der Produkte $[M(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)](BF_4)$ (M = Rh **32**, Ir **41**), die unter bestimmten, milden Bedingungen durch elektrophile Substitution des Cp-Ringes mit dem Reagenz $[Ph_3C](BF_4)$ unerwartet entstehen. Noch überraschender ist die Bildung der Komplexe mit dem allylischen Liganden C_7H_{13} $[M(C_7H_{13})(C_5H_3R_2)](BF_4)$ (M = Rh, R = CPh_3 **33**, M = Ir, R = H **42**).

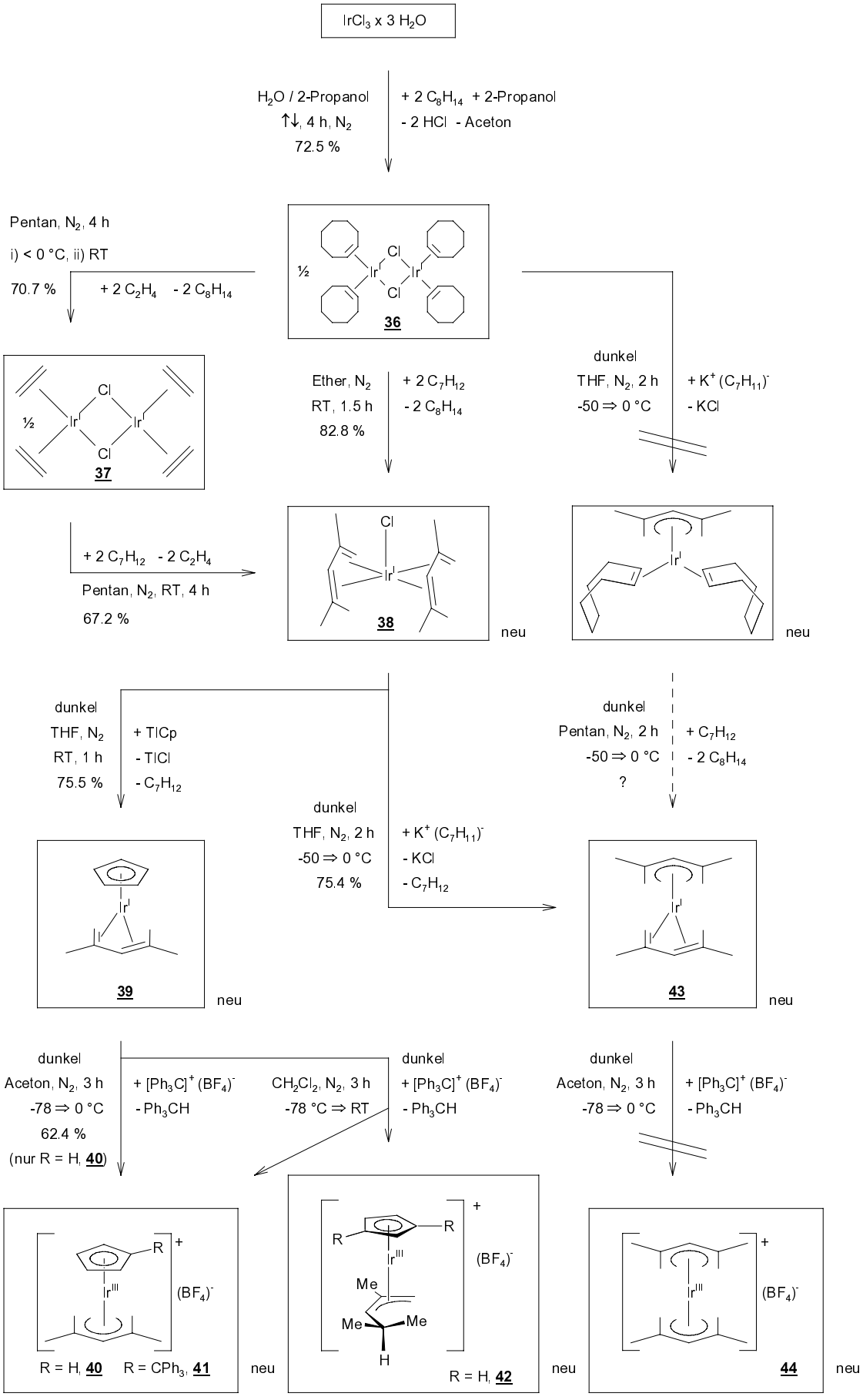
- Bei den ionischen Spezies $[M(C_5H_4R)(C_7H_{11})](BF_4)$ (M = Rh, R = H **31**, CPh_3 **32**; M = Ir, R = H **40**, CPh_3 **41**) handelt es sich um die ersten Komplexe dieser Metalle, bei denen neben dem η^5-gebundenen C_7H_{11}-Liganden nur ein weiterer Kohlenwasserstoff-Ligand und kein Phosphan zugegen ist.

- Die ungeladenen Verbindungen $[M(C_7H_{11})(C_7H_{12})]$ (M = Rh **34**, Ir **43**) sind die ersten Neutralkomplexe dieser Metalle mit einem η^5-koordinierten C_7H_{11}-Liganden. Bisher waren nur Neutralkomplexe von Rhodium und Iridium bekannt, bei denen ein η^3-koordinierter C_7H_{11}-Ligand neben mindestens zwei phosphorgebundenen Liganden vorliegt.

Auf den beiden folgenden Seiten wird abschließend ein Überblick über die durchgeführten Reaktionen bezüglich der Rhodium- (Schema 17) und der Iridiumverbindungen (Schema 18) gegeben.



Schema 17. Überblick über die Versuche zur Synthese der Rhodiumverbindungen.



Schema 18. Überblick über die Versuche zur Synthese der Iridiumverbindungen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

5.1.1 Arbeitstechniken

Sämtliche Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Alle Manipulationen erfolgten unter Anwendung von Standard-Schlenktechniken. [79] Die Glasapparaturen wurden durch jeweils dreimaliges Evakuieren im Ölpumpenvakuum bei 4×10^{-1} mbar und anschließendes Begasen mit Stickstoff vorbereitet. Bei besonders feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen mussten die Glasgeräte zusätzlich beim ersten Evakuieren mit einem Bunsenbrenner oder einer Heizpistole erhitzt werden („Ausflammen“), um den Feuchtigkeitsfilm von der Glaswandung zu entfernen.

5.1.2 Lösungsmittel, Reagenzien und Adsorbentien

Sämtliche Lösungsmittel und die bei Raumtemperatur flüssigen Reagenzien wurden vor Gebrauch entgast und unter Stickstoffatmosphäre destilliert. [80] Bei den meisten Reaktionen ist Wasserausschluss erforderlich. Für die Absolutierung von Benzol, Diethylether, Hexan, Pentan, Tetrahydrofuran und Toluol dienten Natrium mit Benzophenon, für Acetonitril, Di- und Trichlormethan Phosphorpentoxid und für Aceton, DMF sowie Methanol Molekularsieb (0.3 nm) als geeignete Trocknungsmittel.

Folgende Reagenzien wurden unter Stickstoffatmosphäre lichtgeschützt aufbewahrt:

a) bei –20 °C: BuLi-Lösung, 2-Butin, cod, Cycloocten, 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien, dmpe, Inden und MeLi-Lösung;
b) bei +4 °C: $AgBF_4$ und Ph_3CBF_4;
c) bei Raumtemperatur: Acetylchlorid, ^tBuOK, Di- und Trichlormethan, $C_7H_{11}K$, IndLi, alle Thiolate, alle Thiole und TlCp.

Als Adsorbens für Chromatographien sowie einige Filtrationen wurde neutrales oder basisches Aluminiumoxid (Korngröße 63-200 µm) verwendet. Dieses wurde nach dem Ausheizen am Hochvakuum von der Aktivitätsstufe I durch Zugabe definierter Mengen entgasten, entionisierten Wassers und Homogenisierung in die gewünschte Aktivitätsstufe überführt und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Dünnschichtchromatographie wurde mit Kieselgel 60 F_{254} auf Aluminiumfolie (*Merck*) durchgeführt, die Auswertung erfolgte mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm).

5.1.3 Analysenmethoden

Die Elementaranalysen wurden mit einem *Perkin Elmer* 2400 Series II CHNS/O-Analysator erhalten.

Für Infrarot-Messungen kam ein *Perkin Elmer* Spektrometer zum Einsatz, wobei die Substanzen als KBr-Presslinge vermessen wurden.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte durch ein von der Firma *AMD* abgewandeltes Sektorfeld-Massenspektrometer des Typs *Varian* 311 A. Zur Ionisierung der Neutralkomplexe wurden Elektronen mit einer Energie von 70 eV benutzt („EI-MS“). Kationische Komplexe bettete man in eine Matrix (3-Nitrobenzylalkohol) und beschoss diese mit schnellen Xenonatomen („FAB-MS“).
Die massenspektrometrisch ermittelte Molmasse bezieht sich auf die jeweiligen Hauptisotope ^{35}Cl, ^{193}Ir, ^{195}Pt bzw. ^{32}S. Bei ionischen Verbindungen bezieht sich der Begriff „Molekülion“ allein auf ihren jeweiligen kationischen Teil.

Für die Kernresonanzspektroskopie wurden die *Bruker*-Geräte ARX200 (^{1}H, 200.13 MHz; ^{13}C, 50.32 MHz; ^{19}F, 188.31 MHz; ^{31}P, 81.01 MHz), ARX400 (^{1}H, 400.13 MHz; ^{13}C, 100.64 MHz; ^{31}P, 162.02 MHz) oder DRX500 (^{1}H, 500.13 MHz; ^{13}C, 125.77 MHz) verwendet. Sämtliche chemischen Verschiebungen δ (in ppm) beziehen sich auf die jeweilige Restprotonen- bzw. ^{13}C-Absorption des verwendeten Lösungsmittels (^{1}H / ^{13}C: $CDCl_3$: 7.27 / 77.00 ppm; C_6D_6: 7.15 / 128.00 ppm; d_6-Aceton: 2.04 / 29.80 ppm; d_8-Toluol: 2.09 / 20.40 ppm; CD_3OD: 3.30 / 49.47 ppm; CD_3CN: 1.93 / 1.24 ppm; d_5-Pyridin: 7.19 / 123.5 ppm) als internen Standard. Bei ^{19}F- bzw. ^{31}P-NMR-Spektren dienen Trifluoressigsäure bzw. ortho-Phosphorsäure als externer Standard. Die deuterierten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften entgast (drei „Einfrieren-Evakuieren-Auftauen-Begasen-Zyklen“), über Molekularsieb (0.3 nm) getrocknet und unter N_2 im Dunkeln aufbewahrt. [80] Alle Messungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, bei RT. Die Anzahl der Protonen wird mittels elektronischer Integration ermittelt.

Die Röntgenbeugungsmessungen an Einkristallen wurden an einem *Siemens* SMART Dreikreisdiffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Tieftemperaturanlage (Graphit-Monochromator, Mo-K_α = 71.069 pm) im ω-Scan-Modus vorgenommen. Als Auswertungsprogramme kamen SHELXS86 und SHELXL93 zum Einsatz, die Strukturverfeinerung (gegen F^2) erfolgte nach der „Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate“-Methode.

Mit der *Gallenkamp*-Schmelzpunktapparatur MF-370 wurden die Schmelzpunkte bestimmt. Die erhaltenen Werte sind unkorrigiert.

5.2 Platinkomplexe

Als Ausgangsmaterial dienen die Hexachloroplatin(IV)-Säure bzw. deren Salze M_2PtCl_6 (M = Na, K). Wenn das schwerlösliche Kaliumhexachloroplatinat eingesetzt werden soll, muss zuerst eine Reduktion zum gut wasserlöslichen K_2PtCl_4 erfolgen. Dazu wird die Methode von R. N. Keller [81] mit gesättigter SO_2-Lösung angewendet.

5.2.1 $[PtCl_2(cod)]$ 1

Dichloro[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadien]platin(II);

CAS-REGISTRY-Nr.: 12080-32-9, „Platinum, dichloro[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadiene]-“;

$$K_2PtCl_4 + cod \xrightarrow[RT,\ 2.5\ d,\ kat.\ SnCl_2]{H_2O\ /\ 2\text{-}Propanol} \underset{\underline{1}}{[PtCl_2(cod)]} + 2\ KCl \qquad \textbf{(22)}$$

oder

$$Na_2PtCl_6 + cod + SnCl_2 \xrightarrow[RT,\ 7\ d]{H_2O\ /\ 2\text{-}Propanol} \underset{\underline{1}}{[PtCl_2(cod)]} + SnCl_4 + 2\ NaCl \qquad \textbf{(23)}$$

Synthese gemäß Gl. 22 in Anlehnung an Lit. [82]:

In einem 250 ml Rundkolben werden 2.127 g (5.12 mmol) rosafarbenes K_2PtCl_4 in 45 ml dest. Wasser und 25 ml 2-Propanol gelöst. Die rote Lösung wird mit 39 mg (1/30 Mol-%) $SnCl_2$ x 2 H_2O und 4.4 ml (ρ_4^{20} = 0.881 g ml^{-1}; 3.88 g; 35.8 mmol) cod versetzt. Das braune Gemisch wird bei 20 °C gerührt, bis Entfärbung eintritt (2.5 d).

Der gebildete weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit 3 x 10 ml dest. Wasser und 2 x 10 ml Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Es werden 1.553 g (4.15 mmol; 81.0 %) $[PtCl_2(cod)]$ als weißes Pulver erhalten.

Bei Verwendung von Na_2PtCl_6 wird quantitativer Umsatz erreicht, allerdings bei längerer Reaktionszeit (Gl. 23)!

M ($C_8H_{12}Cl_2Pt$) = 374.17 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 25.68 % H: 3.23 %

Gef. C: 25.85 % H: 3.42 %

MS (EI, 180 °C): *m/z* (%) = 373 (67) $[M^+]$, 338 (67) $[M^+ - Cl]$, 301 (100) $[M^+ - 2\ HCl]$, 272 (23) $[C_6H_5Pt]^+$, 246 (10) $[C_4H_3Pt]^+$, 105 (18) $[cod - 3\ H]^+$.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.61 (m, $^2J_{H,\ Pt}$ = 67 Hz, 4 H, CH), 2.8-2.0 (m, 8 H, CH_2) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in CH_2Cl_2, Essigsäure und Aceton; mäßig löslich in $CHCl_3$ und Toluol; schwer löslich in Diethylether, Pentan und Wasser.

Stabilität: licht- und luftstabil.

Aussehen: weißes Pulver, farblose Kristalle.

Schmp.: > 220 °C (Zers.)

5.2.2 [Pt(Me)$_2$(cod)] 2

[(1,2,5,6-η)-1,5-Cyclooctadien]dimethylplatin(II);

CAS-REGISTRY-Nr.: 12266-92-1, „Platinum, [(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadiene]dimethyl-“;

$$[PtCl_2(cod)]\ (\mathbf{1}) + 2\ MeLi \xrightarrow[-60\ °C,\ 5\ h]{Ether,\ N_2} [Pt(CH_3)_2(cod)]\ (\mathbf{2}) + 2\ LiCl \qquad \textbf{(24)}$$

Synthese (Gl. 24) in Anlehnung an Lit. [15]:

In einem 100 ml Zweihals-Schlenkrundkolben mit Tropftrichter (Druckausgleich) werden 2.529 g (6.76 mmol) [PtCl$_2$(cod)] vorgelegt und mit 50 ml Diethylether suspendiert. Bei –60 °C tropft man langsam 10.6 ml einer 1.6 molaren farblosen Lösung von Methyllithium (16.96 mmol) in Diethylether innerhalb von 45 min hinzu und rührt noch 5 h bei –60 bis –45 °C nach. Die weiße Suspension wird bei –55 °C mit 1.0 ml (25 mmol) Methanol versetzt und 0.5 h gerührt, um überschüssiges Methyllithium zu zerstören.

Das braune Reaktionsgemisch wird bei 25 °C über Al_2O_3 (neutral, 5 % H_2O, 2 cm Höhe x 2 cm ∅) filtriert und mit 10 x 10 ml Pentan gewaschen. Das klare, braune Filtrat wird am Vakuum eingeengt, wobei ein brauner Rückstand mit weißen Kristallen auftritt. Es werden nach Sublimation bei 60 °C im Hochvakuum 1.807 g (5.42 mmol; 80.2 %) [Pt(CH$_3$)$_2$(cod)] in Form weißer Kristalle erhalten.

M ($C_{10}H_{18}Pt$) = 333.33 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 36.03 % H: 5.44 %

Gef. C: 35.80 % H: 5.49 %

MS (EI, 40 °C): *m/z* (%) = 333 (28) [M$^+$], 317 (100) [M$^+$ – CH$_4$], 302 (65) [M$^+$ – CH$_4$ – CH$_3$], 272 (28) [C$_6$H$_5$Pt]$^+$, 260 (11) [C$_5$H$_5$Pt]$^+$, 247 (18) [C$_4$H$_4$Pt]$^+$, 233 (12) [C$_3$H$_2$Pt]$^+$, 105 (8) [cod – 3 H]$^+$.

^{1}H-NMR (200 MHz, CDCl$_3$): δ = 4.83 (m, $^2J_{H,\,Pt}$ = 40.7 Hz, 4 H, CH), 2.4-2.2 (m, 8 H, CH$_2$), 0.75 (s, $^2J_{H,\,Pt}$ = 82.2 Hz, 6 H, CH$_3$) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln.

Stabilität: lichtempfindlich, besonders in Lösung; luftstabil.

Aussehen: weiße Kristalle.

Schmp.: 95 °C

5.2.3 [PtCl(Me)(cod)] 3

Chloro[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadien]methylplatin(II);

CAS-REGISTRY-Nr.: 50978-00-2, „Platinum, chloro[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadiene]methyl-“;

$$[Pt(CH_3)_2(cod)]\ (\mathbf{2}) + CH_3OH + CH_3COCl \xrightarrow[0\ °C \Rightarrow RT,\ 2\ h]{Hexan,\ N_2} [PtCl(CH_3)(cod)]\ (\mathbf{3}) + CH_4\uparrow + CH_3COOCH_3 \qquad \textbf{(25)}$$

Synthese (Gl. 25) in Anlehnung an Lit. [15]:

In einem 100 ml Zweihals-Schlenkrundkolben mit Gasableitung werden 1.016 g (3.05 mmol) $[Pt(CH_3)_2(cod)]$ in 40 ml Hexan und 0.73 ml Methanol gelöst. Bei 0 °C wird zur farblosen Lösung innerhalb 10 min 4.55 ml (3.05 mmol) einer Lösung von frisch destilliertem Acetylchlorid in Hexan (1 : 19, V/V) zugetropft, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Nach einer Rührzeit von 5 h wird das Reaktionsgemisch kalt über Al_2O_3 (neutral, 5 % H_2O, 2 cm Höhe x 2 cm Ø) filtriert und mit 4 x 10 ml Hexan gewaschen. Das Einengen des Filtrates liefert 97 mg weiße Kristalle (Edukt). Der Filterkuchen wird mit 4 x 10 ml Ether / Toluol (1 : 1) eluiert. Es werden nach vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum 954 mg (2.70 mmol; 88.5 %) $[PtCl(CH_3)(cod)]$ als weiße Kristalle erhalten. (Ausbeute korr. in Bezug auf unumgesetztes Edukt = 97.8 %)

M ($C_9H_{15}ClPt$) = 353.75 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 30.56 % H: 4.27 %

Gef. C: 30.82 % H: 4.19 %

MS (EI, 80 °C): *m/z* (%) = 353 (26) [M^+], 338 (54) [$M^+ - CH_3$], 317 (4) [$M^+ - HCl$], 302 (100) [$M^+ - CH_3 - HCl$], 273 (16) $[C_6H_6Pt]^+$, 105 (9) [cod – 3 H]$^+$.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.53 (m, $^2J_{H,Pt}$ = 35.0 Hz, 2 H, CH trans zu CH_3), 4.51 (m, $^2J_{H,Pt}$ = 76.6 Hz, 2 H, CH trans zu Cl), 2.7-2.1 (m, 8 H, CH_2), 0.91 (s, $^2J_{H,Pt}$ = 71.2 Hz, 3 H, CH_3) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in chlorierten Lösungsmitteln, Aceton, THF und Toluol; mäßig löslich in Diethylether; schwer löslich in Pentan und Wasser.

Stabilität: luftstabil.

Aussehen: weißes Pulver bzw. Kristalle.

Schmp.: 164-166 °C (Zers.)

5.2.4 [Pt(Me)(cod)](BF$_4$) 4

[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadien]methylplatin(II)tetrafluoroborat;

$$\underset{\underline{3}}{[PtCl(CH_3)(cod)]} + AgBF_4 \xrightarrow[RT,\ 1\ h,\ dunkel]{CH_2Cl_2,\ N_2} \underset{\underline{4}}{[Pt(CH_3)(cod)]^+ (BF_4)^-} + AgCl\downarrow \qquad \textbf{(26)}$$

Synthese (Gl. 26):

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.57 mmol) [PtCl(Me)(cod)] vorgelegt, mit 110 mg (0.56 mmol) $AgBF_4$ versetzt und in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach einer Rührzeit von 1 h unter Lichtausschluss wird das gebildete grau-weiße AgCl über eine D4-Fritte abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird auf 2 ml eingeengt und unter Rühren in 20 ml Hexan getropft. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag, die Lösung verdunkelt sich über gelb nach braun. Auch der Niederschlag färbt sich zunehmend dunkler. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrock-

net, wobei 130 mg (0.32 mmol; 56.8 %) [Pt(Me)(cod)](BF_4) in Form einer schwarzen, zähflüssigen Substanz erhalten werden.

Es zeigt sich, dass das Produkt nicht aufwendig isoliert und gereinigt werden muss, sondern *in situ* in weiteren Reaktionen umgesetzt werden kann.

M ($C_9H_{15}BF_4Pt$) = 405.10 g mol^{-1}; *M* $(C_9H_{15}Pt)^+$ = 318.30 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 26.68 % H: 3.73 % nicht durchführbar

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.40 (m, $^2J_{H, Pt}$ = 35 Hz, 2 H, CH trans zu CH_3), 5.09 (m, $^2J_{H, Pt}$ = 95 Hz, 2 H, CH trans zu L = $CDCl_3$), 2.7-2.1 (m, 8 H, CH_2), 0.89 (s, $^2J_{H, Pt}$ = 65 Hz, 3 H, CH_3) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in CH_3CN, Aceton, MeOH und CH_2Cl_2; mäßig löslich in $CHCl_3$ und Toluol; schlecht löslich in Diethylether und Alkanen.

Stabilität: stabil bei Raumtemperatur unter N_2.

Aussehen: dunkle zähe Masse.

5.2.5 [Pt(Me)(SPh)(cod)] 5

(Benzolthiolato)[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadien]methylplatin(II);

CAS-REGISTRY-Nr.: 179924-35-7, „Platinum, (benzenethiolato)[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadiene]-methyl-“;

$$[Pt(CH_3)_2(cod)]\ (\underline{2}) + PhSH \xrightarrow[RT,\ 23\ h,\ dunkel]{Ether,\ N_2} [Pt(CH_3)(SPh)(cod)]\ (\underline{4}) + CH_4\uparrow\ (+\ PhSSPh) \quad \textbf{(27)}$$

Synthese (Gl. 27):

In einem 100 ml Zweihals-Schlenkrundkolben mit Tropftrichter und Druckausgleich sowie Gasableitung werden 297 mg (0.89 mmol) [Pt(Me)$_2$(cod)] unter Lichtausschluss in 15 ml Ether gelöst (farblose Lösung). Aus dem Tropftrichter wird eine farblose Lösung von 0.20 ml (ρ_4^{20} = 1.08 g ml^{-1}; 216 mg; 1.96 mmol) Thiophenol in 35 ml Ether innerhalb von 45 min zugetropft. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC (Laufmittel: Ether / Pentan 1 : 1) überwacht, es tritt eine Gelbfärbung auf. Nach 23 h ist nur noch sehr wenig [Pt(Me)$_2$(cod)] vorhanden.

Das gelbe Reaktionsgemisch wird an der Ölpumpe mit Zusatz-Kühlfalle zur Trockene eingeengt und bei 60 °C im Hochvakuum (< 4 x 10^{-3} mbar) zur Abtrennung von unumgesetztem [Pt(Me)$_2$(cod)] sublimiert (5 mg). Das gelbe Rohprodukt wird in insgesamt 7 ml Dichlormethan aufgenommen und durch Säulenchromatographie (Al_2O_3, neutral, 5 % H_2O, 3 cm hoch, 2 cm ∅) aufgetrennt.

Durch Zugabe von insgesamt 80 ml Ether wird das gelbe Nebenprodukt Diphenyldisulfid am Säulenkopf zurückgehalten, während das Hauptprodukt eluiert wird und im Auffang-Schlenkrohr bei –30 °C spontan auskristallisiert. Nach Tieftemperaturfiltration werden 274 mg (0.64 mmol; 72.0 %)

[Pt(Me)(SPh)(cod)] als farblose Plättchen bzw. Stäbchen erhalten, welche kühl und dunkel aufbewahrt werden.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle ließen sich aus einer THF-Lösung bei 8 °C durch langsames Verdampfen des Solvens gewinnen.

M ($C_{15}H_{20}PtS$) = 427.47 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 42.15 % H: 4.72 % S: 7.50 %

Gef. C: 42.47 % H: 5.14 % S: 8.28 %

MS (EI, 117 °C): *m/z* (%) = 427 (54) [M^+], 411 (100) [$M^+ - CH_4$], 372 (4) [$M^+ - CH_4 - C_3H_3$], 331 (15) [$M^+ - CH_4 - C_6H_5 - 3\ H$], 303 (43) [$M^+ - SC_6H_5 - CH_3$], 297 (43) [$M^+ - SC_6H_5 - CH_3 - 6\ H$], 272 (14) [$C_6H_5Pt]^+$, 105 (37) [cod – 3 H]$^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.48 (d, $^3J_{H,\,H}$ = 7.4 Hz, 2 H, H_{ortho}), 7.21 (t, $^3J_{H,\,H}$ = 7.5 Hz, 2 H, H_{meta}), 7.09 (t, $^3J_{H,\,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, H_{para}), 4.87 (m (br), $^2J_{H,\,Pt}$ = 35 Hz, 2 H, CH trans zu CH_3), 4.53 (m, $^2J_{H,\,Pt}$ = 61.0 Hz, 2 H, CH trans zu SPh), 2.49 (m, 2 H, CH_2), 2.34 (m, 4 H, CH_2), 2.13 (m, 2 H, CH_2), 0.64 (s (br), $^2J_{H,\,Pt}$ = 73.5 Hz, 3 H, CH_3) ppm.

^{1}H-NMR (400 MHz, d_8-Toluol): δ = 7.68 (d, $^3J_{H,\,H}$ = 7.0 Hz, 2 H, H_{ortho}), 7.08 (t, $^3J_{H,\,H}$ = 7.7 Hz, 2 H, H_{meta}), 6.94 (t, $^3J_{H,\,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, H_{para}), 4.85 (m (br), $^2J_{H,\,Pt}$ = 35 Hz, 2 H, CH trans zu CH_3), 3.99 (m, $^2J_{H,\,Pt}$ = 58 Hz, 2 H, CH trans zu SPh), 1.85 (m, 2 H, CH_2), 1.74 (m, 2 H, CH_2), 1.64 (m, 2 H, CH_2), 1.48 (m, 2 H, CH_2), 0.90 (s (br), $^2J_{H,\,Pt}$ = 75.3 Hz, 3 H, CH_3) ppm.

Röntgenstrukturdaten: siehe Abschnitt 2.3.1.1.2, vergl. auch Lit. [83]

Löslichkeit: gut löslich in chlorierten Lösungsmitteln, Aceton, THF und Toluol; mäßig löslich in Diethylether; schwer löslich in Pentan.

Stabilität: licht-, luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Aussehen: farblose bis gelbe Nadeln oder Plättchen.

Schmp.: 120 °C

5.2.6 [{Pt(Me)(cod)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) 6

(μ-Benzolthiolato)bis{[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadien]methylplatin(II)}tetrafluoroborat;

$$2\ [PtCl(CH_3)(cod)]\ (\underline{3}) + 2\ AgBF_4 \xrightarrow[RT,\ 3\ h,\ dunkel]{CH_2Cl_2,\ N_2} 2\ [Pt(CH_3)(cod)]^+\ (BF_4)^-\ (\underline{4}) + 2\ AgCl\downarrow \quad \textbf{(28)}$$

$$2\ [Pt(CH_3)(cod)]^+\ (BF_4)^-\ (\underline{4}) + PhSH \xrightarrow[RT,\ 5\ d,\ dunkel]{CH_2Cl_2,\ N_2} [\{Pt(CH_3)(cod)\}_2(\mu\text{-}SPh)]^+\ (BF_4)^-\ (\underline{6}) + HBF_4$$

Synthese (Gl. 28):

In einem Schlenkrohr werden 104 mg (0.53 mmol) $AgBF_4$ eingewogen, mit 139 mg (0.39 mmol) [PtCl(Me)(cod)] versetzt und in 20 ml Dichlormethan gelöst. Nach einer Rührzeit von 3 h unter Lichtausschluss wird das Reaktionsgemisch (gelbe Lösung und weißer Silberchlorid-Niederschlag) über eine D4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird langsam in eine farblose Lösung von 20 µl (ρ_4^{20} = 1.08 g ml^{-1}; 21.6 mg; 0.20 mmol) Thiophenol in 5 ml Dichlormethan eingetropft und 5 d unter Lichtausschluss gerührt.

Die gelbe, trübe Reaktionslösung wird am Vakuum mit Zusatz-Kühlfalle auf ca. 3 ml eingeengt, filtriert und in 40 ml Hexan eingetropft, wobei ein gelbliches Produkt ausfällt. Die Fritte wird mit 2 x 1.5 ml Dichlormethan nachgewaschen. Das gelbliche Lösungsmittelgemisch mit dem Nebenprodukt Diphenyldisulfid wird abdekantiert und verworfen. Im Schlenkrohr bleibt das Produkt als gelber Film zurück. Nach dem Waschen mit 2 x 3 ml Hexan und 3 x 1 ml Toluol wird langsam an der Ölpumpe zur Trockene eingeengt, wobei die gelbe Substanz aufschäumt. Es werden 128 mg (0.15 mmol; 78.0 %) [{Pt(Me)(cod)}$_2$(µ-SPh)](BF$_4$) als gelbe, zähe Masse erhalten.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle ließen sich neben Zersetzungsprodukten und farblosen Mikrokristallen aus einer Acetonlösung bei 8 °C durch langsames Verdampfen des Solvens gewinnen.

M ($C_{24}H_{35}BF_4Pt_2S$) = 832.57 g mol^{-1}; M ($C_{24}H_{35}Pt_2S)^+$ = 745.77 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 34.62 % H: 4.24 % S: 3.85 %

Gef. C: 34.31 % H: 4.08 % S: 4.05 %

MS (FAB, Matrix = 3-nba): *m/z* (%) = 745 (100) [M$^+$], 729 (25) [M$^+$ – CH$_4$], 715 (17) [M$^+$ – 2 CH$_3$], 635 (8) [M$^+$ – cod – 2 H], 621 (29) [M$^+$ – CH$_4$ – cod], 605 (23) [M$^+$ – 2 CH$_4$ – cod], 526 (56) [M$^+$ – 2 cod – 3 H], 427 (10) [Pt(Me)(SPh)(cod)]$^+$, 411 (19) [Pt(SPh)(cod) – H]$^+$, 317 (20) [Pt(cod)CH$_2$]$^+$, 299 (25) [Pt(cod) – 4 H]$^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, CDCl$_3$, RT): δ = 7.63 (d (br), $^3J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 2 H, H$_{ortho}$), 7.44 (t (br), $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2 H, H$_{meta}$), 7.34 (t (br), $^3J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1 H, H$_{para}$), 5.15 (m, $^2J_{H,Pt}$ = 68 ± 3 Hz, 4 H, CH trans zu SPh), 5.10 (m, $^2J_{H,Pt}$ = 34 ± 5 Hz, 4 H, CH trans zu CH$_3$), 2.6-2.2 (m, 16 H, CH$_2$), 1.03 (s, $^2J_{H,Pt}$ = 68 Hz, 6 H, CH$_3$) ppm.

^{1}H-NMR (400 MHz, CDCl$_3$, –52 °C): δ = 7.61 (d (br), $^3J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 2 H, H$_{ortho}$), 7.44 (t (br), $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 2 H, H$_{meta}$), 7.35 (t (br), $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, H$_{para}$), 5.16 (m, $^2J_{H,Pt}$ = 66 ± 3 Hz, 4 H, CH trans zu SPh), 4.99 (m, $^2J_{H,Pt}$ = 35 ± 4 Hz, 4 H, CH trans zu CH$_3$), 2.6-2.2 (m, 16 H, CH$_2$), 1.01 (s (br), $^2J_{H,Pt}$ = 66 ± 3 Hz, 6 H, CH$_3$) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 1051 cm^{-1} B–F-Valenzschwingung

Röntgenstrukturdaten: siehe Abschnitt 2.3.1.2.2

Löslichkeit: gut löslich in chlorierten Lösungsmitteln und Aceton; mäßig löslich in Toluol; schwer löslich in Pentan und Diethylether.

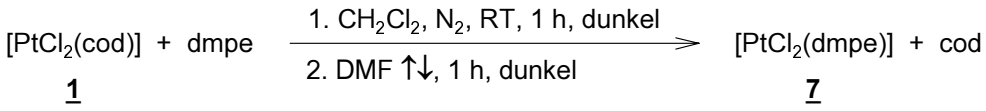
Stabilität: stabil bei Raumtemperatur unter N$_2$, luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Aussehen: farblose Nadeln oder mikrokristallin.

5.2.7 [$PtCl_2$(dmpe)] 7

Dichloro[1,2-bis(dimethylphosphanyl-κ*P*)ethan]platin(II);

CAS-REGISTRY-Nr.: 15630-12-3, „Platinum, dichloro[1,2-ethanediylbis[dimethylphosphine-κP]]-(SP-4-2)-“ oder „Platinum, [1,2-bis(dimethylphosphino)ethane]dichloro-“;



(29)

Synthese (Gl. 29) in Anlehnung an Lit. [24, 25]:

In einem 100 ml Schlenkrundkolben werden 125 mg (0.33 mmol) weißes [$PtCl_2$(cod)] in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 57 µl (ρ_4^{20} = 0.877 g ml^{-1}; 50 mg; 0.33 mmol) dmpe in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Sofort bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Gemisch rührt 1 h bei 20 °C unter Lichtausschluss und wird an der Membranpumpe eingeengt. Der gelbbraune Rückstand wird mit 3 x 5 ml Ether gewaschen und in 15 ml DMF aufgenommen. Es wird 1 h refluxiert, mit Aktivkohle versetzt und abfiltriert. Das farblose Filtrat wird im Vakuum destilliert, wobei bei ca. 10 mbar und 40 °C DMF übergeht. Der weiße Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet, um Lösungsmittelreste zu entfernen. Es werden 136 mg (0.32 mmol; 97.8 %) [$PtCl_2$(dmpe)] als weißes Pulver erhalten.

M ($C_6H_{16}Cl_2P_2Pt$) = 416.13 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 17.32 % H: 3.88 %

Gef. C: 17.60 % H: 4.06 %

MS (EI, 301 °C): *m/z* (%) = 415 {416} (43) [M^+], 380 (100) [M^+ – Cl], 345 (11) [M^+ – 2 Cl], 342 (29) [M^+ – 2 Cl – 3 H], 329 (7) [M^+ – 2 Cl – CH_3 – H], 315 (29) [M^+ – 2 Cl – 2 CH_3], 300 (9) [M^+ – 2 Cl – 3 CH_3], 285 (7) [M^+ – 2 Cl – 4 CH_3], 271 (9) $[CH_2P_2Pt]^+$, 257 (14) $[P_2Pt]^+$, 240 (14) $[CH_2PPt]^+$, 172 (7) $[C_6H_{15}P_2Pt]^{2+}$.

^{1}H-NMR (200 MHz, d_6-Aceton): δ = ca. 2.0 (d, Überlagerung mit Restprotonensignal von d_6-Aceton, 4 H, CH_2), 1.78 (d, $^2J_{H,P}$ = 12.6 Hz, $^3J_{H,Pt}$ = 35 Hz, 12 H, CH_3) ppm.

^{1}H-NMR (200 MHz, CD_3CN): δ = 1.86 (d, $^2J_{H,P}$ = 12.6 Hz, $^3J_{H,Pt}$ = 36.5 Hz, 4 H, CH_2), 1.74 (d, $^2J_{H,P}$ = 12.6 Hz, $^3J_{H,Pt}$ = 36.5 Hz, 12 H, CH_3) ppm.

^{31}P{^{1}H}-NMR (81 MHz, $CDCl_3$): δ = 31.8 (s, $^1J_{P,Pt}$ = 3521 Hz) ppm.

^{31}P{^{1}H}-NMR (81 MHz, d_6-Aceton): δ = 32.53 (s, $^1J_{P,Pt}$ = 3508 Hz) ppm.

^{31}P{^{1}H}-NMR (81 MHz, CD_3CN): δ = 32.89 (s, $^1J_{P,Pt}$ = 3521 Hz) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in $CHCl_3$, DMF und CH_3CN; mäßig löslich in Aceton und Methanol; schlecht löslich in Diethylether, CH_2Cl_2 und Alkanen.

Stabilität: luftstabil.

Aussehen: weißes Pulver.

Schmp.: ca. 340 °C (mit Sublimation und Zersetzung)

5.2.8 [Pt(Me)$_2$(dmpe)] 8

[1,2-Bis(dimethylphosphanyl-κ*P*)ethan]dimethylplatin(II);

CAS-REGISTRY-Nr.: 15630-17-8, „Platinum, [1,2-ethanediylbis[dimethylphosphine-κP]]dimethyl-(SP-4-2)-“ oder „Platinum, [1,2-bis(dimethylphosphino)ethane]dimethyl-“;

$$\underset{\underline{2}}{[Pt(CH_3)_2(cod)]} + dmpe \xrightarrow[RT,\ 2\ h]{Ether,\ N_2} \underset{\underline{8}}{[Pt(CH_3)_2(dmpe)]} + cod \qquad \textbf{(30)}$$

Synthese (Gl. 30) in Anlehnung an Lit. [84]:

In einem Schlenkrohr werden 102 mg (0.31 mmol) [Pt(CH$_3$)$_2$(cod)] in 5 ml Diethylether gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 70 µl (ρ_4^{20} = 0.877 g ml^{-1}; 61 mg; 0.41 mmol) dmpe in 5 ml Diethylether versetzt. Das farblose Gemisch rührt 2 h bei 20 °C. Es tritt nach 1 min eine Trübung auf, und es bildet sich ein flockiger, weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird über eine D3-Fritte filtriert und der weiße Rückstand an der Ölpumpe zur Trockene eingeengt, wobei 108 mg (0.29 mmol; 94.0 %) [Pt(CH$_3$)$_2$(dmpe)] als weißes Pulver erhalten werden.

M (C$_8$H$_{22}$P$_2$Pt) = 375.29 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 25.60 % H: 5.91 %

Gef. C: 25.20 % H: 5.66 %

MS (EI, 86 °C): *m/z* (%) = 375 (15) [M$^+$], 360 (100) [M$^+$ – CH$_3$], 345 (27) [M$^+$ – 2 CH$_3$], 343 (29) [M$^+$ – 2 CH$_3$ – 2 H], 331 (49) [M$^+$ – 2 CH$_3$ – CH$_2$], 316 (27) [M$^+$ – 3 CH$_3$ – CH$_2$], 301 (9) [M$^+$ – 4 CH$_3$ – CH$_2$], 287 (7) [M$^+$ – 4 CH$_3$ – 2 CH$_2$], 271 (10) [CH$_2$P$_2$Pt]$^+$, 257 (9) [P$_2$Pt]$^+$, 240 (8) [CH$_2$PPt]$^+$, 172.5 (12) [C$_6$H$_{16}$P$_2$Pt]$^{2+}$.

^{1}H-NMR (200 MHz, CDCl$_3$): δ = 1.58 (d, $^2J_{H,P}$ = 15.1 Hz, $^3J_{H,Pt}$ = 15.1 Hz, 4 H, CH$_2$), 1.42 (d, $^2J_{H,P}$ = 9.0 Hz, $^3J_{H,Pt}$ = 21.9 Hz, 12 H, PCH$_3$), 0.45 (dd, $^3J_{H,P}$ = 7.3/8.2 Hz (cis/trans), $^2J_{H,Pt}$ = 67.7 Hz, 6 H, CH$_3$) ppm.

^{31}P{^{1}H}-NMR (81 MHz, CDCl$_3$): δ = 26.9 (s (br), $^1J_{P,Pt}$ = 1710 Hz) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in CH$_2$Cl$_2$, CHCl$_3$, MeOH, und Benzol; mäßig löslich in Diethylether und THF.

Stabilität: stabil bei Raumtemperatur unter N$_2$.

Aussehen: weißes Pulver.

Schmp.: 141 °C

5.2.9 [PtCl(Me)(dmpe)] 9

Chloro[1,2-bis(dimethylphosphanyl-κ*P*)ethan]methylplatin(II);

CAS-REGISTRY-Nr.: 214290-11-6 (und 95465-14-8), „Platinum, chloro[1,2-ethanediylbis[dimethylphosphine-κP]]methyl- (SP-4-2)-“;

$$[PtCl(CH_3)(cod)] + dmpe \xrightarrow[RT,\ 1.3\ h]{Ether,\ N_2} [PtCl(CH_3)(dmpe)] + cod \qquad \textbf{(31)}$$

3 → **9**

Synthese (Gl. 31):

In einem 250 ml Schlenkrundkolben mit Tropftrichter (Druckausgleich) werden 400 mg (1.13 mmol) $[PtCl(CH_3)(cod)]$ in 75 ml Ether gelöst (Ultraschallbad). Unter Rühren wird zu der farblosen Lösung innerhalb von 15 min eine farblose Lösung von 0.20 ml (ρ_4^{20} = 0.877 g ml^{-1}; 175 mg; 1.17 mmol) dmpe in 25 ml Ether getropft. Es bildet sich nach 1 min ein weißer, flockiger Nd. Nach einstündigem Rühren wird das Reaktionsgemisch an der Ölpumpe zur Trockene eingeengt, wobei 443 mg (1.12 mmol; 99.0 %) $[PtCl(CH_3)(dmpe)]$ als weißes Pulver erhalten werden.

M ($C_7H_{19}ClP_2Pt$) = 395.71 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 21.25 % H: 4.84 %

Es ist nicht gelungen, eine analysenreine Probe zu erhalten. Aus dem leicht verunreinigten Rohprodukt konnten jedoch zweifelsfrei folgende Analysendaten ermittelt werden:

MS (EI, 153 °C): *m/z* (%) = 395 (4) [M^+], 380 (100) [$M^+ - CH_3$], 360 (3) [$M^+ - Cl$], 345 (10) [$M^+ - CH_3 - Cl$], 342 (23) [$M^+ - CH_3 - Cl - 3\ H$], 329 (10) [$M^+ - 2\ CH_3 - HCl$], 315 (24) [$M^+ - 3\ CH_3 - Cl$], 257 (10) $[P_2Pt]^+$, 172 (9) $[C_6H_{15}P_2Pt]^{2+}$.

^{1}H-NMR (200 MHz, CD_3CN): δ = 1.8-1.5 (m, 4 H, P-CH_2), 1.61 (d, $^2J_{H,\ P}$ = 9.5 Hz, $^3J_{H,\ Pt}$ = 18 Hz, 6 H, Pt-P-CH_3), 1.48 (d, $^2J_{H,\ P}$ = 9.9 Hz, $^3J_{H,\ Pt}$ = 16 Hz, 6 H, Pt-P-CH_3), 0.26 (dd, $^3J_{H,\ P2}$ = 3.5 Hz (P trans zu Cl), $^3J_{H,\ P1}$ = 7.7 Hz (P trans zu Me), $^2J_{H,\ Pt}$ = 55 Hz, 3 H, Pt-CH_3) ppm. Die dmpe-Signale überlagern sich!

^{31}P{^{1}H}-NMR (81 MHz, CD_3CN): δ = 36.2 (s, $^1J_{P,\ Pt}$ = 1734 Hz, P trans zu Me), 21.3 (s, $^1J_{P,\ Pt}$ = 3945 Hz, P trans zu Cl) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in CH_3CN, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$; mäßig löslich in EtOH, Aceton und Toluol; schlecht löslich in Diethylether und Alkanen.

Stabilität: lichtstabil, zerfließt an der Luft, stabil bei Raumtemperatur unter N_2.

Aussehen: weißes Pulver.

5.2.10 $[\{Pt(Me)(dmpe)\}_2(\mu\text{-dmpe})]Cl_2$ 10

[μ-{1,2-Bis(dimethylphosphanyl-κ*P*)ethan}]bis[{1,2-bis(dimethylphosphanyl-κ*P*)ethan}methylplatin(II)]dichlorid;

$$[PtCl(CH_3)(cod)] + dmpe \xrightarrow[RT,\ 1.3\ h]{Ether,\ N_2} 9 + cod + [\{Pt(CH_3)(dmpe)\}_2(\mu\text{-dmpe})]^{2+}\ (Cl^-)_2 \qquad \textbf{(32)}$$

3 → **10**

Synthese (Gl. 32, siehe auch 5.2.9):

Bei Verwendung eines dmpe-Überschusses von 10 % erhält man neben 80 % [PtCl(Me)(dmpe)] auch 20 % [{Pt(Me)(dmpe)}$_2$(μ-dmpe)]Cl$_2$. Das Produktgemisch konnte nicht aufgetrennt werden.

M ($C_{20}H_{54}Cl_2P_6Pt_2$) = 941.56 g mol^{-1} M ($C_{20}H_{54}P_6Pt_2$)$^{2+}$ = 870.65 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 25.51 % H: 5.78 % nicht durchführbar

^{1}H-NMR (200 MHz, CD_3CN): δ = 0.40 (ddd, $^3J_{H, P1}$, $^3J_{H, P2}$ und $^3J_{H, P3}$ nicht aufgelöst, $^2J_{H, Pt}$ = 59 Hz, 6 H, CH_3) ppm, die dmpe-Signale überlagern sich im Bereich 1.8-1.3 ppm!

^{31}P{^{1}H}-NMR (81 MHz, CD_3CN): δ = 36.6 (dd, $^2J_{P1, P2}$ = 5.0 Hz, $^2J_{P1, P3}$ = 393 Hz, $^1J_{P1, Pt1}$ = 2460 Hz, P^1 trans zu μ-P^3), 28.5 (dd, $^2J_{P2, P1}$ = 5.1 Hz, $^2J_{P2, P3}$ = 18.8 Hz, $^1J_{P2, Pt1}$ = 1710 Hz, P^2 trans zu Me), –4.5 (ddd, $^2J_{P3, P2}$ = 19.1 Hz, $^3J_{P3, P3'}$ = 50 Hz, $^2J_{P3, P1}$ = 395 Hz, $^1J_{P3, Pt}$ = 2509 Hz, μ-P^3) ppm.

^{31}P{^{1}H}-^{31}P{^{1}H}-cosy45-NMR (162 MHz, d_6-Aceton): δ = 37.1 (dd, $^2J_{P1, P2}$ = 5.0 Hz, $^2J_{P1, P3}$ = 393 Hz, $^1J_{P1, Pt1}$ = 2458 Hz, P^1 trans zu μ-P^3), 29.1 (dd, $^2J_{P2, P1}$ = 5.0 Hz, $^2J_{P2, P3}$ = 19 Hz, $^1J_{P2, Pt1}$ = 1713 Hz, P^2 trans zu Me), –4.7 (ddd, $^2J_{P3, P2}$ = 19 Hz, $^3J_{P3, P3'}$ = 50 Hz, $^2J_{P3, P1}$ = 393 Hz, $^1J_{P3, Pt1}$ = 2511 Hz, μ-P^3) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in CH_3CN, MeOH, Aceton, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$; schlecht löslich in Ether.

Stabilität: lichtstabil, stabil bei Raumtemperatur unter N_2.

Aussehen: weißes Pulver.

5.2.11 [Pt(Me)(dmpe)](BF$_4$) 11

[1,2-Bis(dimethylphosphanyl-κ*P*)ethan]methylplatin(II)tetrafluoroborat;

$$\underset{\underline{9}}{[PtCl(CH_3)(dmpe)]} + AgBF_4 \xrightarrow[RT,\ 4.5\ h,\ dunkel]{Toluol\ /\ CH_3CN,\ N_2} \underset{\underline{11}}{[Pt(CH_3)(dmpe)L]^+\ (BF_4)^-} + AgCl\downarrow \qquad \textbf{(33)}$$

Synthese (Gl. 33):

In einem Schlenkrohr werden 48 mg (0.12 mmol) [PtCl(CH$_3$)(dmpe)] in 2 ml Acetonitril gelöst und bei RT unter Lichtausschluss innerhalb 5 min zu einer Lösung von 25 mg (0.13 mmol) $AgBF_4$ in 2 ml Toluol zugetropft. Das farblose Gemisch trübt sich sofort, färbt sich während der Rührzeit von 4.5 h bei RT langsam hellviolett und wird über eine D4-Fritte gegeben, um den hellvioletten Niederschlag (AgCl) abzutrennen.

Das farblose Filtrat wird in 40 ml Hexan eingetropft, wobei jedoch nichts ausfällt und sich das Reaktionsgemisch als untere Phase absetzt. Es wird daraufhin an der Ölpumpe zur Trockene eingeengt, wobei eine rotbraune Substanz zurückbleibt. Diese wird mit 3 x 2 ml Toluol im Ultraschallbad suspendiert, um $AgBF_4$ herauszuwaschen. Nach dem Abpipettieren der Waschlösungen und dem Trocknen im Hochvakuum bleiben im Schlenkrohr 50 mg (0.11 mmol; 92.6 %) einer dunklen, klebrigen, aufgeschäumten Substanz zurück, die laut NMR-Untersuchung neben dem Hauptprodukt [Pt(CH$_3$)(dmpe)](BF$_4$) noch [{Pt(CH$_3$)(dmpe)}$_2$(μ-dmpe)](BF$_4$)$_2$ enthält, was nicht abgetrennt werden konnte.

M ($C_7H_{19}BF_4P_2Pt$) = 447.06 g mol^{-1}; *M* $(C_7H_{19}P_2Pt)^+$ = 360.26 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 18.81 % H: 4.28 % nicht durchführbar

MS (FAB, Matrix = 3-nba): *m/z* (%) = 360 (20) [M^+], 345 (22) [$M^+ - CH_3$], 330 (13) [$M^+ - 2\ CH_3$], 315 (11) [$M^+ - 3\ CH_3$].

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD): δ = 1.75-1.55 (m, Überlagerung, 16 H, P-CH_2 und P-CH_3), 0.38 (dd, $^3J_{H,P}$ = 7.1 Hz, $^3J_{H,P}$ = 3.2 Hz, $^2J_{H,Pt}$ = 52.2 Hz, 3 H, Pt-CH_3) ppm.

^{31}P{^{1}H}-NMR (81 MHz, CD_3OD): δ = 34.7 (s, $^1J_{P,Pt}$ = 1723 Hz, P trans zu Me), 17.3 (s, $^1J_{P,Pt}$ = 4028 Hz, P trans zu L = CD_3OD) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in CH_3CN, Aceton und CH_2Cl_2; mäßig löslich in Toluol; schlecht löslich in Diethylether und Alkanen.

Stabilität: stabil bei Raumtemperatur unter N_2.

Aussehen: dunkle zähe Masse.

5.2.12 [Pt(Me)(SPh)(dmpe)] 12

(Benzolthiolato)[1,2-bis(dimethylphosphanyl-κ*P*)ethan]methylplatin(II);

$$[Pt(CH_3)(SPh)(cod)]\ (\mathbf{5}) + dmpe \xrightarrow[RT,\ 2\ h,\ dunkel,\ N_2]{CH_2Cl_2\ /\ Ether} [Pt(CH_3)(SPh)(dmpe)]\ (\mathbf{12}) + cod \qquad \mathbf{(34)}$$

Synthese (Gl. 34):

In einem Schlenkrohr werden 160 mg (0.37 mmol) [Pt(Me)(SPh)(cod)] in einer Mischung aus 4 ml CH_2Cl_2 und 10 ml Ether gelöst. Die gelbliche Lösung wird mit 70 µl (ρ_4^{20} = 0.877 g ml^{-1}; 61 mg; 0.41 mmol) dmpe versetzt (Bildung eines weißen Niederschlages) und 2 h unter Lichtausschluss bei 20 °C gerührt. Es wird über eine D3-Fritte filtriert und mit 3 x 2 ml Ether gewaschen. Der beige Niederschlag wird an der Ölpumpe getrocknet und liefert 167 mg (< 0.36 mmol; < 95 %) leicht verunreinigtes [Pt(Me)(SPh)(dmpe)] als gelbliches Pulver.

M ($C_{13}H_{24}P_2PtS$) = 469.43 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 33.26 % H: 5.15 % S: 6.83 %

Es ist nicht gelungen, eine analysenreine Probe zu erhalten. Aus den verschiedenen Produktgemischen konnten jedoch zweifelsfrei folgende Analysendaten ermittelt werden:

MS (EI, 202 °C): *m/z* (%) = 469 (8) [M^+], 454 (56) [$M^+ - CH_3$], 360 (10) [M^+ – SPh], 345 (15) [Pt(dmpe)]$^+$, 342 (25) [Pt(dmpe) – 3 H]$^+$, 329 (14) [Pt(dmpe) – CH_4]$^+$, 315 (24) [Pt(dmpe) – 2 CH_3]$^+$, 257 (8) [P_2Pt]$^+$, 172 (25) [M^{2+} – CH_3 – SPh – H].

^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56 (d (br), $^3J_{H,H}$ = 7 Hz, 2 H, H_{ortho}), 7.12 (t (br), $^3J_{H,H}$ = 7 Hz, 2 H, H_{meta}), 6.91 (t (br), $^3J_{H,H}$ = 7 Hz, 1 H, H_{para}), 1.9-1.5 (m, Überlappung, 10 H, PCH_3 trans zu SPh und PCH_2), 1.19 (d, $^2J_{H,P}$ = 9.2 Hz, $^3J_{H,Pt}$ = 17 Hz, 6 H, PCH_3 trans zu Me), 0.30 (dd, $^3J_{H,P}$ = 5.6/6.9 Hz (cis/trans), $^2J_{H,Pt}$ = 58.7 Hz, 3 H, CH_3) ppm.

^{31}P-{^{1}H}-NMR (81.01 MHz, $CDCl_3$): δ= 29.0 (s, $^{1}J_{P, Pt}$ = 1807 Hz, P trans zu Me), 23.4 (s, $^{1}J_{P, Pt}$ = 3021 Hz, P trans zu SPh) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in Aceton und MeCN; mäßig löslich in Diethylether und Toluol; schlecht löslich in Alkanen.

Stabilität: stabil bei Raumtemperatur unter N_2, luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Aussehen: gelbliches Pulver.

5.2.13 [Pt(SPh)$_2$(dmpe)] 13

Bis(benzolthiolato)[1,2-bis(dimethylphosphanyl-κ*P*)ethan]platin(II);

$$\underset{\underline{\mathbf{8}}}{[Pt(CH_3)_2(dmpe)]} + 2\ PhSH \xrightarrow[RT,\ 2\ h]{Aceton,\ N_2} \underset{\underline{\mathbf{13}}}{[Pt(SPh)_2(dmpe)]} + 2\ CH_4 \uparrow \qquad \textbf{(35)}$$

Synthese (Gl. 35):

In einem Schlenkrohr werden 112 mg (0.30 mmol) $[Pt(CH_3)_2(dmpe)]$ in 10 ml Aceton gelöst und mit einer Lösung von 81 µl (ρ_4^{20} = 1.08 g ml^{-1}; 88 mg; 0.80 mmol) Thiophenol in 5 ml Aceton versetzt. Die farblose Lösung rührt 2 h bei 20 °C mit Gasableitung. Das Lösungsmittel wird an der Ölpumpe abgezogen, den Thiol-Überschuss entfernt man an der HV-Pumpe (20 min).

Das weiße Rohprodukt wird in 10 ml Aceton gelöst und langsam mit 20 ml Hexan überschichtet. Die Lösung färbt sich allmählich gelb, und es bilden sich nach 0.5 h farblose Nadeln. Durch langsames Einengen auf 2 ml und Abpipettieren der gelben Lösung werden die Kristalle isoliert, mit 3 x 3 ml Hexan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet.

Die abpipettierte Lösung wird mit der Waschlösung vereinigt und im Kühlschrank aufbewahrt, was zur erneuten Kristallbildung führt, jedoch werden keine Einkristalle erhalten. Nach diversen erfolglosen Einkristallzüchtungsversuchen werden 141 mg (0.25 mmol; 83.9 %) $[Pt(SPh)_2(dmpe)]$ als gelbliche Kristalle erhalten.

M ($C_{18}H_{26}P_2PtS_2$) = 563.56 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 38.36 % H: 4.65 % S: 11.38 %

Gef. C: 38.10 % H: 4.53 % S: 11.60 %

MS (EI, 218 °C): *m/z* (%) = 563 (10) [M^+], 485 (5) [$M^+ - C_6H_6$], 454 (100) [M^+ – SPh], 425 (5) [M^+ – SPh – CH_3 – CH_2], 342 (6) [M^+ – 2 SPh – 3 H], 315 (9) [M^+ – 2 SPh – 2 CH_3], 242.5 (12) [$M^{2+} - C_6H_6$].

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.44 (d, $^{3}J_{H, H}$ = 7.2 Hz, 4 H, H_{ortho}), 6.98 (t, $^{3}J_{H, H}$ = 7.5 Hz, 4 H, H_{meta}), 6.89 (t, $^{3}J_{H, H}$ = 7.3 Hz, 2 H, H_{para}), 1.67 (d, $^{2}J_{H, P}$ = 16.7 Hz, $^{3}J_{H, Pt}$ = 21.2 Hz, 4 H, PCH_2), 1.45 (d, $^{2}J_{H, P}$ = 11.2 Hz, $^{3}J_{H, Pt}$ = 29.2 Hz, 12 H, PCH_3) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 144.1 (s, $^2J_{C,\,Pt}$ = ? Hz, C_{ipso}), 134.0 (s, $^3J_{C,\,Pt}$ = 28 Hz, C_{ortho}), 127.2 (s, C_{meta}), 123.1 (s, C_{para}), 28.5 (dd, $^1J_{C,\,P}$ = 39 Hz, $^2J_{C,\,P}$ = 10 Hz, $^2J_{C,\,Pt}$ = ? Hz, PCH_2), 12.6 (d, $^1J_{C,\,P}$ = 36 Hz, $^2J_{C,\,Pt}$ = 36 Hz, PCH_3) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (81 MHz, $CDCl_3$): δ = 29.4 (s, $^1J_{P,\,Pt}$ = 2792 Hz) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in Aceton, $CHCl_3$ und MeCN; mäßig löslich in Toluol und Diethylether; schlecht löslich in Alkanen.

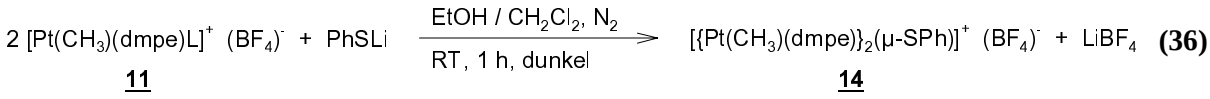
Stabilität: stabil bei Raumtemperatur unter N_2.

Aussehen: farblose bis gelbliche Kristalle bzw. Nadeln.

Schmp.: 185 °C

5.2.14 [{Pt(Me)(dmpe)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) 14

(μ-Benzolthiolato)bis[{1,2-bis(dimethylphosphanyl-κ*P*)ethan}methylplatin(II)]tetrafluoroborat;



(36)

Synthese (Gl. 36):

In einem Schlenkrohr werden 44 mg (0.11 mmol) weißes [PtCl(CH_3)(dmpe)] in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren bei RT tropfenweise mit einer Lösung von 22 mg (0.11 mmol) $AgBF_4$ in 2 ml Ethanol und 3 ml CH_2Cl_2 versetzt. Das farblose trübe Reaktionsgemisch rührt noch 1 h im Dunkeln und wird dann über eine D3-Fritte filtriert, wobei der AgCl-Rückstand mit 2 x 2 ml CH_2Cl_2 gewaschen wird. Zum farblosen Filtrat wird innerhalb von 5 min eine farblose Lösung von 9 mg (0.08 mmol) weißem PhSLi in 3 ml Ethanol und 1 ml CH_2Cl_2 getropft. Die farblose Reaktionslösung rührt 1 h lang unter Lichtausschluss und wird dann im Vakuum vom Lösungsmittelgemisch befreit. Der Rückstand wird mit 2 x 2 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei 53 mg verunreinigtes [{Pt(Me)(dmpe)}$_2$(μ-SPh)](BF$_4$) als weißer Feststoff erhalten werden.

M ($C_{20}H_{43}BF_4P_4Pt_2S$) = 916.49 g mol^{-1}; M ($C_{20}H_{43}P_4Pt_2S)^+$ = 829.68 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 26.21 % H: 4.73 % S: 3.50 %

Es ist nicht gelungen, eine analysenreine Probe zu erhalten. Aus dem Rohprodukt konnten jedoch zweifelsfrei folgende Analysendaten ermittelt werden:

MS (FAB, 3-nba): *m/z* (%) = 829 (4) [M$^+$], 469 (6) [Pt(Me)(SPh)(dmpe)]$^+$, 454 (38) [Pt(SPh)(dmpe)]$^+$, 360 (14) [Pt(Me)(dmpe)]$^+$, 345 (11) [Pt(dmpe)]$^+$.

Löslichkeit: gut löslich in CH_2Cl_2 und Aceton.

Stabilität: stabil bei RT unter N_2.

Aussehen: weißer Feststoff.

5.3 Rhodiumkomplexe

Als Ausgangsmaterial dient das gut wasserlösliche Rhodiumtrichlorid-Trihydrat.

5.3.1 [{Rh(μ-Cl)(C_2H_4)$_2$}$_2$] 15

Di-μ-chlorotetrakis(η^2-ethen)dirhodium(I);

CAS-REGISTRY-Nr.: 12081-16-2, „Rhodium, di-μ-chlorotetrakis(η^2-ethene)di-“;

$$2\ RhCl_3 \times 3\ H_2O\ +\ 6\ C_2H_4 \xrightarrow[RT,\ 7 + 4\ h,\ N_2]{H_2O\ /\ MeOH} \underset{\mathbf{15}}{[\{Rh(\mu\text{-}Cl)(C_2H_4)_2\}_2]}\ +\ 4\ HCl\ +\ 4\ H_2O\ +\ 2\ H_3CCHO \qquad \mathbf{(37)}$$

Synthese (Gl. 37) in Anlehnung an Lit. [85]:

In einem 250 ml Zweihals-Schlenkrundkolben mit Gaseinleitungsrohr werden 10.164 g (38.60 mmol) rotbraunes Rhodiumtrichlorid-Trihydrat in 15 ml dest. Wasser gelöst, mit 150 ml Methanol versetzt und bei 20 °C gerührt. Man leitet 7 h lang einen leichten Ethen-Gasstrom durch die rote Lösung. Die gebildeten orangen Kristalle werden abfiltriert, mit 6 x 5 ml Methanol gewaschen, 0.5 h lang am Vakuum getrocknet und bei –20 °C unter N_2 und Lichtausschluss gelagert. Das Filtrat wird noch weitere 4 h mit Ethen versetzt und wie oben aufgearbeitet. Die beiden Produktchargen werden vereinigt. Es werden 4.312 g + 0.755 g = 5.067 g (13.03 mmol; 67.5 %) [{Rh(μ-Cl)(C_2H_4)$_2$}$_2$] als orange Kristalle erhalten.

Das rote Filtrat wird mit 4.0 ml (ρ_4^{20} = 0.881 g ml^{-1}; 3.52 g; 32 mmol) cod versetzt und 4.5 h bei 20 °C gerührt. Der entstandene gelbe Feststoff wird von der orangegelben Lösung abfiltriert und mit 4 x 10 ml Methanol sowie 4 x 5 ml Ether gewaschen. Nach Trocknung an der Ölpumpe werden 2.100 g (4.26 mmol; 22.1 %) luftstabiles gelbes [{Rh(μ-Cl)(cod)}$_2$] erhalten (Gesamtausbeute bezogen auf $RhCl_3$ x 3 H_2O: 89.6 %).

M ($C_8H_{16}Cl_2Rh_2$) = 388.931 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 24.71 % H: 4.15 %

Gef. C: 24.92 % H: 4.19 %

MS (EI, 84 °C): *m/z* (%) = 388 (44) [M^+], 360 (43) [$M^+ - C_2H_4$], 332 (22) [$M^+ - 2\ C_2H_4$], 324 (30) [$M^+ - C_2H_4 - HCl$], 304 (15) [$M^+ - 3\ C_2H_4$], 296 (100) [$M^+ - 2\ C_2H_4 - HCl$], 276 (64) [$M^+ - 4\ C_2H_4$], 268 (54) [$M^+ - 3\ C_2H_4 - HCl$], 241 (29) [$M^+ - 4\ C_2H_4 - Cl$], 232 (40) [$C_2H_2Rh_2]^+$, 206 (10) [Rh_2^+], 103 (29) [Rh^+], 36 (29) [$HCl]^+$. Die Substanz ist unter EI-Bedingungen nur schwer nachweisbar!

Löslichkeit: schwer löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: stabil unterhalb 5 °C unter Lichtausschluss und N_2 oder Ethen; rel. luftstabil, dunkelt jedoch bei längerer Aufbewahrung an Luft / Licht, Geruch von Acetaldehyd wahrnehmbar.

Aussehen: oranges bis braunes Pulver.

Schmp.: Zersetzung oberhalb 110 °C

5.3.2 [Rh(Cp)(C_2H_4)$_2$] 16

(η^5-Cyclopentadienyl)bis(η^2-ethen)rhodium(I);

CAS-REGISTRY-Nr.: 12211-95-9, „Rhodium, (η^5-2,4-cyclopentadien-1-yl)bis(η^2-ethene)-“;

$$[\{Rh(\mu\text{-}Cl)(C_2H_4)_2\}_2] \;(\mathbf{15}) + 2\ TlCp \xrightarrow[RT,\ 18\ h,\ N_2]{Pentan,\ dunkel} 2\ [Rh(Cp)(C_2H_4)_2]\ (\mathbf{16}) + 2\ TlCl \qquad \mathbf{(38)}$$

Synthese (Gl. 38) in Anlehnung an Lit. [40]:

In einem 250 ml Schlenkrundkolben werden 1.370 g (3.52 mmol) oranges [{Rh(μ-Cl)(C_2H_4)$_2$}$_2$] vorgelegt und mit 2.940 g (10.91 mmol) gelbem TlCp sowie 100 ml Pentan versetzt. Es wird 18 h bei 20 °C unter Lichtausschluss gerührt. Die orange Suspension färbt sich gelb und wird über eine D4-Fritte mit Celite filtriert. Das abgetrennte TlCl sowie der TlCp-Überschuss werden mit 8 x 5 ml Pentan gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Das gelbe Filtrat wird an der Membranpumpe bis auf 5 ml eingeengt und in eine Sublimationsapparatur überführt. Nach vorsichtiger Trocknung am Vakuum wird 2 h lang bei 20 °C und 2 x 10^{-2} mbar sublimiert ($T_{Kühlfinger}$ = –10 °C). Man erhält 1.507 g (6.72 mmol; 95.4 %) [Rh(Cp)(C_2H_4)$_2$] als gelbe Kristalle.

Das überschüssige TlCp wird durch Sublimation bei 110 °C und 4 x 10^{-3} mbar teilweise zurückgewonnen (gelb, kristallin, 582 mg, 2.16 mmol, 55.8 % des Überschusses).

M ($C_9H_{13}Rh$) = 224.107 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 48.24 % H: 5.85 %

Gef. C: 47.95 % H: 5.76 %

MS (EI, 25 °C): *m/z* (%) = 224 (14) [M^+], 196 (35) [$M^+ - C_2H_4$], 168 (100) [$M^+ - 2\ C_2H_4$], 142 (17) [$C_3H_3Rh]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 4.82 (s, 5 H, Cp-H), 2.88 (m (br), $^2J_{H,H}$ = 10.0 Hz, $^2J_{H,Rh}$ = 0.8 Hz, 4 H, H_{syn}), 1.10 (m (br), $^2J_{H,H}$ = 10.0 Hz, $^2J_{H,Rh}$ = 0.8 Hz, 4 H, H_{anti}) ppm.

^{1}H-NMR (200 MHz, d_6-Aceton): δ = 5.21 (d, $^2J_{H,Rh}$ = 0.7 Hz, 5 H, Cp-H), 2.84 (m (br), $^2J_{H,H}$ = 10 Hz, $^2J_{H,Rh}$ = ? Hz, 4 H, H_{syn}), 0.92 (m (br), $^2J_{H,H}$ = 10 Hz, $^2J_{H,Rh}$ = ? Hz, 4 H, H_{anti}) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: stabil unterhalb 5 °C unter N_2 oder Ethen; rel. luftstabil, flüchtig.

Aussehen: gelbe Kristalle.

Schmp.: 72 °C

5.3.3 [Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)] 17

(η^5-Cyclopentadienyl)[(2,3-η)-2-butin](η^2-ethen)rhodium(I);

CAS-REGISTRY-Nr.: 198270-25-6, „Rhodium, [(2,3-η)-2-butyne](η^5-2,4-cyclopentadien-1-yl)(η^2-ethene)-“;

$$[Rh(Cp)(C_2H_4)_2] + 2\text{-Butin} \xrightarrow[-20\ °C,\ 20\ min]{Hexan,\ N_2,\ h\nu} [Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)] + \ldots \quad \textbf{(39)}$$

16 **17**

Synthese (Gl. 39) in Anlehnung an Lit. [47]:

In einem Schlenkrohr werden 1.007 g (4.49 mmol) gelbes $[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]$ in 200 ml Hexan gelöst, mit 2.5 ml (ρ_4^{20} = 0.689 g ml^{-1}; 1.7 g; 31.8 mmol) 2-Butin versetzt und in die Fallfilm-Bestrahlungsapparatur überführt. Die Photoreaktion wird bei –20 °C durchgeführt und nach 20 min beendet. Das rote Reaktionsgemisch wird schnell auf ca. 3 ml eingeengt (Membranpumpe), auf den Säulenkopf überführt und mit Al_2O_3-Hexan-Suspension bedeckt. Die Säulenchromatographie erfolgt bei –20 °C mittels Al_2O_3 (neutral, 7.5 % H_2O, 1.7 cm ∅ x 90 cm Höhe) und Hexan als Eluens. Die Fraktionen werden getrennt in Schlenkrohren im Dewargefäß (–30 °C) aufgefangen, rasch zur Trockene eingeengt, bei –20 °C gelagert und mittels MS charakterisiert.

Die ersten Fraktionen (gelb bis orange) enthalten neben $[Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)]$ noch Hexamethylbenzol, $[Rh(Cp)(RhC_4Me_4)(Cp)]$ und unumgesetztes Edukt $[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]$.

Durch eine Gradientensublimation bei 0 °C im HV mit $T_{Kühlschlange}$ = –20 °C werden 463 mg (2.07 mmol) gelbes, kristallines $[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]$ zurückgewonnen sowie ca. 60 mg (0.24 mmol; 10 %) hellgelbes, kristallines $[Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)]$ **17** erhalten.

M ($C_{11}H_{15}Rh$) = 250.145 g mol^{-1}

C,H-Analyse:	Ber. C: 52.82 % H: 6.04 %	nicht durchführbar
HR-MS: $C_{11}H_{15}Rh$	*m/z* berechnet 250.0229	*m/z* gefunden 250.0229
$C_9H_{11}Rh$	*m/z* berechnet 221.9916	*m/z* gefunden 221.9916

MS (EI, 23 °C): *m/z* (%) = 250 (8) [M^+], 222 (28) [$M^+ - C_2H_4$], 196 (12) [$M^+ - C_4H_6$], 168 (100) [$CpRh]^+$, 142 (10) [$C_3H_3Rh]^+$, 103 (5) [Rh^+].

^{1}H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 4.99 (d, $^2J_{H,\,Rh}$ = 0.7 Hz, 5 H, Cp-H), 2.95 (m, $^3J_{Hsyn,\,Hanti,\,trans}$ = 11.8 Hz, $^2J_{H,\,Rh}$ = 2.4 Hz, 2 H, H_{syn}), 2.04 (d, $^3J_{H,\,Rh}$ = 1.1 Hz, 6 H, CH_3), 0.98 (m, $^2J_{H,\,Rh}$ = 1.6 Hz, 2 H, H_{anti}) ppm.

^{1}H-NMR (400 MHz, d_6-Aceton): δ = 5.14 (d, $^2J_{H,\,Rh}$ = 0.8 Hz, 5 H, Cp-H), 2.75 (m, $^3J_{Hsyn,\,Hanti,\,trans}$ = 11.8 Hz, $^2J_{H,\,Rh}$ = 2.4 Hz, 2 H, H_{syn}), 2.08 (d, $^3J_{H,\,Rh}$ = 1.0 Hz, 6 H, CH_3), 0.66 (m, $^2J_{H,\,Rh}$ = 1.6 Hz, 2 H, H_{anti}) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: wenige Tage stabil bei –20 °C unter N_2, reagiert sichtbar ab 0 °C mit sich selbst.

Aussehen: gelbe Kristalle.

5.3.4 [Rh(Cp)(η^4-C_6Me_6)] 18

(η^5-Cyclopentadienyl)[(1-4-η)-hexamethylbenzol]rhodium(I);

CAS-REGISTRY-Nr.: 117340-57-5, „Rhodium, (η^5-2,4-cyclopentadien-1-yl)[(1,2,3,4-η)-hexamethyl-benzene]-“;

$$[Rh(Cp)(C_2H_4)_2] + \text{2-Butin} \xrightarrow[\text{-20 °C, 20 min}]{\text{Hexan, } N_2,\ h\nu} [Rh(Cp)(C_6Me_6)] + \ldots \quad \textbf{(40)}$$

16 **18**

Synthese (Gl. 40, siehe auch 5.3.3):

Das Eluat der mittleren, roten Fraktion wird bei –78 °C aus Pentan auskristallisiert, wobei 320 mg (0.97 mmol; 39.9 %) $[Rh(Cp)(C_6Me_6)]$ als dunkelrote Kristalle erhalten werden.

Die nachfolgenden Fraktionen (gelb bzw. rot) mit den bekannten Verbindungen $[Rh(Cp)(C_4HMe_4C_5H_4)Rh(C_2H_4)_2]$ **P6**, $[\{Rh(Cp)\}_2(\mu\text{-}C_2H_3)(\mu\text{-}C_4H_7)]$ **P9** und $[Rh(Cp)(RhC_4Me_4)(Cp)]$ **P7a** wurden in diesem Versuch nicht weiter untersucht.

M ($C_{17}H_{23}Rh$) = 330.274 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 61.82 % H: 7.02 %

Gef. C: 61.63 % H: 6.88 %

MS (EI, 61 °C): *m/z* (%) = 330 (100) [M^+], 315 (25) [$M^+ - CH_3$], 260 (7) [$M^+ - C_5H_{10}$], 168 (14) [$CpRh]^+$, 165 (16) [M^{2+}], 162 (8) [$C_6Me_6]^+$, 147 (14) [$C_6Me_5]^+$, 103 (5) [Rh^+].

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 4.84 (d, $^2J_{H,\,Rh}$ = 1.0 Hz, 5 H, Cp-H), 2.22 (d, $^4J_{H,\,Rh}$ = 0.9 Hz, 6 H, $C^{5,6}$–CH_3), 1.48 (s, 6 H, $C^{2,3}$–CH_3), 1.40 (s, 6 H, $C^{1,4}$–CH_3) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: stabil bei –20 °C unter N_2.

Aussehen: dunkelrote Kristalle.

Schmp.: 120 °C

5.3.5 [Rh(Cp)(η^4-C_4HMe_4Ph)] 19

(η^5-Cyclopentadienyl)[(1-4-η)-1,2,3,4-tetramethyl-1-phenyl-1,3-butadien]rhodium(I);

$$[Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)] + \text{2-Butin} + C_6H_6 \xrightarrow[\text{RT, dunkel, 3 h}]{\text{Pentan, } N_2} [Rh(Cp)(C_6Me_6)] + [Rh(Cp)(C_4HMe_4Ph)] + \ldots \quad \textbf{(41)}$$

17 **18** **19**

Synthese (Gl. 41):

In einem Schlenkrohr werden ca. 75 mg (ca. 0.3 mmol) gelbes $[Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)]$ mit 1.0 ml (ρ_4^{20} = 0.689 g ml^{-1}; 689 mg; 12.7 mmol) 2-Butin, 1 ml (ρ_4^{20} = 0.879 g ml^{-1}; 880 mg; 11.3 mmol) Benzol und 5 ml Pentan versetzt. Die orange Lösung wird 3 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt, wobei eine Farbintensivierung auftritt. Es wird nach 15, 45, 90 und 180 min je eine MS-Probe entnommen.

Das rote Reaktionsgemisch wird an der Ölpumpe auf 2 ml eingeengt und mittels einer Säulenchromatographie (Al_2O_3, neutral, 7.5 % H_2O, 28 cm Höhe x 1.5 cm Ø) aufgetrennt.

Mit reinem Hexan werden zuerst Hexamethylbenzol (grüne Zone) und [Rh(Cp)(RhC$_4$Me$_4$)(Cp)] **P7** (rote Zone) gewonnen. Nach Zusatz von 2 % Ether erscheint das Hauptprodukt **18** (rote Zone) gefolgt vom Zielprodukt **19** (gelbe Zone, 5 % Ether) und wenig **P9** (orangerote Zone, 25 % Ether). Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 14 mg (0.04 mmol; 12 %) [Rh(Cp)(C$_4$HMe$_4$Ph)] als gelbes Öl erhalten.

M ($C_{19}H_{23}Rh$) = 354.296 g mol^{-1}

C,H-Analyse:	Ber. C: 64.41 % H: 6.54 %	nicht durchführbar
HR-MS: $C_{19}H_{23}Rh$	*m/z* berechnet 354.0855	*m/z* gefunden 354.0856
$C_{18}H_{18}Rh$	*m/z* berechnet 337.0464	*m/z* gefunden 337.0473

MS (EI, 76 °C): *m/z* (%) = 354 (100) [M$^+$], 352 (22) [M$^+$ – H$_2$], 339 (20) [M$^+$ – CH$_3$], 337 (45) [M$^+$ – CH$_5$], 325 (14) [M$^+$ – C$_2$H$_5$], 288 (48) [M$^+$ – C$_5$H$_6$], 260 (21) [M$^+$ – C$_7$H$_{10}$], 182 (10) [M$^+$ – C$_{13}$H$_{16}$], 168 (31) [CpRh]$^+$, 103 (10) [Rh$^+$].

^{1}H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 7.7-6.9 (m, 5 H, Ph-H), 4.92 (d, $^2J_{H,\,Rh}$ = 0.8 Hz, 5 H, Cp-H), 3.50 (qd, $^3J_{H,\,H}$ = 6.4 Hz, $^2J_{H,\,Rh}$ = 1.7 Hz, 1 H, C^4–H), 2.09 (s, 3 H, C$^{2\text{ oder }3}$–CH$_3$), 1.85 (d, $^3J_{H,\,H}$ = 6.4 Hz, 3 H, C^4–CH$_3$), 1.78 (s, 3 H, C$^{2\text{ oder }3}$–CH$_3$), 1.17 (s, 3 H, C^1–CH$_3$) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: stabil bei –20 °C unter N_2.

Aussehen: hellgelbes Öl bei RT.

5.3.6 [{Rh(Cp)}$_2$(μ-C$_6$Me$_6$)] 20

Bis(η^5-cyclopentadienyl)[(μ-η^3:η^3)-hexamethylbenzol]dirhodium(I), (Rh–Rh);

CAS-REGISTRY-Nr.: 313053-40-6, „Rhodium, bis(η^5-2,4-cyclopentadien-1-yl)[μ-[(1,2,3-η:4,5,6-η)-hexamethylbenzene]]di-, (Rh–Rh)“;

$$\underset{\textbf{16}}{[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]} + \underset{\textbf{18}}{[Rh(Cp)(C_6Me_6)]} \xrightarrow[\text{-20 °C, 25 min}]{\text{Hexan, } N_2,\ h\nu} \underset{\textbf{20}}{[\{Rh(Cp)\}_2(C_6Me_6)]} + 2\ C_2H_4 \qquad \textbf{(42)}$$

Synthese (Gl. 42):

In einer Spezial-Apparatur (schlankes Quarzschlenkrohr mit Tesafilm an Quarzglas-Kühlmantel der UV-Lampe geklebt) werden 19 mg (85 μmol) [Rh(Cp)(C$_2$H$_4$)$_2$] und 8,6 mg (26 μmol) [Rh(Cp)(C$_6$Me$_6$)] in 7 ml Hexan gelöst. Die gelbe Lösung wird auf –20 °C abgekühlt, stark gerührt und unter leichtem Stickstoffstrom 25 min bestrahlt. Laut MS-Kontrolle ist die Reaktion beendet, da nur noch Spuren von [Rh(Cp)(C$_6$Me$_6$)] vorhanden sind. Das braune Reaktionsgemisch wird über eine D3-Fritte filtriert, wobei ein brauner Feststoff (Zersetzungsprodukt) auf der Fritte zurückbleibt. Das

Filtrat wird bei RT und 1 x 10^{-1} mbar zur Trockene eingeengt und liefert ein rotes Gemisch, das hauptsächlich aus [{Rh(Cp)}$_2$(μ-C_6Me_6)] und unumgesetztem [Rh(Cp)(C_2H_4)$_2$], was absublimiert wird, besteht.

M ($C_{22}H_{28}Rh_2$) = 498.274 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 53.03 % H: 5.66 %

Gef. C: 53.33 % H: 5.82 %

MS (EI, 88 °C): *m/z* (%) = 498 (45) [M^+], 494 (96) [M^+ – 2 H_2], 336 (15) [M^+ – $C_{12}H_{18}$], 233 (100) [$Cp_2Rh]^+$, 168 (37) [$CpRh]^+$.

^{1}H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 5.05 (s, 10 H, Cp-H), 1.80 (s, 18 H, CH_3) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: stabil bei –20 °C unter N_2, vollständige Zersetzung nach 20 Tagen bei RT.

Aussehen: roter Feststoff.

Schmp.: Zers. oberhalb 193 °C

5.3.7 [{Rh(Cp)}$_3$(μ$_3$-C_6Me_6)] 21

Tris(η^5-cyclopentadienyl)[(μ$_3$-η^2:η^2:η^2)-hexamethylbenzol]trirhodium(I), (3 Rh–Rh);

CAS-REGISTRY-Nr.: 313053-43-9, „Rhodium, tris(η^5-2,4-cyclopentadien-1-yl)[μ$_3$-[(1,2-η:3,4-η:5,6-η)-hexamethylbenzene]]tri-, triangulo“;

$$[Rh(Cp)(C_2H_4)_2] + [Rh(Cp)(C_6Me_6)] \xrightarrow[10\ °C,\ 2.5\ h]{C_6D_6,\ N_2,\ h\nu} [\{Rh(Cp)\}_n(C_6Me_6)],\ (n = 2\ \mathbf{20},\ 3\ \mathbf{21}) + [\{Rh(Cp)\}_n(C_6D_6)],\ (n = 2, 3) \quad \mathbf{(43)}$$

16 **18**

Synthese (Gl. 43):

In einer Spezial-Apparatur (NMR-Rohr mit Tesafilm an Quarzglas-Kühlmantel der UV-Lampe geklebt) werden 12 mg (53 μmol) [Rh(Cp)(C_2H_4)$_2$] und 3 mg (9 μmol) [Rh(Cp)(C_6Me_6)] in 0.6 ml d_6-Benzol gelöst. Die orangerote Lösung wird auf 10 °C abgekühlt und unter leichtem Stickstoffstrom 2.5 h bestrahlt. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch langsam braun und es bildet sich ein brauner Niederschlag (Zersetzungsprodukt). Laut ^{1}H-NMR und MS-Kontrolle ist die Reaktion beendet, da nur noch Spuren von [Rh(Cp)(C_6Me_6)] vorhanden sind.

M ($C_{27}H_{33}Rh_3$) = 666.274 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 48.67 % H: 4.99 % nicht durchführbar

MS (EI, 182 °C): *m/z* (%) = 666 (27) [M^+], 504 (46) [M^+ – $C_{12}H_{18}$], 502 (43) [M^+ – $C_{12}H_{18}$ – H_2], 500 (35) [M^+ – $C_{12}H_{18}$ – 2 H_2], 233 (100) [$Cp_2Rh]^+$.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: mäßig stabil bei 20 °C unter N_2, Zersetzung während der Säulenchromatographie.

Aussehen: grüner öliger Feststoff.

5.3.8 [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$] 22

Bis(η^2-ethen)[(1,2,3,3a,7a-η)-1H-inden-1-yl]rhodium(I);

CAS-REGISTRY-Nr.: 63428-46-6, „Rhodium, bis(η^2-ethene)[(1,2,3,3a,7a-η)-1H-inden-1-yl]-“;

$$[\{Rh(\mu\text{-}Cl)(C_2H_4)_2\}_2] \;+\; 2\ IndLi \xrightarrow[RT,\ 15\ min]{THF,\ N_2} 2\ [Rh(Ind)(C_2H_4)_2] \;+\; 2\ LiCl \qquad \textbf{(44)}$$

15 → **22**

Synthese (Gl. 44):

In einem Schlenkrohr werden 490 mg (1.26 mmol) oranges Di-µ-chlorotetrakis(ethen)dirhodium(I) in 5 ml THF vorgelegt. Zu dieser orangen Suspension wird innerhalb von 10 min eine gelbe Lösung von 338 mg (2.77 mmol) Indenyllithium in 15 ml THF getropft. Nach 15 min Rühren bildet sich eine dunkelrote Lösung, von der das THF im Vakuum abgezogen wird. Das ockerfarbene Rohprodukt wird mit Pentan aufgenommen und über Al_2O_3 (basisch, 7.5 % Wasser, 5 cm Höhe x 1 cm ∅) mit Pentan säulenchromatographisch aufgetrennt. Durch Einengen des Filtrates zur Trockene erhält man 678 mg (2.47 mmol; 98.1 %) [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$] als gelbes, teilweise kristallines, Pulver.

M ($C_{13}H_{15}Rh$) = 274.167 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 56.95 % H: 5.51 %

Gef. C: 57.18 % H: 5.63 %

MS (EI, 51 °C): *m/z* (%) = 274 (10) [M^+], 246 (26) [$M^+ - C_2H_4$], 218 (100) [$M^+ - 2\ C_2H_4$], 192 (7) [$M^+ - 2\ C_2H_4 - C_2H_2$], 115 (9) [$C_9H_7]^+$, 103 (6) [Rh^+].

^{1}H-NMR (200 MHz, d_6-Aceton): δ = 7.4-7.1 (m, 4 H, H$^{4\text{-}7}$), 6.2 (q, $^3J_{H2,\ H1} = {}^3J_{H2,\ H3} = {}^2J_{H2,\ Rh}$ = 2.0 Hz, 1 H, H^2), 5.24 (d, 2 H, H$^{1,\ 3}$), 2.04 (d (br), $^2J_{H,\ Rh}$ = 2.0 Hz, 8 H, C_2H_4) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (50 MHz, C_6D_6): δ = 123.8-119.4 (s, C$^{4\text{-}7}$), 112.2 (s, C$^{3a,\ 7a}$), 91.7 (d, $^1J_{C2,\ Rh}$ = 6.0 Hz, C^2), 78.6 (d, $^1J_{C,\ Rh}$ = 4.0 Hz, C$^{1,\ 3}$), 44.1 (d, $^1J_{C,\ Rh}$ = 13.5 Hz, C_2H_4) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: luftstabil.

Aussehen: gelbe Kristalle.

Schmp.: Zers. oberhalb von 113 °C

5.3.9 [Rh(Ind)(C_2H_4)(C_4H_6)] 23

[(2,3-η)-2-Butin](η^2-ethen)[(1,2,3,3a,7a-η)-1H-inden-1-yl]rhodium(I);

$$[Rh(Ind)(C_2H_4)_2] \;+\; 2\text{-Butin} \xrightarrow[-20\ °C,\ 60\ min]{Pentan,\ N_2,\ h\nu} [Rh(Ind)(C_2H_4)(C_4H_6)] \;+\; \ldots \qquad \textbf{(45)}$$

22 → **23**

Synthese (Gl. 45):

In der Fallfilmapparatur werden 418 mg (1.52 mmol) gelbes [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$] mit 0.8 ml (ρ_4^{20} = 0.689 g ml^{-1}; 551 mg; 10.2 mmol) 2-Butin in 180 ml Pentan gelöst. Die gelbe Lösung wird auf –20 °C abgekühlt und 60 min bestrahlt. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb von 10 min rotbraun, zeigt aber auch nach 60 min nur wenig Zersetzungsprodukte.

Das braune Reaktionsgemisch wird rasch auf 5 ml eingeengt und säulenchromatographisch aufgetrennt. Dazu wird eine auf –20 °C gekühlte Säule (Al_2O_3, basisch, 7.5 % H_2O) mit 55 cm Höhe und 1 cm Durchmesser verwendet. Hierbei ist im Vergleich zu 5.3.14 die Trennleistung aber auch die Zersetzungstendenz geringer!

Die zweite Fraktion (gelb), die mit reinem Pentan erhalten wird, liefert nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein Gemisch aus unumgesetztem [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$] **22** und [Rh(Ind)(C_2H_4)(C_4H_6)] **23**. Aufgrund der hohen Temperaturempfindlichkeit von **23** wird bei der Gradientensublimation nur das Edukt **22** zurückgewonnen, während sich **23** in **27** und **28** umwandelt und damit nicht isolierbar ist. Das Massenspektrum des Gemisches zeigt aber zweifelsfrei die erwarteten Signale für **23**.

M ($C_{15}H_{17}Rh$) = 300.205 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 57.37 % H: 4.81 % nicht durchführbar

MS (EI, 35 °C): *m/z* (%) = 300 (11) [M^+], 272 (1) [$M^+ - C_2H_4$], 246 (23) [$M^+ - C_4H_6$], 218 (100) [IndRh]$^+$, 115 (27) [Ind]$^+$.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: instabil bei 20 °C unter N_2, reagiert sichtbar ab 0 °C mit sich selbst.

Aussehen: gelbe Kristalle.

5.3.10 [Rh(Ind)(η^4-C_6Me_6)] 24

[(1-4-η)-Hexamethylbenzol][(1,2,3,3a,7a-η)-1H-inden-1-yl]rhodium(I);

Synthese: siehe 5.3.9

Die dritte Fraktion (gelb), die mit reinem Pentan erhalten wird, liefert nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein Gemisch aus unumgesetztem [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$], [Rh(Ind)(C_2H_4)(C_4H_6)] und wenig [Rh(Ind)(η^4-C_6Me_6)], was keine weiteren Analysen ermöglichte.

M ($C_{21}H_{25}Rh$) = 380.334 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 60.01 % H: 5.71 % nicht durchführbar

MS (EI, 69 °C): *m/z* (%) = 380 (5) [M^+], 365 (1) [$M^+ - CH_3$], 218 (x) [IndRh]$^+$, 162 (x) [C_6Me_6]$^+$, 115 (x) [Ind]$^+$.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: instabil bei 20 °C unter N_2.

5.3.11 [Rh(Ind)(η^4-$C_6Me_4H_4$)] 25

[(1-4-η)-1,2,3,4-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien][(1,2,3,3a,7a-η)-1H-inden-1-yl]rhodium(I);

Synthese: siehe 5.3.9

Die zweite Fraktion (gelb), die mit reinem Pentan erhalten wird, liefert nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein Gemisch aus unumgesetztem [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$], [Rh(Ind)(C_2H_4)(C_4H_6)] und wenig [Rh(Ind)(η^4-$C_6Me_4H_4$)]. Auch hier waren aufgrund der geringen Substanzmenge keine weiteren Analysen möglich.

M ($C_{21}H_{25}Rh$) = 354.296 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 64.41 % H: 6.54 % nicht durchführbar

MS (EI, 59 °C): *m/z* (%) = 354 (14) [M^+], 352 (38) [$M^+ - H_2$], 326 (7) [$M^+ - C_2H_4$], 324 (4) [$M^+ - C_2H_4 - H_2$], 218 (100) [IndRh]$^+$, 115 (88) [Ind]$^+$.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: instabil bei 20 °C unter N_2.

5.3.12 [$Rh_3(Ind)_3(C_4H_6)_2$] 26

Synthese: siehe 5.3.9

Beim ersten Trennversuch mittels Säulenchromatographie wird mit reinem Pentan als erste Fraktion ein Gemisch aus Hexamethylbenzol, unumgesetztem [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$], [Rh(Ind)(C_2H_4)(C_4H_6)], [Rh(Ind)(η^4-C_6Me_6)] und [$Rh_3(Ind)_3(C_4H_6)_2$] erhalten, welches durch eine zweite Säulenchromatographie weiter aufgetrennt wird. Leider tritt dabei massive Zersetzung von **26** auf, so dass keine Isolierung möglich ist.

M ($C_{35}H_{33}Rh_3$) = 762.362 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 55.14 % H: 4.36 % nicht durchführbar

MS (EI, 158 °C): *m/z* (%) = 762 (50) [M^+], 708 (3) [$M^+ - C_4H_6$], 646 (22) [$M^+ - C_9H_8$], 642 (19) [$M^+ - C_9H_8 - 2\ H_2$], 544 (15) [M^+ – Rh(Ind)], 539 (49) [Ind_2Rh_3]$^+$, 526 (21) [$M^+ - 2\ C_9H_8 - 2\ H_2$], 436 (12) [Ind_2Rh_2]$^+$, 423 (35) [$C_9H_6Rh_3$]$^+$, 333 (15) [Ind_2Rh]$^+$, 218 (32) [IndRh]$^+$, 115 (100) [Ind]$^+$.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: instabil bei 20 °C unter N_2, Zersetzung während der Säulenchromatographie.

5.3.13 [Rh(Ind)(RhC_4Me_4)(Ind)] 27

Bis[(1,2,3,3a,7a-η)-1H-inden-1-yl][μ-[(1,2,3,4-η:1,4-η)-1,2,3,4-tetramethyl-1,3-butadien-1,4-diyl]]-dirhodium, (Rh–Rh);

CAS-REGISTRY-Nr.: 69074-24-4, „Rhodium, bis[(1,2,3,3a,7a-η)-1H-inden-1-yl][μ-[(1,2,3,4-η:1,4-η)-1,2,3,4-tetramethyl-1,3-butadiene-1,4-diyl]]di-, (Rh–Rh)“;

Synthese: siehe 5.3.14, Reaktionszeit: 10 min

Die dritte rote Fraktion, die mit reinem THF erhalten wird, liefert nach dem Entfernen des Lösungsmittels 10 mg (18 μmol; 4 %, bezogen auf 254 mg umgesetztes Edukt) dunkelrotes kristallines [Rh(Ind)(RhC_4Me_4)(Ind)].

M ($C_{26}H_{26}Rh_2$) = 544.302 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 57.37 % H: 4.81 %

Gef. C: 57.17 % H: 4.62 %

MS (EI, 125 °C): *m/z* (%) = 544 (63) [M^+], 436 (29) [$Ind_2Rh_2]^+$, 426 (100) [$M^+ - C_9H_8 - H_2$], 325 (20) [$M^+ - C_9H_8Rh$], 218 (51) [$IndRh]^+$, 115 (92) [$Ind]^+$.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: stabil bei 20 °C unter N_2.

Aussehen: dunkelrote Kristalle.

Schmp.: Zers. oberhalb von 201 °C

5.3.14 [{Rh(Ind)}$_2$(μ-C_2H_3)(μ-C_4H_7)] 28

[μ-[(1-η:1,2-η)-Ethenyl]]bis[(1,2,3,3a,7a-η)-1H-inden-1-yl][μ-[(1-η:1,2-η)-1-methyl-1-propenyl]]-dirhodium, (Rh–Rh);

CAS-REGISTRY-Nr.: 69074-23-3, „Rhodium, [μ-[(1-η:1,2-η)-ethenyl]]bis[(1,2,3,3a,7a-η)-1H-inden-1-yl][μ-[(1-η:1,2-η)-1-methyl-1-propenyl]]di-, (Rh–Rh)“;

$$\underset{\mathbf{22}}{[Rh(Ind)(C_2H_4)_2]} + 2\text{-Butin} \xrightarrow[-20\ °C,\ 10\ min]{Pentan,\ N_2,\ h\nu} \underset{\mathbf{28}}{[\{Rh(Ind)\}_2(\mu\text{-}C_2H_3)(\mu\text{-}C_4H_7)]} + \underset{\mathbf{27}}{[Rh(Ind)(RhC_4Me_4)(Ind)]} + \ldots \quad \mathbf{(46)}$$

Synthese (Gl. 46):

In der Fallfilmapparatur werden 678 mg (2.47 mmol) gelbes [Rh(Ind)($C_2H_4)_2$] mit 1.0 ml (ρ_4^{20} = 0.689 g ml^{-1}; 689 mg; 12.7 mmol) 2-Butin in 180 ml Pentan gelöst. Die gelbe Lösung wird auf –20 °C abgekühlt und 10 min bestrahlt. Laut MS-Kontrolle ist noch viel Edukt vorhanden, allerdings wird durch die rotbraune Färbung der Reaktionslösung angezeigt, dass eine Reaktion (und wenig Zersetzung) stattgefunden hat.

Das braune Reaktionsgemisch wird rasch auf 5 ml eingeengt und säulenchromatographisch aufgetrennt. Dazu wird eine auf –20 °C gekühlte Säule (Al_2O_3, basisch, 6.0 % H_2O) mit 90 cm Höhe und 1 cm Durchmesser verwendet. Hierbei ist eine bessere Trennleistung aber auch deutlichere Zersetzung beobachtbar!

Die erste rote Fraktion, die mit Pentan / Ether (98 % / 2 %) erhalten wird, liefert nach dem Entfernen der Lösungsmittel 25 mg (0.05 mmol; 10 %, bezogen auf 254 mg umgesetztes Edukt) rotes kristallines [{Rh(Ind)}$_2$(μ-C_2H_3)(μ-C_4H_7)].

M ($C_{24}H_{24}Rh_2$) = 518.265 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 55.62 % H: 4.67 %

Gef. C: 55.33 % H: 4.52 %

MS (EI, 125 °C): *m/z* (%) = 518 (6) [M^+], 462 (2) [$M^+ - C_4H_8$], 436 (100) [$Ind_2Rh_2]^+$, 398 (9) [M^+ – Inden – 2 H_2], 333 (21) [$Ind_2Rh]^+$, 300 (5) [M^+ – Rh(Ind)], 218 (35) [IndRh]$^+$, 115 (26) [Ind]$^+$.

^{1}H-^{1}H-cosy45-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 8.29 (dddd, $^3J_{H1, H2}$ = 7.1, $^3J_{H1, H3}$ = 11.3, $^2J_{H1, Rh}$ = 2.6 und 1.8 Hz, 1 H, H^1), 7.38 (m (dddd), 1 H, H^{21}), 7.36 (m (dddd), 1 H, H^{14}), 7.0-6.8 (m, 4 H, H$^{15, 16, 22, 23}$), 6.84 (m (dddd), 1 H, H^{24}), 6.79 (m (dddd), 1 H, H^{17}), 5.78 (m (dddd), $^3J_{H20, H19}$ = 2.7 Hz, 1 H, H^{20}), 5.62 (m (ddd), $^3J_{H12, H11}$ = $^3J_{H12, H13}$ = 2.7 Hz, $^2J_{H12, Rh}$ = 1.7 Hz, 1 H, H^{12}), 5.44 (m (ddd), $^3J_{H19, H18}$ = $^3J_{H19, H20}$ = 2.7 Hz, $^2J_{H19, Rh}$ = 1.7 Hz, 1 H, H^{19}), 5.26 (m (dddd), 1 H, H^{13}), 5.08 (m (dddd), 1 H, H^{18}), 4.93 (m (dddd), 1 H, H^{11}), 2.91 (dddd, $^3J_{H2, H3}$ = 2.4, $^xJ_{H2, Rh}$ = 2.5 und 2.3 Hz (x = 2, 3), 1 H, H^2), 2.12 (dddd, $^xJ_{H3, Rh}$ = 2.4 und 1.2 Hz (x = 2, 3), 1 H, H^3), 1.99 (qdd, $^3J_{H4, H5-7}$ = 6.1, $^xJ_{H4, Rh}$ = ? Hz (x = 2, 3), 1 H, H^4), 1.69 (s, 3 H, H$^{8-10}$), 1.24 (dd, $^3J_{H5-7, Rh1}$ = 1.8 Hz, 3 H, H$^{5-7}$) ppm.

Zuordnung: siehe Abbildung 16 auf Seite 59.

Löslichkeit: gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: stabil bei 20 °C unter N_2.

Aussehen: rote Kristalle.

Schmp.: Zers. oberhalb von 151 °C

5.3.15 [{Rh(μ-Cl)(C_7H_{12})}$_2$] 29

Di-μ-chlorobis[(1-4-η)-2,4-dimethyl-1,3-pentadien]dirhodium(I);

CAS-REGISTRY-Nr.: 51232-70-3, „Rhodium, di-μ-chlorobis[(1,2,3,4-η)-2,4-dimethyl-1,3-pentadiene]di-“;

$$[\{Rh(\mu\text{-}Cl)(C_2H_4)_2\}_2] \;+\; 2\,C_7H_{12} \xrightarrow[\uparrow\downarrow,\ 1.5\ h]{\text{Ether, } N_2} [\{Rh(\mu\text{-}Cl)(C_7H_{12})\}_2] \;+\; 4\,C_2H_4 \qquad \textbf{(47)}$$

15 **29**

Synthese (Gl. 47) in Anlehnung an Lit. [64]:

In einem 100 ml Zweihals-Schlenkrundkolben werden 1.253 g (3.22 mmol) orangerotes [{Rh(μ-Cl)-(C_2H_4)$_2$}$_2$] vorgelegt, mit 55 ml Diethylether suspendiert und mit 2.0 ml (ρ_4^{20} = 0.739 g ml^{-1}; 1.478 g; 15.4 mmol) 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien versetzt. Die rote Reaktionsmischung wird 1.5 h lang unter Rückfluss gekocht, wobei sofort eine rote, trübe Lösung erhalten wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch durch Überleiten von N_2 von Ethen befreit und an der Membranpumpe zur Trockene

eingeengt. Es wird mit 5 ml Pentan im Ultraschallbad aufgeschlämmt, so dass nichts mehr an der Glaswandung klebt. Beim Abziehen des Pentans schäumt das Produkt auf. Nach Trocknung an der Ölpumpe (2 h) wird mittels eines Spatels homogenisiert, wobei 1.469 g (3.13 mmol; 97.2 %) [{Rh(μ-Cl)(C_7H_{12})}$_2$] als rotbrauner Feststoff erhalten und bei 20 °C unter N_2 und Lichtausschluss gelagert wird.

M ($C_{14}H_{24}Cl_2Rh_2$) = 469.061 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 35.85 % H: 5.16 %
Gef. C: 35.57 % H: 5.01 %

MS (EI, 98 °C): *m/z* (%) = 468 (11) [M^+], 396 (9) [M^+ – 2 HCl], 390 (25) [M^+ – 2 HCl – 3 H_2], 96 (76) [$C_7H_{12}]^+$, 81 (100) [$C_6H_9]^+$.

^{1}H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 4.04 (s, br, 1 H, C^3-H), 2.83 (s, br, 1 H, C^1-H_{syn}), 1.79 (d, $^xJ_{H,?}$ = 1.2 Hz, 3 H, C^2-Me), 1.60 (t, $^xJ_{H,?}$ = 2.2 Hz, 1 H, C^1-H_{anti}), 1.23 (s, 3 H, C^4-Me_{syn}), 0.55 (s, 3 H, C^4-Me_{anti}) ppm.

Löslichkeit: löslich u. a. in Benzol, Diethylether und THF; mäßig löslich in Alkanen.

Stabilität: stabil bei 20 °C unter N_2 oder im Vakuum; langsame Zersetzung an Luft durch Feuchtigkeit.

Aussehen: rotbrauner Feststoff.

Schmp.: Zers. oberhalb von 40 °C

5.3.16 [Rh(Cp)(C_7H_{12})] 30

(η^5-Cyclopentadienyl)[(1-4-η)-2,4-dimethyl-1,3-pentadien]rhodium(I);

CAS-REGISTRY-Nr.: 51232-51-0, „Rhodium, (η^5-2,4-cyclopentadien-1-yl)[(1,2,3,4,-η)-2,4-dimethyl-1,3-pentadiene]- “;

$$[\{Rh(\mu\text{-}Cl)(C_7H_{12})\}_2] \;+\; 2\ TlCp \xrightarrow[RT,\ 24\ h]{Ether,\ N_2,\ dunkel} 2\ [Rh(Cp)(C_7H_{12})] \;+\; 2\ TlCl \qquad \textbf{(48)}$$

29 → **30**

Synthese (Gl. 48) in Anlehnung an Lit. [64]:

In einem 100 ml Zweihals-Schlenkrundkolben werden 1.09 g (2.32 mmol) dunkelrotes [{Rh(μ-Cl)-(C_7H_{12})}$_2$] und 1.25 g (4.64 mmol) hellbraunes Cyclopentadienylthallium vorgelegt und bei 20 °C im Dunkeln mit 60 ml Diethylether suspendiert. Die dunkelrote Reaktionsmischung wird nach 24 h Rührzeit an der Membranpumpe zur Trockene eingeengt und mittels 5 x 20 ml Pentan über eine Al_2O_3-Schicht (neutral, 5 % H_2O, 1.5 cm hoch, 1 cm ∅) filtriert. Das gelborange Filtrat wird am Vakuum eingeengt, wobei man ein dunkelrotes Rohprodukt als Öl erhält. Es wird durch Sublimation bei 20 °C und 1 x 10^{-3} mbar ($T_{Kühlfinger}$: < –30 °C) 901 mg (3.41 mmol; 73.4 %) [Rh(Cp)(C_7H_{12})] als gelber mikrokristalliner Feststoff erhalten.

M ($C_{12}H_{17}Rh$) = 264.172 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 54.56 % H: 6.49 % nicht durchführbar

MS (EI, 20 °C): *m/z* (%) = 264 (100) [M^+], 261 (36) [$M^+ - 3$ H], 247 (50) [$M^+ - CH_3 - 2$ H], 196 (15) [$M^+ - 3$ H – C_5H_5], 194 (10) [$M^+ - 5$ H – C_5H_5], 168 (99) [$M^+ - C_7H_{12}$], 142 (14) $[C_3H_3Rh]^+$, 103 (10) $[Rh^+]$.

^{1}H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 5.00 (d, $^2J_{H, Rh}$ = 0.9 Hz, 5 H, Cp-H), 4.57 (s, br, 1 H, C^3-H), 2.48 (m, 1 H, C^1-H_{syn}), 1.93 (s, 3 H, C^2-Me), 1.70 (m, 1 H, C^1-H_{anti}), 1.46 (s, 3 H, C^4-Me_{syn}), 1.11 (d, $^xJ_{H, ?}$ = 0.9 Hz, 3 H, C^4-Me_{anti}) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (50 MHz, C_6D_6): δ = 94.72 (C^2), 84.66 (C^{Cp}), 84.10 (C^3), 57.39 (C^4), 35.49 (C^4-Me_{syn}), 35.20 (C^1), 24.90 (C^2-Me), 21.97 (C^4-Me_{anti}) ppm.

Löslichkeit: löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: licht-, luft-, und feuchtigkeitsempfindlich.

Aussehen: gelboranges Öl bei RT.

5.3.17 [Rh(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) 31

(η^5-Cyclopentadienyl)(η^5-2,4-dimethylpentadienyl)rhodium(III)tetrafluoroborat;

$$[Rh(Cp)(C_7H_{12})] + [Ph_3C]^+ (BF_4)^- \xrightarrow[-70\ °C \Rightarrow 0\ °C,\ 8\ h]{Aceton,\ N_2} [Rh(Cp)(C_7H_{11})]^+ (BF_4)^- + Ph_3CH \quad \textbf{(49)}$$

30 **31**

Synthese (Gl. 49):

In einem 100 ml Zweihals-Schlenkrundkolben werden 72 mg (0.27 mmol) gelbes [Rh(Cp)(C_7H_{12})] in 30 ml Aceton gelöst und bei –70 °C tropfenweise mit einer gelben Lösung von 120 mg (0.36 mmol) Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat in 10 ml Aceton versetzt. Die gelbe Reaktionsmischung wird unter Erwärmenlassen 8 h gerührt (Orangefärbung) und bis zur Trockene eingeengt (rotbrauner Feststoff). Es wird in 5 ml Aceton aufgenommen und durch Eintropfen in 50 ml Benzol schmutzig-weißes Rohprodukt ausgefällt, abfiltriert, mit 6 x 2 ml Benzol gewaschen und 1.5 h an der Ölpumpe getrocknet. Es werden 48 mg (0.14 mmol; 51 %) [Rh(Cp)(C_7H_{11})](BF_4) als hellbrauner Feststoff erhalten.

M ($C_{12}H_{16}BF_4Rh$) = 349.969 g mol^{-1} M ($C_{12}H_{16}Rh)^+$ = 263.164 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 41.18 % H: 4.61 %

Gef. C: 40.92 % H: 4.26 %

MS (FAB, 3-nba): *m/z* (%) = 263 (66) [M^+], 261 (30) [$M^+ - 2$ H], 247 (6) [$M^+ - CH_2 - 2$ H], 168 (6) [$M^+ - C_7H_{11}$], 95 (46) $[C_7H_{11}]^+$, 81 (51) $[C_6H_9]^+$, 69 (70) $[C_5H_9]^+$, 55 (100) $[C_4H_7]^+$, 43 (70) $[C_3H_7]^+$, 41 (70) $[C_3H_5]^+$.

^{1}H-NMR (200 MHz, d_6-Aceton): δ = 6.98 (s, br, 1 H, C^3-H), 6.05 (d, $^2J_{H, Rh}$ = 0.9 Hz, 5 H, Cp-H), 4.33 (dd, 2 H, C^1-H_{syn}), 2.34 (s, 6 H, C^2-Me), 2.17 (m, 2 H, C^1-H_{anti}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (50 MHz, d_6-Aceton): δ = 113.78 (d, $^1J_{C,\,Rh}$ = 5.7 Hz, C^2), 103.70 (d, $^1J_{C,\,Rh}$ = 4.9 Hz, C^3), 91.49 (d, $^1J_{C,\,Rh}$ = 6.0 Hz, C^{Cp}), 57.70, (d, $^1J_{C,\,Rh}$ = 11.7 Hz, C^1), 26.07 (s, C^{Me}) ppm.

Löslichkeit: löslich in Aceton und CH_2Cl_2, schwerlöslich in Benzol, unlöslich in Alkanen.

Stabilität: stabil bei 20 °C unter N_2 und Lichtausschluss.

Aussehen: hellbrauner Feststoff.

Schmp.: 261 °C (Zers.)

5.3.18 $[Rh(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)](BF_4)$ 32

(η^5-2,4-Dimethylpentadienyl)[(1-triphenylmethyl)-η^5-cyclopentadienyl]rhodium(III)tetrafluoroborat;

$$[Rh(Cp)(C_7H_{12})]\ (\mathbf{30}) + [Ph_3C]^+(BF_4)^- \xrightarrow[-50\ °C \Rightarrow 0\ °C,\ 4\ h]{CH_2Cl_2,\ N_2} [Rh(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)]^+(BF_4)^- + H_2 \quad \mathbf{(50)}$$
$$+ [Rh(C_7H_{13})\{C_5H_3(CPh_3)_2\}]^+(BF_4)^-$$
$$+ [Rh(Cp)(C_7H_{11})]^+(BF_4)^- + Ph_3CH$$

Synthese (Gl. 50):

In einem 100 ml Zweihals-Schlenkrundkolben werden 67 mg (0.25 mmol) gelbes [(η^5-Cyclopentadienyl)(η^4-2,4-dimethyl-1,3-pentadien)rhodium(I)] in 8 ml Dichlormethan vorgelegt (gelbe Lösung) und bei –50 °C tropfenweise mit einer gelben Lösung von 87 mg (0.26 mmol) Triphenylcarboniumtetrafluoroborat in 8 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung verfärbt sich von gelb über orange nach rot. Man lässt unter langsamem Erwärmen auf 0 °C 4 h lang rühren und engt bis auf 5 ml ein.

Es wird durch Eintropfen in 30 ml Hexan schmutzig-weißes Rohprodukt ausgefällt, abfiltriert, mit 3 x 10 ml Hexan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Das beige Pulver wird mit 3 ml Dichlormethan gelöst und durch Eintropfen in 40 ml Diethylether umgefällt. Der beige, flockige Niederschlag wird über eine D3-Fritte abfiltriert und mit 5 x 10 ml Pentan gewaschen. Beim Trocknen an der Ölpumpe (0.5 h) wird unter Aufschäumen ein rotbraunes Öl erhalten, daß nach 6 Wochen Lagerung bei –25 °C ca. 100 mg eines rotbraunen Feststoffes liefert.

Laut ^{1}H-NMR und FAB-MS besteht dieser aus folgenden drei Komponenten: $[Rh(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)](BF_4)$ (ca. 50 %), $[Rh(C_7H_{13})\{C_5H_3(CPh_3)_2\}](BF_4)$ (ca. 40 %) und $[Rh(C_7H_{11})(Cp)](BF_4)$ (ca. 10 %). Durch langsames Verdampfen des Solvens konnten aus einer Aceton-Lösung des Produktgemisches röntgenfähige orange Einkristalle des Hauptproduktes **32** gewonnen werden.

M ($C_{31}H_{30}BF_4Rh$) = 592.289 g mol^{-1} M $(C_{31}H_{30}Rh)^+$ = 505.484 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 62.86 % H: 5.11 % nicht durchführbar

HR-MS (EI, 161 °C): $C_{31}H_{31}Rh$ *m/z* berechnet 506.1481 *m/z* gefunden 506.1489

$C_{24}H_{19}Rh$ *m/z* berechnet 410.0542 *m/z* gefunden 410.0533

$C_{12}H_{14}Rh$ *m/z* berechnet 261.0151 *m/z* gefunden 261.0142

MS (FAB, Matrix = 3-nba): *m/z* (%) = 505 (34) [M^+], 410 (19) [$M^+ - C_7H_{11}$], 331 (28) [$M^+ - C_7H_{12} - C_6H_6$], 261 (12) [$M^+ - Ph_3CH$], 243 (100) $[Ph_3C]^+$, 165 (22) $[C_{13}H_9]^+$.

^{1}H-NMR (200 MHz, d_6-Aceton): δ = 7.5-7.2 (m, 15 H, Ph-H), 6.86 (s, br, 1 H, C^3-H), 5.89 (m, 2 H, Cp-H), 5.75 (m, 2 H, Cp-H), 3.50 (dd, 2 H, C^1-H_{syn}), 2.31 (m, 2 H, C^1-H_{anti}), 2.15 (s, 6 H, C^2-Me) ppm.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.4-7.2 (m, 15 H, Ph-H), 6.81 (s, br, 1 H, C^3-H), 5.85 (m, 2 H, Cp-H), 5.49 (m, 2 H, Cp-H), 3.39 (dd, 2 H, C^1-H_{syn}), 1.77 (m, 2 H, C^1-H_{anti}), 2.16 (s, 6 H, C^2-Me) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 1050-1100 cm^{-1} B-F-Valenzschwingung.

Röntgenstrukturanalyse: siehe Abschnitt 4.3.1.4.2.

Löslichkeit: löslich in Aceton und CH_2Cl_2, mäßig löslich in Benzol, unlöslich in Alkanen.

Stabilität: stabil bei 20 °C unter N_2 und Lichtausschluss.

Aussehen: orange Kristalle.

5.3.19 [Rh(C_7H_{13}){($C_5H_3(CPh_3)_2$}](BF$_4$) 33

[(1-3-η)-2,4-Dimethylpent-1-en-3-yl][(1,3-bistriphenylmethyl)-η^5-cyclopentadienyl]rhodium(III)-tetrafluoroborat;

Synthese (siehe 5.3.18, Gl. 50):

M ($C_{50}H_{46}BF_4Rh$) = 836.624 g mol^{-1} *M* $(C_{50}H_{46}Rh)^+$ = 749.819 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 71.78 % H: 5.54 % nicht durchführbar

MS (FAB, Matrix = 3-nba): *m/z* (%) = 749 (4) [M^+], 652 (2) [$M^+ - C_7H_{13}$], 507 (35) [$M^+ + H - CPh_3$].

^{1}H-NMR (400 MHz, d_6-Aceton): δ = 7.5-7.2 (m, 30 H, Ph-H), 6.20 (m, 1 H, C^3-H), 5.90 (s, br, 1 H, Cp-H), 5.02 (s, br, 1 H, Cp-H), 4.67 (s, br, 1 H, Cp-H), 4.18 (s, br, 1 H, C^1-H_{syn}), 2.61 (sept, 1 H, C^4-H), 2.45 (s, br, 1 H, C^1-H_{anti}), 1.70 (s, 3 H, C^2-Me), 1.46 (d, $^2J_{H,H}$ = 6.6 Hz, 3 H, C^4-Me_{syn}), 1.13 (d, $^2J_{H,H}$ = 6.6 Hz, 3 H, C^4-Me_{anti}) ppm.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.4-7.1 (m, 30 H, Ph-H), 6.13 (m, 1 H, C^3-H), 5.65 (s, br, 1 H, Cp-H), 4.81 (s, br, 1 H, Cp-H), 3.94 (m, 1 H, C^1-H_{syn}), 3.88 (s, br, 1 H, Cp-H), 2.30 (sept, 1 H, C^4-H), 2.22 (s, br, 1 H, C^1-H_{anti}), 1.45 (d, $^2J_{H,H}$ = 6.6 Hz, 3 H, C^4-Me_{syn}), 1.34 (s, 3 H, C^2-Me), 1.14 (d, $^2J_{H,H}$ = 6.7 Hz, 3 H, C^4-Me_{anti}) ppm.

Löslichkeit: löslich in Aceton und CH_2Cl_2, mäßig löslich in Benzol, unlöslich in Alkanen.

Stabilität: stabil bei 20 °C unter N_2 und Lichtausschluss.

Aussehen: rotbrauner Feststoff.

5.3.20 [Rh(C_7H_{11})(C_7H_{12})] 34

[(1-4-η)-2,4-Dimethyl-1,3-pentadien](η^5-2,4-dimethylpentadienyl)rhodium(I);

$$[\{Rh(\mu\text{-}Cl)(C_7H_{12})\}_2] + 2\ K^+\ (C_7H_{11})^- \xrightarrow[-65\ °C \Rightarrow -15\ °C]{THF,\ N_2,\ 3\ h} 2\ [Rh(C_7H_{11})(C_7H_{12})] + 2\ KCl \quad \textbf{(51)}$$

29 → **34**

Synthese (Gl. 51):

In einem 100 ml Zweihals-Schlenkrundkolben werden 269 mg (2.00 mmol) gelbes (2,4-Dimethylpentadienyl)kalium in 20 ml THF gelöst. Zur gelborangen Lösung wird bei –65 °C innerhalb von 1 min eine rotbraune Lösung von 377 mg (0.80 mmol) $[\{Rh(\mu\text{-}Cl)(C_7H_{12})\}_2]$ in 20 ml THF gegeben. Die rotbraune Reaktionslösung wird 3 h lang unter Lichtausschluss und langsamer Erwärmung gerührt und dann bei –15 °C an der Hochvakuumpumpe zur Trockene eingeengt. Es wird eine Tieftemperatur-Filtration (T_{Fritte} : –50 bis –40 °C; $T_{Vorlage}$: –50 °C; Al_2O_3, neutral, 5 % H_2O, 2 cm hoch, 2 cm ∅) mit 10 x 10 ml Pentan durchgeführt, wobei das gelbbraune Filtrat unter Verwendung eines Zwischenspeichers sofort eingeengt wird. Nach Abziehen des Pentans werden 324 mg (1.10 mmol; 68.5 %) $[Rh(C_7H_{11})(C_7H_{12})]$ als rotbraunes Öl erhalten, was bei –78 °C unter N_2 und Lichtausschluss gelagert wird.

M ($C_{14}H_{23}Rh$) = 294.241 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 57.15 % H: 7.88 % nicht durchführbar

MS (EI, 20 °C): *m/z* (%) = 294 (10) [M^+], 196 (36) [$M^+ - C_7H_{12} - 2\ H$], 96 (89) $[C_7H_{12}]^+$, 81 (100) $[C_6H_9]^+$.

^{1}H-NMR (400 MHz, d_8-Toluol, +7 °C): δ = 4.77 (s, br; 1 H; $C_B{}^3$-H), 4.35 (s, br; 1 H; $C_A{}^3$-H), 3.29 (s, br; 1 H; $C_B{}^1$-H_{syn}), 2.66 (s, br; 1 H; $C_B{}^5$-H_{syn}), 2.49 (s, br; 1 H; $C_A{}^1$-H_{syn}), 2.10 (s, br; 1 H; $C_A{}^1$-H_{anti}), 1.91 (s, br; 1 H; $C_B{}^1$-H_{anti}), 1.84 (s; 3 H; $C_B{}^4$-Me), 1.80 (s; 3 H; $C_B{}^2$-Me), 1.71 (s; 3 H; $C_A{}^2$-Me), 1.38 (s; 3 H; $C_A{}^4$-Me_{syn}), 1.31 (s, br; 1 H; $C_B{}^5$-H_{anti}), 1.11 (s; 3 H; $C_A{}^4$-Me_{anti}) ppm (Zuordnung: siehe Abb. auf S. 83, $C_A \leftrightarrow$ Dien, $C_B \leftrightarrow$ Dienyl).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125 MHz, d_8-Toluol, +5 °C): δ = 110.81 (d; $^1J_{C,\,Rh}$ = 4.4 Hz; $C_B{}^4$ oder $C_B{}^2$), 110.16 (d; 4.4 Hz; $C_B{}^4$ oder $C_B{}^2$), 97.51 (d; 5.9 Hz; $C_A{}^2$), 91.95 (d; 3.4 Hz; $C_B{}^3$), 89.86 (d; 5.3 Hz; $C_A{}^3$), 58.60 (d; 14.5 Hz; $C_A{}^4$), 56.35 (d; 9.9 Hz; $C_B{}^5$), 52.93 (d; 11.3 Hz; $C_B{}^1$), 35.82 (d; 15.8 Hz; $C_A{}^1$), 34.06 ($C_A{}^4$-Me_{syn}), 27.00 ($C_B{}^4$-Me), 25.17 ($C_B{}^2$-Me), 22.31 ($C_A{}^2$-Me), 21.46 ($C_A{}^4$-Me_{anti}) ppm (Zuordnung: siehe Abb. auf S. 83, $C_A \leftrightarrow$ Dien, $C_B \leftrightarrow$ Dienyl).

Löslichkeit: gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: licht-, luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindlich.

Aussehen: rotbraunes Öl bei 0 °C.

5.3.21 $[Rh(C_7H_{11})_2](BF_4)$ 35

Bis(η^5-2,4-dimethylpentadienyl)rhodium(III)tetrafluoroborat;

$$[Rh(C_7H_{11})(C_7H_{12})] + [Ph_3C]^+\ (BF_4)^- \xrightarrow[-65 \Rightarrow -20\ °C,\ 3\ h]{Aceton,\ N_2} [Rh(C_7H_{11})_2]^+\ (BF_4)^- + Ph_3CH \quad \textbf{(52)}$$

34 → **35**

typischer Versuch zur Synthese (Gl. 52):

In einem Schlenkrohr werden ca. 375 mg (1.27 mmol) rotbraunes öliges [Rh(C_7H_{11})(C_7H_{12})] vorgelegt und mit 10 ml Aceton gelöst. Zur rotbraunen Lösung wird innerhalb von 3 min bei –65 °C eine rasch bei RT hergestellte gelbe Lösung von 419 mg (1.27 mmol) Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat in 15 ml Aceton getropft. Es wird 3 h lang unter langsamer Erwärmung gerührt und bei T < 0 °C an der Hochvakuumpumpe zur Trockene eingeengt.

Das rotbraune ölige Rohprodukt wird mittels MS und NMR untersucht. Während es im FAB-Massenspektrum zumindest Hinweise auf das Zielmolekül **35** gibt (s. unten), findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum keine erwarteten Werte. Es werden diverse Aufarbeitungsschritte bei tiefen Temperaturen durchgeführt, um das erhaltene Rohprodukt zu identifizieren. Letztlich tritt immer Zersetzung ein, das Zielmolekül konnte nicht isoliert werden.

M ($C_{14}H_{22}BF_4Rh$) = 380.038 g mol^{-1} *M* ($C_{14}H_{22}Rh)^+$ = 293.233 g mol^{-1}

MS (FAB, Matrix = 3-nba): *m/z* (%) = 293 (10) [M^+], 289 (14) [M^+ – 4 H], 275 (5) [M^+ – CH_3 – 3 H], 196 (23) [M^+ – C_7H_{11} – 2 H].

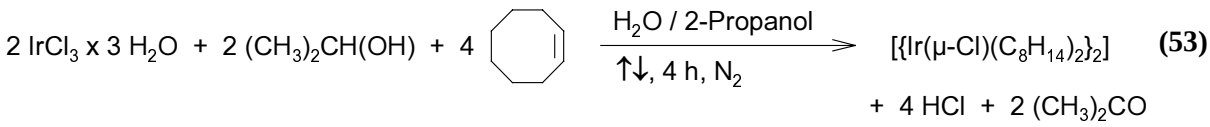
5.4 Iridiumkomplexe

Als Ausgangsmaterial dient das gut wasserlösliche Iridiumtrichlorid-Trihydrat.

5.4.1 [{Ir(μ-Cl)(C_8H_{14})$_2$}$_2$] 36

Di-μ-chlorotetrakis(η^2-cycloocten)diiridium(I);

CAS-REGISTRY-Nr.: 12246-51-4, „Iridium, di-μ-chlorotetrakis[(1,2-η)-cyclooctene]di-“; [86]



(53)

Synthese (Gl. 53) in Anlehnung an Literaturvorschriften [87, 88, 89]:

In einem 100 ml Zweihals-Schlenkrundkolben werden zu einer gelbbraunen Lösung von 2.012 g (5.71 mmol) Iridiumtrichlorid-Trihydrat in 15 ml dest. Wasser bei 20 °C unter starkem Rühren 22.5 ml 2-Propanol und 5.93 ml (ρ_4^{20} = 0,848 g ml^{-1}; 5.03 g; 45.6 mmol) Cycloocten gegeben. Die braune Reaktionsmischung wird 4 h unter Rückfluss gekocht, wobei nach ca. 30 min eine rote Lösung mit orangem Öl erhalten wird. Nach dem Abkühlen auf 0 °C dekantiert man die überstehende Lösung ab. Der Rückstand (oranges Öl) wird mit 4 ml 2-Propanol auf Eis gestellt und gerührt, der dabei erhaltene orangegelbe Feststoff wird bei 0 °C abfiltriert, mit 3 x 4 ml eiskaltem 2-Propanol gewaschen und über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es werden 1.853 g (2.07 mmol; 72.5 %) [{Ir(μ-Cl)(C_8H_{14})$_2$}$_2$] als gelboranges Pulver erhalten.

M ($C_{32}H_{56}Cl_2Ir_2$) = 896.14 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 42.89 % H: 6.30 %

Gef. C: 43.05 % H: 6.19 %

MS (EI, 171 °C): *m/z* (%) = 110 (38) $[C_8H_{14}]^+$, 82 (70) $[C_6H_{10}]^+$, 67 (100) $[C_5H_7]^+$, 54 (66) $[C_4H_6]^+$, 41 (70) $[C_3H_5]^+$. Die Substanz liefert unter EI-Bedingungen nur Signale vom Cycloocten!

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.4-2.2 (m, 6 H, CH_2-CH-CH-CH_2); 1.7-1.2 (m, 8 H, CH_2-CH_2-CH_2-CH_2) ppm.

Literaturdaten [90]: **^{13}C{^{1}H}-NMR** ($CDCl_3$, 60 MHz): δ = 63.4 (s, CH), 30.3, 29.9 und 26.4 (s, CH_2) ppm.

Löslichkeit: löslich in Benzol (rel. stabil), Aceton und in chlorierten Lsm. (instabil, O_2-empfindlich); mäßig löslich in Alkoholen und Alkanen.

Stabilität: stabil bei 20 °C unter N_2 oder im Vakuum; langsame Zersetzung an Luft durch Feuchtigkeit.

Aussehen: gelboranges Pulver.

Schmp.: 150 °C (Zers.)

5.4.2 [{Ir(μ-Cl)(C_2H_4)$_2$}$_2$] 37

Di-μ-chlorotetrakis(η^2-ethen)diiridium(I);

CAS-REGISTRY-Nr.: 39722-81-1, „Iridium, di-μ-chlorotetrakis(η^2-ethene)di-“;

$$\underset{\textbf{36}}{[\{Ir(\mu\text{-}Cl)(C_8H_{14})_2\}_2]} + 4\ C_2H_4 \xrightarrow[0\ °C,\ 4\ h]{Pentan,\ N_2} \underset{\textbf{37}}{[\{Ir(\mu\text{-}Cl)(C_2H_4)_2\}_2]} + 4\ C_8H_{14} \qquad \textbf{(54)}$$

Synthese (Gl. 54) in Anlehnung an Lit. [91]:

In einem 50 ml Zweihals-Schlenkrundkolben mit Gaseinleitungsrohr werden 631 mg (0.70 mmol) gelboranges [{Ir(μ-Cl)(C_8H_{14})$_2$}$_2$] vorgelegt und mit 30 ml Pentan suspendiert. In die orange Reaktionsmischung wird unter Eiskühlung 4 h lang Ethen langsam eingeleitet, wobei nach ca. 5 min eine rote Lösung mit grau-grünem Feststoff erhalten wird.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei ca. –30 °C über eine D3-Fritte filtriert und der grau-grüne Niederschlag unter Ethenatmosphäre mit 4 x 10 ml Pentan gewaschen. Der grau-grüne Niederschlag wird zur Umwandlung des enthaltenen [IrCl(C_2H_4)$_4$] bei –5 °C mit 10 ml Pentan aufgerührt, wobei das Volumen des grau-grünen Niederschlags abnimmt und eine rote Lösung von [{Ir(μ-Cl)-(C_2H_4)$_2$}$_2$], erhalten wird. Der Vorgang wird wiederholt, bis das Filtrat farblos bleibt (2 x 10 ml Pentan). Der verbleibende grau-grüne Niederschlag wird nach MS-Kontrolle verworfen.

Die vereinigten Filtrate werden bei 0 °C zur Trockene eingeengt, wobei 283 mg (0.50 mmol; 70.7 %) [{Ir(μ-Cl)(C_2H_4)$_2$}$_2$] als rotes Pulver erhalten werden, welches bei –20 °C gelagert wird.

M ($C_8H_{16}Cl_2Ir_2$) = 567.56 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 16.93 % H: 2.84 %

Gef. C: 17.79 % H: 2.50 %

MS (EI, 72 °C): *m/z* (%) = 568 (48) [M^+], 540 (11) [$M^+ - C_2H_4$], 512 (50) [$M^+ - 2\ C_2H_4$], 510 (87) [$M^+ - 2\ C_2H_4 - 2\ H$], 504 (51) [$M^+ - C_2H_4 - HCl$], 482 (16) [$M^+ - 3\ C_2H_4 - 2\ H$], 474 (33) [$C_4H_5ClIr_2]^+$, 446 (19) [$C_2HClIr_2]^+$, 436 (19) [$C_4H_2Ir_2]^+$, 410 (31) [$C_2Ir_2]^+$, 38 (31) [$H^{37}Cl]^+$, 36 (100) [$H^{35}Cl]^+$. Die Substanz liefert unter EI-Bedingungen häufig nur schwache Signale!

^{1}H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 3.4 (s, br, 16 H) ppm. Aufspaltung in zwei Signale bei tiefen Temperaturen (dd, 8 H, H_{exo}) und (dd, 8 H, H_{endo}).

Löslichkeit: mäßig löslich in Benzol, Aceton und in chlorierten Lösungsmitteln (instabil bei RT), schwer löslich in Alkoholen und Alkanen.

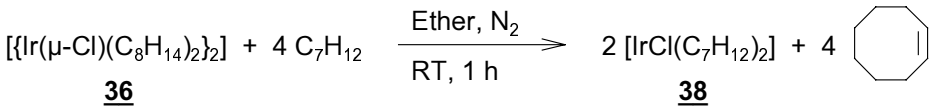
Stabilität: stabil bei –20 °C unter N_2, langsame Zersetzung bei RT bzw. an Luft.

Aussehen: rotes Pulver.

Schmp.: 90 °C (Zers.)

5.4.3 [IrCl(C$_7$H$_{12}$)$_2$] 38

Chlorobis[(1-4-η)-2,4-dimethyl-1,3-pentadien]iridium(I);



36 **38** **(55)**

Synthese (Gl. 55):

Es werden 1.148 g (1.28 mmol) gelbes [{Ir(μ-Cl)(C$_8$H$_{14}$)$_2$}$_2$] in 45 ml Ether suspendiert und mit 1.32 ml (ρ_4^{20} = 0.739 g ml^{-1}; 975 mg; 10.14 mmol) 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien versetzt. Die orangefarbene Suspension wird 60 min gerührt und anschließend an der Ölpumpe zur Trockene eingeengt. Der gelbbraune Feststoff (Rohprodukt) wird mit 4 x 5 ml eiskaltem Pentan gewaschen. Nach dem jeweils größtmöglichen Abpipettieren der orangegelben Waschlösungen wird 1 h an der Ölpumpe getrocknet, wobei 891 mg (2.12 mmol; 82.8 %) [IrCl(C$_7$H$_{12}$)$_2$] als gelbes Pulver erhalten werden.

M (C$_{14}$H$_{24}$ClIr) = 420.02 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 40.03 % H: 5.76 %

Gef. C: 40.38 % H: 5.92 %

MS (EI, 20-350 °C): Die Substanz liefert unter EI-Bedingungen keine signifikanten Signale!

^{1}H-NMR (200 MHz, C$_6$D$_6$): δ = 4.7 (m, 2 H, C^3-H), 2.7-2.5 (m, 2 H, C^1-H$_{syn}$), 2.3-2.1 (s, br, 6 H, C^2-Me), 1.8-1.5 (m, 2 H, C^1-H$_{anti}$), 1.7-1.4 (s, br, 6 H, C^4-Me$_{syn}$), 1.4-1.2 (s, br, 6 H, C^4-Me$_{anti}$) ppm (Zuordnung: siehe Abb. auf S. 88; schwer auswertbar, mehrere Isomere).

Löslichkeit: mäßig löslich in THF (124 mg in 10 ml), Benzol, CHCl$_3$ und Diethylether, schwer löslich in Alkanen.

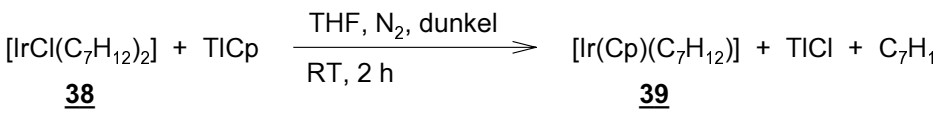
Stabilität: licht-, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, stabil als Feststoff bei 20 °C unter N$_2$ und Lichtausschluss.

Aussehen: gelbes Pulver.

Schmp.: 97 °C (Zers.)

5.4.4 [Ir(Cp)(C$_7$H$_{12}$)] 39

(η^5-Cyclopentadienyl)[(1-4-η)-2,4-dimethyl-1,3-pentadien)iridium(I);



38 **39** **(56)**

Synthese (Gl. 56) in Anlehnung an Lit. [55, 66]:

In einem 50 ml Zweihals-Schlenkrundkolben werden 258 mg (0.96 mmol) Cyclopentadienylthallium in 8 ml THF suspendiert (beige) und mit einer orangegelben Suspension von 403 mg (0.96 mmol)

$[IrCl(C_7H_{12})_2]$ in 17 ml THF versetzt. Die gebildete beigebraune Suspension wird 2 h unter Lichtausschluss gerührt und anschließend zur Trockene eingeengt. Das beige Reaktionsprodukt wird mit Pentan aufgeschlämmt und über eine Al_2O_3-Schicht (neutral, 7.5 % H_2O, 2 cm hoch, 2.5 cm ∅) mittels 10 x 10 ml Pentan filtriert. Einengen des schwach gelben Filtrates liefert 285 mg eines gelblichen Pulvers.

Das leicht verunreinigte Produkt wird bei 25 bis 70 °C und 1 x 10^{-4} mbar sublimiert (Kühlfinger: –20 °C), wobei 256 mg (0.72 mmol; 75.5 %) $[Ir(Cp)(C_7H_{12})]$ als gelbliches Kristallisat erhalten werden.

M ($C_{12}H_{17}Ir$) = 353.49 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 40.77 % H: 4.85 %

Gef. C: 40.43 % H: 4.98 %

MS (EI, 26 °C): *m/z* (%) = 354 (80) [M^+], 351 (100) [$M^+ - 3$ H], 337 (73) [$M^+ - CH_3 - 2$ H], 295 (14) [$M^+ - 3\ CH_3 - CH_2$], 281 (11) [$M^+ - 3\ CH_3 - 2\ CH_2$], 258 (9) [$M^+ - C_7H_{12}$], 175 (22) [$M^{2+} - 4$ H].

^{1}H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 4.85 (s, 5 H, Cp-H), 4.73 (s, br, 1 H, C^3-H), 2.74 (dd, $^2J_{H,H}$ = 2.6 Hz, $^4J_{H,H}$ = 0.9 Hz, 1 H, C^1-H_{syn}), 2.13 (s, 3 H, C^2-Me), 1.63 (d, 1 H, C^1-H_{anti}), 1.60 (s, 3 H, C^4-Me_{syn}), 1.24 (s, 3 H, C^4-Me_{anti}) ppm.

^{1}H-NMR (200 MHz, d_6-Aceton): δ = 5.07 (s, 5 H, Cp-H), 4.74 (s, br, 1 H, C^3-H), 2.57 (dd, $^2J_{H,H}$ = 2.5 Hz, $^4J_{H,H}$ = 0.8 Hz, 1 H, C^1-H_{syn}), 2.14 (s, 3 H, C^2-Me), 1.53 (s, 3 H, C^4-Me_{syn}), 1.27 (d, 1 H, C^1-H_{anti}), 0.97 (s, 3 H, C^4-Me_{anti}) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (50 MHz, C_6D_6): δ = 82.91 (C^2), 77.74 (C^{Cp}), 75.58 (C^3), 39.03 (C^4), 38.04 (C^4-Me_{syn}), 24.73 (C^2-Me), 23.93 (C^1), 18.90 (C^4-Me_{anti}) ppm.

Löslichkeit: löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: stabil bei 20 °C unter N_2 und Lichtausschluss.

Aussehen: gelbliche Kristalle.

Schmp.: 53 °C

5.4.5 $[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4)$ 40

(η^5-Cyclopentadienyl)(η^5-2,4-dimethylpentadienyl)iridium(III)tetrafluoroborat;

$$[Ir(Cp)(C_7H_{12})]\ (\mathbf{39}) + [Ph_3C]^+ (BF_4)^- \xrightarrow[-50\ °C \Rightarrow +10\ °C,\ 4\ h]{THF,\ N_2,\ dunkel} [Ir(Cp)(C_7H_{11})]^+ (BF_4)^- (\mathbf{40}) + Ph_3CH \quad \mathbf{(57)}$$

Synthese (Gl. 57):

In einem 50 ml Zweihals-Schlenkrundkolben werden 180 mg (0.51 mmol) gelbliches $[Ir(Cp)(C_7H_{12})]$ in 2 ml THF gelöst und bei –50 °C mit einer gelben Lösung von 160 mg (0.48 mmol) Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat in 10 ml THF versetzt. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag und eine

gelbe Lösung. Die gelbe Reaktionsmischung wird 4 h lang im Dunkeln unter Erwärmenlassen auf 10 °C gerührt (Orangefärbung) und mittels einer trockeneisgekühlten Fritte aufgetrennt.

Der weiße Niederschlag wird mit 1 x 2 ml eiskaltem THF gewaschen, um das Nebenprodukt Triphenylmethan herauszulösen und abzutrennen. Nach einstündigem Trocknen erscheint der Rückstand silbrig-weiß. Es wird mit einem Spatel pulverisiert und noch 1 h lang am Hochvakuum getrocknet, wobei 139 mg (0.32 mmol; 62.4 %) $[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4)$ als weißes Pulver erhalten werden.

Durch Anwendung der Diffusionsmethode mit Hexan bei RT konnten aus einer Aceton-Lösung des Produktes nach mehreren Monaten röntgenfähige gelbliche Einkristalle neben viel Zersetzungsprodukten gewonnen werden.

M ($C_{12}H_{16}BF_4Ir$) = 439.28 g mol^{-1} M $(C_{12}H_{16}Ir)^+$ = 352.48 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 32.81 % H: 3.67 %

Gef. C: 33.05 % H: 3.54 %

MS (EI, 175 °C): *m/z* (%) = 353 (67) [M^+], 351 (100) [$M^+ - 2$ H], 337 (68) [$M^+ - CH_4$], 323 (15) [$M^+ - 2\ CH_3$], 258 (10) [$M^+ - C_7H_{11}$].

^{1}H-NMR (400 MHz, d_6-Aceton): δ = 7.13 (s, br, 1 H, C^3-H), 6.11 (s, 5 H, Cp-H), 4.39 (dd, $^2J_{H,H}$ = 3.6 Hz, $^4J_{H,H}$ = 0.9 Hz, 2 H, H_{syn}), 2.48 (s, 6 H, C^2-Me), 1.80 (dd, $^4J_{H,H}$ = 0.6 Hz, 2 H, H_{anti}) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (125 MHz, d_6-Aceton): δ = 103.54 (C^2), 100.45 (C^3), 86.11 (C^{Cp}), 43.43 (C^1), 26.04 (C^{Me}) ppm.

Röntgenstrukturanalyse: siehe Abschnitt 4.3.2.4.2

Löslichkeit: löslich in Aceton, CH_2Cl_2 und THF, mäßig löslich in Benzol, unlöslich in Alkanen.

Stabilität: stabil bei 20 °C unter N_2 und Lichtausschluss.

Aussehen: weißes Pulver, gelbliche Kristalle.

Schmp.: 293 °C (Zers.)

5.4.6 $[Ir(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)](BF_4)$ 41

(η^5-2,4-Dimethylpentadienyl)[(1-triphenylmethyl)-η^5-cyclopentadienyl]iridium(III)tetrafluoroborat;

$$[Ir(Cp)(C_7H_{12})]\ (\mathbf{39}) + [Ph_3C]^+ (BF_4)^- \xrightarrow[-75\ °C \Rightarrow RT,\ 20\ h]{CH_2Cl_2,\ N_2} [Ir(Cp)(C_7H_{11})]^+ (BF_4)^- + Ph_3CH + [Ir(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)]^+ (BF_4)^- \ (\mathbf{41}) \qquad \mathbf{(58)}$$

Synthese (Gl. 58):

In einem Schlenkrohr werden 93 mg (0.26 mmol) gelbliches [(Cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-1,3-pentadien)iridium(I)] in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und bei –75 °C tropfenweise mit einer gelben Lösung von 104 mg (0.31 mmol) Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat in 10 ml Dichlormethan ver-

setzt. Die gelbe Reaktionsmischung wird 20 h lang unter Erwärmenlassen auf RT gerührt (Orangefärbung) und bis zur Trockene eingeengt.

Es wird mit 4 x 5 ml Waschlösung (Benzol / Pentan 1:1) und anschließend mit 3 x 5 ml Pentan im Ultraschallbad gewaschen, um das Nebenprodukt Triphenylmethan herauszulösen und abzutrennen. Die Waschlösungen werden abpipettiert und verworfen. Das Produkt bleibt ohne Ultraschallbad an der Glaswandung kleben. Es wird mit 4 ml Aceton aufgenommen, wobei eine ockerfarbene Lösung erhalten wird. Nach 2 h Trocknung im Ölpumpenvakuum liegen ca. 100 mg ockerfarbener Feststoff vor.

Laut ^{1}H-NMR besteht dieser aus mehreren Komponenten: $[Ir(Cp)(C_7H_{11})](BF_4)$ **40** (ca. 40 %), $[Ir(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)](BF_4)$ **41** (ca. 20 %) und $[Ir(Cp)(C_7H_{13})](BF_4)$ **42** (ca. 40 %).

M ($C_{31}H_{30}BF_4Ir$) = 681.60 g mol^{-1} M ($C_{31}H_{30}Ir)^+$ = 594.80 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 54.63 % H: 4.44 % nicht durchführbar

MS (EI, 267 °C): *m/z* (%) = 594 (18) [M^+], 517 (3) [$M^+ - Ph$], 497 (5) [$M^+ - C_7H_{11} - H_2$], 420 (4) [$M^+ - C_7H_{11} - H_2 - Ph$], 351 (100) [$M^+ - CPh_3$].

^{1}H-NMR (200 MHz, d_6-Aceton): δ = 7.4-7.1 (m, 15 H, Ph-H), 7.00 (s, br, 1 H, C^3-H), 5.77 (s, 2 H, Cp-H), 5.58 (s, 2 H, Cp-H), 3.54 (m, 2 H, H_{syn}), 1.90 (m, 2 H, H_{anti}), 1.84 (s, 6 H, C^2-Me) ppm.

Löslichkeit: löslich in Aceton und CH_2Cl_2, mäßig löslich in Benzol, unlöslich in Alkanen.

Stabilität: stabil bei 20 °C unter N_2 und Lichtausschluss.

5.4.7 $[Ir(Cp)(C_7H_{13})](BF_4)$ 42

(η^5-Cyclopentadienyl)[(1-3-η)-2,4-dimethylpent-1-en-3-yl]iridium(III)tetrafluoroborat;

Synthese (siehe 5.4.6, Gl. 58):

M ($C_{12}H_{18}BF_4Ir$) = 441.30 g mol^{-1} M ($C_{12}H_{18}Ir)^+$ = 354.49 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 32.66 % H: 4.11 % nicht durchführbar

^{1}H-NMR (200 MHz, d_6-Aceton): δ = 6.13 (m, 1 H, C^3-H), 5.99 (s, 5 H, Cp-H), 4.23 (s, br, 1 H, C^1-H_{syn}), 2.7-2.0? (sept, 1 H, C^4-H), 2.11 (s, br, 1 H, C^1-H_{anti}), 1.74 (s, 3 H, C^2-Me), 1.35 (d, $^2J_{H,H}$ = 6.2 Hz, 3 H, C^4-Me_{syn}), 1.15 (d, $^2J_{H,H}$ = 6.2 Hz, 3 H, C^4-Me_{anti}) ppm.

Löslichkeit: löslich in Aceton und CH_2Cl_2, mäßig löslich in Benzol, unlöslich in Alkanen.

Stabilität: stabil bei 20 °C unter N_2 und Lichtausschluss.

5.4.8 $[Ir(C_7H_{11})(C_7H_{12})]$ 43

[(1-4-η)-2,4-Dimethyl-1,3-pentadien](η^5-2,4-dimethylpentadienyl)iridium(I);

$$\underset{\textbf{38}}{[IrCl(C_7H_{12})_2]} + K^+(C_7H_{11})^- \xrightarrow[-72\ °C \Rightarrow 0\ °C,\ 3\ h]{THF,\ N_2} \underset{\textbf{43}}{[Ir(C_7H_{11})(C_7H_{12})]} + KCl + C_7H_{12} \qquad \textbf{(59)}$$

Synthese (Gl. 59):

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden 318 mg (0.76 mmol) gelbbraunes [Chlorobis(2,4-dimethyl-1,3-pentadien)iridium(I)] vorgelegt und bei –72 °C mit 40 ml THF gelöst. Zur orangen Lösung wird innerhalb von 1 min eine bei RT hergestellte orange Lösung von 145 mg (1.08 mmol) gelbem (2,4-Dimethylpentadienyl)kalium in 10 ml THF getropft. Die Reaktionslösung färbt sich sofort gelbbraun. Es wird 3 h lang unter langsamer Erwärmung gerührt und dann bei 0 bis –15 °C an der Hochvakuumpumpe zur Trockene eingeengt.

Es wird eine Tieftemperatur-Filtration (T_{Fritte} : –50 bis –40 °C; $T_{Vorlage}$: –40 °C; Al_2O_3, neutral, 5 % H_2O, 4 cm hoch, 0.8 cm ∅) mit 14 x 10 ml Pentan durchgeführt, wobei das gelbe Filtrat unter Verwendung eines Zwischenspeichers sofort eingeengt wird. Nach Abziehen des Pentans werden 219 mg (0.57 mmol; 75.4 %) $[Ir(C_7H_{11})(C_7H_{12})]$ als gelbes Öl erhalten.

M ($C_{14}H_{23}Ir$) = 383.56 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 43.84 % H: 6.04 % nicht durchführbar

MS (EI, 20-59 °C): *m/z* (%) = 384 (61) [M^+], 382 (85) [$M^+ – 2$ H], 379 (86) [$M^+ – 5$ H], 365 (100) [$M^+ – CH_4 – 3$ H], 351 (10) [$M^+ – 2\ CH_3 – 3$ H], 282 (29) [$M^+ – C_7H_{12} – 6$ H].

^{1}H-NMR (400 MHz, d_8-Toluol, 20 °C): δ = 5.11 (s, br; 1 H; C_B^3-H), 4.35 (s, br; 1 H; C_A^3-H), 3.16 (dd; 3.0 Hz, 1.1 Hz; 1 H; C_B^1-H_{syn}), 3.00 (dd; 2.8 Hz, 1.1 Hz; 1 H; C_B^5-H_{syn}), 2.27 (dd; 3.0 Hz, 0.8 Hz; 1 H; C_A^1-H_{syn}), 1.91 (d; 3.0 Hz; 1 H; C_A^1-H_{anti}), 1.88 (s; 3 H; C_B^4-Me), 1.84 (s; 3 H; C_B^2-Me), 1.81 (s; 3 H; C_A^2-Me), 1.59 (s; 3 H; C_A^4-Me_{syn}), 1.34 (s; 3 H; C_A^4-Me_{anti}), 1.24 (d; 3.0 Hz; 1 H; C_B^1-H_{anti}), 1.04 (d; 2.8 Hz; 1 H; C_B^5-H_{anti}) ppm (Zuordnung: siehe Abb. auf S. 102, C_A ↔ Dien, C_B ↔ Dienyl).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125 MHz, d_8-Toluol, 5 °C): δ = 101.82 (C_B^2 oder C_B^4), 99.94 (C_B^2 oder C_B^4), 94.80 (C_B^3 und C_A^2), 81.94 (C_A^3), 54.90 (C_A^4), 40.38 ($C_A^{1,5}$), 37.04 (C_A^4-Me_{syn}), 29.44 (C_A^1), 27.39 (C_B^4-Me), 25.83 (C_B^2-Me), 22.30 (C_A^2-Me), 21.08 (C_A^4-Me_{anti}) ppm (Zuordnung: siehe Abb. auf S. 102, C_A ↔ Dien, C_B ↔ Dienyl).

Löslichkeit: gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: licht-, luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindlich.

Aussehen: gelbes Öl bei RT.

5.4.9 $[Ir(C_7H_{11})_2](BF_4)$ 44

Bis(η^5-2,4-dimethylpentadienyl)iridium(III)tetrafluoroborat;

$$[Ir(C_7H_{11})(C_7H_{12})] + [Ph_3C]^+ (BF_4)^- \xrightarrow[-55 \Rightarrow -20\ °C,\ 3\ h]{Aceton,\ N_2} [Ir(C_7H_{11})_2]^+ (BF_4)^- + Ph_3CH \qquad \textbf{(60)}$$

43 **44**

typischer Versuch zur Synthese (Gl. 60):

In einem Schlenkrohr werden ca. 100 mg (0.26 mmol) rotbraunes öliges $[Ir(C_7H_{11})(C_7H_{12})]$ vorgelegt und mit 5 ml Aceton gelöst. Zur orangeroten Lösung wird innerhalb von 3 min bei –55 °C eine bei RT hergestellte gelbe Lösung von 102 mg (0.31 mmol) Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat in 15 ml Aceton getropft. Es wird 3 h lang unter langsamer Erwärmung gerührt und bei T < 0 °C an der Hochvakuumpumpe zur Trockene eingeengt.

Das rotbraune ölige Rohprodukt wird mittels MS und NMR untersucht. Während es im Massenspektrum bei T > 200 °C zumindest Hinweise auf das Zielmolekül **44** gibt (s. unten), findet man wie beim Rh-Analogon **35** im ^{1}H-NMR-Spektrum keine erwarteten Werte. Es werden diverse Aufarbeitungsschritte bei tiefen Temperaturen durchgeführt, um das erhaltene Rohprodukt zu identifizieren. Letztlich tritt immer Zersetzung ein, das Zielmolekül konnte nicht isoliert werden.

M ($C_{14}H_{22}BF_4Ir$) = 469.35 g mol^{-1} M ($C_{14}H_{22}Ir)^+$ = 382.55 g mol^{-1}

MS (FAB, Matrix = 3-nba): *m/z* (%) = 382 (7) [M^+], 379 (24) [M^+ – 3 H], 365 (12) [M^+ – CH_3 – 2 H], 281 (6) [M^+ – C_7H_{11} – 6 H].

5.5 Sonstige Edukte

5.5.1 Lithium-benzolthiolat, PhSLi

CAS-REGISTRY-Nr.: 2973-86-6, „Lithium, benzenethiolate (or phenylthiolate or thiophenolate)“, „C6 H6 S . Li“;

$$PhSH + BuLi \xrightarrow[-20 \Rightarrow 0\ °C,\ 1\ h]{Hexan,\ N_2} PhS^-\ Li^+ + Butan\uparrow \qquad \textbf{(61)}$$

Synthese (Gl. 61) in Anlehnung an Lit. [92]:

In einem 100 ml Zweihals-Schlenkrundkolben mit Tropftrichter und Gasableitung werden 0.92 ml (ρ_4^{20} = 1.08 g ml^{-1}; 0.99 g; 9.0 mmol) Thiophenol mit 30 ml Hexan verdünnt. Zu der farblosen Lösung werden 5.7 ml einer 1.6 molaren gelben Lösung von Butyllithium (9.1 mmol) in Hexan bei –20 °C zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Das Produktgemisch wird 1 h bei 0 °C gerührt, anschließend auf RT erwärmt und über eine D3-Fritte filtriert. Der Filterkuchen wird mit Hexan gewaschen, bis das Filtrat farblos bleibt (4 x 5 ml).

Nach Trocknung an der Ölpumpe (2 h) werden 1.015 g (8.7 mmol; 96.9 %) PhSLi als weißes Pulver erhalten, was bei RT unter N_2 und Lichtausschluss gelagert wird.

M (C_6H_5LiS) = 116.112 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 62.07 % H: 4.34 % S: 27.62 %

Gef. C: 62.25 % H: 4.51 % S: 27.19 %

^{1}H-NMR (200 MHz, d_8-THF): δ = 7.25 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2 H, H_{ortho}), 6.70 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 2 H, H_{meta}), 6.55-6.49 (m, 1 H, H_{para}) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in THF, DMF und DME, unlöslich in Diethylether und Alkanen.

Stabilität: licht-, luft-, und feuchtigkeitsempfindlich.

Aussehen: weißes Pulver.

5.5.2 Lithium-benzylthiolat, BzSLi

CAS-REGISTRY-Nr.: 52791-97-6, „Lithium, benzylthiolate (or phenylmethanethiolate)“, „C7 H8 S . Li“;

$$BzSH + BuLi \xrightarrow[-20 \Rightarrow 0\ °C,\ 2\ h]{Hexan,\ N_2} BzS^- Li^+ + Butan \uparrow \qquad \textbf{(62)}$$

Synthese (Gl. 62) in Anlehnung an Lit. [92]:

In einem 100 ml Zweihals-Schlenkrundkolben mit Tropftrichter und Gasableitung werden 2.00 ml (ρ_4^{20} = 1.05 g ml^{-1}; 2.10 g; 16.9 mmol) Benzylthiol mit 20 ml Hexan verdünnt. Zu der farblosen Lösung werden 11.5 ml einer 1.6 molaren gelben Lösung von Butyllithium (18.4 mmol) in Hexan bei – 20 °C zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Das Produktgemisch wird 2 h bei 0 °C gerührt, anschließend auf RT erwärmt und über eine D3-Fritte filtriert. Der Filterkuchen wird mit Hexan gewaschen, bis das Filtrat farblos bleibt (5 x 10 ml).

Nach Trocknung an der Ölpumpe (3 h) werden 2.117 g (16.3 mmol; 96.2 %) BzSLi als weißes Pulver erhalten, was bei RT unter N_2 und Lichtausschluss gelagert wird.

M (C_7H_7LiS) = 130.139 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 64.61 % H: 5.42 % S: 24.64 %

Gef. C: 64.88 % H: 5.53 % S: 24.32 %

Löslichkeit: gut löslich in THF, DMF und DME, unlöslich in Diethylether und Alkanen.

Stabilität: licht-, luft-, und feuchtigkeitsempfindlich.

Aussehen: weißes Pulver.

5.5.3 2,4-Dimethyl-1,3-pentadienylkalium, $C_7H_{11}K$

CAS-REGISTRY-Nr.: 74205-98-4 und 67065-85-4, „Potassium, (2,4-dimethyl-1,3-pentadienyl)-“, „C7 H11 K“:

$$C_7H_{12} + {}^tBuOK + BuLi \xrightarrow[-78\ °C \Rightarrow RT,\ 2\ h]{Hexan,\ N_2,\ dunkel} K^+ (C_7H_{11})^- + BuH + {}^tBuOLi \qquad \textbf{(63)}$$

Synthese (Gl. 63) in Anlehnung an Lit. [93]:

Es werden 459 mg (4.09 mmol) weißes Kalium-tert.-butylat mit 10 ml Hexan suspendiert und bei –78 °C mit 2.7 ml einer 1.6 molaren gelben Lösung von Butyllithium (4.3 mmol) in Hexan versetzt. Die gelbe Reaktionsmischung wird mit 0.53 ml (ρ_4^{20} = 0.739 g ml^{-1}; 389 mg; 4.05 mmol) 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien versetzt und im Dunkeln unter Erwärmenlassen auf RT noch 2 h lang gerührt.

Das leuchtend gelbe Rohprodukt wird nach dem Absetzen und Abpipettieren der überstehenden Lösung mit 3 x 4 ml Hexan gewaschen. Es wird an der Ölpumpe unter Eiskühlung langsam zur Trockene eingeengt. Man erhält 524 mg (3.90 mmol; 96.5 %) $C_7H_{11}K$ als pyrophores, gelbes Pulver, was unter Lichtausschluss bei RT gelagert wird.

M ($C_7H_{11}K$) = 134.262 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 62.62 % H: 8.26 % nicht durchführbar

NMR-Literaturdaten:

^{1}H-NMR (270 MHz, d_8-THF) [66]: δ = 3.37 (s (br), 2 H, $C^{1,5}$-H_{syn}), 3.30 (t, $^4J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 1 H, C^3-H), 3.19 (d, $^4J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 2 H, $C^{1,5}$-H_{anti}), 1.74 (s, 6 H; CH_3) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (25 MHz, d_8-THF, 25.8 ppm, –40 °C) [94]: δ = 144.5 ($C^{2,4}$), 83.4 (C^3), 77.4 ($C^{1,5}$), 28.8 (C^{Me}) ppm.

Löslichkeit: löslich in THF, unlöslich in Alkanen.

Stabilität: ca. 4 Wochen rel. stabil bei 20 °C unter N_2 und Lichtausschluss, langsame Zersetzung.

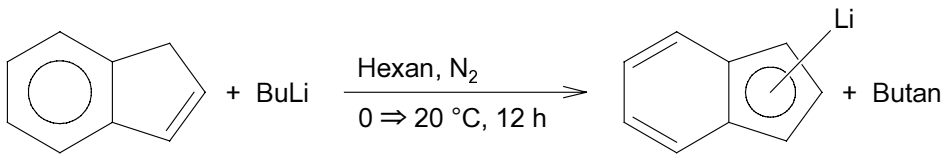
Zum Aktivitätstest wird wenig Substanz der Luft ausgesetzt:

100 % aktiv bei spontaner Verbrennung („Funkenflug“, Rauchentwicklung); aktiv bei spontaner Schwarzfärbung und leichter Rauchentwicklung; inaktiv, wenn weder Verfärbung noch Rauchentwicklung spontan auftreten.

Aussehen: gelbes Pulver.

5.5.4 Indenyllithium, IndLi

CAS-REGISTRY-Nr.: 20669-47-0, „Lithium, (1H-inden-1-yl)-“, „C9 H7 Li“;



(64)

Synthese (Gl. 64):

In einem 250 ml Zweihals-Schlenkrundkolben mit Tropftrichter und Gasableitung werden 5.0 ml (ρ_4^{20} = 0.992 g ml^{-1}, 4.96 g, 42.7 mmol) frisch destilliertes Inden unter Stickstoff-Atmosphäre in 150 ml Hexan vorgelegt. Zu der farblosen Lösung werden innerhalb von 30 min 26.2 ml einer gelben 2.5

molaren Lösung von Butyllithium (65.5 mmol) in Hexan bei 0 °C zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Das Produktgemisch wird 12 h bei RT gerührt und anschließend über eine D3-Fritte filtriert. Der Filterkuchen wird mit Hexan gewaschen, bis das Filtrat farblos bleibt (4 x 10 ml). Nach Trocknung an der Ölpumpe (3 h) werden 4.6 g (37.7 mmol; 88.3 %) IndLi als weißes Pulver erhalten, was bei RT unter N_2 und Lichtausschluss gelagert wird.

M (C_9H_7Li) = 122.095 g mol^{-1}

C,H-Analyse: Ber. C: 88.54 % H: 5.78 %

Gef. C: 88.76 % H: 5.70 %

^{1}H-NMR (200 MHz, d_5-Pyridin): δ = 7.95 (m, 2 H, $H^{4, 7}$), 7.36 (m, 1 H, H^2), 6.96 (m, 2 H, $H^{5, 6}$), 6.78 (m, 2 H, $H^{1, 3}$) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (50 MHz, d_5-Pyridin): δ = 130.77 ($C^{3a, 7a}$), 118.68 ($C^{4, 7}$), 118.13 (C^2), 111.85 ($C^{5, 6}$), 93.51 ($C^{1, 3}$) ppm.

Löslichkeit: löslich in THF, Benzol, DME, Ether und Pyridin, unlöslich in Alkanen.

Stabilität: licht-, luft-, und feuchtigkeitsempfindlich.

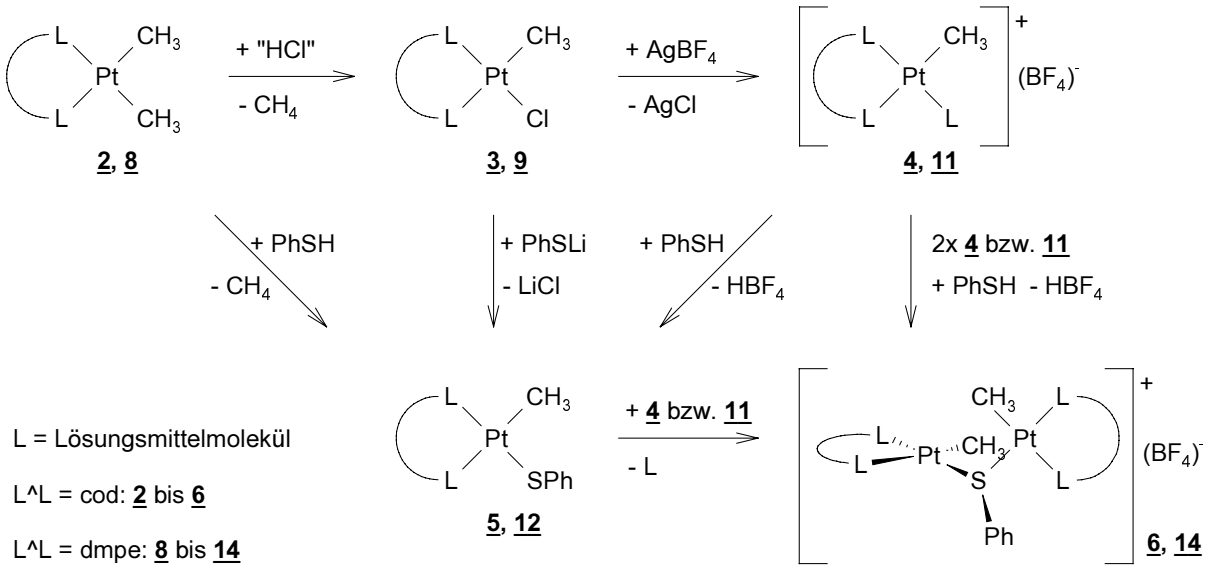
Aussehen: weißes Pulver.

Schmp.: 184 °C (Zers.)

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei voneinander unabhängige Themenbereiche. Im ersten Teil wird die Synthese und Analyse von ein- und mehrkernigen Platinkomplexen mit schwefelhaltigen Liganden behandelt. Der zweite Abschnitt beinhaltet die erweiterten Ergebnisse von photochemischen und thermischen Umsetzungen von Cyclopentadienyl- und Indenyl-bisethenrhodium bei Anwesenheit von Alkinen und Arenen. Schließlich werden Wege aufgezeigt, die zur Bildung von „halboffenen" und „offenen" Rhodocenium- und Iridocenium-Spezies führen. Von besonderem Interesse waren neben den Synthesen die strukturellen Besonderheiten und die Reaktivität der neuen Verbindungen.

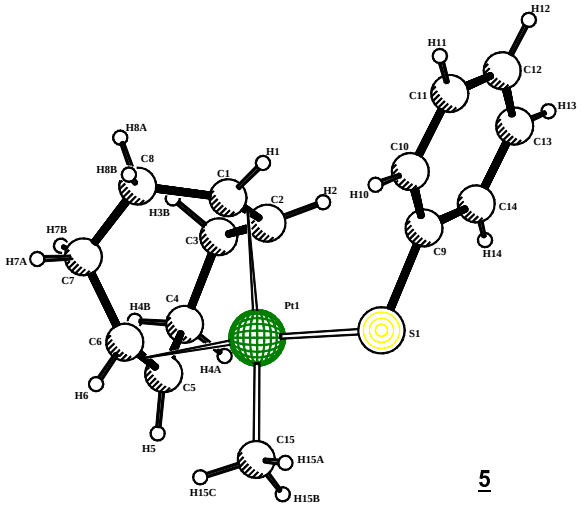
Der erste Teil beschreibt verschiedene Routen, wie man zu neuen Komplexen des Typs [Pt(SR)(Me)(L^L)] (L^L = cod, 1,5-Cyclooctadien; dmpe, {$Me_2P–(CH_2)_2–PMe_2$}) gelangen kann. Diese einkernigen Verbindungen können dann unter Nutzung des Organoschwefel-Liganden zu mehrkernigen Spezies verbrückt werden. In diesem Zusammenhang ist es gelungen, die in früheren Untersuchungen erprobte Route mit dem reaktiven Baustein **4** auf die neue Schlüsselverbindung **11** auszudehnen.



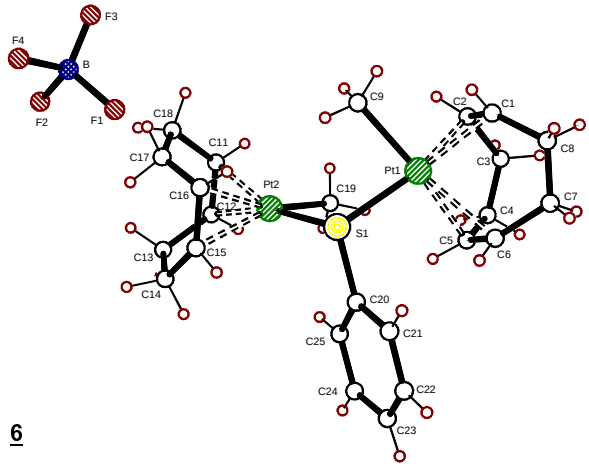
Eine besondere Herausforderung stellen die in jedem Fall ablaufenden Nebenreaktionen dar. Offenbar unterliegt z. B. Thiophenol bei Anwesenheit einer [Pt(Me)(L^L)]-Einheit (L^L = cod, dmpe) als Katalysator einer Redoxreaktion, in deren Verlauf deutliche Mengen an Diphenyldisulfid und Wasserstoff gebildet werden. Unter Nutzung aufwändiger Trennverfahren, wie z. B. Säulenchromatographie, lassen sich trotzdem akzeptable Ausbeuten an analysenreinen Neutralkomplexen mit dem zweizähnigen Liganden cod erzielen. Beim chelatisierenden Phosphanliganden dmpe sind die Löslichkeitsunter-

schiede der zu trennenden Substanzen geringer, so dass die Separierung der gewünschten Spezies nur unvollständig gelingt.

Im Fall der ionischen Verbindungen erfolgte die Isolierung nur partiell bei Spezies **6**, die unseres Wissens den ersten Übergangsmetall-Komplex darstellt, der ein Sulfoniumkation vom Typ $[RSR'_2]^+$ mit zwei Organoplatinresten R' enthält, durch Kristallisation neben deutlichen Zersetzungserscheinungen. Insgesamt konnten jedoch alle neuen Verbindungen zweifelsfrei charakterisiert werden. Exemplarisch wurden die Komplexe [Pt(SPh)(Me)(cod)] **5** und $[\{Pt(Me)(cod)\}_2(\mu\text{-SPh})](BF_4)$ **6** mittels Röntgenstrukturanalyse hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse eingehender untersucht.



5



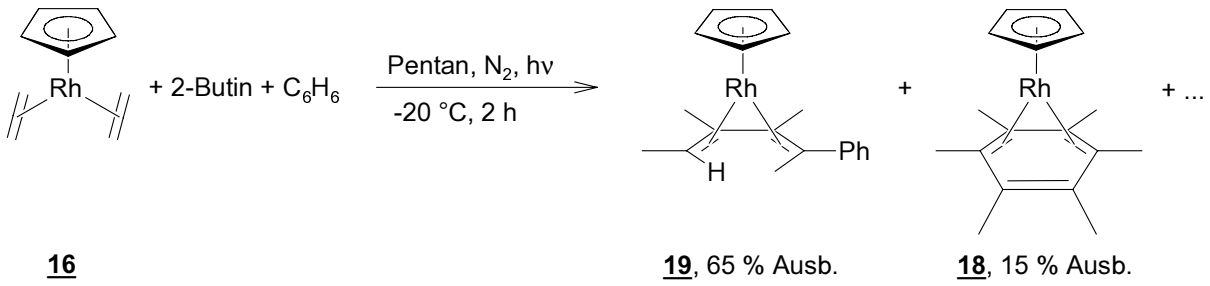
6

Die Bindungslängen stehen im Einklang mit dem stärkeren *trans*-Effekt der Methylgruppe gegenüber denen der schwefelhaltigen Liganden. In beiden Komplexen sind die Schwefelatome mit Bindungswinkeln zwischen 107 und 111° nahezu ideal tetraedrisch koordiniert. Bei Verbindung **6** befinden sich die Platinatome mit 3.806 Å eindeutig in einem nichtbindenden Abstand, d. h. das Kation wird nur vom verbrückenden Sulfonium-Ion zusammengehalten. Die geringere Elektronendichte am Schwefelatom in **6** macht sich in den signifikant längeren Pt–S-Abständen bemerkbar, der Mittelwert beträgt 2.356 Å (**5**: 2.298 Å).

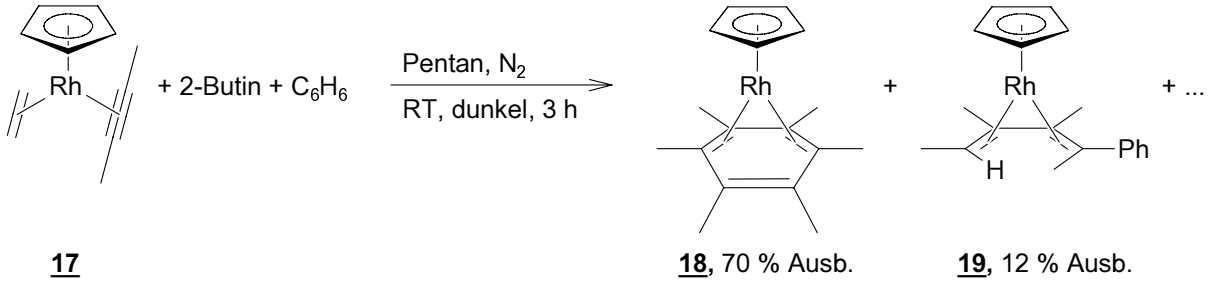
Sämtliche Versuche, einen dreikernigen Komplex des Typs $[\{Pt(Me)(L\text{^}L)\}_3(\mu_3\text{-X})](BF_4)_n$ (L^L = cod, dmpe; X = S, n = 1; X = SR, n = 2) zu synthetisieren, waren nicht von Erfolg gekrönt.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt Aspekte der photochemisch bzw. thermisch angeregten Umsetzungen von Rhodiumbisethen-Verbindungen des Typs $[Rh(L)(C_2H_4)_2]$ (L = Cp, Ind). Zunächst war es erforderlich, die bekannte Reaktion von $[Rh(Cp)(C_2H_4)_2]$ **16** mit 2-Butin (C_4H_6), die zu den Produkten **P2** bis **P9** führt (siehe Schema 6, S. 43), hinsichtlich hoher Ausbeuten der benötigten, sehr reaktiven Synthesebausteine $[Rh(Cp)(C_2H_4)(C_4H_6)]$ **17** bzw. $[Rh(Cp)(\eta^4\text{-}C_6Me_6)]$ **18** zu optimieren.

Nachdem dieses Ziel erreicht war, wurde die Reaktivität von **16** mit 2-Butin und Benzol unter photochemischen Bedingungen mit der von **17** mit 2-Butin und Benzol unter „thermischen“ Bedingungen verglichen. Dabei beobachtete man signifikant andere Produktgemisch-Verhältnisse, obwohl **16** im Primärschritt zu **17** reagiert. Dieses Beispiel demonstriert, wie groß das Einflussnahme-Potential durch Variation der Reaktionsparameter bei derartigen Konkurrenzreaktionen sein kann.

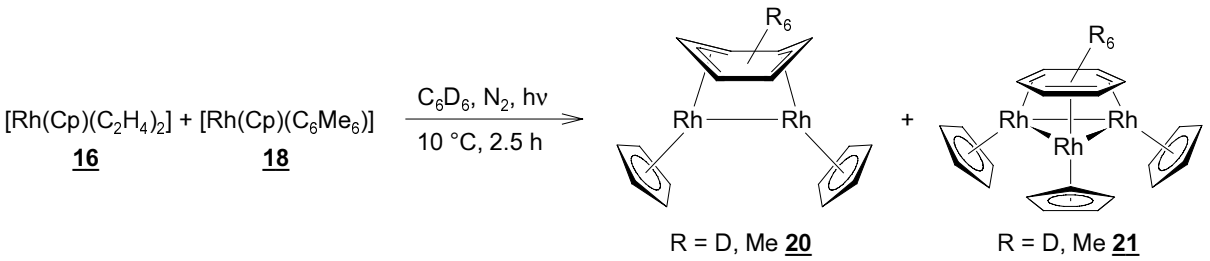


16 **19**, 65 % Ausb. **18**, 15 % Ausb.



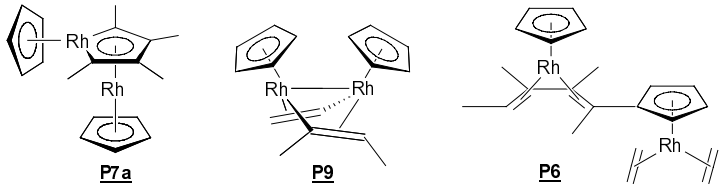
17 **18**, 70 % Ausb. **19**, 12 % Ausb.

Der einkernige Hexamethylbenzol-Komplex [Rh(Cp)(C_6Me_6)] **18** wurde erfolgreich für die Überprüfung folgender These genutzt: Verbindungen des Typs [Rh(Cp)(η^4-C_6R_6)] (R = H, D, Me) fungieren als Zwischenstufen bei der Synthese der höherkernigen Spezies [{Rh(Cp)}$_n$(μ_n-C_6R_6)] (n = 2, 3; R = H, D, Me).



R = D, Me **20** R = D, Me **21**

Die photochemische Umsetzung von [Rh(Ind)(C_2H_4)$_2$] **22** in Gegenwart von 2-Butin liefert im Vergleich zur „thermischen“ Reaktionsführung eine etwas erweiterte Produktpalette, ähnlich wie bei der bekannten UV-Bestrahlung des Cp-Analogons **16**. In allen drei Fällen werden die Cyclotrimerisierung zu **P3**, die Metallacyclen-Bildung (**P7a**,

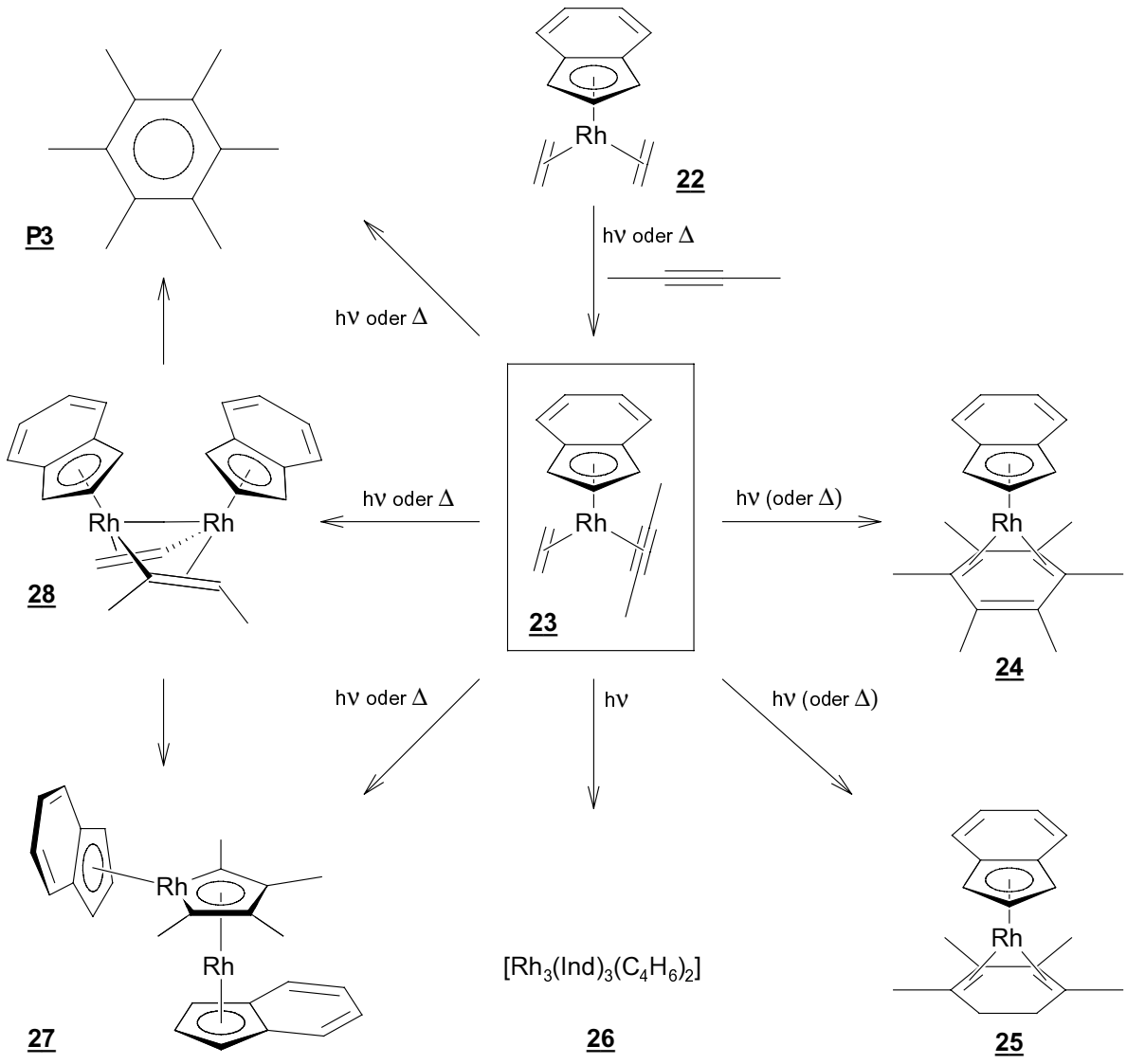


P7a **P9** **P6**

27) und die „μ-Vinyl-Komplex"-Synthese (**P9**, **28**) beobachtet. Zusätzlich werden bei den Bestrahlungen schrittweise mehrkernige Spezies (**20**, **21** und **26**) aufgebaut. Die C–H-Aktivierung (**P6**) und die Cyclocotrimerisierung (**25**) spielen nur eine untergeordnete Rolle.

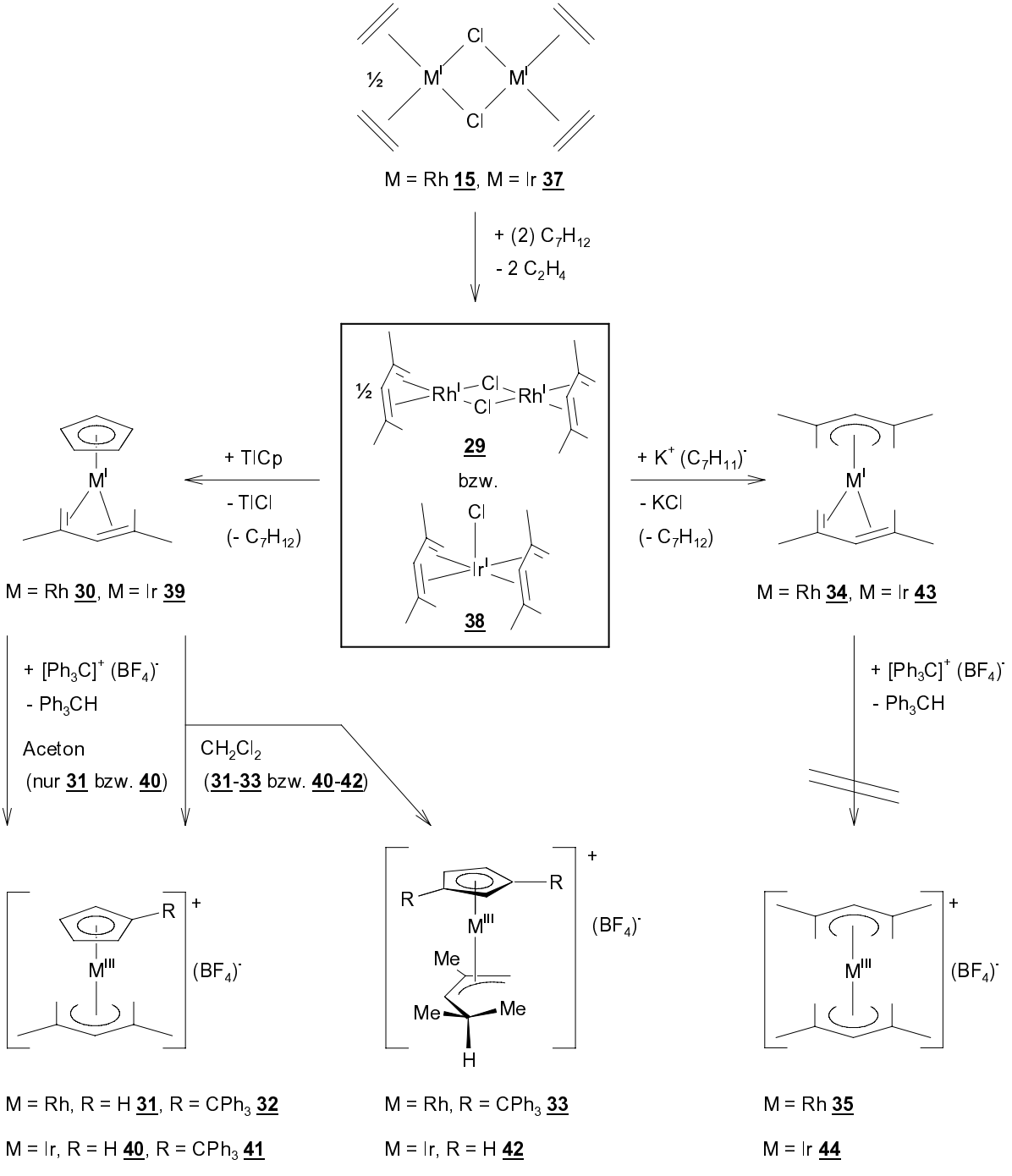
Bei Verbindung **23** handelt es sich offenbar um das bisher unbekannte, hochgradig reaktive, dennoch isolierbare Schlüsselintermediat für die unten abgebildeten Reaktionen. **23** und sein Cp-Pendant **17** sind unseres Wissens die einzigen Komplexe, bei denen an einem Rhodiumatom gleichzeitig ein Ethen- und ein Alkin-Ligand gebunden sind.
Die Spezies **24** und **25** konnten zwar eindeutig nachgewiesen werden, jedoch gelang nicht zuletzt wegen ihrer geringen Anteile am Produktgemisch keine Isolierung.
Der bemerkenswerte Cluster **26** konnte wegen massiver Zersetzung bei der chromatographischen Aufarbeitung nur unvollständig charakterisiert werden. Favorisiert wird ein Strukturvorschlag mit einem tripeldeckerartigen System, in dessen Zentrum eine Tetramethyl-Rhodacyclopentadienyl-Einheit steht.

Für die literaturbekannten Komplexe **27** und **28** werden zusätzliche Analysendaten vorgestellt.



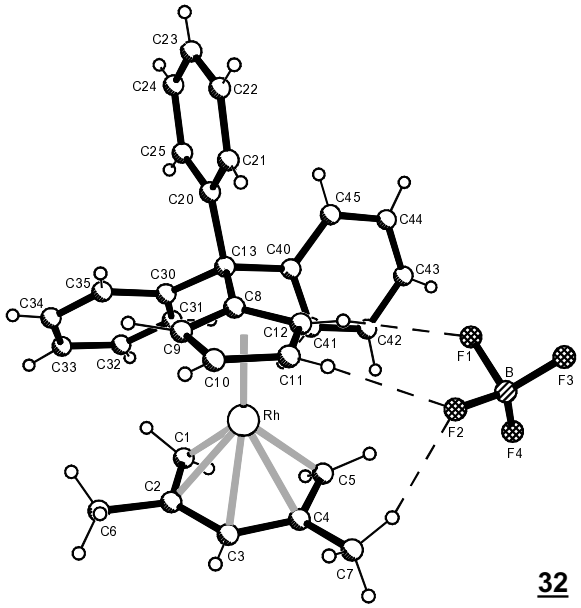
Der dritte Teil beschäftigt sich mit Versuchen zur Synthese und mit der Charakterisierung von „halb-offenen“ und „offenen“ Rhodocenium- und Iridocenium-Verbindungen mit dem Liganden 2,4-Dimethylpentadienyl (C_7H_{11}).

Als Startmaterial dienen Verbindungen des Typs [{MCl(Alken)$_2$}$_2$] (M = Rh, Ir, Alken = C_2H_4, Cycloocten). Der Ligandenaustausch der Alkenmoleküle gegen 2,4-Dimethylpenta-1,3-dien (= C_7H_{12}) führt beim Rhodium zum 16 VE-Dimer [{RhCl(C_7H_{12})}$_2$] **29**, während beim Iridium kein analoges Dimer, sondern nur ein Monomer, der neue 18 VE-Komplex [IrCl(C_7H_{12})$_2$] **38**, gebildet wird. Bei den unten abgebildeten Folgeprodukten findet man für analoge Rh- und Ir-Spezies ähnliche Eigenschaften, wobei die Rhodiumkomplexe stets empfindlicher sind.

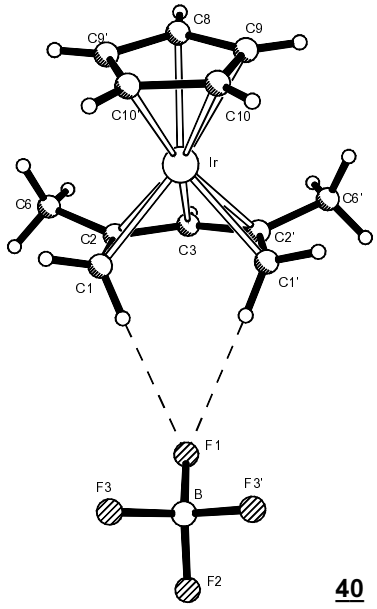


Bemerkenswert ist die besondere chemische Reaktivität der relativ stabilen Spezies $[M(C_7H_{12})(Cp)]$ (M = Rh **30**, Ir **39**). Einerseits werden bei milden Bedingungen mit dem Hydridabspaltungs-Reagenz $[Ph_3C](BF_4)$ in Aceton die gewünschten „halboffenen" Metallocenium-Komplexe $[M(C_7H_{11})(Cp)](BF_4)$ (M = Rh **31**, Ir **40**) synthetisiert. Andererseits bilden sich bei ansonsten gleichen Parametern in CH_2Cl_2 noch zusätzlich die unerwarteten Produkte einer elektrophilen Substitution am Cp-Ring $[M(C_7H_{11})(C_5H_4CPh_3)](BF_4)$ (M = Rh **32**, Ir **41**) und die ungewöhnlichen Verbindungen mit dem allylischen Liganden C_7H_{13} $[M(C_7H_{13})(C_5H_3R_2)](BF_4)$ (M = Rh, R = CPh_3 **33**, M = Ir, R = H **42**).

Auf diese Weise wurden mit den vier ionischen Spezies $[M(C_5H_4R)(C_7H_{11})](BF_4)$ (M = Rh, R = H **31**, CPh_3 **32**; M = Ir, R = H **40**, CPh_3 **41**) die ersten Komplexe dieser Metalle, bei denen neben dem η^5-gebundenem C_7H_{11}-Liganden nur ein weiterer Kohlenwasserstoff-Ligand und kein Phosphan gebunden ist, synthetisiert. In zwei Fällen (**32** und **40**) gelang die Züchtung von Einkristallen, so dass Röntgenbeugungsexperimente möglich wurden.



32



40

Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass sich die Zentralmetallatome in Bezug auf die Liganden-Ausgleichsebenen mit ca. 1.56 Å deutlich näher am offenen Liganden C_7H_{11} als am Cp-Ring (ca. 1.84 Å) befinden. Allerdings sind die Mittelwerte der M–C-Bindungslängen für beide Liganden nahezu gleich ($M–C_{C7H11}$: ca. 2.18 Å und $M–C_{Cp}$: ca. 2.21 Å). Der Vergleich der C–C-Bindungslängen ergibt die erwarteten, praktisch identischen Durchschnittswerte $C_{C7H11}–C_{C7H11}$ = ca. 1.42 Å und $C_{Cp}–C_{Cp}$ = ca. 1.43 Å. Diese Tendenzen wurden auch schon bei vergleichbaren isoelektronischen Verbindungen berichtet.

Die sehr empfindlichen Neutralkomplexe $[M(C_7H_{11})(C_7H_{12})]$ (M = Rh **34**, Ir **43**) stellen die ersten ungeladenen Verbindungen dieser Metalle mit einem η^5-koordinierten C_7H_{11}-Liganden dar. Bisher

waren nur Neutralkomplexe von Rhodium und Iridium bekannt, bei denen ein η^3-koordinierter C_7H_{11}-Ligand neben mindestens zwei phosphorgebundenen Liganden vorliegt.

Während die „halboffenen“ Metallocenium-Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden konnten, gelang es bei den „offenen“ Metallocenium-Spezies $[M(C_7H_{11})_2](BF_4)$ (M = Rh **35**, Ir **44**) weder unter gleichen noch unter veränderten Bedingungen, die Zielprodukte zu isolieren. Es gibt allerdings deutliche massenspektrometrische Hinweise darauf, dass zumindest kurzzeitig die gewünschten Komplexe gebildet wurden. Offenbar sind diese jedoch so labil, dass durch ungeklärte Folgereaktionen und Zersetzung eine erfolgreiche Charakterisierung verhindert wurde.

7 Literaturverzeichnis

[1] P. L. Pauson*, T. J. Kealy, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.

[2] S. A. Miller*, J. A. Tebboth, T. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.

[3] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471-1477.

[4] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

[5] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1993**.

[6] M. A. Fuertes, C. Alonso, J. M. Pérez*, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 645-662.

[7] L. A. Kushch, V. V. Lavrushko, Y. S. Misharin, A. P. Moravsky, A. E. Shilov*, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 729-733.

[8] A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reichel, Dordrecht, Niederlande, **1984**.

[9] S. S. Stahl*, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2298-2311.

[10] R. Gavagnin, M. Cataldo, F. Pinna, G. Strukul*, *Organometallics* **1998**, *17*, 661-667.

[11] A. Gusso, C. Baccin, F. Pinna, G. Strukul*, *Organometallics* **1994**, *13*, 3442-3451.

[12] G. Strukul, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1256-1267.

[13] H. Topsøe*, B. A. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Springer, Berlin, **1996**.

[14] B. Westphal, Dissertation, TU Berlin, **1993**.

[15] K. Ha, Dissertation, TU Berlin, **1993**.

[16] C. Schiller, Diplomarbeit, TU Berlin, **1996**.

[17] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1986**.

[18] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1993**.

[19] A. L. Spek, PLATON, Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry, Universität Utrecht, Niederlande, **1993**.

[20] A. L. Spek, PLUTON, Universität Utrecht, Niederlande, **1992**.

[21] M. K. Cooper, N. J. Hair, D. W. Yaniuk, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 157-170.

[22] J. P. Beale, N. C. Stephenson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 73-80.

[23] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1-S83.

[24] G. Booth, J. Chatt*, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 634-638.

[25] G. K. Anderson*, G. J. Lumetta, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1518-1524.

[26] R. G. Peters, S. White, D. M. Roddick*, *Organometallics* **1998**, *17*, 4493-4499.

[27] D. J. Gulliver, W. Levason*, K. G. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2153-2158.

[28] J. Bailey, M. J. Church, M. J. Mays*, *J. Coord. Chem.* **1973**, *3*, 63-65.

[29] F. Sarikahya*, Y. Sarikahya, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1987**, *17*, 857-868.

[30] H. E. Bryndza*, W. C. Fultz, W. Tam, *Organometallics* **1985**, *4*, 939-940.

[31] A. L. Seligson, R. L. Cowan, W. C. Trogler*, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3371-3381.

[32] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.

[33] M. Janka, G. K. Anderson*, N. P. Rath, *Organometallics* **2000**, *19*, 5071-5076.

[34] G. K. Anderson, H. C. Clark*, J. A. Davies, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, 135-138.

[35] H. A. Jenkins, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt*, *Organometallics* **1997**, *16*, 1946-1955.

[36] T. G. Appleton, M. A. Bennett*, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 439-446.

[37] H. C. Clark*, C. R. Jablonski, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1518-1526.

[38] T. G. Appleton, M. A. Bennett*, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 738-747.

[39] T. G. Appleton, H. C. Clark*, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335-422.

[40] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 528-531.

[41] D. M. Haddleton, R. N. Perutz*, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 1372-1374.

[42] P. Escarpa Gaede, Dissertation, TU Berlin, **1993**.

[43] J. Müller*, P. Escarpa Gaede, K. Qiao, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1809-1811.

[44] C. Hirsch, Dissertation, TU Berlin, **1994**.

[45] J. Müller*, C. Hirsch, A. Guo, K. Qiao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2069-2076.

[46] J. Müller*, P. Escarpa Gaede, C. Hirsch, K. Qiao, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 329-335.

[47] P. H. Moran, Dissertation, TU Berlin, **1998**.

[48] J. Müller*, T. Akhnoukh, P. Escarpa Gaede, A. Guo, P. Moran, K. Qiao, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 207-217.

[49] P. Caddy, M. Green*, E. O`Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 671-672.

[50] P. Caddy, M. Green*, L. E. Smart, N. White, *Chem. Commun.* **1978**, 839-841.

[51] P. Caddy, M. Green*, E. O`Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *Dalton Trans.* **1980**, 962-972.

[52] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784-2785.

[53] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 335-344.

[54] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson*, *Chem. Commun.* **1965**, 131-132.

[55] P. Powell*, L. J. Russell, *J. Chem. Res., Miniprint* **1978**, 3652-3672.

[56] D. R. Wilson, A. A. DiLullo, R. D. Ernst*, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5928-5930.

[57] P. Powell, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 125-164.

[58] R. D. Ernst, *Struct. Bonding* (Berlin) **1984**, *57*, 1-53.

[59] R. D. Ernst, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 56-62.

[60] R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1255-1291.

[61] R. D. Ernst, *Comments Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 285-325.

[62] D. R. Wilson, R. D. Ernst*, T. H. Cymbaluk, *Organometallics* **1983**, *2*, 1220-1228.

[63] J. Müller*, H. Menig, G. Huttner, A. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, 251-263.

[64] S. M. Nelson*, M. Sloan, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2195-2201.

[65] R. D. Ernst*, H. Ma, G. Sergeson, T. Zahn, M. L. Ziegler*, *Organometallics* **1987**, *6*, 848-853.

[66] M. Kempf, J. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse.

[67] M. Schlosser*, G. Rauchschwalbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3258-3260.

[68] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and more basic NMR experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 460-463.

[69] J. R. Bleeke*, A. J. Donaldson, *Organometallics* **1986**, *5*, 2401-2405.

[70] J. R. Bleeke*, A. J. Donaldson, W. J. Peng, *Organometallics* **1988**, *7*, 33-37.

[71] J. R. Bleeke*, A. J. Donaldson, *Organometallics* **1988**, *7*, 1588-1596.

[72] P. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, C43-C46.

[73] P. Powell*, M. Stephens, A. Muller, M. G. B. Drew, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 255-268.

[74] M. Dziallas, A. Höhn, H. Werner*, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 207-219.

[75] J. R. Bleeke*, S. T. Luaders, *Organometallics* **1995**, *14*, 1667-1673.

[76] J. R. Bleeke*, D. Boorsma, M. Y. Chiang, T. W. Clayton Jr., T. Haile, A. M. Beatty, Y.-F. Xie, *Organometallics* **1991**, *10*, 2391-2398.

[77] J. R. Bleeke*, R. Behm, Y.-F. Xie, M. Y. Chiang, K. D. Robinson, A. M. Beatty, *Organometallics* **1997**, *16*, 606-623.

[78] D. R. Wilson, R. D. Ernst*, M. S. Kralik, *Organometallics* **1984**, *3*, 1442-1444.

[79] D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 1st ed., McGraw-Hill, New York, N. Y., USA, **1969**.

[80] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th ed., Pergamon Press, Oxford, England, **1996**.

[81] R. N. Keller, *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 247-249.

[82] H. C. Clark*, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 411-428.

[83] K. Osakada*, T. Hosoda, T. Yamamoto*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 923-930.

[84] R. Goikhman, M. Aizenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10894-10895, supplemental page 1.

[85] R. Cramer, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 14-16 und **1990**, *28*, 86-88.

[86] J. Buckingham (Ed.), *Dictionary of Organometallic Compounds*, Vol. 1, Chapman and Hall, London, England, **1984**, 1182 (Ir-00153).

[87] A. L. Onderdelinden, A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 420-426.

[88] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18-20.

[89] A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 90-92.

[90] N. Bieler, P. Egler, R. Dorta, A. Togni, M. Eyer, *Eur. Pat. Appl.* **1999**, EP 909762.

[91] M. A. Arthurs, J. Bickerton, S. R. Stobart*, J. Wang, *Organometallics* **1998**, *17*, 2743-2750.

[92] E. C. Ashby*, W. S. Park, A. B. Goel, W. Y. Su, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5184-5193.

[93] D. R. Wilson, L. Stahl, R. D. Ernst*, *Organomet. Synth.* **1986**, *3*, 136.

[94] H. Yasuda*, M. Yamauchi, Y. Ohnuma, A. Nakamura*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1481-1491.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Carsten Schiller
geboren am	12.10.1968
in	Berlin-Tiergarten
Nationalität	deutsch
Familienstand	verheiratet, zwei Kinder

Ausbildung

Aug. 1974 – Juni 1987	Grundschule und Gymnasium in Berlin-Reinickendorf Abschluss: Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife
Sept. 1987 – Juli 1990	Chemielaborantenausbildung bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin-Lichterfelde Abschluss: staatlich geprüfter Chemielaborant (IHK Berlin)
Okt. 1990 – Okt. 1996	Chemiestudium an der Technischen Universität Berlin
Apr. – Okt. 1996	Diplomarbeit unter Betreuung von Prof. Dr. J. Müller mit dem Thema: „Untersuchungen zur Synthese von Organoplatinkomplexen mit schwefelhaltigen Liganden“ Abschluss: Diplom-Chemiker
Nov. 1996 – Dez. 2003	Dissertation unter Betreuung von Prof. Dr. J. Müller mit dem Thema: „σ-Organyle und π-Komplexe: Beiträge zur Organometallchemie der Platinelemente Pt, Rh und Ir“ Abschluss: Dr. rer. nat.

Vorträge und Poster

Mai 1999	E. O. Fischer-Tagung, Schloss Haindorf bei Wien, Österreich Vortrag: „Untersuchungen zur Reaktivität von Cyclopentadienyl-rhodiumbis(ethen)-Komplexen mit Alkinen“
Nov. 2001	Tag der Chemie, Freie Universität Berlin Poster: „Pentadienyl-Komplexe von Rhodium und Iridium“

Tätigkeiten

Juli – Okt. 1991	Schering AG, Berlin Aushilfstätigkeit als Chemielaborant im Bereich Qualitätssicherung Arzneimittel (QAM 3) (Instrumentelle und nasschemische Analytik)
Sept. 1992 – Apr. 1993	Henning Berlin GmbH Aushilfstätigkeit als Chemielaborant im Bereich Qualitätssicherung Arzneimittel, Eingangskontrolle (Instrumentelle und nasschemische Analytik; Probenahme; Gerätewartung)
Mai 1995 – Jan. 1997	Prof. Dr.-Ing. W. Hegemann, TU Berlin, Technischer Umweltschutz, Fachgruppe Siedlungswasserwirtschaft Tätigkeit als studentischer Mitarbeiter im Forschungsvorhaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Az. He 1350/4-1 (Instrumentelle und nasschemische Analytik; Mikrobiologie; Probenahme; GC-Probenvorbereitung)
Feb. 1997 – Jan. 1999	Prof. Dr. J. Müller, TU Berlin, Institut für Chemie Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Forschungsvorhaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Az. Mu 224/22-2
SS 1998 – WS 2002/03	Lehraufträge an der TU Berlin, jeweils Praktikum und Seminar 2 x „Anorganische Chemie für Lebensmittel- und Biotechnologen“ 4 x „Analytisch-chemisches Praktikum II“ (Chemie-Grundstudium) 1 x „Anorganisch- / Analytisch-chemisches Praktikum I“ (Chemie-Grundstudium)
Apr. 2000 – Apr. 2002	Prof. Dr. J. Müller, TU Berlin, Institut für Chemie Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Forschungsvorhaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Az. Mu 224/23-1

Berlin, 18.12.2003