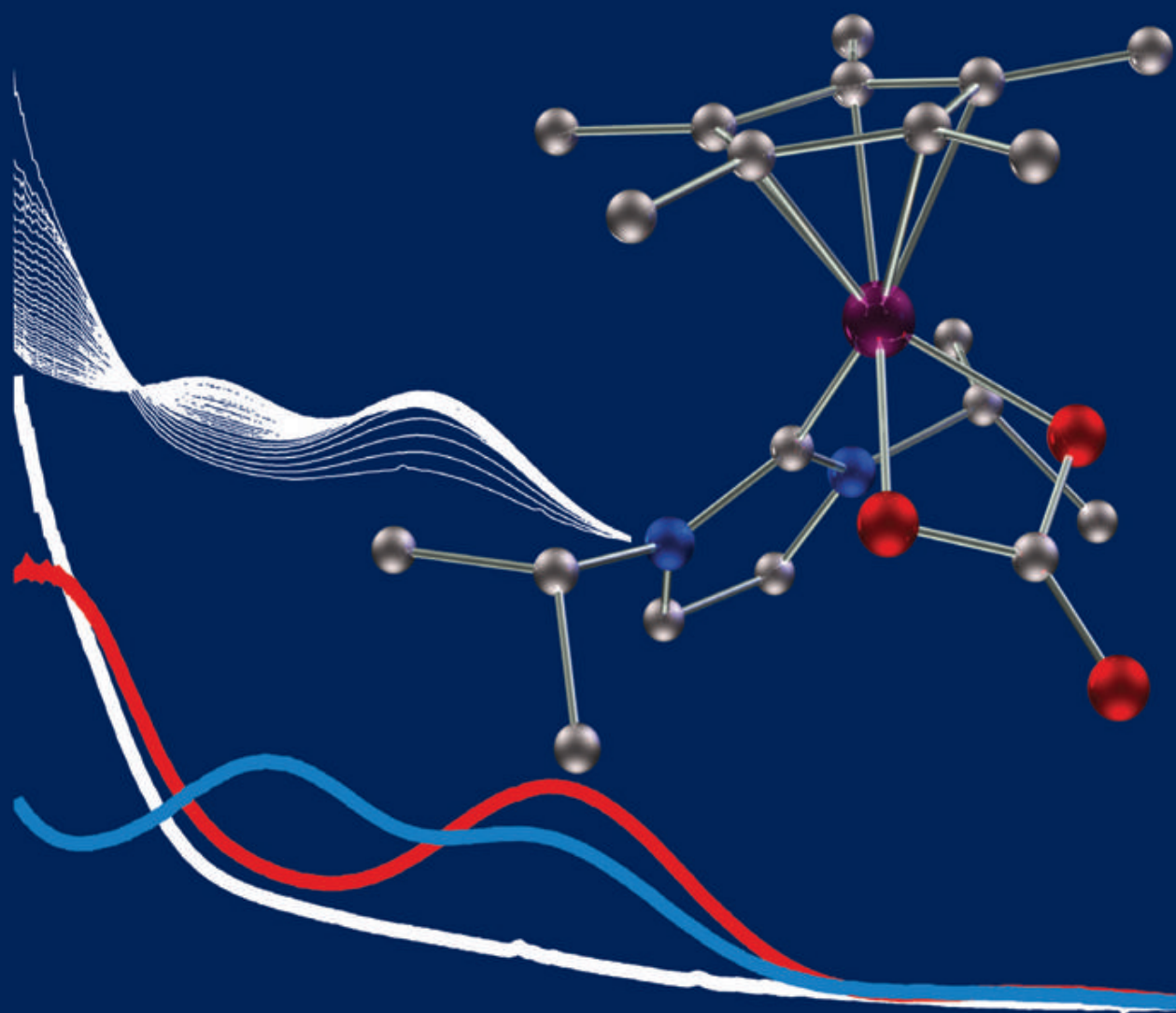


Simon Dürr

---

**Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität  
NHC-substituierter Cobalt-Komplexe**

---



Cuvillier Verlag Göttingen

# **Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität NHC-substituierter Cobalt-Komplexe**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN**

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

vorgelegte

**DISSERTATION**

von

Dipl.-Chem. Simon Dürr

aus Neuenbürg (Württemberg)

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Priv.-Doz. Dr. U. Radius

Korreferent: Prof. Dr. A. K. Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 23.04.2008

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008

Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2008

978-3-86727-783-9

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-783-9

Meinen Eltern gewidmet

---

in Erinnerung an meine Großmutter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2004 bis April 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Udo Radius angefertigt.



## Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung .....	5
2 Aufgabenstellung .....	13
3 Ergebnisse und Diskussion .....	14
3.1 Calix[4]aren-stabilisierte Imidokomplexe der 5. Gruppe .....	14
3.1.1 Calix[4]aren-stabilisierte Imidokomplexe des Vanadium.....	16
3.1.2 Calix[4]aren-stabilisierte Imidoverbindungen des Niob und Tantal.....	21
3.2 NHC-stabilisierte Cobaltverbindungen.....	27
3.2.1 Einführung N-heterocyclischer Carbene in Cobaltkomplexe .....	27
3.2.1.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}_2]$ <b>15</b> .....	28
3.2.1.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\text{CH}_3)_2]$ <b>16</b> .....	30
3.2.1.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ <b>17</b> .....	32
3.2.1.4 Umsetzungen von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit $\text{Im}^{i\text{Pr}}$ .....	35
3.2.2 Einführung N-heterocyclischer Carbene in Rhodiumkomplexe .....	41
3.2.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\{(\text{COE})_2\text{RhCl}\}_2]$ <b>20</b> .....	45
3.2.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{Cl}]$ <b>21</b> .....	47
3.2.2.3 Reaktion von $\text{Im}^{i\text{Pr}}$ mit dem Wilkinson-Katalysator.....	52
3.2.2.4 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{CO}]^+ \text{Cl}^-$ <b>25</b> .....	55
3.2.3 Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Cobalt-Halbsandwichkomplexe	58
3.2.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ <b>27</b> und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ <b>28</b> .....	58
3.2.3.2 Umsetzungen von <b>27</b> und <b>28</b> mit CO, CO <sub>2</sub> und CS <sub>2</sub> .....	71
3.2.3.3 Umsetzungen von <b>27</b> und <b>28</b> mit Diphenylacetylen .....	96
3.2.3.4 P <sub>4</sub> -Bindungsspaltung in der Koordinationssphäre von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$ .....	104
3.2.3.5 Umsetzungen von <b>27</b> und <b>28</b> mit Chalkogenen .....	124

3.2.3.6 Umsetzung von <b>27</b> und <b>28</b> mit perfluorierten Aromaten .....	143
<b>4</b> Experimenteller Teil .....	<b>161</b>
4.1 Allgemeines .....	161
4.1.1 Arbeitstechnik .....	161
4.1.2 Analytische Methoden .....	161
4.1.3 Spektroskopische Untersuchungen .....	162
4.1.4 NMR-Zeitverlaufs-Messungen .....	163
4.1.5 Anmerkungen .....	163
4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen .....	164
4.2.1 Darstellung von H <sub>3</sub> MeCalix .....	164
4.2.2 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ .....	165
4.2.3 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (Cp*H) .....	168
4.2.4 Darstellung der Calix[4]aren-Verbindungen .....	170
4.2.4.1 Darstellung von [V(MeCalix)Cl] <b>2</b> .....	170
4.2.4.2 Darstellung von $[\{\text{Li}_3(\text{MeCalix})\}_2]$ <b>3</b> .....	171
4.2.4.3 Darstellung von $[\{\text{Na}_3(\text{MeCalix})\}_2]$ <b>4</b> .....	172
4.2.4.4 Darstellung von [V(MeCalix)(NPh)] <b>5</b> .....	173
4.2.4.5 Darstellung von [V(MeCalix)(NTol)] <b>6</b> .....	174
4.2.4.6 Darstellung von [V(MeCalix)(N <sup>t</sup> Bu)] <b>7</b> .....	175
4.2.4.7 Darstellung von [Nb(MeCalix)Cl <sub>2</sub> ] <b>8</b> .....	176
4.2.4.8 Darstellung von [Nb(MeCalix)(N <sup>t</sup> Bu)] <b>9</b> .....	177
4.2.4.9 Darstellung von [Nb(MeCalix)(NTol)] <b>10</b> .....	178
4.2.4.10 Darstellung von [Nb(MeCalix)(NMes)] <b>11</b> .....	178
4.2.4.11 Darstellung von [Nb(MeCalix)(NDipp)] <b>12</b> .....	179
4.2.4.12 Darstellung von [Ta(MeCalix)(N <sup>t</sup> Bu)] <b>13</b> .....	180
4.2.4.13 Darstellung von [Ta(MeCalix)(NTol)] <b>14</b> .....	181
4.2.5 Darstellung der Cobalt- und Rhodium-Carbenkomplexe .....	182
4.2.5.1 Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}_2]$ <b>15</b> .....	182

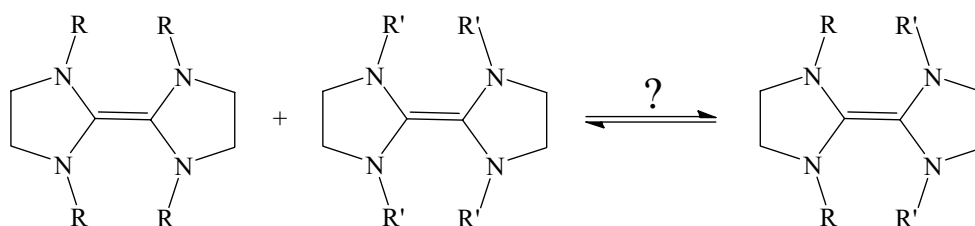
4.2.5.2	Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\text{CH}_3)_2]$ <b>16</b> .....	183
4.2.5.3	Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ <b>17</b> .....	183
4.2.5.4	Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3(\text{CO})]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ <b>18</b> .....	184
4.2.5.5	Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr,Me}})_3(\text{CO})]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ <b>19</b> .....	185
4.2.5.6	Darstellung von $[\{\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2\text{Cl}\}_2]$ <b>20</b> .....	186
4.2.5.7	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{Cl}]$ <b>21</b> .....	187
4.2.5.8	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ <b>23</b> .....	188
4.2.5.9	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3(\text{CO})]^+ \text{Cl}^-$ <b>25</b> .....	189
4.2.5.10	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ <b>27</b> .....	190
4.2.5.11	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ <b>28</b> .....	191
4.2.5.12	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$ <b>29</b> .....	192
4.2.5.13	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$ <b>30</b> .....	193
4.2.5.14	Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ <b>31</b> .....	194
4.2.5.15	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-CS}_2)]$ <b>32</b> .....	195
4.2.5.16	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ <b>33</b> .....	196
4.2.5.17	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ <b>34</b> .....	197
4.2.5.18	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ <b>35</b> .....	198
4.2.5.19	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$ <b>36</b> .....	199
4.2.5.20	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$ <b>37</b> .....	200
4.2.5.21	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$ <b>38</b> .....	201
4.2.5.22	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$ <b>39</b> .....	202
4.2.5.23	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2, \eta^4\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ <b>40</b> .....	203
4.2.5.24	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu_2\text{-P}_2)\}_2]$ <b>41</b> .....	204
4.2.5.25	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{S}_5)]$ <b>42</b> .....	205
4.2.5.26	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{S}_5)]$ <b>43</b> .....	205
4.2.5.27	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2(\mu, \kappa^2\text{-Se}_4)(\mu\text{-Se})]$ <b>44</b> .....	206
4.2.5.28	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-Se}_2)]$ <b>45</b> .....	207
4.2.5.29	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{Te}_2)]$ <b>46</b> .....	208



4.2.5.30 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-Te}_2)]$ <b>47</b> und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\text{Te})]$ <b>48</b> .....	209
4.2.5.31 Darstellung von $[\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ <b>49</b> .....	209
4.2.5.32 Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_8)]$ <b>50</b> .....	210
4.2.5.33 Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ <b>51</b> .....	212
4.2.5.34 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ <b>52</b> .....	213
4.2.5.35 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})]$ <b>53</b> .....	213
<b>5 Kristallstrukturuntersuchungen</b> .....	<b>214</b>
5.1 Datensammlung und Verfeinerung.....	214
5.2 Kristallographische Daten.....	216
<b>6 Zusammenfassung</b> .....	<b>251</b>
<b>7 Anhang</b> .....	<b>256</b>
7.1 Nummerierung der Verbindungen .....	256
7.2 Abkürzungsverzeichnis.....	258
<b>8 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>261</b>

## 1 Einleitung

Als Pionier in der Carbenchemie ist zweifelslos *J.B. Dumas* anzusehen, der bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts erste Untersuchungen zur Erzeugung freier Carbene anstellte.<sup>[1]</sup> Dumas' Versuche aus Methanol durch den Entzug von Wasser das einfachste aller Carbene, das Methylen „ $\text{H}_2\text{C}:$ “, darzustellen, schlugen letztendlich fehl. Das erste freie Carben konnte *A. Geuther* 1862 durch die Eliminierung von Chlorwasserstoff aus Chloroform synthetisieren. Aufgrund der zu dieser Zeit unzureichenden Analysemethoden blieb die eigentliche Entdeckung des erzeugten hochreaktiven Dichlorcarbens jedoch im Verborgenen. Auch in der darauffolgenden Zeit schlugen alle Versuche freie Carbene darzustellen und zu isolieren fehl. Anfang der 60er Jahre postulierte *H.-W. Wanzlick*, dass zwischen Monomeren und Dimeren der durch  $\alpha$ -Eliminierung von Chloroform dargestellten Tetraaminoethylen ein Gleichgewicht vorliege.<sup>[2]</sup> Die von *D.M. Lemal* angestellten Untersuchungen mit unterschiedlich substituierten Dimeren gemäß Schema 1 brachten keine Kreuzkupplungsprodukte hervor und widersprachen somit der von *Wanzlick* aufgestellten Theorie.<sup>[3]</sup> Eine Isolierung der Monomere gelang *H.-W. Wanzlick* wie auch auf unabhängigem Wege *K. Öfele* zu diesem Zeitpunkt jedoch lediglich durch Reaktion der in situ generierte Carbene mit Metallkomplexfragmenten zu den entsprechenden Carbenkomplexen.<sup>[4-6]</sup>

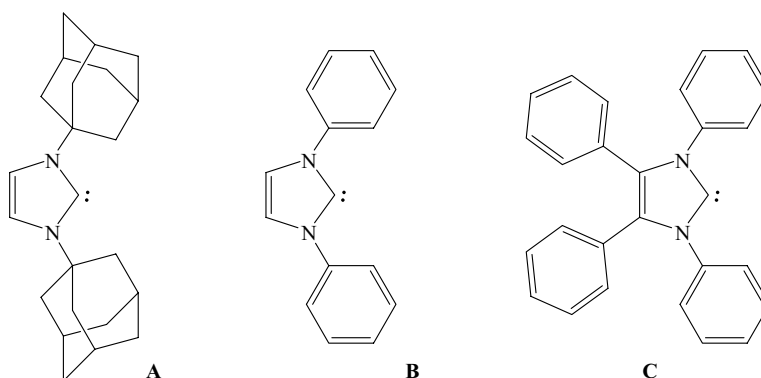


**Schema 1:** Das sog. „Wanzlick-Gleichgewicht“ zwischen Monomeren und Dimeren N-heterocyclischer Carbene konnte bis ins Jahr 2000 nicht belegt werden.

Die tatsächliche Existenz des „Wanzlick-Gleichgewichtes“ zwischen Tetraaminoethylenen und ihren korrespondierenden Carbenen konnte erst im Jahr 2000 von den Gruppen um *F.E. Hahn*<sup>[7]</sup> und *D.M. Lemal*<sup>[8]</sup> durch die Wahl geeigneter Carbene belegt werden.

Ein Durchbruch auf dem Gebiet der Carbenchemie gelang durch Arbeiten von *A.J. Arduengo, III* Anfang der neunziger Jahre mit der Darstellung des N-heterocyclischen Carbens **A**, welches über 1-Adamantyl-Resten an den Stickstoffatomen stabilisiert wurde.<sup>[9]</sup>

Die Stabilität dieses Carbens wurde anfangs unter anderem den sperrigen Substituenten an den Stickstoffatomen und dem aromatischen System des fünfgliedrigen Ringes zugesprochen, jedoch konnten diese Annahmen widerlegt werden. So gelang beispielsweise die Synthese weiterer Carbenverbindungen mit sterisch weniger anspruchsvollen Liganden wie **B** und **C**.<sup>[10]</sup>

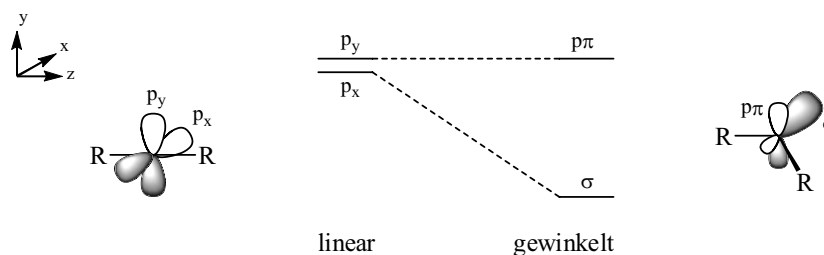


**Abbildung 1:** Stabile N-heterocyclische Carbene.

Aufgrund eines vermehrt aufkommenden Interesses an dieser Substanzklasse konnte im Folgenden weiterhin gezeigt werden, dass stabile Carbene nicht zwangsläufig ein ungesättigtes Rückgrat besitzen müssen.<sup>[11]</sup> Darüberhinaus wurde nicht nur die Substitution eines Rückgratkohlenstoffatoms durch ein zusätzliches Stickstoffatom möglich, was zu den sog. Triazolcarbenen führte,<sup>[12]</sup> sondern auch die Substitution eines Stickstoffatoms durch Schwefel, was wiederum Thiazol-Carbene hervorbrachte.<sup>[13]</sup> R. Alder *et al.* konnten mit der Synthese des ersten offenen (acyclisch) Carbens zeigen, dass es zum Erhalt stabiler Carbene nicht zwingend eines N-heterocyclischen Ringsystems bedurfte.<sup>[14]</sup>

Carbene können mit der allgemeinen Formel  $\text{:CR}_2$  beschrieben werden. Dabei lassen sich zwei Arten von Carbenen, insbesondere in ihren elektronischen Eigenschaften und damit verbunden in ihrer Geometrie, unterscheiden. Wären die beiden Reste R des Carbens linear angeordnet, so würde das Carbenkohlenstoffatom in einer  $\text{sp}$ -Hybridisierung vorliegen. Orthogonal zu den  $\text{sp}_z$ -Orbitalen entlang der C–R-Bindungsachse (z-Achse, vgl. Abbildung 2) liegen zwei entartete, nicht-hybridisierte p-Orbitale ( $\text{p}_x$  und  $\text{p}_y$ ) vor. Werden nun die Substituenten gleichmäßig in y-Richtung abgewinkelt, so kommt es zu einer Umhybridisierung am Carben-Kohlenstoffatom unter Einmischung des s-Orbitals in das  $\text{p}_y$ -Orbital. Daraus resultiert ein  $\text{sp}^2$ -artiges Hybridorbital in y-Richtung, welches

üblicherweise als Carben- $\sigma$ -Orbital, sowie ein  $p_y$ -Orbital, welches üblicherweise als Carben- $\pi$ -Orbital bezeichnet wird. Diese beiden Orbitale sind die Grenzorbitale des Carbens. In Abhängigkeit von der Separation des  $\sigma$ - und des  $\pi$ -Orbitals liegt das Carben in einem Triplett- oder Singulett-Grundzustand vor. So ist beispielsweise für  $:\text{CH}_2$  der Triplettzustand 38 kJ/mol energetisch günstiger als der Singulettzustand, für  $:\text{CF}_2$  jedoch der Singulettzustand um 204 kJ/mol gegenüber dem Triplettzustand stabilisiert. [15]

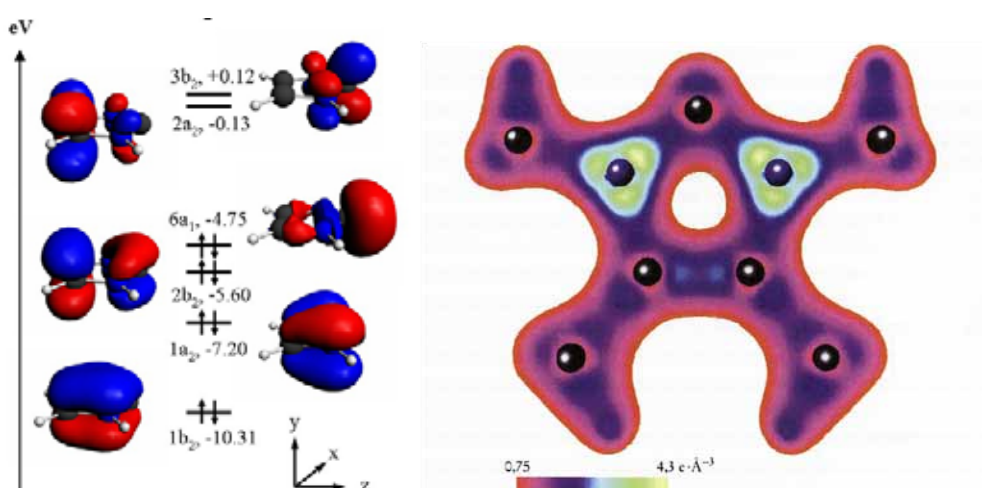


**Abbildung 2:** Beziehung zwischen Bindungswinkel am Carben und den Grenzorbitalen des Carbenkohlenstoffatoms.

Die außergewöhnliche Stabilität von N-heterocyclischen Carbenen ist auf das Zusammenspielen von verschiedenen Faktoren zurückzuführen. Das Carbenkohlenstoffatom wird hier über ein  $\pi$ -Donor- $\sigma$ -Akzeptor-System durch die benachbarten elektronegativen Stickstoffatome stabilisiert. Die Polarisation des Elektronenpaars, welches sich in der Bindung zwischen Carbenkohlenstoffatom und den Nachbaratomen befindet, kann durch die Einführung elektronegativer Substituenten (X) am Carbenkohlenstoffatom erreicht werden. Dies führt zu einem verstärkten  $\pi$ -Charakter der C–X-Bindung sowie einem verstärkten s-Charakter des Carben- $\sigma$ -sp-Orbitals und somit zu einer Absenkung der Orbitalenergie des  $\sigma$ -Orbitals ( $\sigma$ -Polarisation). Der zweite wesentliche Effekt ist die  $\pi$ -Donation des Heteroatoms (X) aus einem besetzten p-Orbital in das Carben- $\pi$ -Orbital. Im Sinne der Molekülorbitaltheorie entstehen aus dieser Wechselwirkung zwei Kombinationen: zum einen eine bindende bei niedrigen Energien, die großen Orbitalkoeffizienten am Heteroatom und kleine Beiträge am Carben-Kohlenstoffatom aufweisen und zum anderen eine antibindende mit großen Orbitalkoeffizienten am Carben-Kohlenstoffatom und kleinen Beiträgen am Heteroatom. Im Falle der N-heterocyclischen Carbene ist erstere mit Elektronen besetzt, letztere unbesetzt. Beide Effekte führen also zu einer Energielücke zwischen dem Carben- $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbital, die groß genug ist um den Singulett-Grundzustand des Carbens zu bevorzugen.

Im Falle des Imidazol-2-ylidens sind die Elektronen, die für die  $\pi$ -Wechselwirkungen verantwortlich sind, in das aromatische System von sechs  $\pi$ -Elektronen des Fünfringes

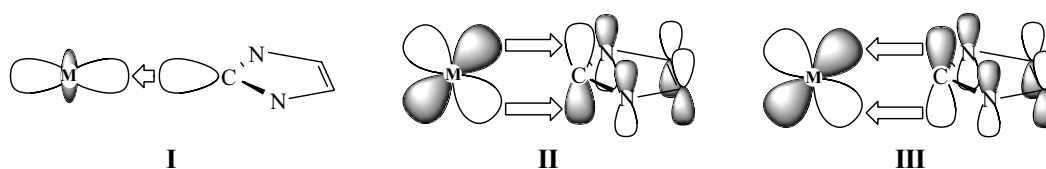
eingebettet. Diese Orbitale sind zusammen mit den korrespondierenden Orbitalenergien in Abbildung 3 dargestellt. Analog zum bekannten Cyclopentadienyl-Anion besitzen die besetzten Orbitale keine Knotenebene (Orbital  $1b_2$ ,  $C_{2v}$ -Symmetrie,  $-10.31$  eV) oder eine Knotenebene ( $1a_2$ ,  $-7.20$  eV und  $2b_2$ ,  $-5.60$  eV). Die unbesetzten Orbitale weisen dagegen zwei Knotenebenen auf ( $2a_2$ ,  $-0.13$  eV und  $3b_2$ ,  $+0.12$  eV). Diese Orbitale sind aufgrund der Heterosubstitution des aromatischen Ringes nicht entartet. Das HOMO des NHCs ist das Carben- $\sigma$ -Orbital  $6a_1$  bei  $-4.75$  eV mit Anteilen von 49.5 %  $p_z$  und 33.5 %  $s$  des Carbenkohlenstoffatoms. Das Carben- $\pi$ -Orbital  $3b_2$ , LUMO +1, weist zu 71.4 %  $p_y$ -Charakter am Carbenkohlenstoffatom auf. Die Energielücke zwischen diesen beiden wichtigen Orbitalen beträgt 4.87 eV.



**Abbildung 3:** Übersicht der wichtigsten Grenzorbitale des N-heterocyclischen Liganden ( $H_2Im$ ), berechnet durch DFT-Rechnungen (B3LYP, TZVP-Basis, Programmpaket ADF, und auf der rechten Seite die  $\sigma$ -Valenzelektronenverteilung in 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden.

Entsprechend Fukuis Grenzorbitalkonzept<sup>[16]</sup> sollten Imidazol-2-ylidene also ausgezeichnete  $\sigma$ -Donor-Liganden mit geringen  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften sein. So ist heute allgemein anerkannt, dass N-heterocyclische Carbene im Vergleich zu elektronenreichen Phosphanen die besseren Donorliganden sind. Der  $\pi$ -Rückbindungsanteil in der Metall-Kohlenstoffbindung in Komplexen der NHCs ist in den letzten Jahren kontrovers diskutiert worden. Mittlerweile ist jedoch die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit von NHC-Liganden gut dokumentiert. In jüngster Zeit werden sogar  $\pi$ -Bindungsanteile aufgrund einer Donation vom NHC-Liganden zum Metallatom hin diskutiert, vor allem für Komplexe der d-elektronenarmen Übergangsmetalle.<sup>[17, 18]</sup>

Im Falle einer Bindung eines NHC an ein Übergangsmetall in z-Richtung (vgl. Abbildung 3) kommt es zur Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung durch die Wechselwirkung des  $6a_1$ -Orbitals des Carbens mit einem Metallorbital geeigneter Symmetrie ( $dz^2$ , s,  $p_z$  vgl. Abbildung 4, I). Eine  $\pi$ -Rückbindung kann durch Transfer von Elektronendichte von einem besetzten Metall-d-Orbital in das  $3b_2$ -Orbital ausgebildet werden. Die Orbitale  $1b_2$  bzw.  $2b_2$  weisen ebenfalls signifikante Carbenkohlenstoff- $p_y$ -Anteile auf und sollten so zu einer  $\pi$ -Donation befähigt sein. Da das  $1b_2$ -Orbital energetisch jedoch sehr tief liegt, sollte es wohl bei der Bindungsbildung zwischen NHC und Übergangsmetall keine wichtige Rolle spielen. Für eine  $\pi$ -Hinbindung sollte also vor allem das Orbital  $2b_2$  eine Rolle spielen (Abbildung 4, III) könnte jedoch auch für eine  $\pi$ -Rückbindung (Abbildung 4, II) geeignet sein.



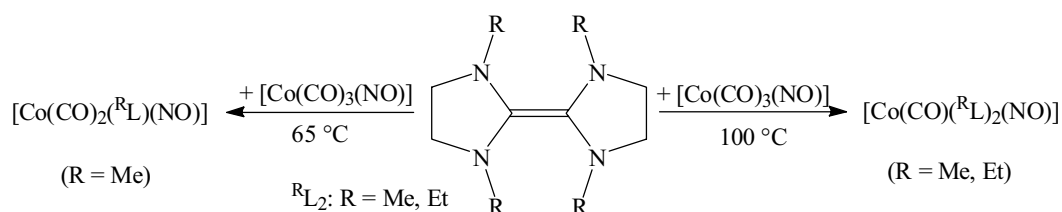
**Abbildung 4:** Wichtige Orbitalwechselwirkungen in der Bindung zwischen einem Liganden  $H_2Im$  und einem Übergangsmetallatom M.

Bereits seit den 1960er Jahren, das heißt bereits lange vor der Entdeckung des ersten stabilen N-heterocyclischen Carbens, sind Übergangsmetall-Carbenkomplexe von Aminocarbenen bekannt.<sup>[19]</sup> Nach den Pionierarbeiten von *E.O. Fischer* und *A. Massböhl*<sup>[4, 6, 20]</sup> wurden zu einem frühen Zeitpunkt schon die ersten, damals noch kaum beachteten Arbeiten der Gruppen um *K. Öfele* und *H.-W. Wanzlick* publiziert, welche die Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenen als Liganden beschreiben. Obwohl auch in den darauffolgenden Jahren einige dieser Komplexe synthetisiert wurden, so beispielsweise in der Gruppe um *M.F. Lappert*,<sup>[19]</sup> entwickelte sich diese Chemie vor allem nach der Entdeckung des ersten stabilen Carbens durch *A.J. Arduengo* rasant. Als eine Alternative zu Phosphanliganden im Bereich der homogenen Katalyse richtet sich das Interesse heute insbesondere auf N-heterocyclische Carbene. Die höhere thermische Stabilität, die geringere Oxidationsempfindlichkeit sowie die geringere Toxizität im Vergleich zu Phosphanliganden lassen sie als ideale Kandidaten für Katalysereaktionen erscheinen. Ein Großteil der bislang beschriebenen Übergangsmetallkomplexe findet seine Anwendung in der Olefinmetathese oder in Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen. Der Erfolg von N-heterocyclischen

Carbenkomplexen in diesen Bereichen trug in großem Maße zur Vergrößerung des Einsatzspektrums der Katalysatoren bei.

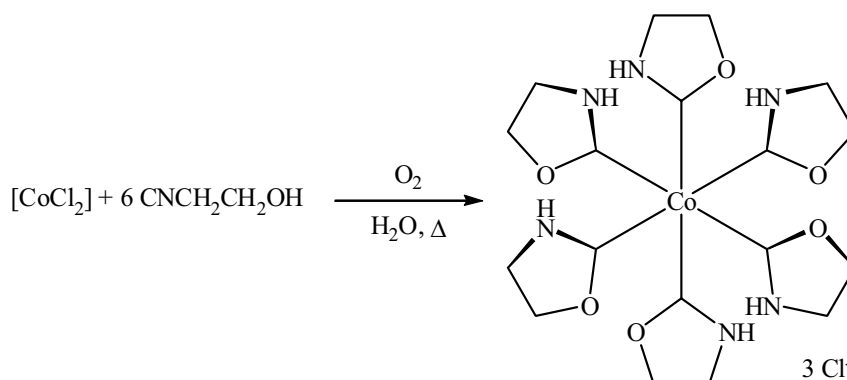
Im Gegensatz zu Verbindungen beispielsweise des Ruthenium, Palladium oder Platin sind Komplexe des Cobalt, die durch N-heterocyclische Carbene stabilisiert werden, vergleichsweise wenig untersucht. Die ersten Cobalt-Carbenkomplexe konnten Anfang der 70er Jahre von *E.O. Fischer et al.* vorgestellt werden. Die Reaktion von  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  mit Lithiumamiden zu Lithiumcarbamoyl-Metallaten und anschließender Alkylierung mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat ( $[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$ ) führte zu den entsprechenden vierfach koordinierten Carbenkomplexen, wie zum Beispiel  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\{\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NHCH}_3\}]$ .<sup>[21]</sup> In der darauffolgenden Zeit konnten weitere Carbenkomplexe dargestellt werden, wie beispielsweise neuartige Methylenkomplexe aus der Arbeitsgruppe um *W.A. Herrmann*, die durch Reaktionen Halbsandwich-stabilsierter Cobalt-Carbonylkomplexe mit Diazoalkanen synthetisiert wurden.<sup>[22-24]</sup>

Lange bevor *A.J. Arduengo, III* das erste stabile N-heterocyclische Carben<sup>[9]</sup> vorstellen konnte, berichteten *M.F. Lappert* und Mitarbeiter von Cobalt-Carbenkomplexen, die gemäß Schema 2 aus der Umsetzung von „Wanzlick-Dimeres“ mit  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  hervorgingen. Daraus resultierten die ersten Cobaltverbindungen, die durch N-heterocyclische Carbene stabilisiert wurden.<sup>[25-27]</sup>



**Schema 2:** Synthese neutraler mono- und bis-Carben-Cobaltkomplexe.

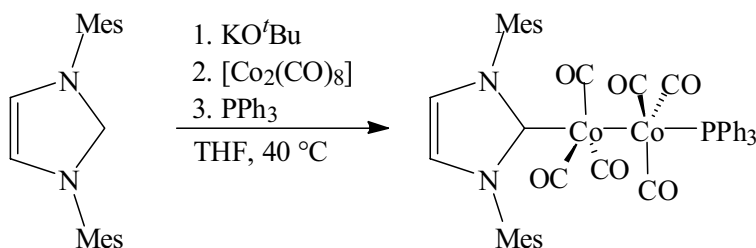
Die Arbeitsgruppe um *W.P. Fehlhammer* konnte durch die Wahl funktionalisierter Isocyanate des Typs  $[\text{CNCHRCH}^{\text{R}'}\text{OH}]$  heterocyclische Carbenliganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen aufbauen, die neben einem Stickstoffatom ein Sauerstoffatom im Fünfring tragen. Die Reaktion mit  $[\text{CoCl}_2]$  brachte den ersten homoleptischen Hexakis(oxazolidin-2-yliden)Cobaltkomplex  $[\text{Co}(\overline{\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{O}})_6]\text{Cl}_3$  hervor.<sup>[28, 29]</sup>



**Schema 3:** Aufbau eines heterocyclischen Carbenliganden in der Koordinationssphäre von  $\text{CoCl}_2$ .

Weiterhin entwickelten *K. Meyer* und Mitarbeiter<sup>[30]</sup> auf der Basis von N-heterocyclischen Carbenen ein tripodales Ligandensystem namens  $\text{TIMEN}^{\text{xy1}}$  ( $\text{TIMEN}^{\text{xy1}} = \text{tris}[2(3\text{-xylenylimidazol-2-yliden)ethyl]amin}$ )<sup>[31-33]</sup> und führten diesen Liganden durch die Umsetzung des Hexafluorophosphatsalzes  $[\text{H}_3\text{Timen}^{\text{xy1}}(\text{PF}_6)_3]$  mit  $[\text{Co}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  in Komplexe des Cobalts ein. Die daraus abgeleiteten niedervalenten Cobaltverbindungen sind in der Lage kleine Moleküle wie zum Beispiel Sauerstoff zu aktivieren. Das Sauerstoffmolekül ist in der Verbindung  $[(\text{TIMEN})\text{Co}(\text{O}_2)]$  in einer *side on*-Koordination am Cobaltatom fixiert und kann für Sauerstoff-Übertragungsreaktionen genutzt werden.

Die ausführlich in der Literatur diskutierten ähnlichen Eigenschaften von NHCs zu den weit verbreiteten Phosphanliganden veranlassten *S.E. Gibson et al.* bereits bekannte Phosphan-stabilisierte Cobaltkomplexe des Typs  $[\text{Co}_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})_7]$ , welche in Pauson-Khand-Reaktionen eingesetzt werden, durch N-heterocyclische Carbenliganden zu ersetzen. Der daraus hervorgegangene Cobaltkomplex  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_6]$  konnte mit seiner katalytischen Aktivität jedoch nicht überzeugen.<sup>[34]</sup>

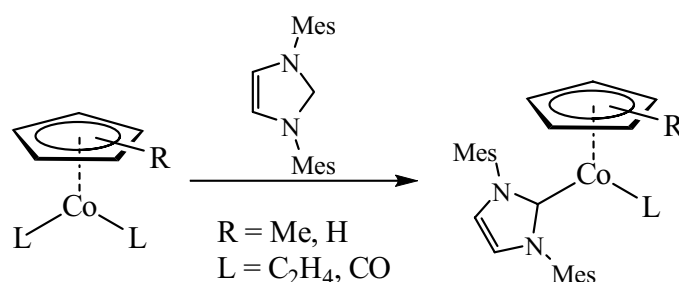


**Schema 4:** Dinuklearer Cobalt-Carbenkomplex zur Katalyse in Pauson-Khand-Reaktionen.



Diese Idee wurde von *H. van Rensburg* und Mitarbeitern wenig später aufgegriffen um Cobalt-Carbenkomplexe zu entwickeln, die als Katalysator in Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt werden können. Wiederum ausgehend von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  konnte aus der Umsetzung mit  $\text{Im}^{\text{Mes}}$  die dinukleare Verbindung  $[\{\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{CO})_3\}_2]$  erhalten werden.<sup>[35]</sup> Diese Substanz ist den Autoren zufolge lediglich unter einer CO-Atmosphäre stabil.

*M. Tilset et al.* konnten 2004 aus Halbsandwich-stabilisierten Bisolefin- bzw. Biscarbonylkomplexen durch die Umsetzung mit  $\text{Im}^{\text{Mes}}$  die entsprechenden Carben-substituierten Cobaltkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})\text{L}]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{H}$ ;  $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}$ ) synthetisieren. Der Synthese und Charakterisierung dieser Verbindungen folgten jedoch keine weiteren Untersuchungen zur Reaktivität der Carbenkomplexe, so dass das Potential dieser Verbindungen bislang nicht bekannt ist.<sup>[36]</sup>



In jüngster Zeit wurde von den Gruppen um *K. Oshima*, *H. Yorimitsu*,<sup>[37]</sup> *T. Yamada*<sup>[38]</sup> und *S. Okamoto*<sup>[39]</sup> von in situ generierten Cobaltcarben-Komplexen berichtet, die in organischen Katalysen eingesetzt werden können. So katalysiert ein Gemisch aus  $[\text{CoCl}_2]$  und dem Imidazoliumsalz  $[\text{Im}^{\text{Mes}}\cdot\text{HCl}]$  Kreuzkupplungsreaktionen von 6-Halo-1-Hexenen mit Grignard-Verbindungen. Ferner wurde über die Cobalt-katalysierte Cyclopropanierung sowie die intramolekulare Cyclotrimerisierung von Triinen mit Hilfe von Carbenkomplexen berichtet.

Die hier aufgeführten Beispiele belegen, dass im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen Carben-stabilisierte Komplexe des Cobalt vergleichsweise schlecht untersucht sind. Die zum größten Teil noch ausstehenden Reaktivitätsstudien und Anwendungsmöglichkeiten der bislang vorgestellten Cobaltverbindungen untermauern dies.

## 2 Aufgabenstellung

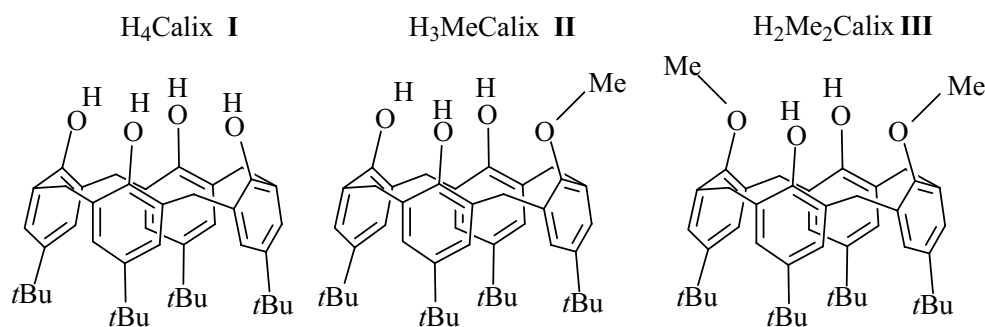
Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil sollte die Synthese und Reaktivität von Calix[4]aren-stabilisierten Imidokomplexen von Metallen der 5. Gruppe untersucht werden. Im Anschluss an frühere Untersuchungen im Arbeitskreis zur Reaktivität von Imidokomplexen  $[M(\text{Me}_2\text{Calix})(\text{NR})]$  des Titan und Zirkon sowie von Verbindungen  $[M(\text{Calix})(\text{NR})]$  mit Metallen der 6. Gruppe sollten Reaktivitätsuntersuchungen an neu zu synthetisierenden Komplexen  $[M(\text{MeCalix})(\text{NR})]$  von Metallen der 5. Gruppe durchgeführt werden (MeCalix = dreifaches Anion des *p-tert.*-Butyl-Calix[4]aren-Monomethylether). Ziel dieser Untersuchungen war ein Vergleich der Reaktivität der  $[L_nM=NR]$ -Funktion in isoelektronischen (elektronische Konfiguration des Metallatoms  $d^0$ ) und ähnlich aufgebauten Verbindungen der Komplexfragmente  $[(R_2\text{Calix})M]$ ,  $[(R\text{Calix})M']$  und  $[(\text{Calix})M'']$ . Um solche isoelektronischen Baueinheiten mit vergleichbarer koordinativer Umgebung zu erhalten wird formal der Alkylierungsgrad des Calix[4]arenliganden vermindert und das Zentralatom des Komplexes durch ein Metallatom der nächst höheren Gruppe ( $M < M' < M''$ ) ersetzt.

Im zweiten und umfangreicheren Teil der vorliegenden Arbeit sollte die Synthese und Reaktivität neuartiger, durch N-heterocyclische Carbene stabilisierter Cobaltkomplexe untersucht werden. In jüngster Zeit konnten im Arbeitskreis eine Reihe von Nickel(0)-Komplexen synthetisiert werden, die durch das sehr basische N-heterocyclische Carben 1,3-Di-*isopropyl*-imidazol-2-yliden ( $\text{Im}^{i\text{Pr}}$ ) stabilisiert werden, die Einheit  $[\text{Ni}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2]$  auf organische Substrate übertragen und anschließend Folgereaktionen mit diesen Substraten eingehen. Die Chemie von NHC-Komplexen des Cobalt ist, wie in der Einleitung beschrieben, vergleichsweise schlecht untersucht. Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit unter Verwendung des Carbens  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  Wege zu Cobaltverbindungen der Komplexfragmente  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2]$  bzw.  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3]$  sowie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  oder  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  erschlossen werden. Im Falle einer erfolgreichen Synthese solcher Verbindungen sollte untersucht werden, inwiefern sich einerseits die aufgeführten Komplexfragmente auf organische Substrate wie z.B. CO, Alkine, perfluorierte Aromaten und andererseits auf nichtmetallische Elemente der Hauptgruppen übertragen lassen.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

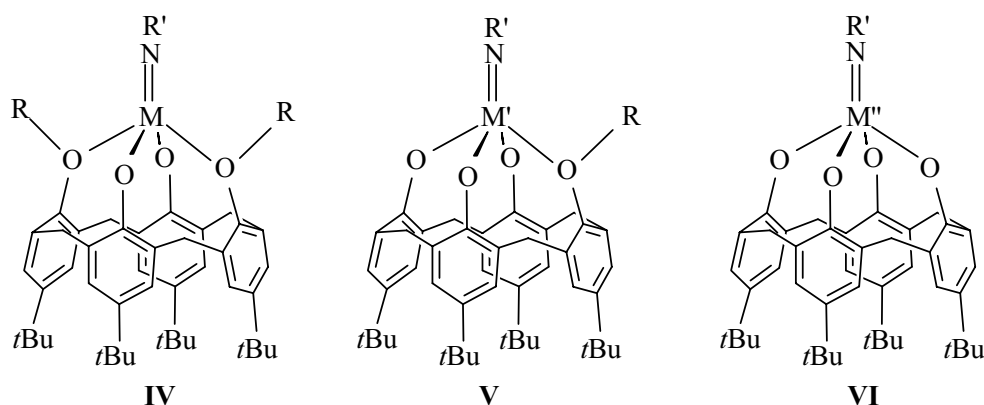
#### 3.1 Calix[4]aren-stabilisierte Imidokomplexe der 5. Gruppe

Im Anschluss an eigene Untersuchungen an Calix[4]aren-stabilisierten Alkylverbindungen von Metallen der 5. Gruppe sollten zunächst Synthese und Reaktionsverhalten von Calix[4]aren-stabilisierter Imidokomplexe der 5. Gruppe untersucht werden. Zur Ergründung der Reaktivitätsunterschiede in Imidokomplexen  $[L_nM=NR]$  <sup>[40-46]</sup> in Abhängigkeit vom Metallatom sollten systematische Untersuchungen von isoelektronischen und vergleichbar aufgebauten Komplexen in benachbarten Gruppen des Periodensystems (4.–6. Gruppe) durchgeführt werden. Dabei wurden Calix[4]arene bzw. Calix[4]arenether als stabilisierende Liganden verwendet. <sup>[47-62]</sup> In der deprotonierten Form ist das *p-tert.*-Butyl-Calix[4]aren  $H_4$ Calix **I** (Calix =  $O_4C_{44}H_{52}$ , Rückgrat des *p-tert.*-Butylcalix[4]arens, vgl. Abbildung 5) ein symmetrischer, vierwertiger Tetra(phenolat)ligand, der einem Metallatom maximal vier quasi coplanar ausgerichtete Sauerstoffatome bereitstellen kann. Daraus resultiert eine Koordinationssphäre, die in der Chemie löslicher Alkoholat- und Phenolatkomplexe einmalig ist. Durch Veretherung der Sauerstoffatome des makrozyklischen Liganden kann die Wertigkeit des Calix[4]arens auf drei bzw. zwei negative Ladungen eingeschränkt werden. Die Calix[4]arenether  $H_3Me$ Calix **II** und  $H_2Me_2$ Calix **III** können so einem Metallatom drei Phenolateinheiten und eine Ethergruppe oder aber zwei Phenolateinheiten und zwei Ethergruppen zur Koordination anbieten.



**Abbildung 5:** Verwendete Liganden in deren protonierter Form: Calix[4]aren und Calix[4]arenether.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten systematische Untersuchungen von isoelektronischen und strukturell ähnlichen Komplexen in benachbarten Gruppen des Periodensystems durchgeführt werden. So sollten vergleichbare Verbindungen der Komplexfragmente  $[(R_2\text{Calix})M]$ ,  $[(R\text{Calix})M']$  oder  $[(\text{Calix})M'']$  darstellbar sein, indem man den Alkylierungsgrad des Calix[4]arenliganden vermindert und das Zentralatom des Komplexes durch ein Metallatom der nächsthöheren Gruppe ( $M < M' < M''$ ) oder Oxidationsstufe ( $M < M' < M''$ ) ersetzt. In Abbildung 6 ist dies anhand von Komplexen mit Imidoliganden  $[\text{NR}]^{2-}$  beispielhaft dargestellt. Aufbauend auf Untersuchungen von *A. Friedrich* zu Imidokomplexen  $[\text{M}(\text{Me}_2\text{Calix})(\text{NR})]^{[63, 64]}$  ( $M = \text{Ti, Zr}$ ) des Titan und Zirkon und von *J. Attner* zu Komplexen  $[\text{M}''(\text{Calix})(\text{NR})]$  von Metallen der 6. Gruppe ( $M'' = \text{Mo, W}$ )<sup>[65, 66]</sup> sollten im Rahmen dieser Arbeit die Synthese und Reaktivität insbesondere von Komplexen  $[\text{M}'(\text{MeCalix})(\text{NR})]$  von Metallen der 5. Gruppe untersucht werden.



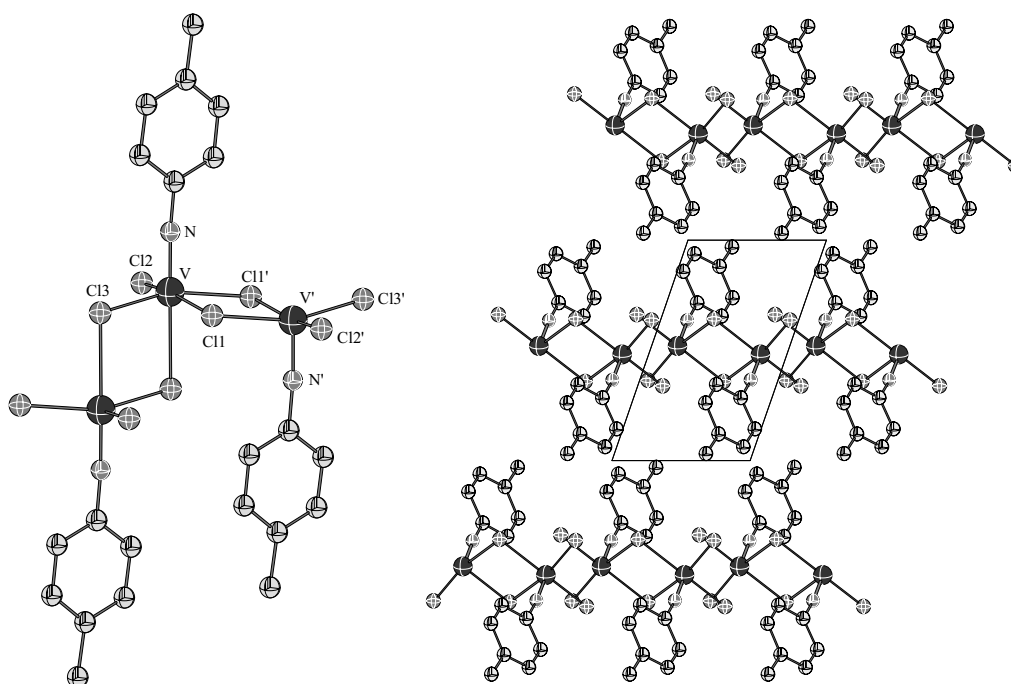
**Abbildung 6:** Vergleichbare isoelektronische und strukturell ähnliche Komplexe  $[\text{M}(\text{R}_2\text{Calix})(=\text{NR}')]^-$  ( $M = \text{Metall der 4. Gruppe}$ ) **IV**,  $[\text{M}'(\text{R}\text{Calix})(=\text{NR}')]^-$  ( $M = \text{Metall der 5. Gruppe}$ ) **V** oder  $[\text{M}''(\text{Calix})(=\text{NR}')]^-$  ( $M = \text{Metall der 6. Gruppe}$ ) **VI**.

Von den Metallen der 5. Gruppe waren vor diesen Arbeiten die Calix[4]aren-stabilisierten Oxokomplexe  $[(\text{MeCalix})\text{V}=\text{O}]^{[67]}$  und  $[(\text{Calix})\text{Nb}=\text{O}]^{[68]}$  bekannt. Während der Vanadiumkomplex aus der Oxidation des Dimeren  $[\{\text{V}(\text{MeCalix})\}_2]$  mit Phenyloxiran dargestellt wurde, konnte die Verbindung des Niob durch Reaktion des Hydrazidokomplexes  $[(\text{Calix})\text{Nb}=\text{N}=\text{N}=\text{Nb}(\text{Calix})]^{2-}$  mit Benzaldehyd oder durch die Umsetzung von  $[(\text{Calix})\text{Nb}=\text{Nb}(\text{Calix})]^{2-}$  mit Ketonen gewonnen werden. Als zweites Produkt dieser Reaktion sind Carbenkomplexe  $[\text{Nb}(\text{Calix})(=\text{CR}_2)]^-$  isolierbar. Verbindungen des Typs  $[\text{Ta}(\text{MeCalix})\text{R}_2]$  ( $\text{R} = \text{Me, Bz}$ ) sind offenbar gegenüber einer  $\alpha$ -Eliminierung stabil<sup>[69, 70]</sup> und die Reaktion von  $[\{\text{V}(\text{MeCalix})\}_2]$  mit Diphenyldiazomethan führt zum Diazoalkankomplex  $[\text{V}(\text{MeCalix})(=\text{N}=\text{N}=\text{CPh}_2)]^{[67]}$ . Komplexe mit Niob-Stickstoff-Mehrfachbindungen konnten

durch Distickstoff-Aktivierung mit  $[(\text{Calix})\text{Nb}=\text{Nb}(\text{Calix})]^{2-}$  generiert werden. Im Laufe dieser Untersuchungen gelang auch die Synthese des dinuklearen Imidokomplexes  $[\{\text{Nb}(\text{Calix})(\text{NPh})\}_2]^-$  durch Reaktion mit Azobenzol. Dieser Komplex und die ebenfalls dinukleare Tantalverbindung  $[\{\text{Ta}(\text{MeCalix})(\text{NPh})\}_2]$ ,<sup>[70]</sup> dargestellt durch die Umsetzung von  $[\text{Ta}(\text{MeCalix})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$  mit Phenylazid, sind die bislang einzigen Vertreter von Calix[4]aren-stabilisierten Imidokomplexen der 5. Gruppe. Über die Reaktivität dieser Verbindungen ist bislang nichts bekannt.

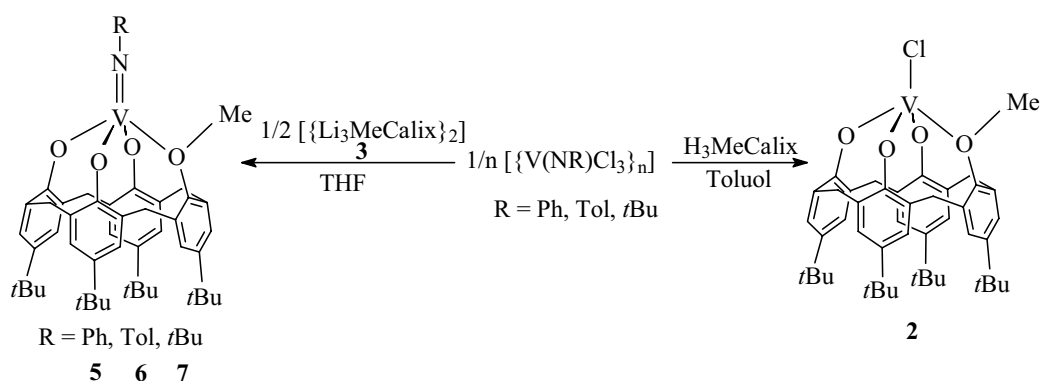
### 3.1.1 Calix[4]aren-stabilisierte Imidokomplexe des Vanadium

Zur Synthese von Calix[4]aren-stabilisierten Vanadium(V)-Imidokomplexen dienten die Komplexe  $[\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_3]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Tol}, t\text{Bu}$ )<sup>[71-74]</sup> als Ausgangsverbindungen, in die der Calix[4]aren-Ligand unter Erhalt der Imidofunktion eingeführt werden sollte. Dabei wurden zwei Synthesestrategien ausgewählt: zum einen die direkte Umsetzung der Imidokomplexe  $[\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_3]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Tol}, t\text{Bu}$ ) mit dem Calix[4]aren-Monomethylether und zum anderen die Salzmetathese der Imidokomplexe mit dem Lithiumsalz des Calix[4]aren-Monomethylethers. Die Vanadium(V)-Imidokomplexe des Typs  $[\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_3]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Tol}, t\text{Bu}$ ) wurden durch die Umsetzung des Oxychlorids  $[\text{VOCl}_3]$  mit Isocyanaten  $\text{RNCO}$  dargestellt.<sup>[71-74]</sup> An Einkristallen der bislang strukturell nicht charakterisierten Verbindung  $[\text{V}(\text{NTol})\text{Cl}_3]$  **1** konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Molekülstruktur von **1** im Kristall ist in Abbildung 7 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



**Abbildung 7:** Die Molekülstruktur von  $[V(NTol)Cl_3]$  **1** im Kristall sowie eine Projektion entlang der kristallographischen *c*-Achse. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: V–N 1.653(2), V–Cl1 2.388(1), V–Cl2 2.222(1), V–Cl3 2.290(1), V–Cl1' 2.474(1), V–Cl3' 2.671(1); V–N–Cl1 173.01(2), N–V–Cl1 96.96(7), N–V–Cl2 95.27(6), N–V–Cl3 98.43(7), N–V–Cl1' 94.31(6), N–V–Cl3' 178.19(6), Cl1–V–Cl2 91.15(3), Cl1–V–Cl3 86.14(2), Cl2–V–Cl3 100.20(3), V–Cl1–V' 100.13(2).

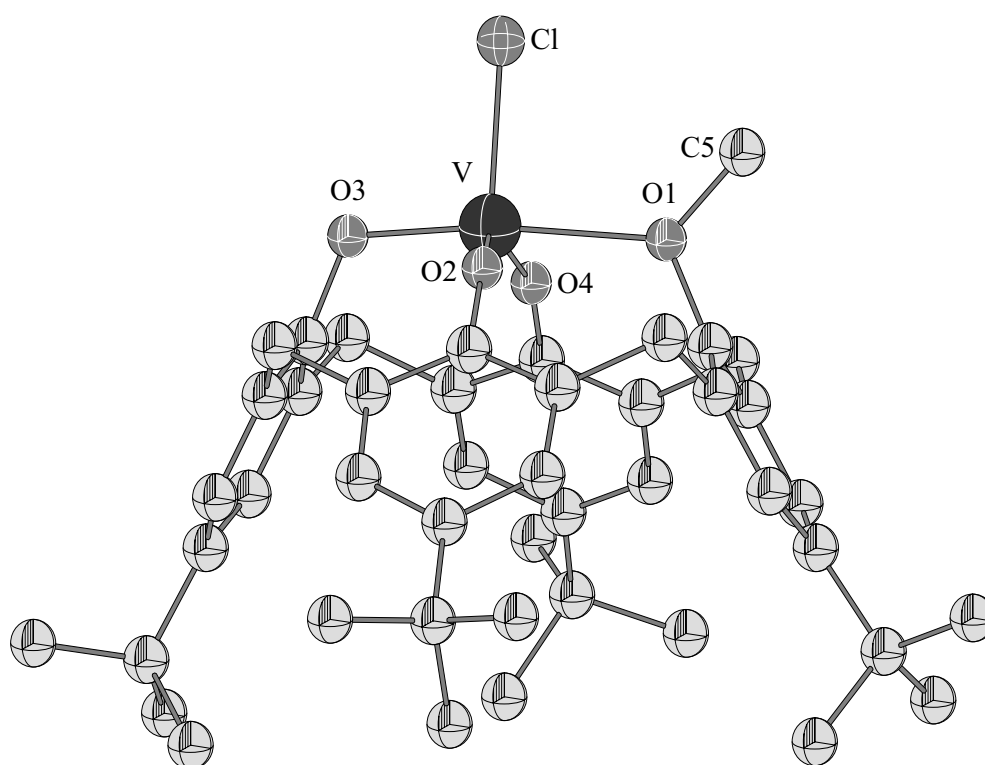
Im Festkörper bildet Verbindung **1** ein Koordinationspolymer aus, in dem einzelne  $[V(NTol)Cl_3]$ -Einheiten über Chloroliganden zu Ketten verbunden sind. Diese Ketten werden über schwache Wechselwirkungen miteinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Die Chloroliganden verbrücken asymmetrisch mit V–Cl-Abständen von V–Cl1 2.388(1) Å, V–Cl2 2.222(1) Å und V–Cl3 2.290(1) Å. Für die Abstände hin zu Cl1' bzw. Cl3' werden deutlich größere Werte von 2.474(1) Å und 2.671(1) Å gefunden. Dabei ist die V–Cl3'-Bindung infolge des ausgeprägten *trans*-Effektes der Imidogruppe besonders stark verlängert. Die Vanadiumatome befinden sich in einem oktaedrischen Ligandenfeld von einem Imido- und fünf Chloroliganden, wodurch formal eine 16-Valenzelektronen-Konfiguration erreicht wird. Die V=N-Bindungslänge in **1** von 1.653 Å und der nahezu lineare V–N–Cl1-Winkel von 173° sprechen für einen Dreifachbindungsanteil in der V=N-Bindung. <sup>[40, 41]</sup>



**Schema 5:** Reaktionen von  $[\{V(NR)Cl_3\}_n]$  ( $R = \text{Ph}, \text{Tol}, t\text{Bu}$ ) mit  $\text{H}_3\text{MeCalix}$  und  $[\{\text{Li}_3\text{MeCalix}\}_2]$ .

Mit dem Ziel Calix[4]aren-stabilisierte Vanadium[V]-Imidokomplexe darzustellen, wurde  $\text{H}_3\text{MeCalix}$  mit  $[\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_3]$  ( $R = \text{Ph}, \text{Tol}, t\text{Bu}$ ) umgesetzt. Dabei konnten jedoch nicht die erwünschten Imidoverbindungen erhalten werden, sondern in allen drei Fällen der Vanadium(IV)-Chlorokomplex  $[\text{V}(\text{MeCalix})\text{Cl}]$  **2**. Verbindung **2** wurde auf unabhängigem Weg von *C. Floriani* und Mitarbeitern durch oxidative Dealkylierung durch Umsetzung des Komplexes  $[\text{V}(\text{Me}_2\text{Calix})\text{Cl}]$  <sup>[75]</sup> mit Iod erhalten. Die Gruppe um *C. Limberg* berichtete über die Synthese von  $[\text{V}(\text{MeCalix})\text{Cl}]$  ausgehend von  $[\text{VOCl}_2(\text{THF})_2]$  und  $\text{H}_2\text{Me}_2\text{Calix}$  und konnte die Verbindung als Toluol-Addukt strukturell charakterisieren. <sup>[76]</sup>

Verbindung **2** konnte strukturell charakterisiert werden. Die Molekülstruktur von **2** im Kristall ist in Abbildung 8 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt. Der Koordinationspolyeder um das Vanadiumatom kann als verzerrt trigonal-bipyramidal beschrieben werden. Dabei nehmen die beiden Sauerstoffatome O2 und O4 sowie das Chloratom die äquatoriale Ebene ein, die Atome O1 und O3 befinden sich in den axialen Positionen. Die Bindungslänge V–Cl in **2** ist mit 2,226 Å etwas kürzer als der V–Cl-Abstand im Komplex  $[\text{V}^{\text{III}}(\text{Me}_2\text{Calix})\text{Cl}]$ , der 2,265 Å beträgt, <sup>[75]</sup> was auf die unterschiedliche Ladungsdichte am Metallatom zurückzuführen ist. Der Winkel O1–V–O3 beträgt 172,4° und belegt die Verzerrung der bipyramidalen Koordination.



**Abbildung 8:** Die Molekülstruktur von  $[(\text{MeCalix})\text{VCl}] \mathbf{2}$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V–O1 2.262(3), V–O2 1.747(3), V–O3 1.833(3), V–O4 1.744(3), V–Cl 2.226(1); O1–V–Cl 90.74(8), O2–V–Cl 107.79(11), O3–V–Cl 96.73(10), O4–V–Cl 110.46(13), O2–V–O3 95.76(14), O2–V–O4 138.01(16), O3–V–O4 96.36(14), O1–V–O2 83.23(12), O1–V–O3 172.40(12), O1–V–O4 79.64(12), C10–O1–V 118.1(2), C5–O1–V 128.7(3), C20–O2–V 149.6(3), C30–O3–V 116.9(3), C40–O4–V 158.4(3).

Der Vergleich von **2** mit dem entsprechenden Titankomplex  $[\text{Ti}(\text{MeCalix})\text{Cl}]$ <sup>[77]</sup> zeigt, dass der Koordinationspolyeder der Titanverbindung eine größere Verzerrung zum Tetraeder hin aufweist, was sich in der wesentlich größeren Ti–O1-Bindungslänge von 2.424 Å im Vergleich zu 2.262 Å in **2** widerspiegelt.

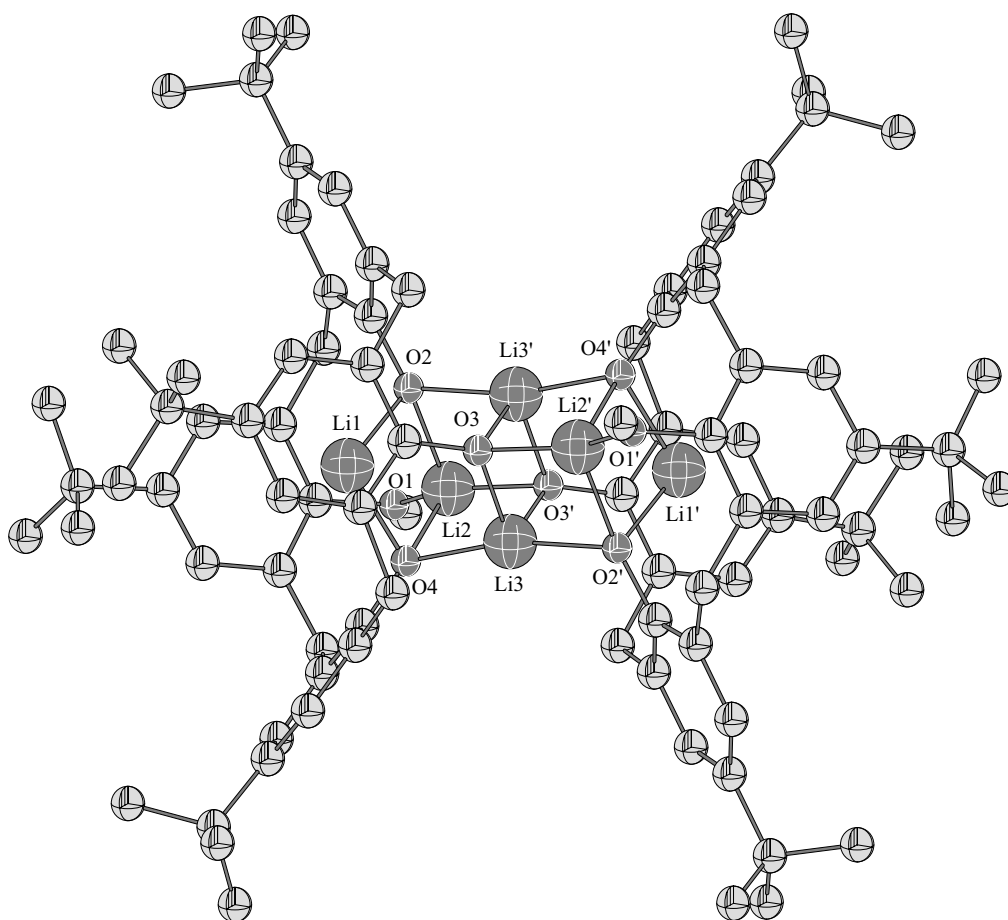
Die Bildung von **2** kann durch die Abspaltung der Imido-Einheit bei der Protolyse von  $[\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_3]$  erklärt werden. Ein ähnliches Reaktionsverhalten wird auch bei Molybdän- und Wolfram-Imidokomplexen beobachtet, bei denen Verbindungen des Typs  $[\text{M}(\text{NR})_2\text{Cl}_2]$  (M = Mo, W) mit Calix[4]aren ( $\text{H}_4\text{Calix}$ ) unter Eliminierung einer Imidoeinheit zu den entsprechenden Imidokomplexen  $[\text{M}(\text{NR})\text{Calix}]$  reagieren.<sup>[66]</sup>

NMR-spektroskopische Untersuchungen weisen darauf hin, dass bei dieser Reaktion Zwischenstufen durchlaufen werden, in denen Vanadium(V)-Komplexe auftreten. Obwohl bislang keines der beteiligten Intermediate zweifelsfrei charakterisiert werden konnte,



erscheinen zwei Reaktionswege plausibel, wobei die Intermediate  $[\text{V}(\text{MeCalix})(\text{NR})]$ ,  $[\text{V}(\text{HMeCalix})(\text{NR})\text{Cl}]$ ,  $[\text{V}(\text{MeCalix})(\text{NHR})\text{Cl}]$  und  $[\text{V}(\text{MeCalix})\text{Cl}_2]$  bzw.  $[\text{V}(\text{HMeCalix})\text{Cl}_3]$  angenommen werden können.

Da es nicht möglich war, die gewünschten Calix[4]aren-stabilisierten Vanadium(V)-Imidokomplexe über die direkte Umsetzung der Komplexe  $[\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_3]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{Tol}$ ,  $t\text{Bu}$ ) mit  $\text{H}_3\text{MeCalix}$  zu erhalten, wurden die Calix[4]aren-Liganden in ihre Lithium- bzw. Natrium-Salze  $[\{\text{Li}_3(\text{MeCalix})\}_2]$  **3** bzw.  $[\{\text{Na}_3(\text{MeCalix})\}_2]$  **4** überführt und mit  $[\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_3]$  zur Reaktion gebracht.



**Abbildung 9:** Die Molekülstruktur von  $[\{\text{Li}_3(\text{MeCalix})\}_2]$  **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–O2 188.8(1), Li1–O4 1.902(1), Li2–O1 1.911(1), Li2–O2 1.997(1), Li2–O3' 1.829(1), Li2–O4 1.998(1), Li3–O2 2.047(9), Li3–O3 1.972(1), Li3–O3' 1.961(1), Li3–O4' 1.998(9), Li1–C30 2.328(1), Li1–C31 2.623(1), Li1–C32 2.648(1), Li1–C20 2.690(1), Li1–C40 2.666(1), Li1–Li3 3.108(1), Li2–Li3 2.634(1), Li2–Li3' 2.653(1), Li3–Li3' 2.500(2), Li3–Li1' 3.088(1), Li1–Li2 2.489(1); O2–Li1–O4 101.3(5), O1–Li2–O2 109.0(5), O1–Li2–O3' 139.8(6), O1–Li2–O4 111.0(5), O2–Li2–O4 94.4(5), O3'–Li2–O4 95.7(5), O3'–Li2–O2 97.8(5), O3'–Li3–O3 101.2(5), O3'–Li3–O4' 96.8(4), O3–Li3–O4' 91.3(4), O3'–Li3–O2 92.1(4), O3–Li3–O2 95.4(4), O4'–Li3–O2 167.6(6).

Sowohl das  $^1\text{H}$ - als auch  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **3** ist temperaturabhängig. Neben einer Konformationsdynamik lassen die Spektren auf ein Gleichgewicht zwischen monomeren und dimeren Molekülen in Lösung schließen, wobei bei hohen Temperaturen hauptsächlich das Monomer vorliegt.

Durch eine Kristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass  $[\{\text{Li}_3(\text{MeCalix})\}_2]$  **3** im Festkörper als dimeres Molekül vorliegt, wobei zwei der drei Lithiumatome *exohedral* und das dritte *endohedral* im Käfig des Calix[4]arenliganden gebunden sind (siehe Abbildung 9). Die drei Sauerstoffatome O2, O3 und O4 sind  $\mu_3$ -verbrückende Donorliganden mit je einer kurzen Li–O-Bindung im Bereich von 1.829 Å bis 1.902 Å und zwei längeren Li–O-Bindungen im Bereich von 1.961 Å bis 2.047 Å. Das Sauerstoffatom O1 ist nur an Li2 mit einer Li–O-Bindungslänge von 1.911 Å koordiniert. Die beiden Lithiumatome Li2 und Li3 befinden sich in einer Koordinationssphäre von je vier Sauerstoffatomen. Das Lithiumatom Li1 wird durch die Koordination zu den beiden Sauerstoffatomen O2 und O4 und durch Wechselwirkungen mit dem  $\pi$ -System der Phenolatringe stabilisiert.

Durch die Salzmetathese von  $[\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_3]$  (R = Ph, Tol, *t*Bu) und  $[\{\text{Li}_3(\text{MeCalix})\}_2]$  **3** konnten die Calix[4]aren-stabilisierten Vanadium(V)-Imidokomplexe  $[\text{V}(\text{MeCalix})(\text{NR})]$  (R = Ph **5**, Tol **6**, *t*Bu **7**) erhalten und NMR- und massenspektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden. Die Signale im Massenspektrum für das jeweilige Molekülion sprechen in allen drei Fällen für die mononukleare Spezies.

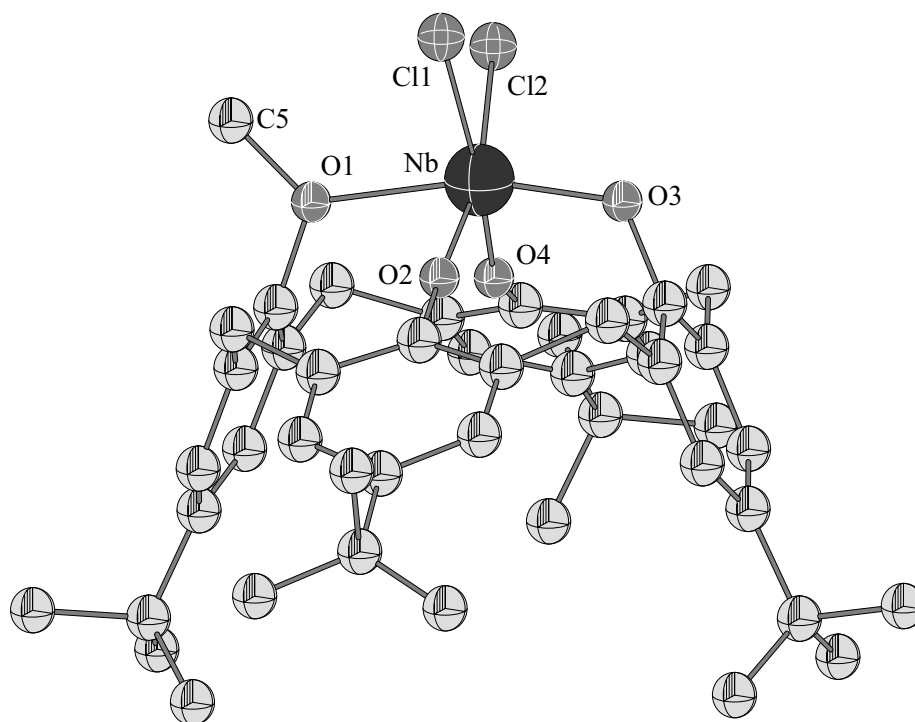
Die Umsetzungen von **7** mit den Anilin-Derivaten *para*-Toluidin bzw. Diisopropyl-Anilin führten nach fünf Tagen Reaktionszeit durch Austausch der Imidofunktion zu den Komplexen  $[\text{V}(\text{MeCalix})(\text{NTol})]$  **6** (30 % Umsatz) bzw.  $[\text{V}(\text{MeCalix})(\text{NC}_6\text{H}_3(\text{iPr})_2)]$  (13 % Umsatz), wobei *para*-Toluidin schneller mit **7** reagierte als Diisopropyl-Anilin. Somit ist also der Vanadium(V)-Komplex **7** gegenüber Anilin-Derivaten weniger reaktiv als der Titan(IV)-Komplex  $[\text{Ti}(\text{Me}_2\text{calix})(\text{NtBu})]$ .<sup>[63, 64]</sup>

### 3.1.2 Calix[4]aren-stabilisierte Imidoverbindungen des Niob und Tantal

Der Zugang zu Calix[4]aren-stabilisierten Imidokomplexen des Niob und Tantal wurde über zwei wesentliche Syntheserouten untersucht: zum einen durch die Einführung des Calix[4]aren-Liganden in die Pentachloride der Metalle und der anschließenden Umsetzung

mit Lithiumamiden und zum anderen durch die Reaktion von Calix[4]aren-Di(alkyl)komplexen mit einem geeigneten Amin. Vorteil dieser Synthesen sollte vor allem die mögliche Variationsvielfalt der eingesetzten Amine sein.

Dazu wurde zunächst die Umsetzung der Pentachloride des Niob und Tantal mit Calix[4]aren-Di(methyl)ether untersucht. Aus diesen Reaktionen gehen die Verbindungen  $[\text{Nb}(\text{MeCalix})\text{Cl}_2]$  **8** und  $[\text{Ta}(\text{MeCalix})\text{Cl}_2]$  in sehr guten Ausbeuten hervor, wobei letztere bereits von *Floriani et al.* beschrieben wurde.<sup>[69, 70]</sup> Verbindung **8** konnte strukturell charakterisiert werden. Dieser Komplex zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das typische Signalmuster für ein Calix[4]aren-Molekül mit  $C_s$ -Symmetrie. So werden für die *tert.*-Butyl-Protonen drei Signale bei 0.67 ppm, 0.73 ppm und 1.34 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 9:9:18 gefunden. Die Methylenprotonen werden als vier Dubletts bei 3.14 ppm, 3.24 ppm, 4.46 ppm und 4.99 ppm detektiert. Die Protonen der Methoxygruppe können als Singulett bei 3.96 ppm beobachtet werden und entsprechen einer Integration von drei Protonen. Im Massenspektrum kann das Molekülion von **8** als mononukleare Spezies bei einem Massen-/Ladungsverhältnis von 822.2 mit der typischen Isotopenverteilung gefunden werden. Aus einer bei Raumtemperatur konzentrierten Toluollösung von **8** konnten Kristalle erhalten werden, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **8** im Kristall ist in Abbildung 10 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel werden in der Fußnote aufgeführt.

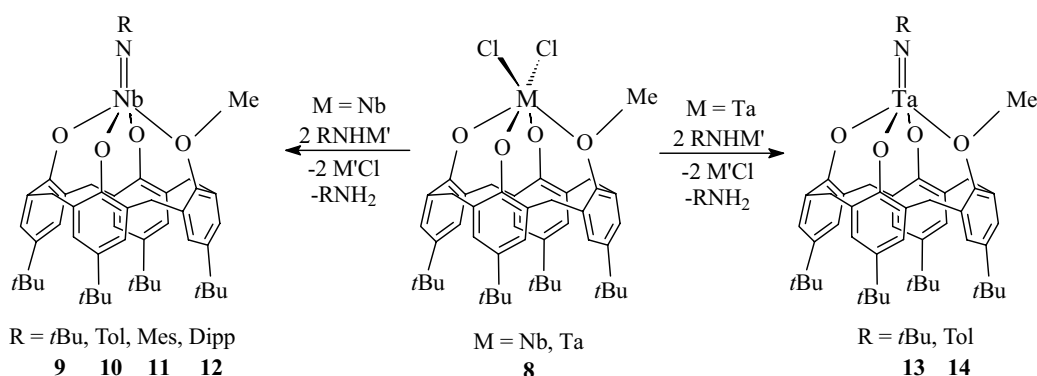


**Abbildung 10:** Die Molekülstruktur von  $[\text{Nb}(\text{MeCalix})\text{Cl}_2]$  **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nb–O2 1.841(3), Nb–O4 1.862(2), Nb–O3 1.917(2), Nb–O1 2.259(2), Nb–Cl1 2.359(1), Nb–Cl2 2.396(1); Cl1–Nb–Cl2 85.83(4), O1–Nb–O2 79.58(10), O1–Nb–O3 164.97(9), O1–Nb–O4 80.43(10), O2–Nb–O3 90.84(11), O2–Nb–O4 96.38(11), O3–Nb–O4 89.25(10), O1–Nb–Cl1 92.48(7), O2–Nb–Cl1 90.93(9), O4–Nb–Cl1 168.70(8), O3–Nb–Cl1 99.28(8), O2–Nb–Cl2 167.98(8), O4–Nb–Cl2 85.25(8), O3–Nb–Cl2 101.10(8), O1–Nb–Cl2 88.99(7), C10–O1–Nb 117.88(19), C5–O1–Nb 128.5(2), C20–O2–Nb 170.9(2), C30–O3–Nb 120.8(2), C40–O4–Nb 153.2(2).

Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem Molekül und zwei Lösungsmittelmolekülen in der asymmetrischen Einheit. Eines der beiden Lösungsmittelmoleküle kommt dabei in der Kavität des Calix[4]arens zu liegen, das andere Toluolmolekül belegt eine allgemeine Position im Kristallgitter. Das Niobatom in Verbindung **8** ist verzerrt oktaedrisch von den vier Sauerstoffatomen sowie den beiden Chloroliganden umgeben. Die äquatoriale Ebene wird dabei von den Atomen Cl1 und Cl2 sowie O2 und O4 besetzt, O1 und O3 befinden sich in axialer Position des verzerrten Oktaeders, der Winkel O1–Nb–O3 beträgt  $164.97(9)^\circ$ . Die Niob-Chlor-Bindungsabstände mit Werten von Nb–Cl1 und Nb–Cl2 mit  $2.359(1)$  Å bzw.  $2.391(1)$  Å stehen im Einklang mit denen in anderen Niob-Chloro-Alkoxy- bzw. Niob-Chloro-Phenolat-Verbindungen, wie zum Beispiel  $[\{\text{NbCl}_3(\text{ODIP})_2\}_2]$  mit  $2.379$  Å,  $2.373$  Å und  $2.403$  Å sowie  $[\text{NbCl}_3(\text{ODIP})_2(\text{py})]$  mit  $2.347$  Å und  $2359$  Å.<sup>[78]</sup> Im Vergleich zu den beiden letztgenannten Verbindungen mit Niob-

Sauerstoff-Bindungsabständen im Bereich von 1.816 Å bis 1.852 Å sind die Nb–O-Abstände in Verbindung **8** etwas verlängert. So werden für Nb–O<sub>2</sub>, Nb–O<sub>4</sub> und Nb–O<sub>3</sub> Werte von 1.841(3) Å, 1.862(2) Å bzw. 1.917(2) Å gefunden. Die Abstände vom Niobatom hin zu O<sub>2</sub> und O<sub>4</sub> sind, wie auch die Bindungswinkel C<sub>20</sub>–O<sub>2</sub>–Nb mit 170.9(2)° sowie C<sub>40</sub>–O<sub>4</sub>–Nb mit 153.2(2)°, im Vergleich zu C<sub>30</sub>–O<sub>3</sub>–Nb mit 120.8(2)° deutlich vergrößert, was auf  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Niobatom und O<sub>2</sub> sowie O<sub>4</sub> zurückzuführen ist. Die Ausnahme bildet der Abstand von Nb–O<sub>1</sub> mit einem Wert 2.259(2) Å, was wiederum mit der Methylgruppe an O<sub>3</sub>, der Anisoleinheit des Calix[4]arens, zu begründen ist.

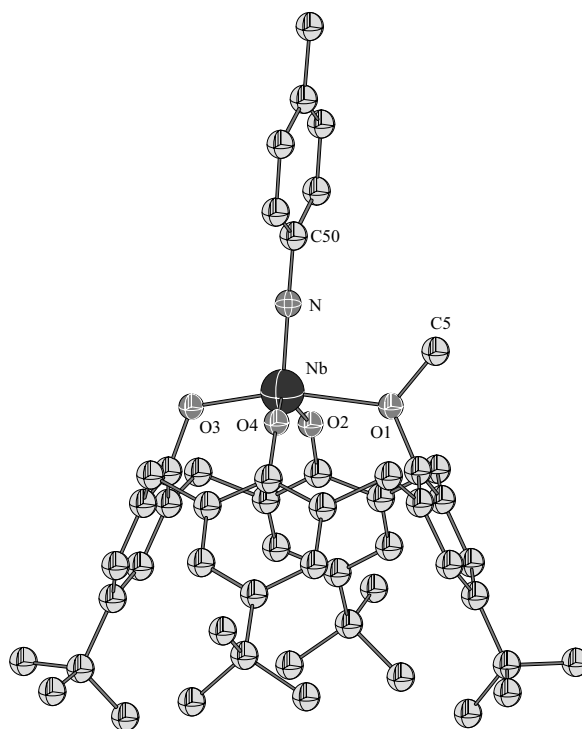
Die Reaktion von Verbindung **8** bzw. [Ta(MeCalix)Cl<sub>2</sub>] mit zwei Äquivalenten LiNHR (R = *t*Bu, Tol, Mes, Dipp) führt entsprechend Schema 6 zur Bildung der Imidoverbindungen [M(MeCalix)(NR)] (M = Nb: R = *t*Bu **9**, R = Tol **10**, R = Mes **11**, R = Dipp **12**; M = Ta: R = *t*Bu **13**, R = Tol **14**) (Tol = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me, Mes = 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>; Dipp = 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>*i*Pr<sub>2</sub>). Diese Komplexe wurden durch NMR-, IR- und Massenspektroskopie sowie elementaranalytisch charakterisiert.



**Schema 6:** Synthese von Calix[4]arenmethylether-stabilisierten Imidokomplexen des Niob und Tantal.

Von den Verbindungen **10** und **12** wurden Kristallstrukturanalysen angefertigt (vgl. Abbildung 11 und Abbildung 12). In beiden Fällen belegt die Strukturanalyse die monomere Natur dieser Verbindungen im Festkörper. Die Niobatome sind verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert, wobei die Atome O<sub>2</sub>, O<sub>4</sub> und N die äquatoriale Ebene aufspannen und O<sub>1</sub> und O<sub>3</sub> axiale Positionen besetzen. Ursache der Verzerrung ist der vergrößerte Abstand hin zur Anisoleinheit, wobei der Abstand für Nb–O<sub>1</sub> mit 2.301(4) Å in **10** bzw. 2.359(3) Å in **12** beträgt. Der Abstand hin zum Sauerstoffatom O<sub>3</sub>, welches sich in *trans*-Position zur Anisoleinheit befindet, ist mit 1.958(5) Å in **10** bzw. 1.952(3) Å in **12** deutlich kürzer. Die Nb–N-Abstände von 1.781(5) Å und 1.768(3) Å lassen einen partiellen

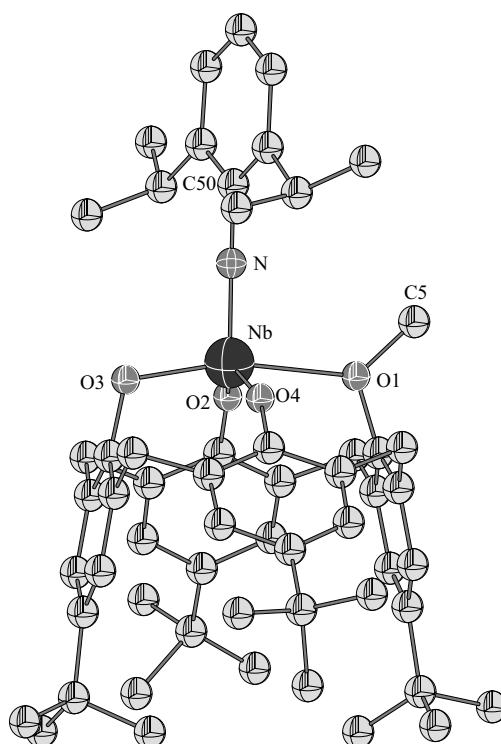
Dreifachbindungscharakter in der Niob-Stickstoffbindung vermuten. Die Imidoeinheit ist in Verbindung **10** mit einem C50–N–Nb-Winkel von 170.1(6)° deutlich stärker abgewinkelt als der entsprechende Winkel in **12** mit 177.1(3)°.



**Abbildung 11:** Die Molekülstruktur von [Nb(MeCalix)(NTol)] **10** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nb–N 1.781(5), Nb–O1 2.301(4), Nb–O2 1.929(6), Nb–O3 1.958(5), Nb–O4 1.924(5); C50–N–Nb 170.1(6), N–Nb–O1 93.2(2), N–Nb–O2 110.3(3), N–Nb–O3 102.9(2), N–Nb–O4 106.8(3), O1–Nb–O2 79.8(2), O1–Nb–O3 163.85(19), O1–Nb–O4 81.53(19), O2–Nb–O3 92.9(2), O2–Nb–O4 139.1(2), O3–Nb–O4 95.2(2), C5–O1–Nb 123.6(5), C10–O1–Nb 120.9(4), C20–O2–Nb 150.7(4), C30–O3–Nb 119.6(4), C40–O4–Nb 141.9(5).

Frühere Untersuchungen zeigten, dass die *tert.*-Butyl-Imidoeinheit [MN*t*Bu] in Imidokomplexen basischer und somit reaktiver als in vergleichbaren Aryl-Imidokomplexen [MNAr] ist. Besonderes Augenmerk lag somit auf der Synthese der Verbindungen **9** und **13**, welche sich problemlos, jedoch aufgrund der aufwendigen Aufreinigung, nur in mäßigen Ausbeuten darstellen lassen. Die Protonen-NMR-Spektren der Verbindungen zeigen wiederum das typische Signalmuster für Calix[4]aren-Verbindungen mit C<sub>s</sub>-Symmetrie, was jedoch keine Rückschlüsse auf einen mono- oder dimeren Charakter der Verbindungen **9** und **13** zulässt. C. Floriani und Mitarbeiter publizierten die Kristallstruktur des Phenyl-Imidokomplexes [ $\{Nb(\text{Calix})(\text{NPh})\}_2\}^{2-}$ , welcher isoelektronisch zum mononuklearen Molybdänkomplex [Mo(Calix)(NR)] ist,<sup>[65, 66]</sup> und als dimere Calix[4]aren-verbrückte

Spezies im Festkörper vorliegt.<sup>[68]</sup> Der entsprechende Tantalkomplex, dargestellt aus  $[\text{Ta}(\text{MeCalix})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ <sup>[70]</sup> und Phenylazid, liegt ebenfalls als dimere, jedoch Imido-verbrückte Spezies vor. Die Massenspektren der hier vorgestellten Verbindungen **9** und **13** indizieren unter massenspektroskopischen Bedingungen jeweils die monomeren Verbindungen. Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen **9** und **13** stehen noch aus. Die isotypen Imidoverbindungen **10** und **12** wurden jedoch im Festkörper als mononukleare Verbindungen nachgewiesen.



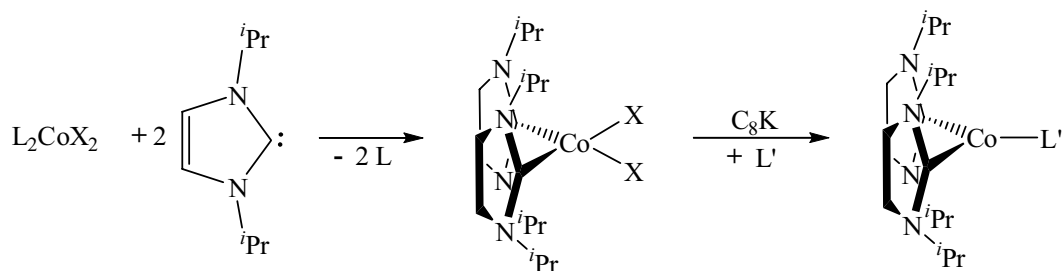
**Abbildung 12:** Die Molekülstruktur von  $[\text{Nb}(\text{MeCalix})(\text{NDipp})]$  **12** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nb–N 1.768(3), Nb–O1 2.359(3), Nb–O2 1.929(3), Nb–O3 1.952(3), Nb–O4 1.912(3); C50–N–Nb 177.1(3), C5–O1–Nb 132.1(3), C10–O1–Nb 112.52, C20–O2–Nb 149.2(3), C30–O3–Nb 111.4(2), C40–O4–Nb 157.4(3), N–Nb–O1 94.49(12), N–Nb–O2 106.22(15), N–Nb–O3 100.23(13), N–Nb–O4 110.67(15), O1–Nb–O2 80.80(11), O1–Nb–O3 165.25(10), O1–Nb–O4 79.25(11), O2–Nb–O3 95.92(12), O2–Nb–O4 139.06(12), O3–Nb–O4 94.48(11).

Alle hier vorgestellten Calix[4]aren Verbindungen des Niob und Tantal reagieren nicht an der Metall-Imidofunktion mit Heterokumulenen oder Aminen. Aus diesem Grunde wurde das Vorhaben aufgegeben, um sich der Chemie von Cobaltkomplexen, die durch N-heterocyclische Carbene stabilisiert werden, zu widmen.

## 3.2 NHC-stabilisierte Cobaltverbindungen

### 3.2.1 Einführung N-heterocyclischer Carbene in Cobaltkomplexe

Arbeiten der eigenen Gruppe zeigten, dass Ni(0)-Komplexe des Typs  $[\{\text{Ni}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\}_2(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  unter Übertragung des Fragmentes  $[\text{Ni}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2]$  unter anderem in C–C- und C–F-Bindungen insertieren können.<sup>[79, 80]</sup> In Anlehnung dazu sollte untersucht werden, inwieweit Co(0)-Verbindungen synthetisiert werden können, die eine ähnliche Reaktivität zeigen. Im Gegensatz zur Chemie des Nickels sind jedoch für Cobalt keine nullwertigen, homoleptisch olefinsubstituierten Ausgangsverbindungen bekannt, so dass hier in einem ersten Schritt ein zweiwertiger Cobalt-Carbenkomplex dargestellt werden sollte. Dieser sollte sich, entsprechend des in Schema 7 aufgezeigten Reaktionsweges, unter reduktiven Bedingungen und unter Einführung eines organischen Liganden in die gewünschte nullwertige Verbindung überführen lassen.



**Schema 7:** Allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung nullwertiger Cobalt-Carbenkomplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\text{L}')]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{L} = \text{Donorligand}$ ;  $\text{L}' = \text{organischer Ligand}$ ).

Bis zum heutigen Zeitpunkt sind von Cobalt keine Carben-stabilisierten Dihalogenkomplexe bekannt. Deshalb wurden die in der Literatur bekannten Synthesevorschriften zum Beispiel von Nickel oder Eisen auf Cobalt übertragen, um so Cobalt(II)-Komplexe darzustellen. So können *R.H. Grubbs et al.* durch Reaktion eines freien Carbens mit einem Metallhalogenid die Verbindung  $[\text{FeX}_2(\text{Me}_2\text{Im}^{i\text{Pr}})_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $(\text{Me}_2\text{Im}^{i\text{Pr}}) = 1,3\text{-Di}(\text{iso-propyl})\text{-}4,5\text{-di}(\text{methyl})\text{imidazol-}2\text{-yliden}$ ) synthetisieren.<sup>[81]</sup> Eine alternative Variante wird in der Umsetzung von Metallhalogeniden beschrieben, die durch Donorliganden stabilisiert sind und mit freiem Carben zu den entsprechenden



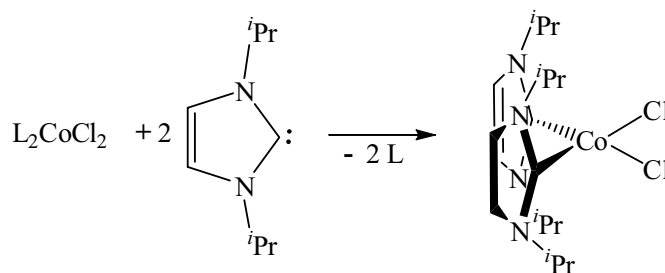
Carbenkomplexen reagieren. Die Gruppe um *W.A. Hermann* konnte auf diesem Weg Komplexe des Typs  $[\text{NiX}_2(\text{Im}^{\text{CHex}})_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) darstellen. <sup>[82]</sup>

Für Cobalt in der Oxidationsstufe +II sind bis zum heutigen Zeitpunkt relativ wenige Komplexe bekannt, welche mittels N-heterocyclischer Liganden stabilisiert werden.

### 3.2.1.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})_2\text{Cl}_2]$ **15**

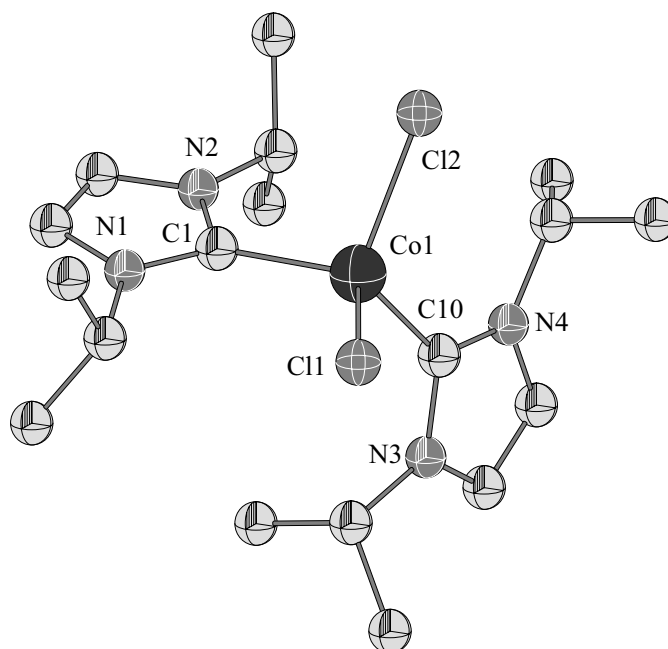
Zur Synthese von  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})_2\text{Cl}_2]$  **15** wird  $[\text{CoCl}_2]$  mit freiem Carben in THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt und die Reaktionslösung anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Als Reaktionsprodukt kann ein hellblaues Pulver isoliert werden, dessen Zusammensetzung der Elementaranalyse zufolge  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})_2\text{Cl}_2]$  entspricht. Eine Kristallstrukturanalyse sowie massenspektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch, dass es sich in diesem Falle sehr wahrscheinlich um die Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})_4][\text{CoCl}_4]$  handelt. Da an Cobalt(II)-Komplexen NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht möglich sind, und somit eine schnelle und zweifelsfreie Charakterisierung der Verbindung nicht durchführbar ist, musste eine andere Syntheseroute gefunden werden.

In Anlehnung an die von *W.A. Hermann* beschriebenen Synthesevorschriften für Nickelkomplexe, werden entsprechend Schema 8 die Donor-stabilisierten Addukte  $[\text{CoCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}]$  <sup>[83]</sup> bzw.  $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  <sup>[84]</sup> mit freiem Carben bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in THF umgesetzt und die Reaktionslösungen langsam auf Raumtemperatur erwärmt. In beiden Fällen kann eine blaue Verbindung isoliert werden, welche im Vergleich zur oben beschriebenen Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})_4][\text{CoCl}_4]$  einen deutlich dunkleren Farbton aufweist. Die Reaktionsprodukte können mittels Infrarot- und Massenspektroskopie sowie Elementar- und Einkristallstrukturanalyse als  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})_2\text{Cl}_2]$  bestimmt werden. Da im Falle des Phosphanadduktes frei gewordenes  $\text{PPh}_3$  vom Produkt abgetrennt werden muss, erweist sich das THF-Addukt  $[\text{CoCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}]$  somit als ideales Ausgangsprodukt, welches direkt mit freiem N-heterocyclischen Carben zu **15** umgesetzt werden kann.



**Schema 8:** Darstellung von  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}_2]$  **15**.

Die von den Reaktionsprodukten aus beiden Umsetzungen angefertigten Massenspektren zeigen ein Signal bei  $m/z = 433$ , welches dem Molekülion von **15** entspricht. In beiden Fällen können typische Fragmente von **15** wie  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{Cl}_2]^+$  und  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{Cl}]^+$  aufgrund des Zerfalls unter massenspektroskopischen Bedingungen detektiert werden. Durch Abkühlen einer gesättigten Acetonitrillösung von **15** lassen sich für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}_2]$  ist in Abbildung 13 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel werden in der Fußnote aufgeführt.



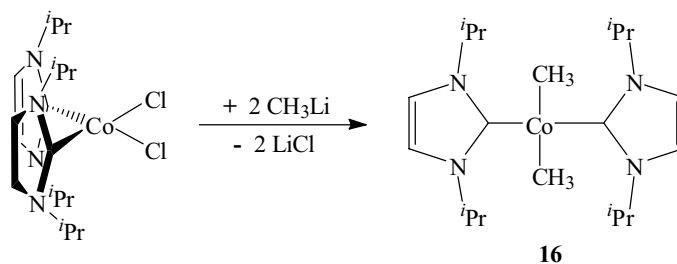
**Abbildung 13:** Die Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}_2]$  **15** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–Cl1 2.286(8), Co1–Cl2 2.290(9), Co1–C1 2.063(3), Co1–C10 2.065(3); Cl1–Co1–C1 113.22(8), Cl1–Co1–C10 108.62(8), Cl2–Co1–C1 104.73(8), Cl2–Co1–C10 114.22(8), Cl1–Co1–Cl2 107.19(3), C1–Co1–C10 108.93(12).

Verbindung **15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit und acht Molekülen in der Elementarzelle. Das zentrale Cobaltatom ist von zwei Carben- und zwei Chloroliganden in einer verzerrt-tetraedrischen Anordnung umgeben. Die Bindungslängen zu den Chloroliganden sind in **15** mit  $\text{Co1}-\text{Cl1}$  2.2864(8) Å und  $\text{Co1}-\text{Cl2}$  2.2902(9) Å gegenüber denen in  $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  mit durchschnittlich 2.212(1) Å,<sup>[85]</sup> in  $[\text{Co}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$  mit 2.227(9) Å<sup>[86]</sup> und in  $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph})_2]$  mit 2.216(2) Å<sup>[87]</sup> deutlich größer. Als Ursache hierfür kann die wesentlich höhere Elektronendichte am Metallatom aufgeführt werden. N-heterocyclische Carbene wirken, wie auch Phosphane, als starke  $\sigma$ -Donoren, jedoch ist die Donorfähigkeit bei Carbenen deutlich stärker ausgeprägt. Folglich resultiert eine höhere Elektronendichte am Cobaltatom, die sich in Form einer Schwächung der Cobalt–Chlor-Bindung äußert. Für die Cobalt–Carben-Abstände findet man Bindungslängen von  $\text{Co1}-\text{C1}$  2.063(2) Å und  $\text{Co1}-\text{C10}$  2.065(3) Å. Die Bindungswinkel  $\text{C1}-\text{Co1}-\text{C10}$  und  $\text{Cl1}-\text{Co1}-\text{Cl2}$  betragen  $108.93(12)^\circ$  bzw.  $107.19(3)^\circ$  und liegen somit sehr nahe am idealen Tetraederwinkel von  $109.47^\circ$ .

Mit dem Dihalogenkomplex **15** steht nun eine Ausgangsverbindung zur Verfügung, die unter reduktiven Bedingungen in einen Cobalt(0)-Olefinkomplex überführt oder direkt mit anderen Substraten zur Reaktion gebracht werden kann.

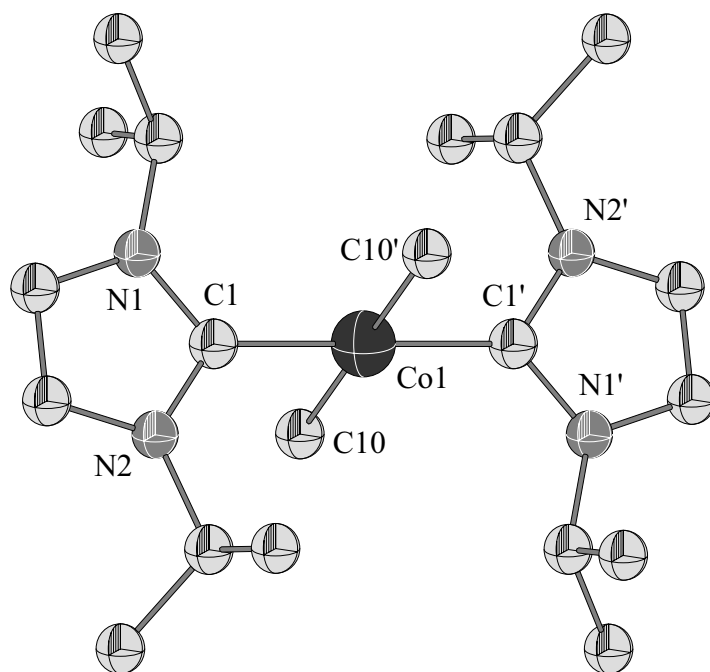
### 3.2.1.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\text{CH}_3)_2]$ **16**

Zur Generierung und Übertragung von  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2]$ -Komplexfragmenten wären verschiedene Wege denkbar. Eine Methode würde die Umsetzung mit Alkylolithium- oder Alkylgrignardverbindungen und die anschließende  $\beta$ -Eliminierung darstellen. Aus der Reaktion von **15** mit zwei Äquivalenten Methylolithium ( $\text{CH}_3\text{Li}$ ) entsprechend Schema 9 bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF kann nach Abtrennen von  $\text{LiCl}$  der Komplex  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\text{CH}_3)_2]$  **16** in Form eines dunkelgrünen Feststoffes isoliert werden.



**Schema 9:** Synthese der Bis(alkyl)-Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\text{CH}_3)_2]$ .

Verbindung **16** konnte mittels Infrarot-, Massenspektroskopie sowie Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Im Massenspektrum konnte das Signal des Molekülions bei  $m/z = 393$  nicht detektiert werden. Der Di(alkyl)-Komplex zerfällt unter massenspektroskopischen Bedingungen unter Abspaltung der Methylgruppen. So werden die Fragmente der Ionen  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})_2(\text{CH}_3)]^+$  und  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})_2]^+$  bei  $m/z = 377$  bzw. 363 detektiert. Ein weiterer Abbau von Verbindung **16** erfolgt über die schrittweise Abspaltung von Isopropylgruppen am Carbenliganden. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung konnten bei  $-40\text{ °C}$  für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})_2(\text{CH}_3)_2]$  **16** im Festkörper ist in Abbildung 14 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



**Abbildung 14:** Die Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})_2(\text{CH}_3)_2]$  **16** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{Å}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Co1}-\text{C1}$  1.905(3),  $\text{Co1}-\text{C10}$  2.056(3);  $\text{C1}-\text{Co1}-\text{C1}'$  180.00(19),  $\text{C1}-\text{Co1}-\text{C10}$  90.94(10),  $\text{C1}-\text{Co1}-\text{C10}'$  89.06(10).

Verbindung **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Das Cobaltatom ist in **16** quadratisch planar von je zwei *trans* zueinander stehenden Carben- und Methylliganden umgeben. Die starken  $\sigma$ -Donor-Fähigkeiten der N-heterocyclischen Carbenliganden ermöglichen einen *low spin* Co(II)-Komplex mit einem ungepaarten Elektron. In diesem Komplex wird aufgrund einer starken Jahn-Teller-Verzerrung die quadratisch planare Anordnung der Liganden begünstigt. Die *low spin* Konfiguration tritt für Co(II)-Komplexe eher selten auf und kommt nur in Verbindung mit

äußerst starken Donorliganden wie  $\text{CN}^-$ , *salen* (N,N'-Ethylenbis(salicylimin)) oder *diars* (1,2-Bis(dimethylarsino)benzol) vor. Der Abstand zu den Carbenliganden ist mit einer Bindungslänge von  $\text{Co1-C1}$  1.905(3) Å deutlich kürzer als der in Verbindung **15** gefundene  $\text{Co-C1}$ -Abstand mit 2.063(2) Å. Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom und den Methylliganden sind mit  $\text{Co1-C10}$  2.056(3) Å etwas länger. Leicht kürzere  $\text{Co-C}$ -Bindungslängen findet man in den tetraedrisch koordinierten Co(III)-Komplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)_2]$  mit 2.009(2) Å und 1.999(2) Å oder in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{DiPP}})(\text{CH}_3)_2]$  ( $\text{Im}^{\text{DiPP}}$  = 2,6-di(isopropyl)phenyl) mit 1.981(2) Å und 1.952(3) Å.<sup>[88]</sup> Im oktaedrisch koordinierten Komplex  $[\text{Co}(\text{CH}_3)_2(\text{N-N})_2]$  ( $\text{N-N}$  = 2,2'-Bipyridin) mit *cis*-ständigen Methylliganden werden  $\text{Co-C}$ -Bindungsabstände von 1.981(7) Å und 1.979(7) Å gefunden.<sup>[89]</sup> Die zu **16** isotypen Verbindungen  $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)_2]$ <sup>[90]</sup> bzw.  $[\text{Co}(\text{P}(n\text{-Butyl})_3)_2(\text{CH}_3)_2]$ <sup>[91]</sup> können zu einem Vergleich nicht herangezogen werden, da sie strukturell nicht untersucht wurden.

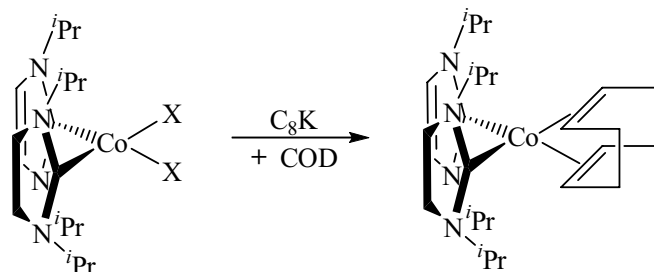
Umsetzungen von **15** mit anderen gängigen Alkyllithium-Verbindungen wie zum Beispiel *n*-BuLi oder *tert.*-BuLi führten ausschließlich zu Produktgemischen, aus denen kein definiertes Produkt isoliert werden konnte. Eine Erweiterung der Reaktionspartner auf Grignard-Verbindungen wie Phenyl-, Benzyl- oder Neopentyl-Grignard führt ebenfalls zu nicht näher charakterisierbaren Produktgemischen. Eine gezielte thermische oder photochemische Zersetzung von **16** gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

### 3.2.1.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ **17**

Zahlreiche Umsetzungen von **15** mit verschiedenen Alkyllithium-Verbindungen haben gezeigt, dass der Zugang zu Alkyl-Cobalt-Komplexen nur bedingt möglich ist. Die Notwendigkeit von lithiierten Ausgangsverbindungen beschränkt die Produktvielfalt zusätzlich. Alternativ könnte das Fragment  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2]$  durch Reduktion von **15** und unter Stabilisierung mit Olefinliganden wie zum Beispiel Cyclooctadien generiert werden. In Folgereaktionen könnte somit unter Substitution des COD-Liganden das elektronenreiche Fragment  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2]$  auf organische Substrate übertragen werden.

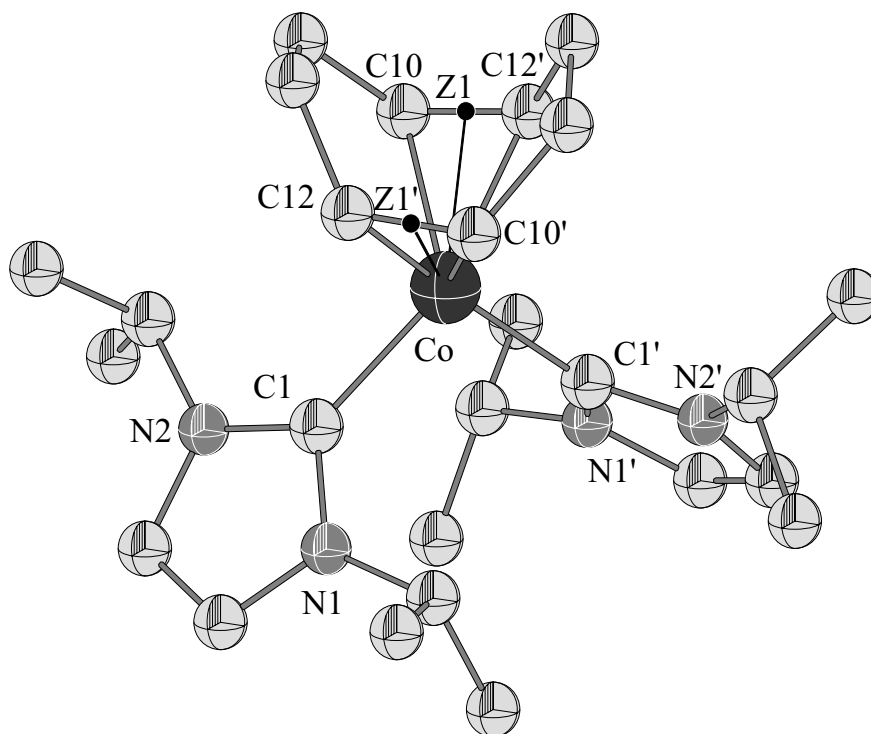
Durch die Reaktion von **15** mit 1,5-*cis-cis*-Cyclooctadien unter reduktiven Bedingungen kann entsprechend des in Schema 10 aufgezeigten Reaktionsweges der Olefinkomplex  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  **17** erhalten werden. Zur Reduktion des Cobaltkomplexes kann

Natrium-Naphthalid oder Kaliumgraphit ( $C_8K$ ) verwendet werden. Letzteres eignet sich besonders gut, da sich bei der Reaktion gebildetes  $KCl$  sowie Graphit bequem vom Produkt abtrennen lassen.



**Schema 10:** Umsetzung von **15** mit COD unter reduktiven Bedingungen zum Olefinkomplex  $[Co(Im^{iPr})_2(\eta^4-C_8H_{12})]$  **17**.

Verbindung **17** fällt als dunkelgrüner Feststoff an und wurde mittels Infrarot- und Massenspektroskopie sowie Elementar- und Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Im Massenspektrum wurde das Signal des Molekülions nicht beobachtet, jedoch können typische Fragmente eines Zerfalls unter massenspektroskopischen Bedingungen, wie  $[Co(Im^{iPr})_2]^+$  bei  $m/z = 363$  detektiert werden. Die Verbindung  $[Co(Im^{iPr})_2(\eta^4-C_8H_{12})]$  zerfällt weiterhin unter schrittweiser Abspaltung von Isopropylgruppen aus den Carbenliganden. Aus einer konzentrierten Hexanlösung konnten bei  $-40\text{ °C}$  geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur von Verbindung **17** im Kristall ist in Abbildung 15 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



**Abbildung 15:** Die Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  **17** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C1 2.017(4), Co–C10 2.071(4), Co–C12 2.072(3), C10–C12' 1.416(7); C1–Co–C1' 96.40(2), C1–Co–C10 115.71(17), C1–Co–C12 91.39(14), C10–Co–C12 83.03(14), C10–Co–C12' 39.96(18), C1–Co–Z1 135.36, C1–Co–Z1' 103.57, Z1–Co–Z1' 89.6.

Verbindung **17** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  mit je vier Molekülen in der Elementarzelle. Im Gegensatz zur Nickelverbindung  $[\{\text{Ni}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  wird keine Spezies mit einer verbrückenden Olefineinheit erhalten. In der Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  wird das Cobaltatom über beide  $\pi$ -Bindungen des Cyclooctadienliganden koordiniert. Werden als Referenzpunkte für den COD-Liganden die Zentren der Doppelbindungen gewählt, so wird das zentrale Cobaltatom von Z1, Z1' und den beiden Carbenliganden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungsabstände des Cobaltatoms hin zu den Kohlenstoffatomen des COD-Liganden betragen für Co–C10 2.071(4) Å bzw. für Co–C12 2.072(3) Å und sind somit vergleichbar mit den Bindungslängen in  $[(\text{Cyclooctenyl})\text{Co}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  <sup>[92]</sup> mit durchschnittlich 2.06 Å oder in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  mit Werten zwischen 2.010(2) Å und 2.025 Å. Die Bindungslängen zwischen C10 und C12' bzw. C10' und C12 sind mit 1.416(7) Å länger als für eine Doppelbindung zu erwarten wäre. Anhand des Modells von *M.J.S. Dewar, J. Chatt* und *L.A. Duncanson* <sup>[93, 94]</sup> kann der größere Abstand mit einer Abnahme der

C=C-Bindungsordnung durch Koordination der Doppelbindung an ein Übergangsmetallatom erklärt werden.

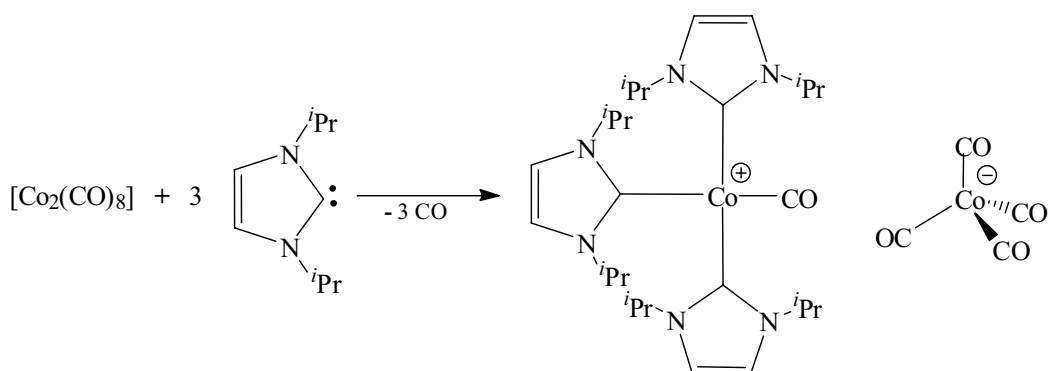
Die Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  zeigt sich als unreaktiv, da der COD-Ligand über beide  $\pi$ -Bindungen irreversibel an das Cobaltatom gebunden ist. Reaktionen von **17**, bei denen das elektronenreiche Fragment  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2]$  unter Abspaltung des COD-Liganden auf andere Reaktionspartner übertragen werden soll, bleiben somit ohne Erfolg.

### 3.2.1.4 Umsetzungen von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit $\text{Im}^{i\text{Pr}}$

Dicobaltoctacarbonyl  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  ist in der Chemie des Cobalt eine weit verbreitete Ausgangsverbindung. Durch die Einführung eines N-heterocyclischen Carbenliganden in  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  könnten Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\text{CO})_2]$  oder  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})_3]_2$  zugänglich sein, die beispielsweise als Katalysatoren für Hydroformylierungsreaktionen dienen könnten. Weiterhin sollte durch Photolyse die Freisetzung eines elektronenreichen Cobalt-Carben-Komplexfragmentes möglich sein. Im Verlauf dieser Arbeit konnte von *H. van Rensburg et al.* der erste dimere Komplex  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{CO})_3]_2$  ( $\text{Im}^{\text{Mes}} = 1,3\text{-bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden}$ )<sup>[35]</sup> isoliert werden. Dimere Cobaltkomplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]_2$ , die durch Phosphanliganden ( $\text{PR}_3$ ) stabilisiert werden, sind in der Literatur<sup>[95-97]</sup> ausführlich beschrieben.

Erste Untersuchungen der Reaktion von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  zeigten, dass die aufgrund der Stöchiometrie erwartete dimere Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})_3]_2$  nicht isoliert werden kann. Auch das Protonen-NMR-Spektrum lässt anhand des Signalmusters keine Rückschlüsse auf die genaue Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zu. Diese konnten erst durch eine Kristallstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen erhalten werden. Entsprechend des in Schema 11 aufgezeigten Reaktionsweges reagiert  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit drei Äquivalenten  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  zur ionischen Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3(\text{CO})]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  **18**.





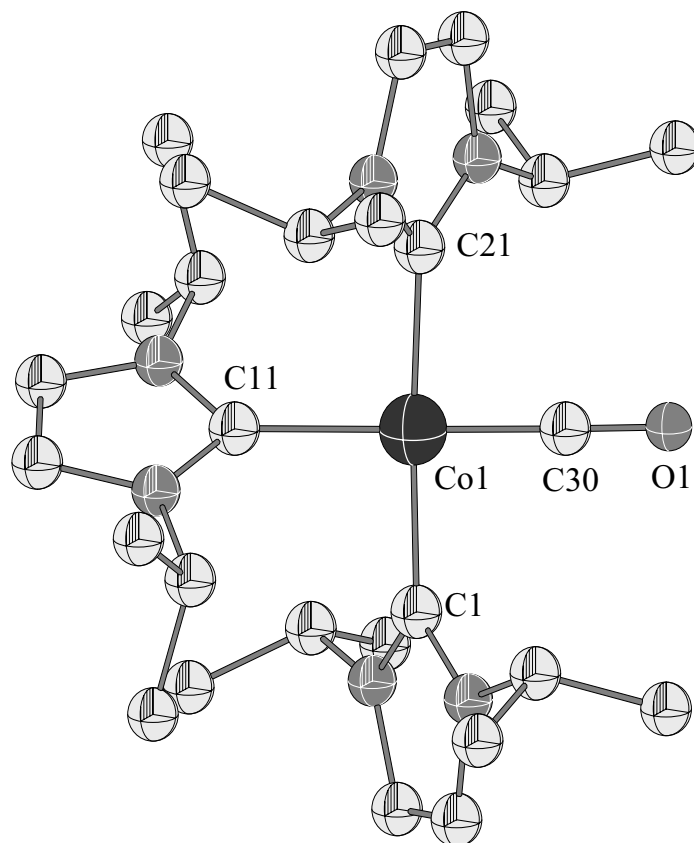
**Schema 11:** Darstellung der ionischen Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3(\text{CO})]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  **18**.

Von der Bildung ionischer Reaktionsprodukte wird auch im Falle der Phosphan-stabilisierten Komplexe berichtet, welche jedoch durch Erwärmen in die dimeren Verbindungen überführt werden können.<sup>[95]</sup> Für die Umsetzung von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  wird jedoch unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie stets Verbindung **18** erhalten. Ein Erwärmen der Reaktionslösung von **18** führt nicht zur Bildung einer dimeren Spezies.

Das dunkelblaue Reaktionsprodukt **18** fällt nach Entfernen des Lösungsmittels stets als äußerst oxidationsempfindlicher, klebriger Rückstand an und kann mittels Infrarot- und NMR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. So werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **18** für die Protonen der Isopropylgruppen des *trans*-ständigen Carbenliganden stark verbreiterte Signale bei 1.01 ppm, für die der beiden *cis*-ständigen Carbenliganden bei 1.21 ppm und 1.48 ppm beobachtet. Die Septetts der Methinprotonen können ebenfalls nicht aufgelöst werden und sind als breite Multipletts bei 4.59 ppm (*trans*) und 5.25 ppm (*cis*) zu finden. Die Rückgratprotonen des Carbenliganden werden bei 7.17 ppm (*trans*) und 7.34 ppm (*cis*) detektiert. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können die Resonanzen der Kohlenstoffatome in den erwarteten Bereichen gefunden werden. Die Signale der Carbenkohlenstoffatome, sowie die der Carbonylliganden können aufgrund der begrenzten Löslichkeit in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln nicht detektiert werden.

Im Infrarot-Spektrum dominiert eine stark verbreiterte Bande bei  $1890\text{ cm}^{-1}$ , die dem  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion zugeordnet werden kann. Dieses Signal wiederum überlagert aufgrund seiner Intensität die Carbonylbande des Kations  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3(\text{CO})]^+$ , welche entsprechend den vergleichbaren Carbonylverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **29** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **30**, mit Banden bei  $1877\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1892\text{ cm}^{-1}$ , bei einer ähnlichen Wellenzahl vermutet wird.

An Einkristallen, die durch langsames Abkühlen einer heißen  $C_6D_6$ -Lösung erhalten werden, kann eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Molekülstruktur des Kations von **18** im Kristall ist in Abbildung 16 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



**Abbildung 16:** Die Molekülstruktur des Kations von Verbindung  $[Co(Im^{iPr})_3(CO)]^+ [Co(CO)_4]^-$  **18** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–C1 1.939(3), Co1–C11 1.997(4), Co1–C21 1.945(3), Co1–C30 1.701(5), C30–O1 1.158(5); C1–Co1–C11 91.47(14), C1–Co1–C21 176.57(16), C1–Co1–C30 89.25(16), C11–Co1–C21 91.84(15), C11–Co1–C30 178.3(2), C21–Co1–C30 87.41(16), Co1–C30–O1 178.8(4).

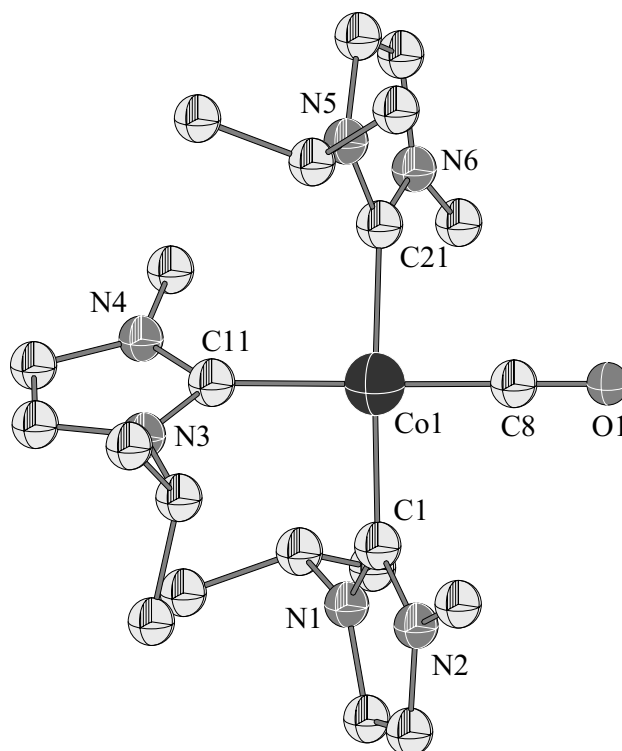
Verbindung **18** kristallisiert als diskretes Ionenpaar in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Im Anion  $[Co(CO)_4]^-$  liegt das Cobaltatom tetraedrisch koordiniert vor und ist mit einer mittleren  $Co2-C_{\text{Carbonyl}}$ -Bindungslänge von 1.759 Å vergleichbar mit dem Anion in Verbindung  $[Co(Im^{Mes})_2(CO)_3]^+ [Co(CO)_4]^-$  [98] mit 1.765 Å. Das Cobaltatom im Kation  $[Co(Im^{iPr})_3(CO)]^+$  hingegen wird von drei Carben- und einem Carbonylliganden quadratisch planar koordiniert. Die Carbenliganden sind dabei aufgrund der sperrigen Isopropylgruppen zwischen  $56.60^\circ$  –  $59.40^\circ$  aus der von den

Kohlenstoffatomen C1, C11, C21 und C30 aufgespannten Ebene herausgedreht. Die Co1–C30-Bindungslänge mit 1.701(5) Å ist gegenüber den Bindungslängen im Anion leicht verkürzt, was auf die erhöhten Rückbindungsanteile in der Co1–CO-Bindung im Vergleich zur Co2–CO-Bindung zurückgeführt werden kann. In Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})_2(\text{CO})_3]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  [98] werden für die Co–C<sub>Carbonyl</sub>-Bindungslängen im Kation mit Co–C1 1.740(5) Å, Co–C2 1.776(5) Å und Co–C3 1.804(6) Å leicht größere Werte gefunden, was auf eine schwächere Rückbindung vom Metall zum Carbonylliganden im Vergleich zu Verbindung **18** hindeutet. Die beiden *trans*-ständigen Carbenliganden weisen mit Bindungslängen von Co1–C1 1.939(3) Å und Co1–C21 1.945(3) Å einen leicht verkürzten Abstand hin zum Cobaltatom auf, als der Carbenligand *trans*-ständig zum Carbonylliganden mit Co1–C11 1.997(4) Å. Mit einer mittleren Co–C<sub>Carben</sub>-Bindungslänge von 1.960 Å sind die Werte mit 1.984(4) Å und 1.988(4) Å, wie sie in Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})_2(\text{CO})_3]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  gefunden werden, jedoch vergleichbar.

Um den Einfluss der Substituenten am Carbenliganden auf die Produktbildung untersuchen zu können, wurde  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit einem gemischt-substituierten N-heterocyclischen Carben umgesetzt. Eine Isopropylgruppe am Carbenliganden wird gegen die sterisch weniger anspruchsvolle Methylgruppe ausgetauscht und mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  zur Reaktion gebracht, wodurch die zu **18** isotype Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr,Me}})_3(\text{CO})]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  **19** ( $\text{Im}^{\text{iPr,Me}}$  = 1-methyl-3-isopropyl-imidazol-2-yliden) erhalten wurde.

Verbindung **19** kann nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum als blauer, klebriger Rückstand isoliert werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden für die Protonen der Carbenliganden stark verbreiterte Signale gefunden. Die Protonen der Isopropylgruppen bzw. der Methylgruppen der *trans*-ständigen Carbenliganden werden bei 1.10 ppm bzw. 3.86 ppm, die der *cis*-ständigen bei 1.27 ppm bzw. 4.06 ppm detektiert. Die Septetts der Methinprotonen sind ebenfalls stark verbreitert bei 4.29 ppm (*trans*) und 5.03 ppm (*cis*) zu finden. Stark tieffeldverschoben werden die Rückgratprotonen des Carbenliganden bei 7.10 ppm (*trans*) und bei 7.29 ppm (*cis*) beobachtet. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden die Kohlenstoffatome in den erwarteten Bereichen detektiert.

Kristalle von Verbindung **19**, welche zur Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, können aus einer gesättigten THF-Lösung, die mit Hexan überschichtet wird, erhalten werden. Die Molekülstruktur des Kations der ionischen Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr,Me}})_3(\text{CO})]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  ist in Abbildung 17 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



**Abbildung 17:** Die Molekülstruktur des Kations von Verbindung  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr,Me}})_3(\text{CO})]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  **19** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–C1 1.917(3), Co1–C11 1.994(3), Co1–C21 1.910(3), Co1–C8 1.703(3), C8–O1 1.152(4), (Anion) Co2–C<sub>Carbonyl</sub>  $\emptyset$  1.753; C1–Co1–C11 91.52(11), C1–Co1–C21 169.81(11), C1–Co1–C8 89.17(12), C11–Co1–C21 91.29(11), C11–Co1–C8 173.55(13), C21–Co1–C8 89.14(12), Co1–C8–O1 178.90(3), (Anion) C<sub>Carbonyl</sub>–Co2–C<sub>Carbonyl</sub> 106.99(16) – 111.35(16).

Verbindung **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Wie auch in Verbindung **18** liegen im Kristall von **19** das Kation  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr,Me}})_3(\text{CO})]^+$  und das Anion  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  als diskretes Ionenpaar vor. Im Anion wird das Cobaltatom von vier Carbonylliganden tetraedrisch koordiniert, wobei die Winkel der Carbonylliganden zwischen  $106.99(16)^\circ$  und  $111.35(16)^\circ$  liegen. Das Cobaltatom im Kation von **19** wird, analog zu Verbindung **18**, von je drei Carbenliganden und einem Carbonylliganden nahezu quadratisch planar koordiniert. Dabei fällt auf, dass in den beiden *cis*-ständigen Carbenliganden die Isopropylgruppen an den Stickstoffatomen N1 und N5 in einer *trans*-Konfiguration zu einander stehen. Anhand von Abbildung 17 lässt sich erkennen, dass die Isopropylgruppe an N5 aus der Bildebene heraus zeigt, die Isopropylgruppe an N1 wiederum in die Bildebene hinein ragt. Daraus resultiert eine größere Wechselwirkung zwischen den Isopropylgruppen an N3 und N5. In Folge der sterischen Abstoßungen steht der Carbenligand mit N5 mit  $70.71^\circ$  nahezu senkrecht zu einer idealisierten Ebene, welche von

den Carbenkohlenstoffatomen C1, C11 und C21 sowie dem Carbonylkohlenstoffatom C8 aufgespannt wird. Der Carbenligand mit N1 ist um  $65.57^\circ$ , der mit N3 um  $54.77^\circ$  aus dieser Ebene gedreht. Weiterhin sind die Winkel von C11–Co1–C8  $173.55(13)^\circ$  und C1–Co1–C21  $169.81(11)^\circ$  geringer, als die vergleichbaren Winkel in **18**, von C11–Co1–C30 mit  $178.3(2)^\circ$  und C1–Co–C21 mit  $176.57(16)^\circ$ . Die Substitution von jeweils einer Isopropylgruppe am N-heterocyclischen Carben gegen eine Methylgruppe bewirkt, dass weniger Elektronendichte auf das zentrale Cobaltatom übertragen werden kann. Dies wirkt sich auf die in **19** gefundenen Co–C-Bindungslängen zwischen Carbenliganden und Cobaltatom aus. Für die *trans*-ständigen Liganden werden mit Co1–C1  $1.917(3) \text{ \AA}$  und Co1–C21  $1.910(3) \text{ \AA}$  etwas kürzere Abstände als in **18** gefunden. Die Co1–C11-Bindungslänge ist mit  $1.994(3) \text{ \AA}$  nahezu identisch zu Co1–C11 mit  $1.997(4) \text{ \AA}$  in **18**. Der isotype Aufbau der Verbindungen **18** und **19** ermöglicht auch den direkten Vergleich der Bindungslängen vom Cobaltatom hin zum Carbonylliganden. In Verbindung **19** werden Abstände von Co1–C8  $1.703(3) \text{ \AA}$  und C8–O1  $1.152(4) \text{ \AA}$  gefunden, wohingegen in **18** für Co1–C30  $1.701(5) \text{ \AA}$  bzw. C30–O1  $1.158(5) \text{ \AA}$  gemessen werden. Ein Substitutionseffekt, wie er anhand der Co–C<sub>Carben</sub>-Bindungsabständen beobachtet wird, kann für die Bindungsabstände im Carbonylliganden nicht festgestellt werden.

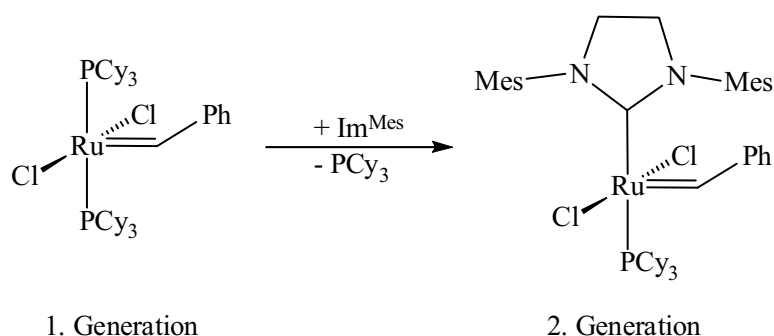
Umsetzungen von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit den N-heterocyclischen Carbenen  $\text{Im}^{n\text{Pr}}$  ( $\text{Im}^{n\text{Pr}} = 1,3$ -Di(*n*-propyl)-imidazol-2-yliden) und  $\text{Im}^{\text{Me}}$  ( $\text{Im}^{\text{Me}} = 1,3$ -Di(methyl)-imidazol-2-yliden) führen ebenfalls zu blauen, öligen Reaktionsprodukten, die jedoch nicht näher charakterisiert wurden.

Das schlechte Löslichkeitsverhalten der ionischen Verbindungen in den gängigen organischen Lösungsmitteln, die damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Aufreinigung der Produkte sowie die fehlende Reaktivität gegenüber organischen Substraten unter thermischen und photolytischen Bedingungen sprachen gegen eine weitere Verwendung der hier vorgestellten Verbindungen **18** und **19**.

### 3.2.2 Einführung N-heterocyclischer Carbene in Rhodiumkomplexe

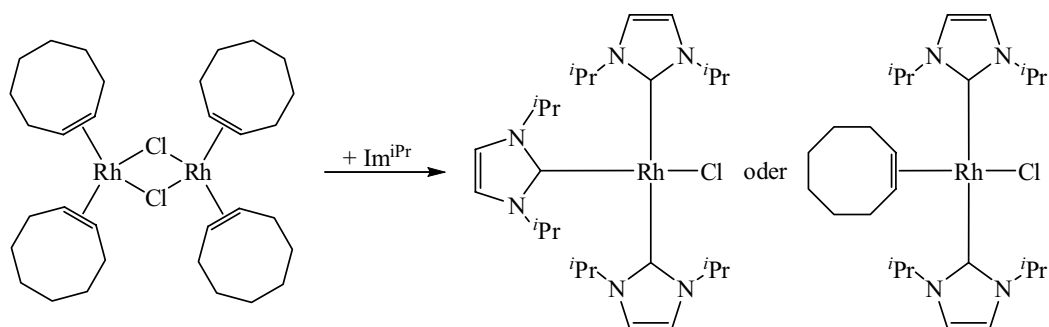
Im Jahre 1966 wurde von *G. Wilkinson* und Mitarbeitern die in der Zwischenzeit als Wilkinson-Katalysator bekannte Rhodiumverbindung  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  vorgestellt.<sup>[99]</sup> In den folgenden Jahren zeigte sich das große katalytische Potential dieser Verbindung, die sich beispielsweise als Homogenkatalysator für Hydrierungen, Hydroformylierungen und Hydrosilylierungen einsetzen lässt. Die hervorragenden katalytischen Eigenschaften dieser Verbindung sind unter anderem auf die hohe Elektronendichte am Rhodiumatom durch die Phosphanliganden, sowie deren Fähigkeiten eine zusätzliche Koordinationsstelle an diesem bereitzustellen, zurückzuführen.

Als weiteres Beispiel können die sogenannten Grubbs-Katalysatoren  $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})\text{Cl}_2]$ <sup>[100]</sup> bzw.  $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{CHPh})\text{Cl}_2]$ <sup>[101]</sup> (Cy = Cyclohexyl; Mes = Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl) aufgeführt werden. Grubbs-Katalysatoren können in der Olefinmetathese eingesetzt werden und eignen sich unter anderem für Ringöffnungs-, Ringschluss- und Kreuzmetathesereaktionen.<sup>[102, 103]</sup> Der Grubbs-Katalysator der ersten Generation wurde durch zwei Phosphanliganden stabilisiert, die in Analogie zum Wilkinson-Katalysator eine hohe Elektronendichte am Metallatom erzeugen sowie bei Bedarf eine freie Koordinationsstelle bereitstellen können. Durch den Austausch eines Phosphanliganden durch ein N-heterocyclisches Carben, wie in Abbildung 18 dargestellt, konnte die Aktivität des Katalysators deutlich verbessert werden. Diese Verbesserung wird auf die leichtere Dissoziation des Phosphanliganden in *trans*-Stellung zum Carben im Vergleich zu  $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})\text{Cl}_2]$  zurückgeführt.



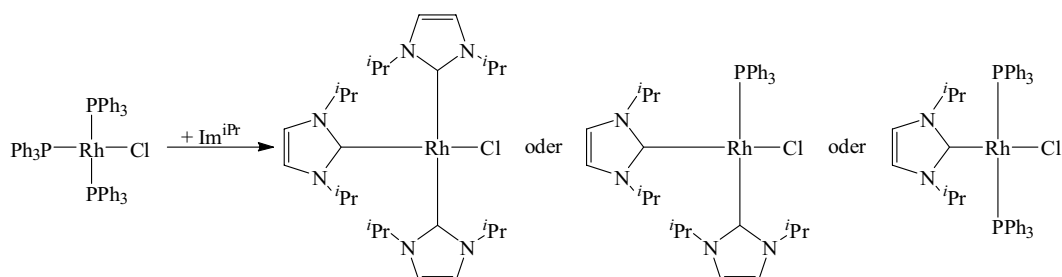
**Abbildung 18:** Grubbs-Katalysatoren der ersten Generation  $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})\text{Cl}_2]$  (links) bzw. der zweiten Generation  $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{CHPh})\text{Cl}_2]$  (rechts).

Im Anschluss an die Arbeiten am leichteren Homologen Cobalt sollten nun Rhodiumkomplexe dargestellt werden, die in Anlehnung an die Wilkinson- bzw. Grubbs-Katalysatoren nicht durch Phosphanliganden sondern durch N-heterocyclische Carbenliganden stabilisiert werden. Als Ausgangsverbindungen sind hier unter anderem der Wilkinson-Katalysator direkt oder Rhodium-Olefin-Verbindungen denkbar. Durch die Substitution jeweils eines Olefinliganden in  $[\{\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}\}]_2$  und der gleichzeitigen homolytischen Spaltung des dinuklearen Komplexes sind zum Beispiel Olefinkomplexe denkbar, die in weiteren Reaktionen durch Dissoziation des Olefinliganden eine freie Koordinationsstelle am Rhodiumatom schaffen können. Ferner ist die vollständige Substitution der Cyclooctenliganden denkbar, was einen dreifach Carben-substituierten Komplex des Typs  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{Cl}]$  zur Folge hätte (vgl. Schema 12).



**Schema 12:** Mögliche Reaktionsprodukte der Reaktion von  $[\{\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}\}]_2$  mit freiem Carben  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$ .

Auf ähnliche Weise könnten entsprechend Schema 13 durch die Substitution von einem, zwei oder drei Phosphanliganden in Verbindung  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  neuartige Rhodiumkomplexe dargestellt werden, die teilweise oder vollständig durch N-heterocyclische Carbenliganden stabilisiert sind. Die Fähigkeit von N-heterocyclischen Carbenliganden, Phosphane aus der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen zu verdrängen, hat sich unter anderem bei der Synthese von  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}_2]$  **15** gezeigt.

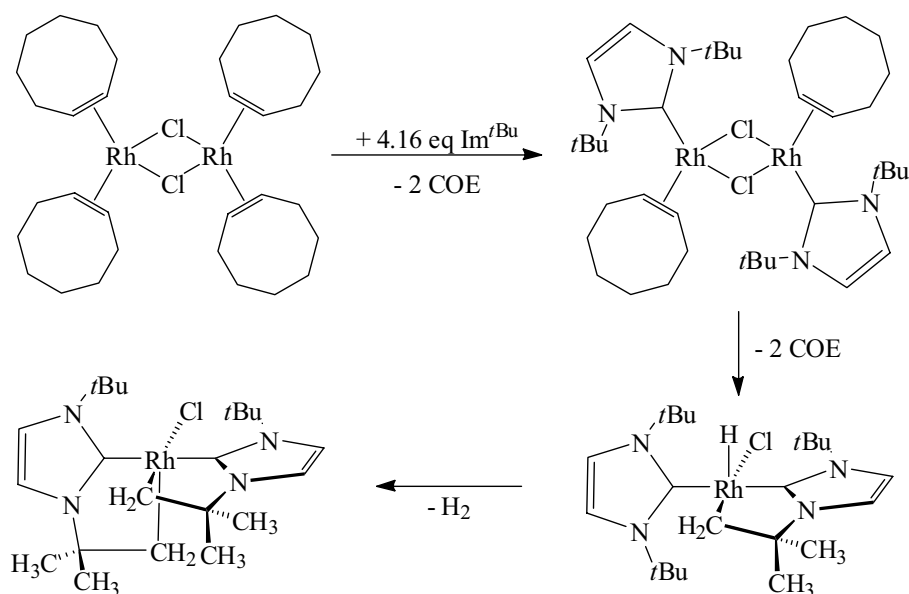


**Schema 13:** Denkbare Reaktionsprodukte aus der Umsetzung des Wilkinson-Katalysators mit freiem Carben  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$ .

In all diesen Verbindungen sollten die besseren Donorfähigkeiten von Carbenliganden, die als reine  $\sigma$ -Donoren fungieren, die elektronische Situation am Rhodiumatom positiv beeinflussen können und unter Umständen Verbindungen hervorbringen, die sich als Homogenkatalysator eignen.

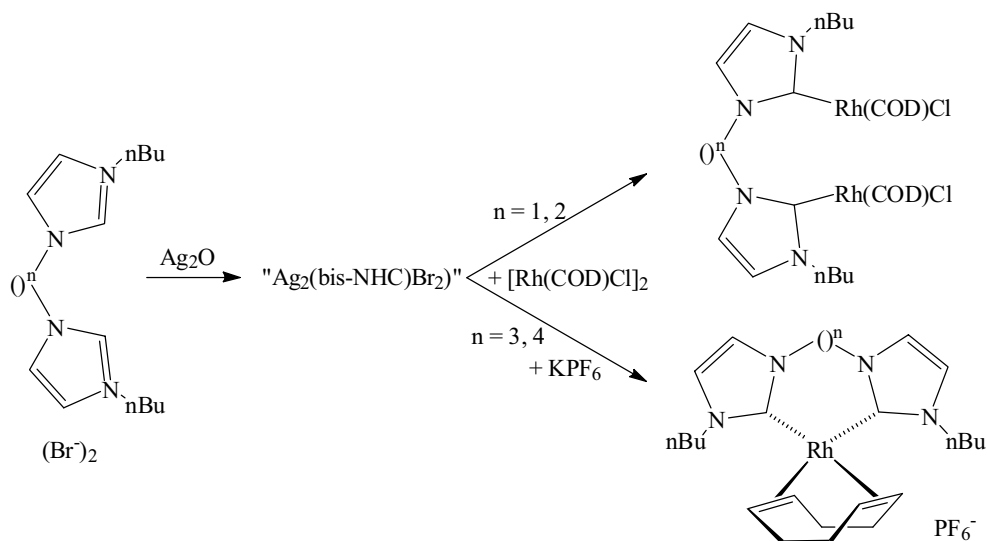
Die Verwendung des *iso*-Propyl-substituierten Carbenliganden  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  soll weiterhin verhindern, dass es zu einer intramolekularen C–H-Aktivierung kommen kann, wie sie zum Beispiel *S.P. Nolan et al.* für *tert.*-Butyl-substituierte Carbenliganden beobachtet wird. Setzt man  $[\{\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}\}_2]$  mit vier Äquivalenten  $\text{Im}^{i\text{Bu}}$  um, so wird in einem mehrstufigen Prozess die Rhodiumverbindung homolytisch gespalten und unter Substitution der COE-Liganden durch Carbenliganden stabilisiert. Durch die räumliche Nähe der sperrigen *tert.*-Butylgruppen zum Rhodiumatom kommt es entsprechend Schema 14 zu einer doppelten intramolekularen C–H-Aktivierung an den Methylgruppen des Carbenliganden. <sup>[104-106]</sup>





**Schema 14:** Doppelte intramolekulare C–H-Aktivierung an einem Rhodiumkomplex des Typs  $[\text{Rh}(\text{Im}^{t\text{Bu}})_2\text{Cl}]$ .<sup>[104-106]</sup>

Für das Metall Rhodium sind weiterhin Verbindungen bekannt, die durch chelatisierende Carbenliganden stabilisiert werden, wie sie unter anderem von *R.H. Crabtree et al.* beschrieben wurden. So können entsprechend Schema 15 in Abhängigkeit von der Brückenlänge zwischen den Carbenliganden, mononukleare Rhodiumkomplexe des Typs  $[\text{Rh}(\{\text{CH}_2\}_n\text{Im}^{n\text{Bu}}_2)(\text{COD})] \text{PF}_6$  bzw. dinukleare Verbindungen des Typs  $[\{\{\text{CH}_2\}_n\text{Im}^{n\text{Bu}}_2\}\{\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}\}_2]$  erhalten werden.<sup>[107]</sup>

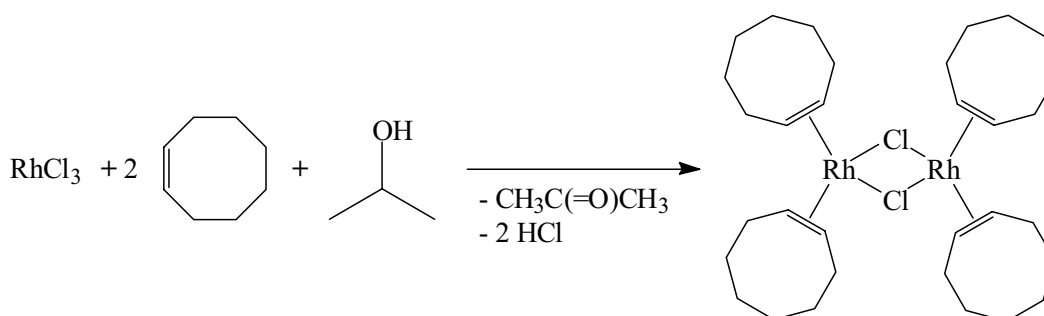


**Schema 15:** Chelatisierende Carbenliganden führen zu mono- bzw. dinuklearen Rhodium-Carbenkomplexen.

Weitere Arbeitsgruppen wie zum Beispiel *C.M. Crudden*, *S.P. Nolan* und *M.F. Lappert* beschreiben eine Vielzahl von Rhodiumkomplexen, die unter anderem durch Ligandensubstitution des Wilkinson-Katalysators  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  vollständig oder nur teilweise Carben-stabilisiert sind. <sup>[108-111]</sup>

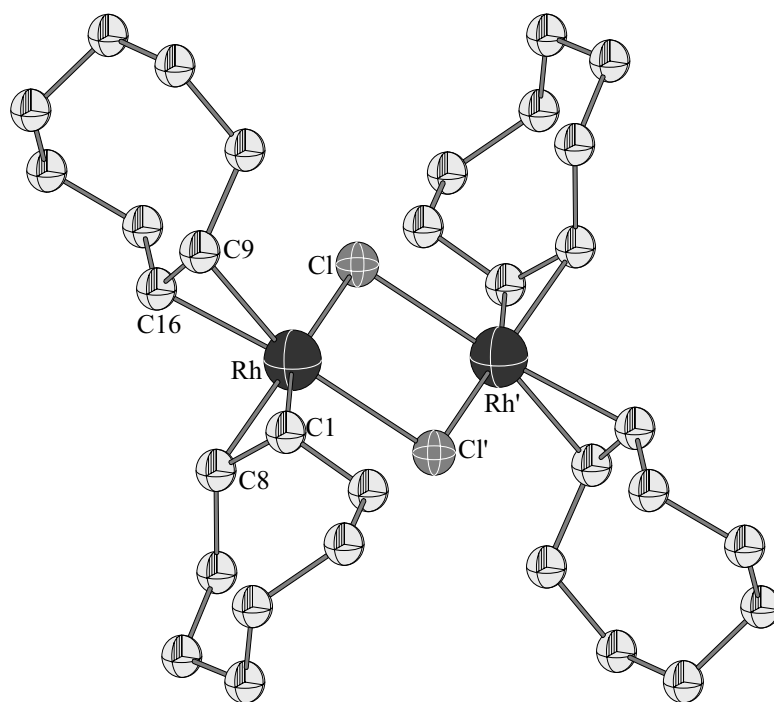
### 3.2.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\{(\text{COE})_2\text{RhCl}\}_2]$ **20**

Zur Darstellung der oben genannten Verbindungen soll unter anderem die literaturbekannte Verbindung  $[\{(\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl})\}_2]$  als Ausgangssubstanz dienen. Diese kann in Anlehnung an eine Literaturvorschrift entsprechend Schema 16 aus  $\text{RhCl}_3$  und Cycloocten dargestellt werden. <sup>[112]</sup> Die Wahl des Olefinliganden fällt in diesem Fall bewusst auf Cycloocten und nicht etwa 1,5-Cyclooctadien, da von letzterem bekannt ist, dass der Ligand unter Umständen über beide Doppelbindungen an das Metallatom koordiniert und somit in einigen Fällen nur schwer substituierbar ist.



**Schema 16:** Darstellung von  $[\{(\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl})\}_2]$  **20** aus  $\text{RhCl}_3$  und Cycloocten.

Leicht abgeänderte Reaktionsbedingungen bringen den Rhodiumkomplex  $[\{(\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl})\}_2]$  **20** in guten Ausbeuten und in hoher Reinheit hervor. Die Verbindung wurde durch Infrarot-Spektroskopie und elementaranalytisch charakterisiert. Obwohl Verbindung **20** in der Rhodiumchemie als allgemeine Ausgangsverbindung akzeptiert ist, wurde der Komplex bis zum heutigen Zeitpunkt strukturell nicht charakterisiert. Durch langsame Diffusion von Pentan in eine bei Raumtemperatur gesättigte Toluollösung von  $[\{(\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl})\}_2]$  können Einkristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Molekülstruktur von Verbindung **20** ist in Abbildung 19 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



**Abbildung 19:** Die Molekülstruktur von  $[\{\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2\text{Cl}\}_2]$  **20** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh–Cl 2.413(2), Rh'–Cl 2.4196(18), Rh–C1 2.158(7), Rh–C8 2.135(6), Rh–C9 2.142(7), Rh–C16 2.163(7), C1–C8 1.384(11), C9–C16 1.374(10); Rh–Cl–Rh' 102.18(7), Cl–Rh–Cl' 77.82(7), C1–Rh–C9 85.2(3), C8–Rh–C16 85.3(3), C1–Rh–Cl' 90.4(2), C8–Rh–Cl' 100.5(2).

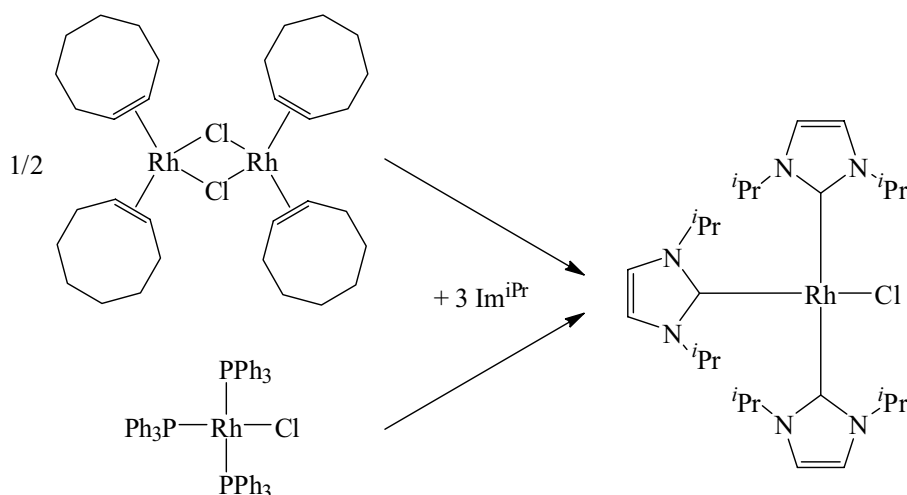
Die dinukleare Verbindung **20** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Rhodiumatome werden in Verbindung **20** jeweils von zwei Cycloocten- und zwei Chloroliganden pseudo-quadratisch planar koordiniert, wobei die beiden Chloratome gleichzeitig als Brückenliganden zwischen den beiden Metallatomen dienen. Das für  $[\{\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}\}_2]$  gefundene Strukturmotiv entspricht somit den Verbindungen  $[\{\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}\}_2]$ <sup>[113]</sup> und  $[\{\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}\}_2]$ .<sup>[114]</sup> Der Vergleich von **20** mit der COD-stabilisierten Verbindung zeigt, dass die Abstände vom Rhodiumatom hin zu den Chloratomen mit Werten von 2.413(2) Å bzw. 2.4196(18) Å gegenüber gemittelten 2.39 Å in der Verbindung  $[\{\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}\}_2]$  leicht vergrößert sind. Gleiches zeigt sich auch für die Rhodium–Kohlenstoff-Abstände, die in **20** für Rh–C1, Rh–C8, Rh–C9 und Rh–C16 2.158(7) Å, 2.135(6) Å, 2.142(7) Å und 2.163(7) Å betragen und somit gegenüber dem mittleren Abstand von 2.12 Å in  $[\{\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}\}_2]$  geringfügig verlängert sind. Aufgrund der nur einfach  $\eta^2$ -koordinierenden Cyclooctenliganden wird am Rhodiumatom ein deutlich unterschiedlicher Winkel Cl–Rh–Cl' bzw. Rh–Cl–Rh' mit 77.82(7)° bzw. 102.18(7)° gegenüber gemittelten 85.0° bzw. 94.5° in der COD-substituierten

Verbindung vorgefunden. Durch die veränderte Geometrie verkürzt sich der Cl–Cl'-Abstand auf 3.036(4) Å, der Rh–Rh'-Abstand vergrößert sich dementsprechend auf 3.761(6) Å, verglichen mit der zuletzt genannten Verbindung mit Werten von 3.22 Å bzw. 3.498 Å. Die Cyclooctenliganden stehen in Verbindung **20** aus sterischen Gründen in einem Winkel von 74.51(3)° zur Ebene, die von den beiden Rhodium- und Chloratomen aufgespannt wird.

Durch die Synthese von Verbindung  $[\{(\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl})\}_2]$  **20** sollte somit ein Chloro-verbrückter Olefinkomplex des Rhodium zur Verfügung stehen, der unter Substitution der Olefinliganden durch Carbenliganden in Komplexe, die durch N-heterocyclische Carbenliganden stabilisiert werden, überführt werden soll.

### 3.2.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{Cl}]$ **21**

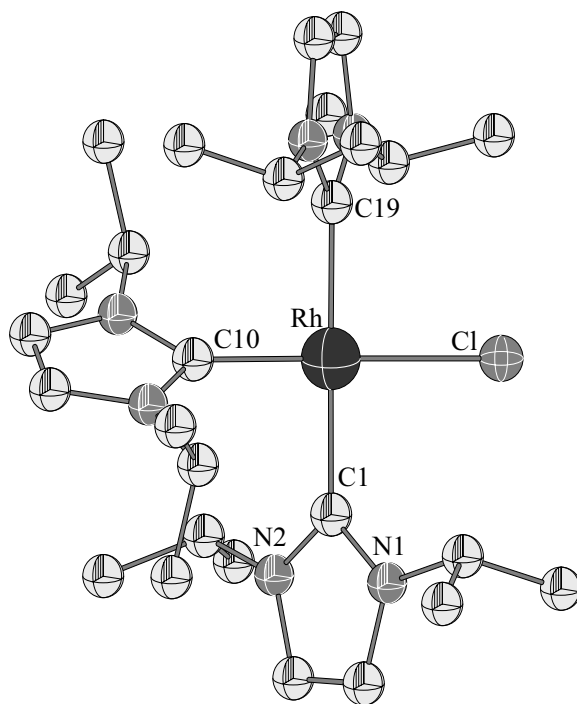
Neben der Umsetzung von Verbindung **20** mit Carbenen könnte auch durch die vollständige Substitution der Phosphanliganden des Wilkinson-Katalysators eine Rhodiumverbindung erhalten werden, welche durch die N-heterocyclischen Carbenliganden substituiert ist. Die Umsetzung von  $[\{(\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl})\}_2]$  **20** bzw.  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  mit je drei Äquivalenten Carben pro Rhodiumatom liefert wie erwartet entsprechend Schema 17 eine zum Wilkinson-Katalysator  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  analoge Carben-stabilisierte Verbindung  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{Cl}]$  **21**.



**Schema 17:** Die Darstellung von  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{Cl}]$  **21** kann wahlweise aus  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  oder  $[\{(\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl})\}_2]$  **20** erfolgen.

Die Zusammensetzung von Verbindung **21** konnte mittels IR- und Massenspektroskopie, NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch bestätigt werden. So können im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **21** zwei für den Carbenliganden typische Signalsätze gefunden werden. Das Integrationsverhältnis von jeweils 2:1 bestätigt den vermuteten Aufbau mit zwei Carbenliganden in *cis*- und einem in *trans*-Position zum Chloroliganden. Für die Protonen der Methylgruppen in *cis*-Position wird je ein Dublett bei 0.82 ppm bzw. 0.93 ppm, für die Protonen in *trans*-Position ein Dublett bei 1.52 ppm detektiert. Die Methinprotonen werden jeweils als vollständig aufgelöstes Septett bei 6.25 ppm (*trans*) und 6.46 ppm (*cis*) gefunden. Stark tieffeldverschoben können die Resonanzen der Rückgratprotonen des Carbenliganden bei 6.28 ppm (*trans*) bzw. 6.47 ppm (*cis*) beobachtet werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden die Signale jeweils im erwarteten Bereich detektiert, darunter zum Beispiel die Carbenkohlenstoffatome bei 195.2 ppm (*trans*) sowie 195.6 ppm (*cis*), wobei hier die  $^1J_{\text{RhC}}$ -Kopplung nicht aufgelöst werden konnte. Im Massenspektrum werden neben dem Molekülion bei einem Massen-/Ladungsverhältnis von 594.3 auch weitere typische Abbaufragmente detektiert, wie sie unter massenspektroskopischen Bedingungen zu erwarten sind. So werden unter anderem zum Beispiel die Fragmente  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ ,  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - \text{Cl}]^+$  und  $[\text{M} - 2(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - \text{Cl}]^+$  gefunden.

Aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Toluollösung von  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{Cl}]$  können zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **21** erhalten werden. Die Molekülstruktur von Verbindung **21** im Kristall ist in Abbildung 20 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



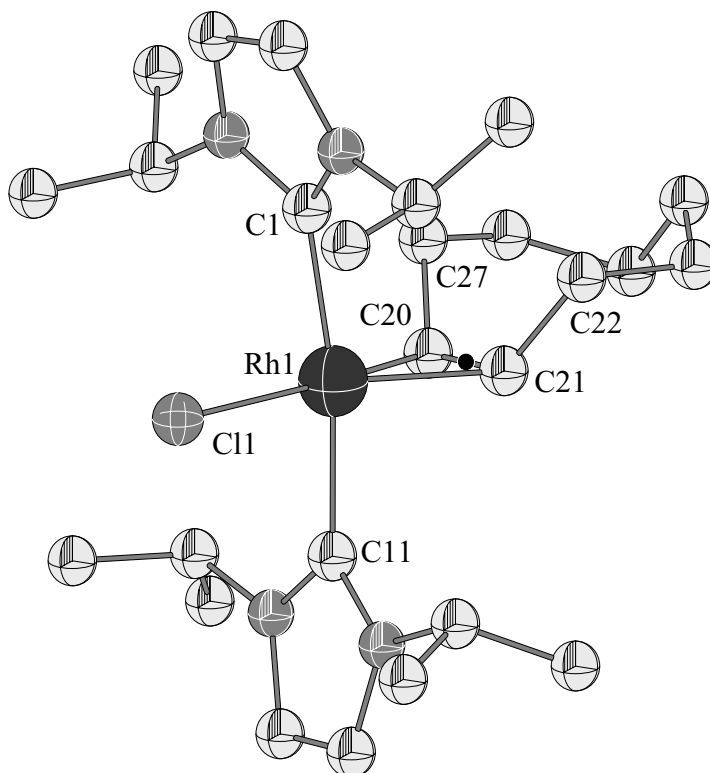
**Abbildung 20:** Die Molekülstruktur von  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{iPr}})_3\text{Cl}]$  **21** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh–C1 2.043(5), Rh–C10 1.960(5), Rh–C19 2.048(5), Rh–Cl 2.4240(13); C1–Rh–Cl 88.87(14), C1–Rh–C10 90.80(2), C1–Rh–C19 178.60(2), C10–Rh–C19 90.20(2), C10–Rh–Cl 179.61(16), C19–Rh–Cl 90.16(15).

Verbindung **21** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Rhodiumatom wird in Verbindung **21** von drei Carben- und einem Chloroliganden quadratisch planar koordiniert. Dabei unterscheiden sich die Abstände des *trans*- und der *cis*-ständigen Carbenliganden hin zum Rhodiumatom deutlich. So findet man für Rh–C1 bzw. Rh–C19 mit 2.043(5) Å bzw. 2.048(5) Å größere Abstände als für den Carbenliganden in *trans*-Stellung zum Chloroliganden mit einem Wert für Rh–C10 mit 1.960(5) Å. Die unterschiedlichen Bindungslängen stehen im Einklang mit den Werten der einzigen strukturell charakterisierten Verbindung des Typs  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{CH}_2\text{Ph}})_3\text{Cl}]$ .<sup>[111]</sup> Hier werden für Rh–C1 2.045(3) Å, für Rh–C18 2.047(3) Å sowie für Rh–C35 1.950(3) Å gefunden. Die Bindungslänge zwischen Rhodiumatom und Chloroliganden entspricht mit Rh–Cl von 2.424(13) Å ebenfalls dem Abstand in der isotypen Verbindung  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{CH}_2\text{Ph}})_3\text{Cl}]$  mit einer Rh–Cl-Bindungslänge von 2.422(1) Å. Mit Winkeln von ungefähr 90° zwischen den Liganden ist die quadratisch planare Geometrie am Rhodiumatom nur leicht verzerrt. So liegt beispielsweise der Winkel zwischen Carben- und Chloroliganden C10–Rh–Cl mit 179.61(16)° sehr nahe am idealen Winkel von 180°. In Verbindung  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{CH}_2\text{Ph}})_3\text{Cl}]$  weichen die Winkel mit Werten zwischen 87.12(7)° und 93.4(1)° deutlich stärker vom idealen Winkel

von  $90^\circ$  ab, was vermutlich auf die sterisch anspruchsvolleren Reste der Carbenliganden zurückzuführen ist. In Verbindung **21** sind die drei Carbenliganden aufgrund ihrer Isopropylgruppen um  $56.91^\circ$ ,  $59.97^\circ$  bzw.  $59.60^\circ$  aus der Ebene gedreht, die von den Atomen C1, C10 und C19 aufgespannt wird.

Verbindung **21** ist alternativ durch Umsetzung des Wilkinson-Katalysators mit drei Äquivalenten des freien Carbens zugänglich. Aufgrund der aufwändigeren Aufreinigung des Reaktionsproduktes (Abtrennen von freiem  $\text{PPh}_3$ ) wird die Darstellung aus  $[\{\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}\}_2]$  bevorzugt. Weiterhin kann es bei der Reaktion von  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  mit  $\text{Im}^{\text{iPr}}$  zur Bildung von Nebenprodukten kommen, die wiederum schlecht vom Reaktionsprodukt abzutrennen sind. Eine ausführliche Beschreibung dieser Verbindungen ist in Kapitel 3.2.2.3 zu finden.

Im Zuge der Untersuchungen zur Synthese von Verbindung **21** konnten aus der Mutterlauge eines Reaktionsansatzes Einkristalle einer weiteren Verbindung erhalten werden. Dieser Komplex stellt eventuell eine Zwischenstufe dar, welche bei der Bildung von **21** aus der Olefinverbindung  $[\{\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}\}_2]$  durchlaufen wird. Leider konnte **21** nicht gezielt dargestellt werden, durch eine Kristallstrukturanalyse jedoch die Zusammensetzung dieser möglichen Zwischenstufe als  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{iPr}})_2(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{Cl}]$  **22** bestimmt werden. Die Molekülstruktur von Verbindung **22** im Kristall ist in Abbildung 21 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



**Abbildung 21:** Die Molekülstruktur von  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{Cl}]$  **22** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1–C1 2.061(6), Rh1–C11 2.028(6), Rh1–C20 2.109(7), Rh1–C21 2.119(6), Rh1–Cl1 2.3907(19), C20–C21 1.409(10); C1–Rh1–C11 170.40(2), C1–Rh1–Cl1 84.57(18), C1–Rh1–COE<sub>Centroid</sub> 99.32(3), C11–Rh1–COE<sub>Centroid</sub> 89.91(2), Cl–Rh1–COE<sub>Centroid</sub> 175.71(2).

Verbindung **22** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Rhodiumatom wird in  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{Cl}]$  von zwei Carben-, einem Cycloocten- sowie einem Chloroliganden pseudo-quadratisch planar koordiniert. Die Carbenliganden stehen dabei in einer *cis*-Position zum Chloroliganden, während der Olefinligand *trans*-ständig aufzufinden ist. Die Bindungsabstände in **22** sind mit Werten für Rh1–C1 bzw. Rh1–C11 von 2.061(6) Å bzw. 2.028(6) Å gegenüber denjenigen in Verbindung **21** mit 2.043(5) Å bzw. 2.048(5) Å leicht verkleinert. Eine Verkürzung von 2.4240(13) Å in **21** auf 2.3907(19) Å in **22** wird wiederum für den Abstand des Rhodiumatoms zum Chloroliganden gefunden. Ein möglicher Grund ist hier der unterschiedliche Ligand in *trans*-Position, welcher einen deutlich geringeren *trans*-Effekt bewirkt. Die unterschiedliche elektronische Situation am Rhodiumatom im Vergleich zu Verbindung **20** kann als Grund für die kürzeren Bindungslängen für Rh1–C20 bzw. Rh1–C21 mit 2.109(7) Å bzw. 2.119(6) Å gegenüber Rh–C1 bzw. Rh–C8 mit 2.158(7) Å bzw. 2.135(6) Å in **20** angeführt werden. Durch die gewellte Konformation des



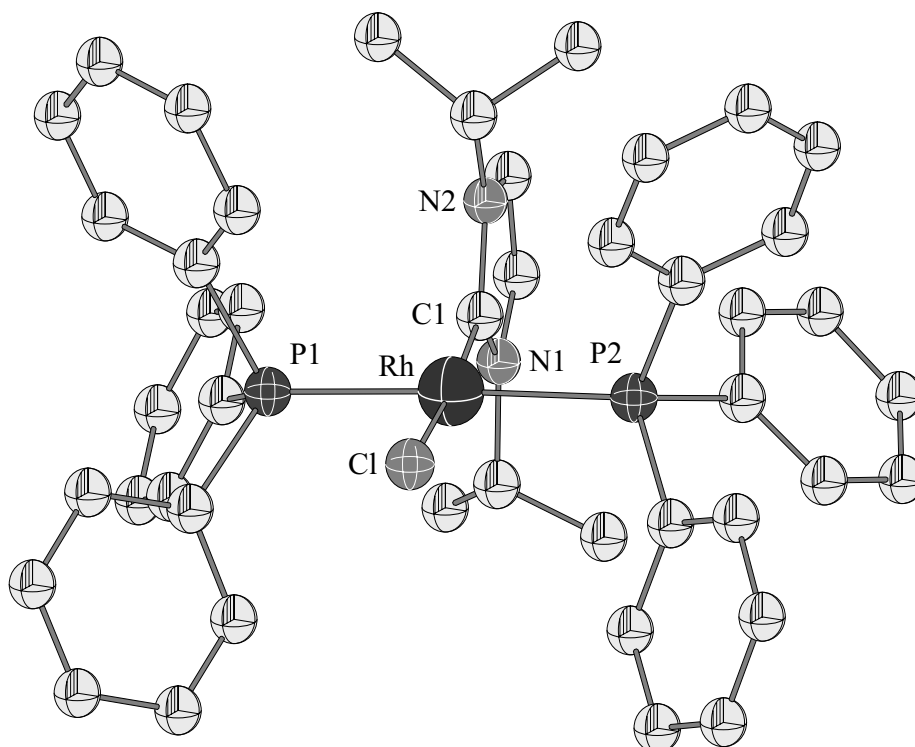
Cyclooctenliganden kommt es zu einer größeren Abstoßung zwischen dem Olefinliganden und einem der Carbenliganden, welcher das C1-Atom beinhaltet. Daraus resultiert ein größerer Bindungswinkel zwischen den Liganden. Der Winkel zwischen dem Carbenliganden und dem Centroiden der Doppelbindung am Olefinligand  $C1-Rh1-COE_{Centroid}$  beträgt aufgrund der Wechselwirkungen  $99.32(3)^\circ$ , wogegen der Winkel hin zum anderen Carbenliganden  $C11-Rh1-COE_{Centroid}$  mit  $89.91(2)^\circ$  nahe am idealen Winkel von  $90^\circ$  liegt. Durch die Abwinklung verkleinert sich außerdem der Winkel  $C1-Rh1-C11$  hin zum Chloroliganden auf  $84.57(18)^\circ$  wie auch der Winkel  $C1-Rh1-C11$  mit  $170.4(2)^\circ$  zum *trans*-ständigen Carbenliganden.

### 3.2.2.3 Reaktion von $Im^{iPr}$ mit dem Wilkinson-Katalysator

Bei der der Synthese von  $[Rh(Im^{iPr})_3Cl]$  **21** ausgehend vom Wilkinson-Katalysator kann es zur Bildung von Produktgemischen kommen. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind neben der dreifach Carben-substituierten Verbindung **21** im Laufe der Reaktion auch teilsubstituierte Verbindungen im Spektrum nachweisbar. Eine genaue Zuordnung bzw. Charakterisierung der Spezies war jedoch im Reaktionsgemisch nicht ohne weiteres möglich. Aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung des Reaktionsgemisches konnten verschiedene Einkristalle isoliert werden. Durch eine Kristallstrukturanalyse konnten diese Verbindungen als gemischtsubstituierte Komplexe bestimmt werden.

Die Nebenprodukte konnten als einfach sowie als zweifach Carben-substituierte Rhodiumkomplexe  $[Rh(Im^{iPr})(PPh_3)_2Cl]$  **23** bzw.  $[Rh(Im^{iPr})_2(PPh_3)Cl]$  **24** bestimmt werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass bei der Reaktion von  $[Rh(PPh_3)_3Cl]$  mit  $Im^{iPr}$  die Substitution der  $PPh_3$ -Liganden schrittweise abläuft. Bei geeigneten Reaktionsbedingungen und der entsprechenden Stöchiometrie sollten unter Umständen auch die teilsubstituierten Rhodiumkomplexe zugänglich sein.

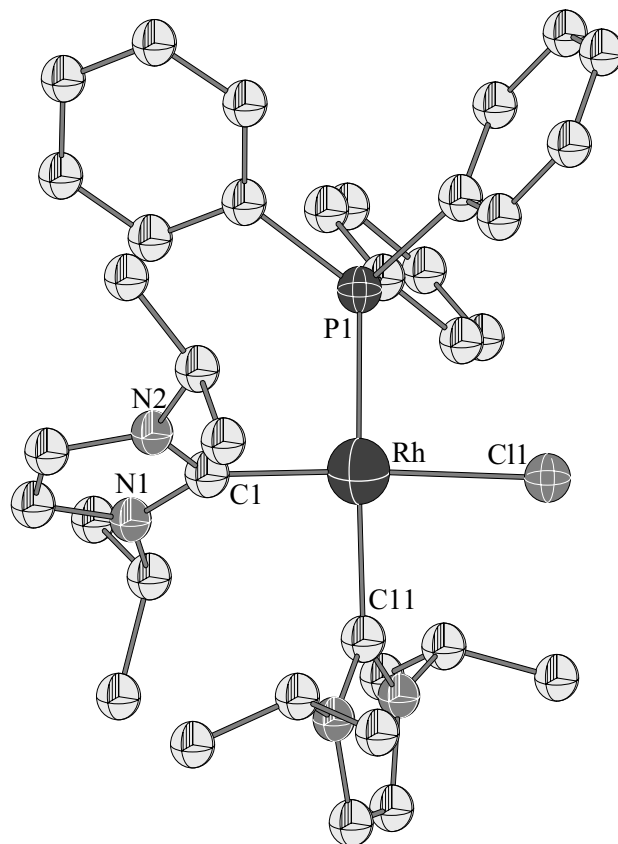
Die Molekülstrukturen der Verbindungen **23** und **24** sind in Abbildung 22 und Abbildung 23 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel werden in den entsprechenden Fußnoten aufgeführt.



**Abbildung 22:** Die Molekülstruktur von  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{ipr}})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  **23** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh–C1 1.962(4), Rh–Cl 2.4052(10), Rh–P1 2.2931(11), Rh–P2 2.3144(11); C1–Rh–Cl 173.86(11), C1–Rh–P1 90.18(11), C1–Rh–P2 92.62(11), P1–Rh–P2 177.09(3), P1–Rh–Cl 88.80(4), P2–Rh–Cl 88.49(4).

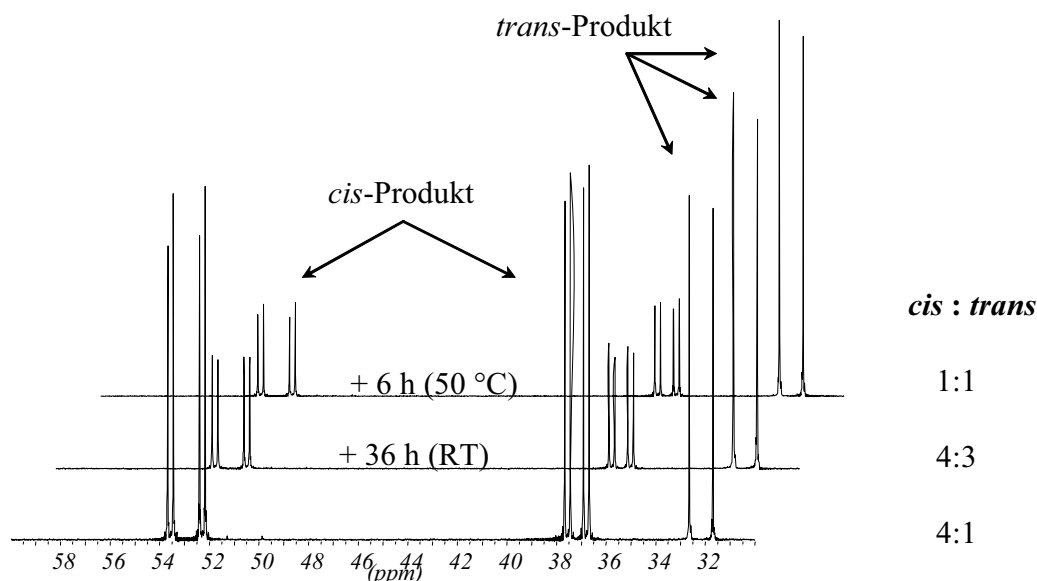
Die Verbindungen **23** und **24** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen  $P2_1/c$  (**23**) bzw.  $P2_1/n$  (**24**) mit je vier Molekülen in der Elementarzelle. In beiden Verbindungen wird das Rhodiumatom von den vier Liganden quadratisch planar koordiniert. Während in Verbindung **24** die beiden Carbenliganden *cis*-ständig zueinander sind, ordnen sich die beiden Phosphanliganden in **23** in *trans*-Stellung zueinander an. In beiden Verbindungen ist ein Carbenligand in *trans*-Position zum Chloroliganden an das Rhodiumatom gebunden. Der von *C.M. Crudden et al.* vorgestellte und von *S.P. Nolan et al.* strukturell charakterisierte Komplex  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  <sup>[108, 109]</sup> zeigt, dass sterisch sehr anspruchsvolle Carbenliganden bevorzugt in *cis*-Position zum Chloroliganden koordiniert werden. Die Rh–C-Abstände zu den Carbenliganden weisen in beiden Verbindungen jeweils für Rh–C1 mit 1.962(4) Å in **23** sowie mit 1.982(2) Å in **24** nahezu gleiche Werte auf. Für den *cis*-ständigen Carbenliganden in **24** wird ein leicht größerer Abstand für Rh–C11 mit 2.063(2) Å gefunden, was wiederum mit den in Verbindung **22** gemessenen Werten für Rh1–C1 bzw. Rh1–C11 von 2.061(6) Å bzw. 2.028(6) Å im Einklang steht. Anhand der Bindungswinkel in **24** für C1–Rh–Cl und C11–Rh–P1 mit 168.76(6)° und 161.71(7)° im Vergleich zu Verbindung **23**

mit Winkeln für C1–Rh–Cl und P1–Rh–P2 mit  $173.86(11)^\circ$  und  $177.09(3)^\circ$  zeigt sich, dass die Liganden in Verbindung **24** stärker angewinkelt sind.



**Abbildung 23:** Die Molekülstruktur von  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  **24** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh–C1 1.982(2), Rh–C11 2.063(2), Rh–Cl 2.4453(9), Rh–P1 2.2769(7); C1–Rh–C11 91.36(9), C1–Rh–P1 93.16(6), C1–Rh–Cl 168.76(6), C11–Rh–Cl 86.67(6), C11–Rh–P1 161.71(7), P1–Rh–Cl 92.14(2).

NMR-spektroskopische Untersuchungen an Verbindung **23** zeigen, dass bei der Reaktion von  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  mit einem Äquivalent  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  im Verlauf der Reaktion sowohl ein *cis*- als auch ein *trans*-Isomer gebildet wird. Durch Integration der entsprechenden Protonenresonanzen kann das Isomerenverhältnis bestimmt werden. Dies soll anhand des in Abbildung 24 dargestellten Zeitverlaufs der Isomerisierung mit Hilfe von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von Verbindung **23** verdeutlicht werden. Für das *cis*-Isomer werden zwei Signalgruppen bei 52.9 ppm und 37.2 ppm mit den Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{PP}} = 37$  Hz und  $^1J_{\text{RhP}} = 208$  Hz bzw.  $^1J_{\text{RhP}} = 122$  Hz gefunden, für das *trans*-Isomer entsprechend eine Signalgruppe bei 32.2 ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{RhP}} = 155$  Hz.



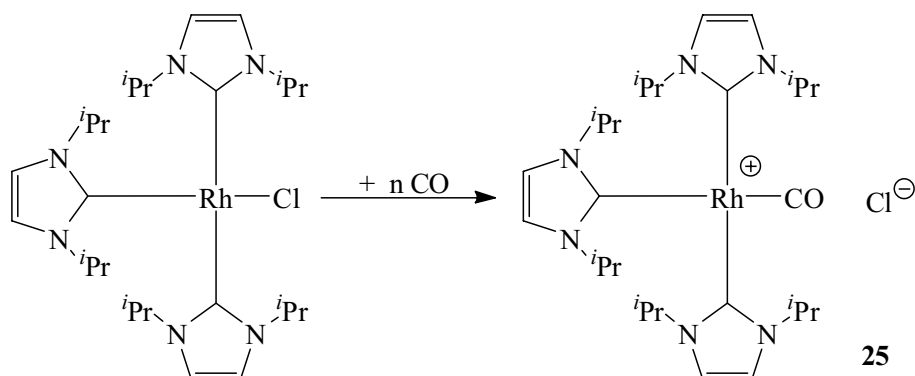
**Abbildung 24:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch erfasste Beispiele für die Isomerisierung von Verbindung  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  **23**.

Liegt zu Beginn fast ausschließlich das *cis*-Isomer vor, so verschiebt sich das Gleichgewicht innerhalb von 36 Stunden zu Gunsten des *trans*-Isomers. Bei Raumtemperatur stellt sich ein Gleichgewicht ein, welches zeitunabhängig bei einem Verhältnis von 4:3 auf der Seite des *cis*-Isomers liegt. Durch eine kurzzeitige Temperaturerhöhung der Reaktionslösung auf 50 °C kann ein *cis:trans*-Verhältnis von 1:1 erhalten werden, eine längere Erhöhung der Temperatur führt zu keiner weiteren Änderung.

#### 3.2.2.4 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{CO}]^+ \text{Cl}^-$ **25**

Zur Überprüfung, ob aus Verbindung **21** das Komplexfragment  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3]$  freisetzbar ist, wurde die Verbindung mit Kohlenstoffmonooxid zur Reaktion gebracht. CO sollte für derartige Untersuchungen geeignet sein, da es als Ligand sehr gute  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften besitzt. Der CO-Ligand sollte in der Lage sein den Chloroliganden zu verdrängen und dessen Position einzunehmen. Ferner sollte es anhand des Rhodium-Carbonylkomplexes möglich sein, die Basizität des Metallatoms quantitativ zu bestimmen und somit Rückschlüsse auf die Donorfähigkeit der Carbenliganden zu ziehen.

Die Umsetzung von  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{iPr}})_3\text{Cl}]$  in THF mit Kohlenmonoxid liefert entsprechend Schema 18 die ionische Verbindung  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{iPr}})_3(\text{CO})]^+ \text{Cl}^-$  **25** in sehr guter Ausbeute.



**Schema 18:** Durch Einleiten von CO in eine Lösung von **21** in THF wird die ionische Verbindung  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{iPr}})_3(\text{CO})]^+ \text{Cl}^-$  **25** gebildet.

Die Zusammensetzung von Verbindung **25** konnte mittels IR-, Massen- sowie NMR-Spektroskopie bestätigt werden. So findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Signalmuster mit einem Integrationsverhältnis von 2:1 für die beiden Carbenliganden in *cis*- und *trans*-Position zum Carbonylliganden. In teilsubstituierten Rhodium-Carbenkomplexen wird, wie für Verbindung *cis*- $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  von *C.M. Crudden et al.* berichtet, nicht die Substitution des Chloroliganden, sondern die eines  $\text{PPh}_3$ -Liganden beobachtet, so dass die Reaktion mit CO zur Verbindung  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}]$  führt.<sup>[108]</sup> Für die Methylprotonen der Isopropylgruppen (*cis*-ständige Carbene) werden zwei Dubletts bei 0.99 ppm und 1.16 ppm mit einer Kopplungskonstanten von je 6.8 Hz detektiert. Für den Carbenliganden in *trans*-Position wird wiederum ein Dublett bei 1.43 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz) gefunden. Die Methinprotonen können jeweils als Septett bei 4.82 ppm (*trans*) bzw. 5.23 ppm (*cis*) beobachtet werden. Die Rückgratprotonen des Carbenliganden sind stark tieffeldverschoben bei 7.22 ppm (*trans*) bzw. 7.31 ppm (*cis*) zu finden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können sowohl die Carbenkohlenstoffatome bei 179.7 ppm (*trans*) mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{RhC}} = 45.9$  Hz bzw. 179.9 ppm (*cis*) mit  $^1J_{\text{RhC}} = 42.0$  Hz, als auch das Carbonylkohlenstoffatom bei 193.6 ppm mit  $^1J_{\text{RhC}} = 62.8$  Hz detektiert werden. Die Resonanzen der restlichen Kohlenstoffatome werden in den erwarteten Bereichen gefunden. Das Massenspektrum zeigt lediglich die Zerfallsfragmente von Verbindung **25** wie zum Beispiel  $[\text{M} - (\text{Im}^{\text{iPr}}) - \text{CO}]^+$  ( $m/z = 442$ ) und  $[\text{M} - (\text{Im}^{\text{iPr}}) - \text{CO} - \text{Cl}]^+$  ( $m/z = 406$ ) mit dem typischen Isotopenverhältnis.

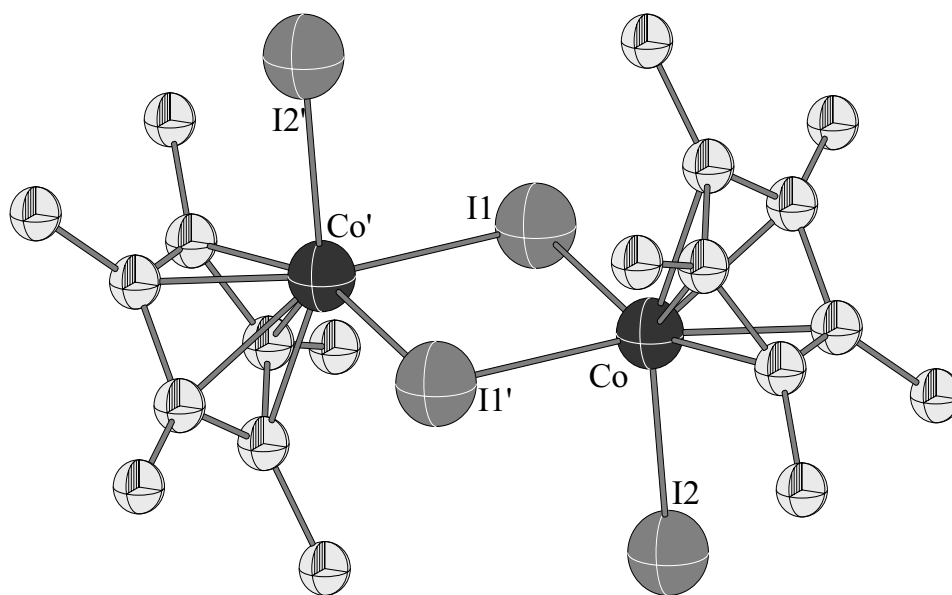
Die Schwingungsfrequenz der Carbonylgruppe kann im Infrarotspektrum als sehr starke Bande bei  $1950\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die Lage der Bande steht im Einklang mit vergleichbaren Verbindungen wie  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}]^{[110]}$  mit  $1944\text{ cm}^{-1}$  oder  $[\text{Rh}(\text{SIm}^{\text{Mes}})(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}]^{[110]}$  ( $\text{SIm}^{\text{Mes}} = 1,3\text{-Di-mesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden}$ ) mit  $1954\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.3 Synthese und Reaktivität NHC-stabilisierter Cobalt-Halbsandwichkomplexe

#### 3.2.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **27** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **28**

Ausgehend von kommerziell erhältlichem  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  kann in einer vierstufigen Synthese der Bisethylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.<sup>[115]</sup> Dafür wird in einem ersten Schritt  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit Pentamethylcyclopentadien ( $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ ) und 1,3-Cyclohexadien zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  umgesetzt. Dieses reagiert mit elementarem Iod zur monomeren Verbindung  $[\text{CoI}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})]$ . Anschließendes Refluxieren in Octan führt unter Abspaltung von CO zum dimeren Komplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}\}_2(\mu\text{-I})_2]$  **26**, welcher durch Umkristallisation aus Dichlormethan spektroskopisch rein isoliert werden kann. Für die Methylprotonen von Verbindung **26** erhält man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  ein scharfes Singulett bei 1.85 ppm. Die Kohlenstoffatome zeigen im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum Resonanzen bei 11.57 ppm und 89.89 ppm. Verbindung **26** konnte außerdem röntgenographisch charakterisiert werden. Obwohl Komplex **26** in einer Vielzahl von Synthesen als Ausgangsverbindung dient und die Darstellung von **26** problemlos und in sehr guten Ausbeuten verläuft, wurde eine Struktur des Komplexes bis zum heutigen Zeitpunkt nicht publiziert.

Die Molekülstruktur von **26** im Kristall ist in Abbildung 30 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



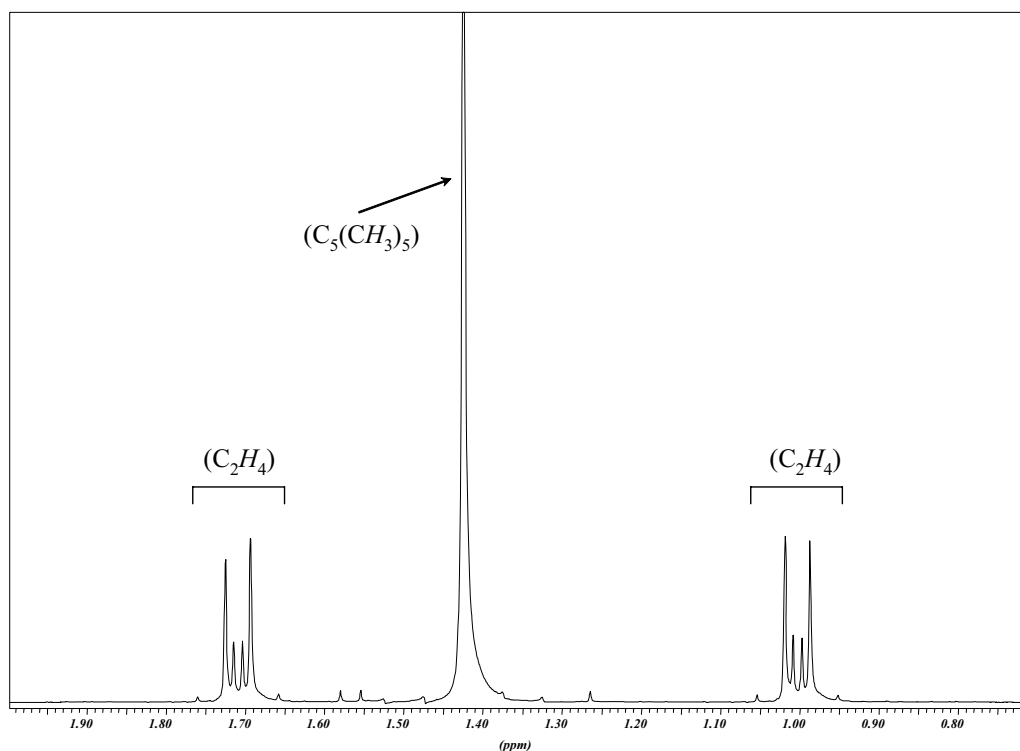
**Abbildung 25:** Die Molekülstruktur von  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}\}_2(\mu\text{-I})_2]$  **26** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–I1 2.6132(10), Co–I1' 2.6088(10), Co–I2 2.6147(9); Co–I1–Co' 95.07(0), I1–Co–I1' 84.93(0),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}\text{-Co-I1}$  125.60(0),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}\text{-Co-I1'}$  125.16(0),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}\text{-Co-I2}$  123.35(1).

Die dimere Verbindung **26** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pccn mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Cobaltatome sind pseudo-tetraedrisch koordiniert, sie tragen je einen  $\eta^5$ -koordinierenden ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ )-Liganden, ein endständiges und zwei  $\mu$ -verbrückende Iodatome. Die Bindungslängen Co–I1 und Co–I1' sind mit 2.6132(10) Å und 2.6088(10) Å nahezu gleich lang, für den Co–I2-Abstand werden 2.6147(9) Å gemessen. Ungewöhnlich sind hierbei die nahezu identischen Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom und dem endständigen bzw. den verbrückenden Iodatomen. In monomeren Verbindungen wie  $[(\eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$  <sup>[116]</sup> oder  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{CoI}_2]$  <sup>[117]</sup> werden für die endständigen Iodatome Co–I-Abstände von 2.5686(9) Å und 2.580(9) Å bzw. 2.583(3) Å und 2.607(3) Å beobachtet. Auch bei einem Vergleich der dimeren Verbindungen  $[\{(\text{PPh}_3)\text{CoI}\}_2(\mu\text{-I})_2]$  <sup>[118]</sup> und  $[\{(\text{OPPh}_3)\text{CoI}\}_2(\mu\text{-I})_2]$  <sup>[118]</sup> mit **26** zeigt sich, dass die Abstände zu den endständigen Iodatomen mit einer Bindungslänge von 2.5150(4) Å bzw. 2.5235(7) Å in diesen Komplexen deutlich kürzer sind. Iodatome in einer verbrückenden Position weisen ähnliche Bindungslängen, wie sie in **26** gefunden werden, auf. Für die Co–I-Bindungslängen werden in  $[\{(\text{PPh}_3)\text{CoI}\}_2(\mu\text{-I})_2]$  Werte zwischen 2.6138(4) Å und 2.6230(4) Å bzw. 2.6471(7) Å und 2.6521(7) Å für  $[\{(\text{OPPh}_3)\text{CoI}\}_2(\mu\text{-I})_2]$  <sup>[118]</sup> beobachtet. Der sterische Anspruch des  $\text{PPh}_3$ -



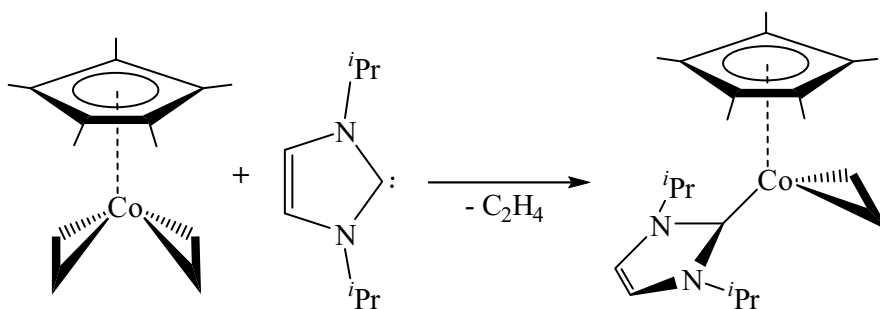
Liganden in  $[\{(PPh_3)CoI\}_2(\mu-I)_2]$ , welcher mit dem sogenannten Tolman'schen Kegelwinkel quantifiziert wird, beträgt für  $PPh_3$  ca.  $145^\circ$ .<sup>[119]</sup> Für den  $(\eta^5-C_5Me_5)$ -Liganden in Verbindung **26** kann der Platzbedarf, dem Tolman'schen Kegelwinkel entsprechend, mit ca.  $133^\circ$  bestimmt werden. Der somit sterisch weniger anspruchsvolle Cyclopentadienylligand ermöglicht kleinere Co–I-Bindungslängen an den verbrückenden Iodatomen. In Verbindung **26** spannen die Cobaltatome und die sich in der Brücke befindlichen Iodatome ein planares, jedoch leicht verzerrtes Quadrat mit Winkeln von  $84.93(0)^\circ$  am Cobaltatom und  $95.07(0)^\circ$  am Iodatom auf. Daraus resultiert ein sehr kleiner I1–I1'-Abstand von  $3.525(1) \text{ \AA}$ , welcher deutlich unter dem doppelten *van der Waals*-Radius von  $3.96 \text{ \AA}$  liegt. Die vergleichbaren Verbindungen  $[(PPh_3)_2Co_2I_4]$  und  $[(OPPh_3)_2Co_2I_4]$  weisen mit  $78.77(1)^\circ$  bzw.  $79.32(2)^\circ$  am verbrückenden Iodatom einen deutlich kleineren Winkel auf, daraus folgt mit  $4.05 \text{ \AA}$  bzw.  $4.08 \text{ \AA}$  auch ein größerer I1–I1'-Abstand. Ursache hierfür ist vermutlich der Phosphan- bzw. Phosphanoxid-Ligand, welcher die sterische und elektronische Situation am Cobaltatom maßgeblich beeinflusst. Das Cobaltatom liegt hier tetraedrisch koordiniert vor, was durch die Winkel im Bereich von  $103.04^\circ$  bis  $115.41^\circ$  bestätigt wird. Für die zu **26** isostrukturellen Verbindungen der höheren Homologen Rhodium  $[\{(\eta^5-C_5Me_5)RhI\}_2(\mu-I)_2]$  und Iridium  $[\{(\eta^5-C_5Me_5)IrI\}_2(\mu-I)_2]$  wird ebenfalls der kleinere Winkel an den Metallatomen mit  $82.2^\circ$  bzw.  $82.6^\circ$  beobachtet, an den Iodatomen wird ein Winkel von  $97.8^\circ$  bzw.  $97.4^\circ$  vorgefunden. Der I–I'-Abstand liegt in beiden Verbindungen mit  $3.60 \text{ \AA}$  bzw.  $3.58 \text{ \AA}$  ebenfalls deutlich unterhalb des doppelten *van der Waals*-Abstandes von  $3.96 \text{ \AA}$ .<sup>[120, 121]</sup>

Verbindung **26** kann unter reduktiven Bedingungen durch Zugabe von Zinkamalga und gleichzeitigem Einleiten von Ethen in die Reaktionslösung in den Olefinkomplex  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\eta^2-C_2H_4)_2]$  überführt werden. Dieser Olefinkomplex stellt die Zielverbindung dar, in die ein Carbenligand eingeführt werden soll. Die literaturbekannte Verbindung  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\eta^2-C_2H_4)_2]$  wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Feinaufspaltung der Protonenresonanzen am Ethenliganden entspricht einem AA'XX'-Spinsystem mit zwei Signalsätzen bei  $1.00 \text{ ppm}$  und  $1.71 \text{ ppm}$  und ist in Abbildung 26 aufgeführt. Als Kopplungskonstanten können für  $J = 13 \text{ Hz}$ ,  $J' = -0.5 \text{ Hz}$  und  $J_A = 18.2 \text{ Hz}$  berechnet werden. Dabei entspricht  $J$  einer  $^3J_{HH-cis}$ -Kopplung,  $J_A$  einer  $^3J_{HH-trans}$ -Kopplung und  $J'$  einer  $^2J_{HH}$ -Kopplung der geminalen Protonen. Aus Symmetriegründen wird für die Kopplungskonstante  $J_X$  der Wert  $0 \text{ Hz}$  gefunden.



**Abbildung 26:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ .

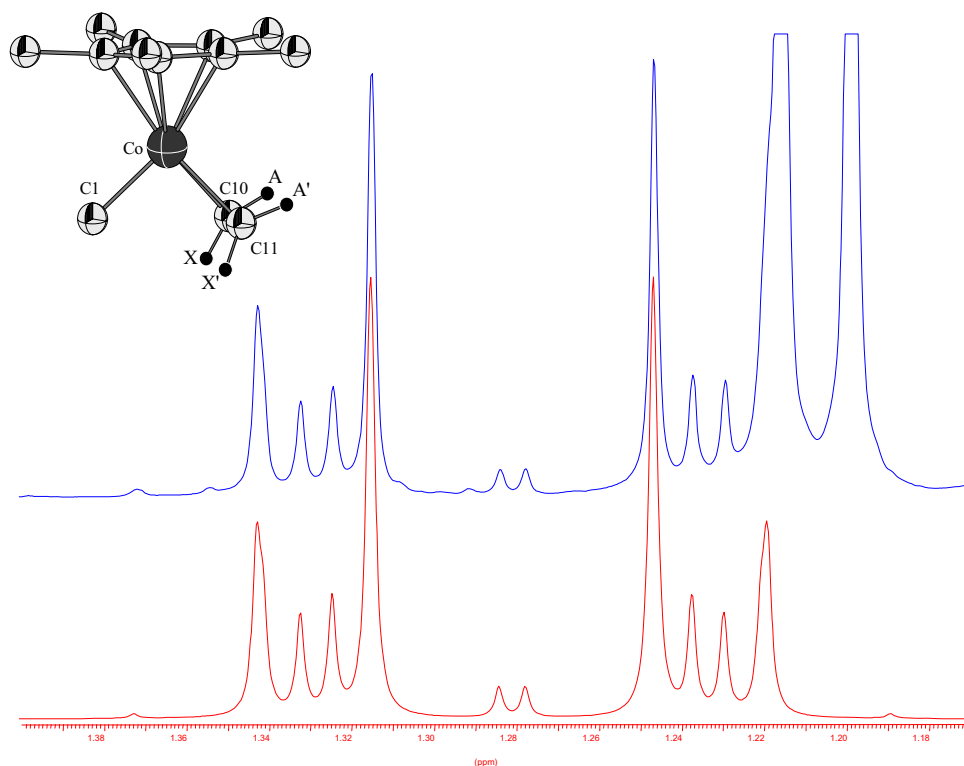
Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  mit einem Äquivalent des N-heterocyclischen Carbens 1,3-Di(*iso*-propyl)imidazol-2-yliden ( $\text{Im}^{i\text{Pr}}$ ) führt gemäß Schema 19 in guten Ausbeuten (73 %) an isolierter Substanz zum hellbraunen Olefinkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27**. Die erwünschte Verbindung kann auch erhalten werden, wenn ein Überschuss des Carbens eingesetzt wird, da es unter den Reaktionsbedingungen nicht zu einer zweifachen Substitution unter Ausbildung des NHC-substituierten Halbsandwichkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2]$  kommt. Die Umsetzung des Bis(olefin)komplexes mit Carben erfolgt im NMR-Rohr quantitativ.



**Schema 19:** Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  mit  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27**.

Im Protonen-NMR-Spektrum lassen sich für Verbindung **27** zwei Dubletts für die Methylprotonen der Isopropylgruppen bei 1.14 ppm und 1.21 ppm sowie ein Septett für das Isopropyl-Proton bei 6.21 ppm detektieren. Für die Methylgruppen des Penta(methyl)cyclopentadiens erhält man ein Singulett bei 1.79 ppm, für die olefinischen Protonen am Rückgrat des Carbens ein Singulett bei 6.24 ppm. Die Protonen des  $\eta^2$ -gebundenen Ethenmoleküls bilden ein für AA'XX'-Spinsysteme typisches Signalmuster mit zwei vollständig aufgelösten Multipletts bei 1.25 ppm und 1.35 ppm aus, welche einen ausgeprägten Dacheffekt aufweisen. Die Simulation der Signallagen des Ethenliganden bestätigt das experimentell gefundene Signalmuster von Verbindung **27** (siehe Abbildung 27).

Die Kopplungskonstanten des AA'XX'-Spinsystemes wurden zu  $J = 11.3$  Hz,  $J' = -0.3$  Hz und  $J_A = 19.9$  Hz bestimmt. Eine Spiegelebene entlang der Co–C1-Achse in Verbindung **27** schneidet den Ethenliganden im rechten Winkel mittig auf der C–C-Achse, aus Symmetriegründen ergibt sich somit für  $J_x$  eine Kopplungskonstante von 0 Hz.

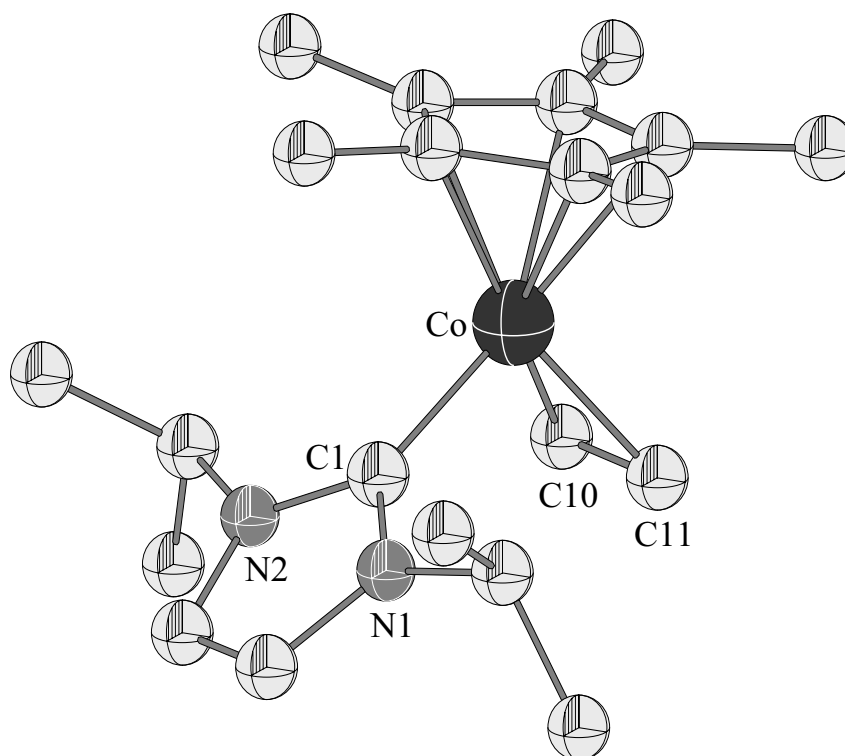


**Abbildung 27:** Vergleich der Resonanzen des Ethenliganden: experimentell gemessenes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (oben) und simuliertes Spektrum (unten) von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{iPr})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27**. Das Dublett bei 1.21 ppm im experimentellen Spektrum wird den Methylprotonen der Isopropylgruppe zugeordnet. Links oben ist ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **27** dargestellt.

Der Vergleich zu ungebundenem Ethen mit Protonenresonanzen im NMR-Spektrum bei ca. 5.21 ppm zeigt, dass in Übereinstimmung mit dem Modell nach *M.J.S. Dewar*,<sup>[94]</sup> *J. Chatt* und *L.A. Duncanson*<sup>[93]</sup> die Resonanzen gebundener Olefinliganden stark zu hohem Feld hin verschoben sind.<sup>[122]</sup> Dieses Modell beschreibt die Wechselwirkungen bindender und antibindender Olefin- $\pi$ -Orbitale mit geeigneten Orbitalen von Übergangsmetallen. Bei der Koordination von Alkenen bildet sich eine  $\sigma$ -Hinbindung aus, hier kann Elektronendichte vom  $\pi$ -Orbital des Alkens in ein Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie übertragen werden. Eine Rückbindung findet zwischen einem Orbital des Metalls mit  $\pi$ -Symmetrie entlang der Metall-Olefin-Bindungsachse und einem  $\pi^*$ -Orbital des Alkens statt. Die hier genannten Effekte beeinflussen die C=C-Bindung, da sowohl Elektronendichte aus besetzten Orbitalen abgegeben als auch in antibindende Orbitale aufgenommen werden kann. Die daraus resultierende Abnahme der Bindungsordnung lässt sich anhand einer C=C-Bindungsverlängerung, der Verschiebung von C=C-Schwingungsfrequenzen bzw. der Resonanzen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR sowie den C=C-R<sub>2</sub>-Biegewinkeln quantifizieren.

Verbindungen, die diese Eigenschaften aufweisen, können als Metallacyclopropane angesehen werden. Im Falle des hier beschriebenen Olefinkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** werden deutliche Verschiebungen hin zu hohem Feld gefunden. Im Vergleich zu den Resonanzen im  $^1\text{H-NMR}$  für freies Ethen bei 5.21 ppm werden die Signale des koordinierten Liganden bei 1.25 ppm und 1.35 ppm gefunden. Die Resonanzen liegen somit in einem Bereich der eher typisch für Protonenresonanzen von Alkylresten ist. Ein Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **27** bei 90 °C in Toluol- $\text{d}_8$  zeigt keine Koaleszenz der Signalgruppen des Ethenliganden, es wird lediglich eine geringe temperaturbedingte Hochfeldverschiebung beobachtet. Die Bindung vom Cobaltatom hin zum Ethenliganden ist demnach so stark, dass die thermische Anregung bei 90 °C nicht ausreichend ist um den Ethenliganden in Rotation um die Co–C=C-Achse zu versetzen.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können die Signale der Kohlenstoffatome in den erwarteten Bereichen detektiert und zugeordnet werden. Die Methyl-Kohlenstoffatome des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden zeigen Resonanzen bei 11.7 ppm, die der Isopropylgruppen bei 25.6 ppm und 25.7 ppm. Stark hochfeldverschoben werden die Kohlenstoffatome des Olefinliganden bei 29.5 ppm gefunden. Dies entspricht einer Hochfeldverschiebung um ca. 94 ppm im Vergleich zum unkoordinierten Ethen, welches eine Resonanz bei 123 ppm<sup>[122]</sup> zeigt. Die tertiären Kohlenstoffatome der Isopropylgruppe werden bei 51.9 ppm detektiert. Die Ring-Kohlenstoffatome des  $(\text{C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden zeigen Resonanzen bei 88.7 ppm, die des Carbenrückgrates bei 117.4 ppm. Das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms wird bei 193.22 ppm gefunden. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum und die Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung von **27**. Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **27** können aus einer gesättigten Toluollösung bei –40 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur von Verbindung **27** ist in Abbildung 28 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



**Abbildung 28:** Die Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C1 1.910(2), Co–C10 1.993(2), Co–C11 1.996(2), Co–(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) 2.073(2) – 2.119(2); C1–Co–C10 92.08(9), C1–Co–C11 92.72(9), C1–Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sub>Centroid</sub> 131.81(1), C10–Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sub>Centroid</sub> 132.06(1), C11–Co–( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sub>Centroid</sub> 131.68(1).

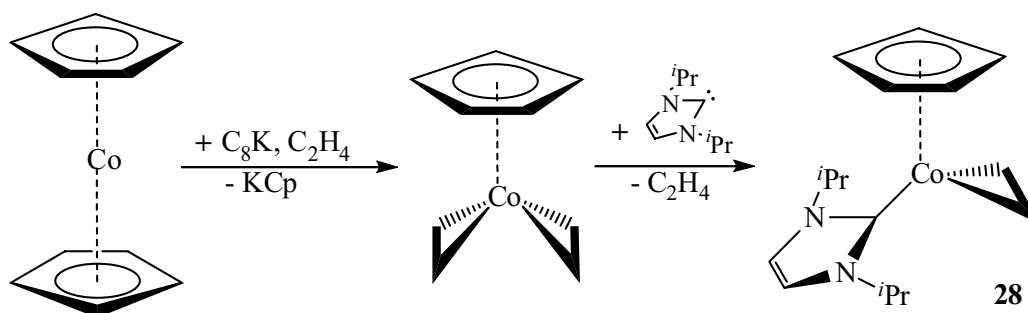
Das Cobaltatom in **27** ist von drei Liganden umgeben, wobei die Centroiden des ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )- und des Ethenliganden sowie das C1-Atom in einer Ebene mit dem Cobaltatom liegen. Im Kristall ist der ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )-Ligand derart ausgerichtet, dass drei Kohlenstoffatome deckungsgleich zu dem darunterliegenden *side on* koordinierten Ethenmolekül sowie dem Carben-Kohlenstoffatom liegen. Der Bindungswinkel zwischen C1 am Carben und dem Centroiden des ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )-Ringes beträgt  $131.81(1)^\circ$ , die Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen C10 und C11 des Ethenliganden und dem Centroiden des ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )-Ringes betragen  $132.06(1)^\circ$  bzw.  $131.68(1)^\circ$ . Die Winkel am Cobaltatom zwischen C1 und C10 sowie C11 am Ethenliganden sind mit  $92.08(9)^\circ$  bzw. mit  $92.72(9)^\circ$  deutlich kleiner. Der C–C-Abstand im  $\eta^2$ -koordinierten Ethenliganden ist mit  $1.427(3)$  Å im Vergleich zum freien Ethen mit  $1.350$  Å<sup>[19]</sup> vergrößert. Ursache hierfür ist, in Anlehnung an das Konzept von *Dewar*, *Chatt* und *Duncanson*, die Abnahme der Bindungsordnung der C–C-Bindung aufgrund der Bildung einer Metallacyclopropan-artigen Struktur.<sup>[93, 94]</sup>

Die Arbeitsgruppe um *M. Tilset* veröffentlichte im Laufe dieser Arbeit einige isotype Verbindungen, in denen der N-heterocyclische Carbenligand Mesitylgruppen als Substituenten am Stickstoffatom trägt. Analog zur hier vorliegenden Arbeit wurden Halbsandwichkomplexe des Cobalt mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ - und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden untersucht. Ausgehend von den Olefinkomplexen konnten durch Einleiten von CO die entsprechenden Carbonylkomplexe dargestellt und teilweise charakterisiert werden. Weitere Ergebnisse zu Untersuchungen an diesen Verbindungen sind bis zum heutigen Zeitpunkt nicht publiziert. Ein Vergleich der Protonenresonanzen von Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  ( $\text{Im}^{\text{Mes}} = 1,3\text{-Di}(\text{Mesityl})\text{imidazol-2-yliden}$ )<sup>[36]</sup> und **27** zeigt, dass der 1,3-Di-(*iso*-Propyl)-substituierte Carbenligand deutlich mehr Elektronendichte auf das Metallatom übertragen kann. Die Resonanzen im Protonenspektrum für die aromatischen Protonen am Rückgrat des Carbenringes sind gegenüber dem Signal von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  um 0.30 ppm tieffeldverschoben.

Um bei nachfolgenden Reaktionen den sterischen und elektronischen Einfluss des Cyclopentadienylliganden auf die Reaktivität des Komplexfragmentes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) zu untersuchen, wurde die  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -substituierte Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  **28** synthetisiert. Im Vergleich zum  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden überträgt der  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Ligand weniger Elektronendichte auf das Metallatom und ist sterisch weniger anspruchsvoll.

Die Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  ist im Gegensatz zur Synthese des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Derivates in einem Schritt durchführbar. Ausgehend von Cobaltocen ( $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$ ) kann, in Anlehnung an die literaturbekannten Vorschriften von *K. Jonas et al.*<sup>[123]</sup> und *K.P.C. Vollhardt et al.*,<sup>[124]</sup> der Cyclopentadienylbis(ethen)-Cobalt-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  synthetisiert werden. Dafür wird Cobaltocen unter reduktiven Bedingungen mit einem Überschuss von  $\text{C}_8\text{K}$  und gleichzeitigem Einleiten von Ethen zum Olefinkomplex umgesetzt. Dieser muss jedoch nicht isoliert werden, sondern reagiert entsprechend Schema 20 durch Zugabe von einem Äquivalent des N-heterocyclischen Carbens 1,3-Di(*iso*-propyl)imidazol-2-yliden zur gewünschten Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  **28**.

Mit den Verbindungen **27** und **28** stehen nun zwei isotype Cobaltkomplexe zur Verfügung, die sich jedoch in ihrer sterischen und elektronischen Situation am Metallatom unterscheiden.



**Schema 20:** Umsetzung von Cobaltocen mit Ethen und  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  unter reduktiven Bedingungen zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28**.

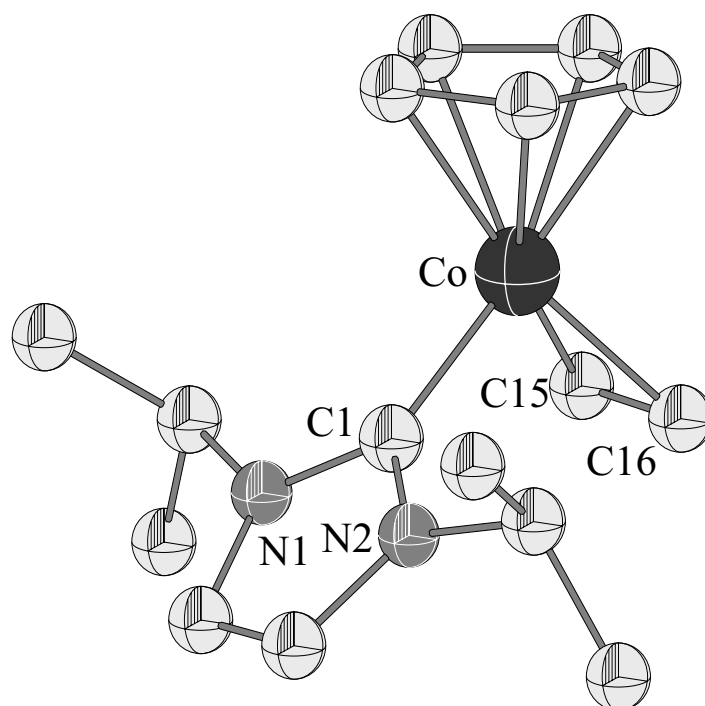
Der Cobalt-Carben-Komplex **28** konnte mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Massen- und Infrarot-Spektroskopie sowie Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Der geringere sterische Anspruch des Cyclopentadienylliganden erlaubt bereits bei Raumtemperatur eine freie Rotation der Isopropylgruppen um die N–C-Achse, so dass im Protonen-NMR-Spektrum für die Methylgruppen lediglich ein Dublett bei 1.04 ppm gefunden wird. Die Resonanzen der Ethenprotonen in Form zweier Dubletts bei 1.11 ppm und 2.57 ppm zeigen wiederum, dass der  $\eta^2$ -gebundene Ethenligand bei Raumtemperatur nicht frei rotieren kann. Anhand der Feinaufspaltung der Signale lässt sich wie auch im Fall von Verbindung **27** für die Protonen ein AA'XX'-Spinsystem feststellen. Die Kopplungskonstanten können zu  $J = 11.2$  Hz,  $J' = -0.3$  Hz und  $J_A = 16.8$  Hz berechnet werden. Eine Spiegelebene entlang der Co–C1-Achse in Verbindung **27** schneidet den Ethenliganden im rechten Winkel mittig auf der C–C-Achse, aus Symmetriegründen ergibt sich somit für  $J_X$  eine Kopplungskonstante von 0 Hz. Besonders auffällig ist hierbei der Abstand der beiden Signalgruppen in **28** von 1.45 ppm zueinander, während in Verbindung **27** nur 0.10 ppm gemessen werden. Die Protonen des Cyclopentadienylliganden können als scharfes Singulett bei 4.67 ppm detektiert werden. Stark tieffeldverschoben erhält man für die aromatischen Protonen ein Singulett bei 6.22 ppm und für die Protonen der Isopropylgruppe ein vollständig aufgelöstes Septett bei 6.61 ppm. Während die Resonanzen der Protonen des Carbenrückgrates, im Vergleich zu Verbindung **27**, bei nahezu der gleichen chemischen Verschiebung (**27**: 6.24 ppm) zu finden sind, sind die Resonanzen der Protonen der Isopropylgruppen bei deutlich unterschiedlichen Werten detektierbar. Die Signale sind in Verbindung **28** bei 6.61 ppm um 0.40 ppm weiter tieffeldverschoben (**27**: 6.21 ppm). Für die Isopropylgruppen werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Resonanzen bei 24.1 ppm, 24.8 ppm sowie 52.7 ppm gefunden. Zu hohem Feld hin verschoben zeigt sich das Signal des koordinierten



Ethenliganden bei 23.1 ppm, welches somit um 100 ppm vom unkoordinierten Ethen mit 123 ppm<sup>[122]</sup> verschieden ist. Die Kohlenstoffatome des Cp-Ringes beobachtet man bei 81.3 ppm, die des aromatischen Rückgrates bei 117.4 ppm. Stark tieffeldverschoben kann das Signal für das Carben-Kohlenstoffatom bei 189.4 ppm detektiert werden. Die hier gefundenen stark hochfeldverschobenen Resonanzen des Ethenliganden bestätigen auch für Verbindung **28** die Ausbildung eines Metallacyclopropan-artigen Komplexes.

Ein Hochtemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **28** bei 90 °C in Toluol-d<sub>8</sub> zeigt keine Koaleszenz der Signalgruppen des Ethenliganden, es wird lediglich eine temperaturbedingte Verbreiterung sowie eine geringe Hochfeldverschiebung der Signalgruppen beobachtet. Die Bindung vom Cobaltatom hin zum Ethenliganden ist demnach so stark, dass die thermische Anregung bei 90 °C nicht ausreichend ist um den Ethenliganden in Rotation um die Co–C=C-Achse zu versetzen.

Eine Elementaranalyse und ein Massenspektrum bestätigen die Zusammensetzung von **28** ebenfalls. So zerfällt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  unter massenspektroskopischen Bedingungen in die Fragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - 2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$  sowie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^+$ . Aus einer konzentrierten Pentanlösung von Verbindung **28** können Kristalle, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, gewonnen werden. Die Molekülstruktur von Verbindung **28** ist in Abbildung 29 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



**Abbildung 29:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C1 1.891(2), Co–C15 1.994(3), Co–C16 1.996(2), Co–Cp 2.057(19)–2.122(33); C1–Co–C15 92.88(1), C1–Co–C16 92.80(0), C1–Co– $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$  130.43(1), C15–Co– $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$  132.88(1), C15–Co– $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$  132.58(1).

Verbindung **28** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Cobaltatom ist hierbei pseudo-trigonal planar von den drei Liganden koordiniert. Der Co–C1-Abstand in **28** beträgt 1.891(2) Å und ist somit gegenüber dem Co–C1-Abstand in **27** von 1.910(2) Å etwas verkürzt. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der größeren Donorfähigkeit des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden gegenüber dem  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Liganden und der damit verbundenen schlechteren elektronischen Absättigung im Komplexfragment. Ein Vergleich der geometrischen Anordnung der Liganden in den Verbindungen **27** und **28** zeigt jedoch auch, dass der Winkel C1–Co– $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_{\text{Centroid}}$  (R = H, Me) zwischen dem Carbenliganden und dem  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Ring im Falle des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden mit  $131.81(1)^\circ$  gegenüber  $130.43(1)^\circ$  in **28** aufgrund des erhöhten Platzbedarfs deutlich größer ist. Obwohl die Bindungslängen zum Ethenliganden in den Komplexen **28** bzw. **27** mit 1.994(3) Å und 1.996(2) Å bzw. mit 1.993(2) Å und 1.996(2) Å nahezu identisch sind, ist die Bindungssituation leicht unterschiedlich. Der C–C-Abstand im Ethenliganden ist in **28** mit 1.416(4) Å etwas kürzer als in Verbindung **27** mit 1.427(3) Å. Wie im Falle von Verbindung **27** kann auch bei **28** die Vergrößerung der C–C-Bindungslänge bezüglich

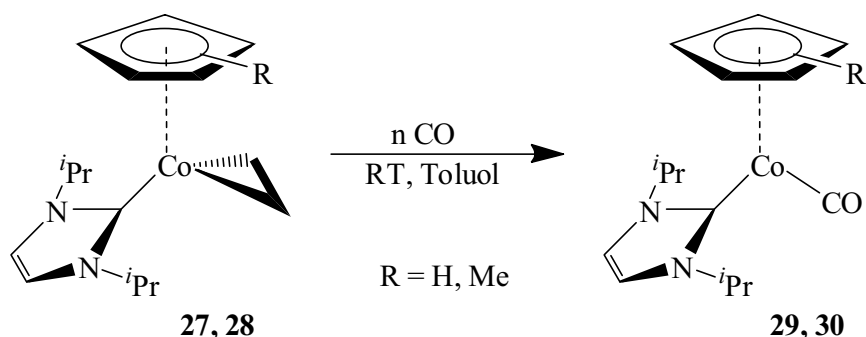
derjenigen des freien Ethens (1.350 Å)<sup>[19]</sup> über die Abnahme der Bindungsordnung und durch die Ausbildung eines Metallacyclopropankomplexes begründet werden.

Mit der Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** stehen somit zwei Verbindungen zur Verfügung, die in Reaktionen mit organischen Substraten oder Hauptgruppenelementen unter Eliminierung des Ethenliganden das elektronenreiche Komplexfragment  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  auf den Reaktionspartner übertragen könnten. Im Folgenden sollte nun durch Reaktionen gegenüber guten  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptorliganden aufgezeigt werden, dass solche Übertragungen möglich sind und anschließend Reaktionen von **27** und **28** mit Hauptgruppenelementen und Polyfluoroaromaten untersucht werden.

### 3.2.3.2 Umsetzungen von 27 und 28 mit CO, CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub>

Zur Überprüfung, ob aus den Verbindungen **27** und **28** die Komplexfragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  freisetzbar sind, wurden die Verbindungen mit CO zur Reaktion gebracht. Kohlenstoffmonooxid sollte für derartige Untersuchungen geeignet sein, da CO als Ligand sehr gute  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften besitzt. Der CO-Ligand sollte in der Lage sein den Ethenliganden zu verdrängen und dessen Position einzunehmen. Ferner sollte es anhand von Cobalt-Carbonylkomplexen möglich sein, die Basizität des Metallatoms quantitativ zu bestimmen und somit Rückschlüsse auf die Donorfähigkeit der übrigen Liganden zu ziehen.

Entsprechend Schema 21 können die Verbindungen **27** und **28** zu den Carbonylkomplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **29** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **30** umgesetzt werden. Dabei wird der Ethenligand in **27** und **28** jeweils durch einen CO-Liganden substituiert.



**Schema 21:** Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (R = H, Me) mit CO zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **29** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **30**.

Die Verbindungen **29** und **30** können in sehr guten Ausbeuten durch Einleiten von CO in eine Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck erhalten werden. Im Laufe dieser Arbeit publizierte *M. Tilset*<sup>[36]</sup> Carbonylkomplexe, welche zu den Verbindungen **29** und **30** isotyp sind. Die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{CO})]$  (R = H, Me) können ebenfalls aus den Olefinkomplexen unter Einleiten von CO dargestellt werden. Ein ausführlicher Vergleich der Kristallstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{CO})]$  mit **30** wird im Anschluss in der Diskussion von Verbindung **30** durchgeführt.

Die Zusammensetzung der Carbonylkomplexe konnte mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Massen- und IR-Spektroskopie sowie einer Einkristallstrukturuntersuchung bestätigt werden. So findet man im IR-Spektrum (KBr-Presslinge) für **29** eine sehr starke Valenzschwingungsbande bei  $1877\text{ cm}^{-1}$  und für **30** bei  $1892\text{ cm}^{-1}$ . Der Vergleich der Valenzschwingungsfrequenzen von **29** und **30** mit denen der NHC-stabilisierten Halbsandwichkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{CO})]$  ( $1875\text{ cm}^{-1}$  /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{CO})]$  ( $1896\text{ cm}^{-1}$  / Pentan) zeigt, dass die gemessenen Werte in den gleichen Bereichen liegen.<sup>[36]</sup> Durch Variation des Liganden von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  hin zu  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$  kann die Elektronendichte am Metallatom deutlich erhöht werden, was anhand der entsprechend tieferen Valenzschwingungsfrequenzen der Carbonylbanden deutlich wird. Eine Auflistung der CO-Valenzschwingungsbanden verschiedener Verbindungen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{L})(\text{CO})]$  ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Verbindung	$\nu_{(\text{CO})}$	gemessen in
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{CO})]$	$1875\text{ cm}^{-1}$ [36]	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b><math>[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\text{CO})]</math> 29</b>	<b><math>1877\text{ cm}^{-1}</math></b>	<b>KBr</b>
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-C}_2\text{H}_4\text{-PPh}_2)\text{Co}(\text{CO})]$	$1886\text{ cm}^{-1}$ [125]	KBr
<b><math>[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\text{CO})]</math> 30</b>	<b><math>1892\text{ cm}^{-1}</math></b>	<b>KBr</b>
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{CO})]$	$1896\text{ cm}^{-1}$ [36]	Pentan
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-C}_2\text{H}_4\text{-P}^{\text{iPr}_2})\text{Co}(\text{CO})]$	$1903\text{ cm}^{-1}$ [125]	KBr
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}_2\text{Ph}})(\text{CO})]$	$1921\text{ cm}^{-1}$ [88]	Pentan
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{CO})]$	$1923\text{ cm}^{-1}$ [126]	Pentan

**Tabelle 1:** CO-Valenzschwingungsfrequenzen für ausgewählte Verbindungen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{L})(\text{CO})]$  (R = H, Me).

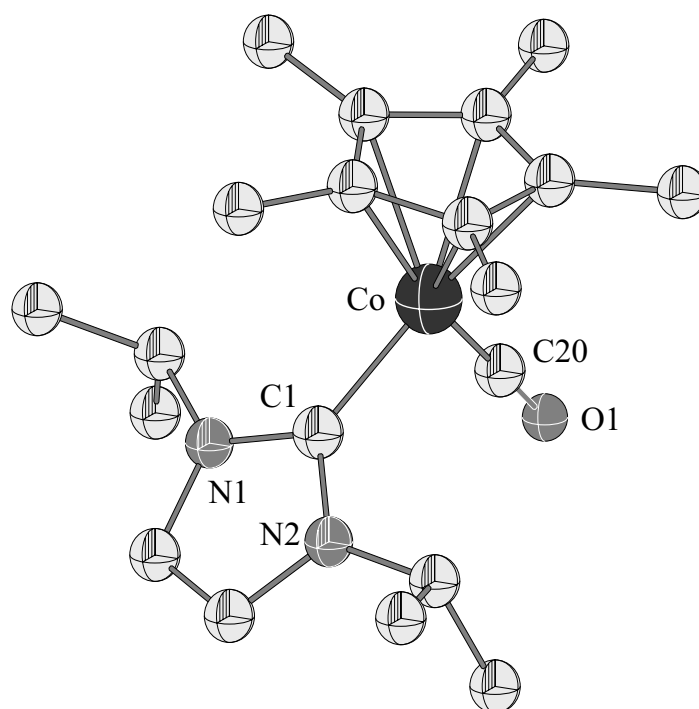
Phosphansubstituierte Komplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\text{CO})]$  sind in den meisten Fällen nicht in der Lage vergleichbar viel Elektronendichte auf das Metallatom zu übertragen. Grund hierfür ist die schlechtere Donorfähigkeit und eventuell das bessere Akzeptorverhalten der Phosphorliganden.

Die Verbindungen **29** und **30** konnten weiterhin mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. So zeigen sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für **29** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (Aceton- $d_6$ ) zwei Dubletts bei  $1.16\text{ ppm}$  ( $1.26\text{ ppm}$ ) und  $1.17\text{ ppm}$  ( $1.53\text{ ppm}$ ) für die Methylprotonen der Isopropylgruppen. Die Resonanz des Penta(methyl)cyclopentadienylliganden wird als scharfes Singulett bei  $1.92\text{ ppm}$  ( $1.97\text{ ppm}$ ) detektiert. Für Verbindung **30** findet man im

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (Aceton- $d_6$ ) für die Methylprotonen der Isopropylgruppe ein Dublett bei 1.03 ppm (1.37 ppm). Die Resonanz des Cyclopentadienylliganden liegt bei 4.87 ppm (4.67 ppm). Für die Verbindungen **29** und **30** wird durch die Substitution des Olefinliganden durch einen Carbonylliganden eine Verschiebung der Protonenresonanzen der C–H-Protonen der Isopropylgruppe sowie der Rückgratprotonen am Carben beobachtet. Die Methinprotonen sind zu hohem Feld hin verschoben, die Rückgratprotonen hin zu tiefem Feld. So liegt das Septett von **29** bei 5.69 ppm (5.58 ppm), das von Verbindung **30** bei 5.99 ppm (5.91 ppm), die entsprechenden Resonanzen der Olefinverbindungen **27** bzw. **28** bei 6.21 ppm bzw. 6.61 ppm. Ein gegenläufiger Effekt tritt bei den Protonen des Carbenrückgrates auf, die als Singulett für **29** bei 6.41 ppm (7.27 ppm) und für **30** bei 6.38 ppm (7.33 ppm) detektiert werden. Die entsprechenden Signale der Olefinkomplexe werden bei 6.24 ppm bzw. 6.61 ppm gefunden. Die besseren Akzeptoreigenschaften des CO-Liganden können somit anhand der elektronischen Situation am Carbenliganden beschrieben werden. Dieser Effekt ist auch an der Lage der Resonanzen der Carben-Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. So sind die Signale für **29** und **30** mit 190.1 ppm (188.8 ppm, Aceton- $d_6$ ) bzw. 182.5 ppm leicht zu hohem Feld hin verschoben, wenn diese mit den Resonanzen der Olefinkomplexe bei 193.2 ppm bzw. 189.4 ppm verglichen werden. Sehr hohe Pulszahlen für das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ermöglichten die Detektion von Signalen bei 211.8 ppm (210.6 ppm) für **29** und bei 210.7 ppm (Aceton- $d_6$ ) für **30**, welche den Kohlenstoffatomen des Carbonylliganden zugeordnet werden können.

Die Massenspektren der Verbindungen **29** bzw. **30** zeigen neben den jeweiligen Signalen der Molekülonen auch die typischen Fragmente einer Zerfallsreihe unter massenspektroskopischen Bedingungen. So können unter anderem zum Beispiel jeweils die Fragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}]^+$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) detektiert werden, welche durch die Abspaltung von CO bzw. CO und  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  erhalten werden.

Zur genauen Bestimmung der Molekülstruktur wurde von Einkristallen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  Einkristallstrukturanalysen angefertigt. Geeignete Einkristalle von **29** können aus einer gesättigten Methanollösung bei Raumtemperatur erhalten werden, Verbindung **30** kristallisiert bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten Toluollösung aus. Die Molekülstrukturen von **29** und **30** im Kristall sind in Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel werden in den entsprechenden Fußnoten aufgeführt.

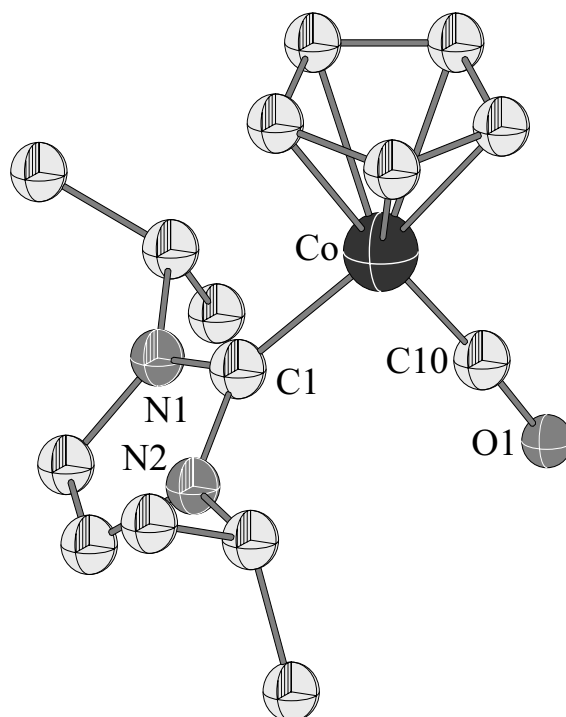


**Abbildung 30:** Die Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **29** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C20 1.721(3), Co–C1 1.906(2), C20–O1 1.114(3); C1–Co–C20 91.48(11), C1–Co–Cp\*<sub>Centroid</sub> 131.12(1), C20–Co–Cp\*<sub>Centroid</sub> 137.40(1), Co–C20–O1 179.40(1).

Die hier vorgestellten Carbonylkomplexe kristallisieren mit je vier Molekülen in der Elementarzelle, Verbindung **29** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und Verbindung **30** in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$ .

In den Verbindungen **29** und **30** wird das Cobaltatom von den drei Liganden ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ),  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  und CO pseudo-trigonal planar koordiniert. Dabei liegen das Carben-Kohlenstoffatom C1, das Centroid des Cyclopentadienylliganden und das Kohlenstoffatom des Carbonylliganden in einer Ebene, was durch die Winkelsumme von  $360.0^\circ$  verdeutlicht werden kann. Für die C1–Co-Abstände findet man in **29** 1.906(2) Å bzw. 1.895(3) Å in **30**, was nahezu den Abständen in der jeweiligen Ausgangsverbindung entspricht. Im direkten Vergleich von **29** und **30** findet man aufgrund des sterisch anspruchsvolleren ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )-Liganden für **29** generell etwas größere Bindungslängen als in **30**, die Bindungswinkel sind in beiden Verbindungen jedoch nahezu gleich. In den isotypen Carbonylverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{CO})]$  [36] und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Dipp}})(\text{CO})]$  [88] ist die Carben-Metallbindung mit 1.875(8) Å bzw. 1.888(3) Å gegenüber 1.895(3) Å in **30** etwas kürzer. Die starke Rückbindung in **30** zwischen dem Cobaltatom und dem CO-Liganden spiegelt sich auch im Co–C10-Abstand von 1.689(3) Å wieder, welcher kürzer ist als der in

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Dipp}})(\text{CO})]^{[88]}$  mit 1.888(3) Å bzw. der in der Phosphan-stabilisierten Verbindung  $[(\text{Cp}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-PPh}_2)\text{Co}(\text{CO})]^{[125]}$  mit 1.702(3) Å.



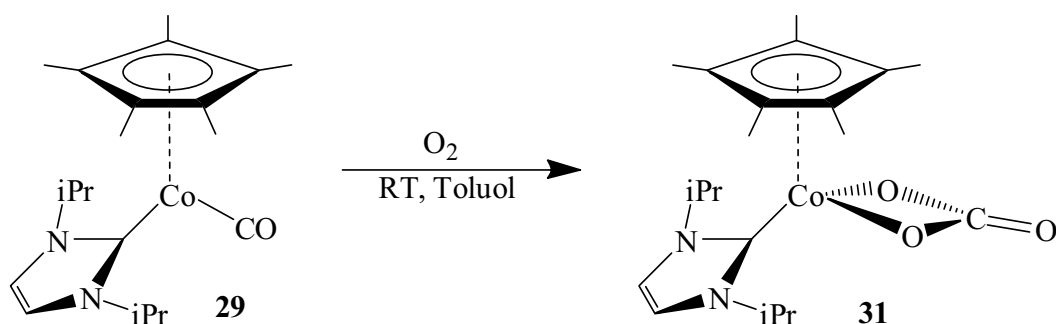
**Abbildung 31:** Die Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **30** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C10 1.689(3), Co–C1 1.895(3), C10–O1 1.179(4); C1–Co–C10 87.65(1), C1–Co–Cp<sub>Centroid</sub> 131.97(1), C10–Co–Cp<sub>Centroid</sub> 140.39(1), Co–C10–O1 176.34(1).

Die Bindung zwischen Übergangsmetallatomen und Carbonylliganden ist durch eine  $\sigma$ -Hinbindung und eine  $\pi$ -Rückbindung an das Metallatom charakterisiert. Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen von Carbonylliganden in Komplexen mit derjenigen von freiem CO zeigt, dass im Allgemeinen niedrigere Werte für die C–O-Valenzschwingungsfrequenz beobachtet werden. Grund hierfür ist die Übertragung von Elektronendichte über die  $\pi$ -Rückbindung in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital des Carbonylliganden und die daraus resultierende Abnahme der C–O-Bindungsordnung. Die Lage der Valenzschwingung im IR-Spektrum steht somit in direktem Zusammenhang mit der Elektronendichte am Metallatom.<sup>[19]</sup> Entsprechend den Festkörperstrukturen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  ist in der  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -substituierten Verbindung bei einer Bindungslänge von C10–O1 mit 1.179(4) Å mit einer stärkeren Abnahme der C–O-Bindungsordnung als in **29** mit einer Bindungslänge C20–O1 von 1.114(3) Å zu rechnen. Das IR-Spektrum zeigt jedoch ein entgegengesetztes Verhalten, da die Verschiebung der C–O-Valenzschwingung bei **29** mit  $1877\text{ cm}^{-1}$  bei deutlich niedrigeren



Schwingungsfrequenzen liegt als bei **30** mit  $1892\text{ cm}^{-1}$ . Gründe hierfür können nicht zwangsläufig im unterschiedlichen sterischen Anspruch der Cyclopentadienylliganden gefunden werden, da sich die Winkel am Cobaltatom zwischen den Liganden in **29** und **30** nur unwesentlich unterscheiden. Vielmehr müssen elektronische Effekte, welche durch den Austausch des Cyclopentadienylliganden hervorgerufen werden, bestimmend sein.

Die Komplexe **29** und **30** sind äußerst oxidationsempfindlich. Während sich  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  bei der Reaktion mit Luftsauerstoff zersetzt, lässt sich aus der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  ein definiertes Reaktionsprodukt isolieren. Die Oxidation von Verbindung **29** mit reinem Sauerstoff führt bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute zum tiefvioletten Oxidationsprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$  **31** (siehe Schema 22).

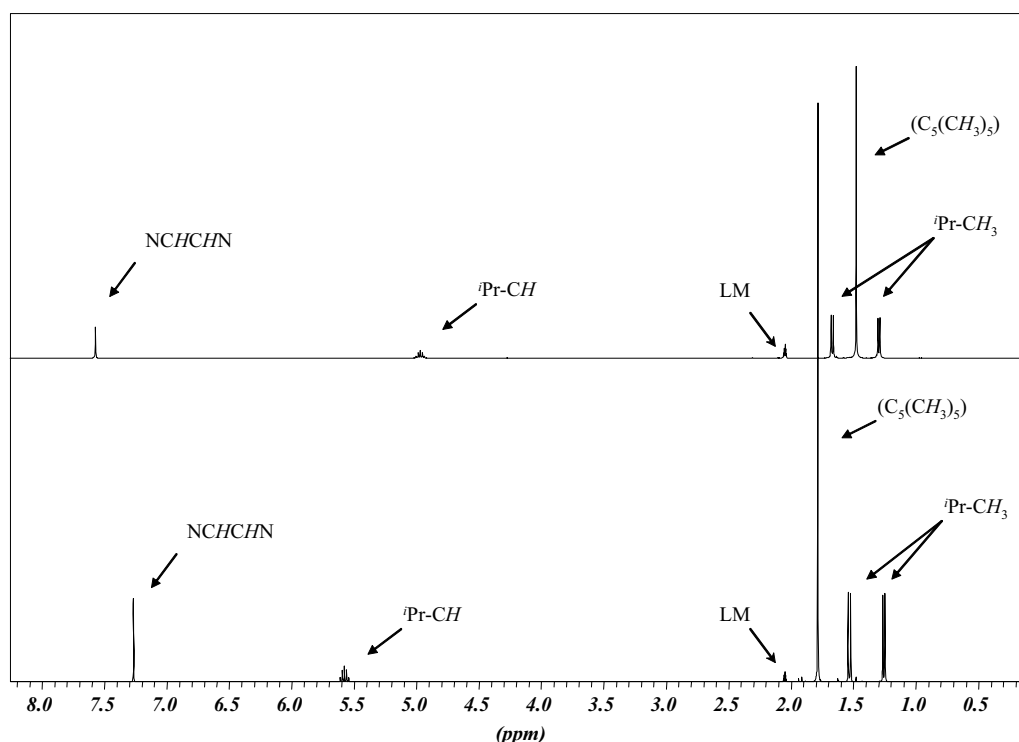


**Schema 22:** Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **29** mit  $\text{O}_2$  zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$  **31**.

Besonders auffällig an der Reaktion von **29** mit Sauerstoff ist die sehr große Reaktionsgeschwindigkeit, so dass bereits kurzes Einleiten von Sauerstoff in die Reaktionslösung zu einer quantitativen Umsetzung führt (vgl. auch Abbildung 32). Mit dem Carbonatkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$  **31** wird für das Übergangsmetall Cobalt ein völlig neuer Verbindungstyp beschrieben.

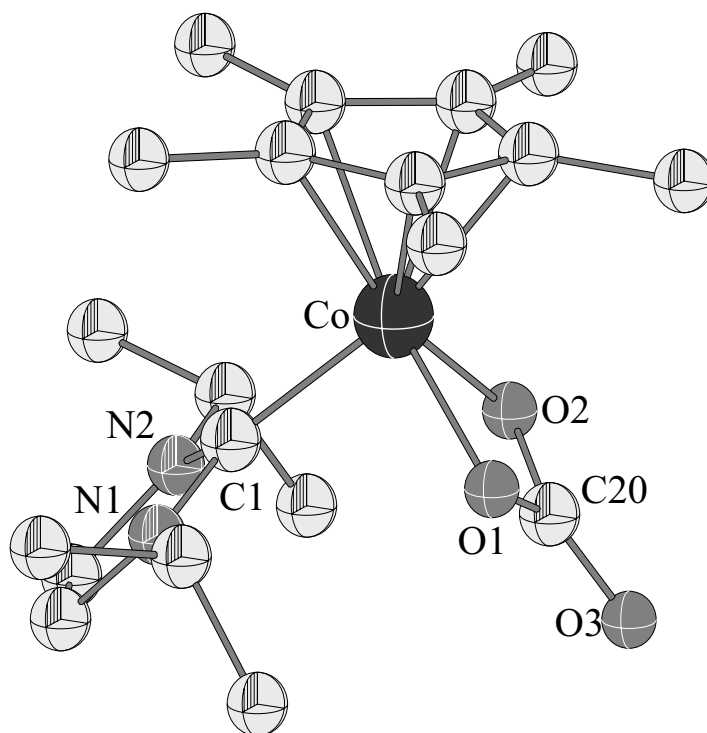
Die Zusammensetzung der luft- und hydrolysestabilen Verbindung **31** konnte mittels NMR-, Massen- und Infrarotspektroskopie sowie Elementar- und Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Der violette Carbonatkomplex ist in Toluol nahezu unlöslich, in THF gut und in Aceton sehr gut löslich. Die Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$  zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Methylprotonen der Isopropylgruppe zwei Dubletts bei 1.29 ppm und 1.67 ppm und für das Proton am tertiären Kohlenstoffatom ein vollständig aufgelöstes

Septett bei 4.97 ppm. Die Resonanz des ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Liganden wird bei 1.48 ppm detektiert. Stark tieffeldverschoben wird das Signal der aromatischen Rückgratprotonen des Carbenliganden als Singulett bei 7.58 ppm beobachtet. Die Signale der Methylgruppen des ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Liganden werden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 10.0 ppm, die der Isopropylgruppen bei 24.4 ppm und 26.4 ppm detektiert. Das tertiäre Kohlenstoffatom wird bei 53.9 ppm beobachtet, die des Cyclopentadienylringes bei 92.6 ppm. Für die Kohlenstoffatome des Carbenliganden findet man Signale bei 121.4 ppm (NCCN) und 163.8 ppm (NCN). Die Resonanz des CO<sub>3</sub>-Liganden wird stark tieffeldverschoben bei 210.5 ppm detektiert. Ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Abbildung 32 von **29** und **31**, aufgenommen aus der gleichen Probe, zeigt deutlich die quantitative Umsetzung der Reaktion. Die Resonanz der Methinprotonen wird durch Austausch des CO-Liganden gegen den CO<sub>3</sub>-Liganden zu hohem, die der Rückgratprotonen am Carben weiter zu tiefem Feld verschoben. Die Abnahme der C–O-Bindungsordnung im Carbonatliganden kann im IR-Spektrum durch eine Bande der Valenzschwingungsfrequenz bei 1612 cm<sup>-1</sup> belegt werden.



**Abbildung 32:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(Im<sup>iPr</sup>)(CO)] **29** (unten) und [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(Im<sup>iPr</sup>)( $\kappa^2$ -CO<sub>3</sub>)] **31** (oben) in Aceton-d<sub>6</sub> bei 298 K (aufgenommen aus der gleichen Probe).

Aus einer gesättigten Benzollösung von **31** können bei Raumtemperatur Einkristalle gewonnen werden, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Verbindung **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit je vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **31** im Kristall ist in Abbildung 33 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



**Abbildung 33:** Die Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{iPr})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$  **31** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C1 1.940(5), Co–O1 1.937(3), Co–O2 1.934(3), C20–O1 1.317(6), C20–O2 1.326(6), C20–O3 1.225(6); C1–Co–Cp\*<sub>Centroid</sub> 130.56(1), Cp\*<sub>Centroid</sub>–Co–C20 137.85(1), C1–Co–C20 91.58(1), O1–Co–O2 67.73(1), O1–C20–O2 109.4(4), O2–C20–O3 124.9(4), O3–C20–O1 125.7(4).

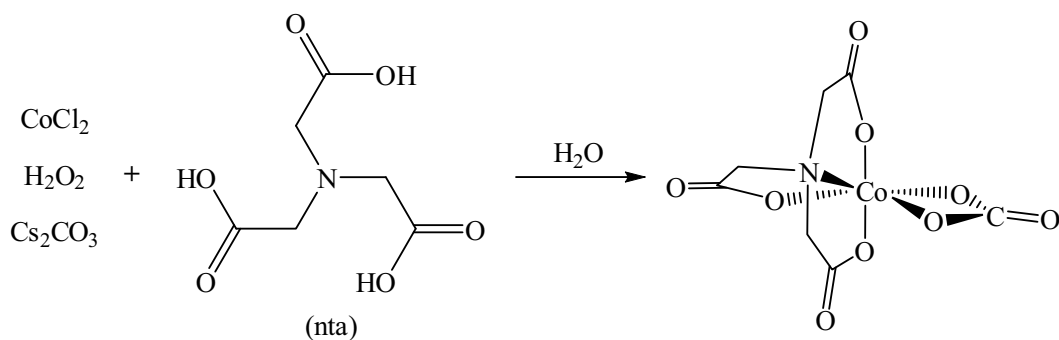
Das Cobaltatom ist in **31** von drei Liganden koordiniert und belegt somit die Koordination des Carbonatliganden über die beiden Sauerstoffatome. Die Cobalt–Sauerstoff-Bindungslängen betragen für Co–O1 1.9292(13) Å und für Co–O2 1.9318(13) Å und liegen somit im typischen Bereich von Co–O-Bindungslängen. So findet man für  $\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{nta})(\kappa^2\text{-CO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (nta = Tris-(cyanomethyl)-amin) mit 1.889(2) Å bzw. 1.897(2) Å<sup>[127]</sup> und in  $[\text{Co}(\text{ms-bn})_2(\text{CO}_3)]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ms-bn = *meso*-2,3-butandiamin) mit 1.910(2) Å bzw. 1.922(3) Å<sup>[128]</sup> etwas kürzere Abstände. Der mittlere Abstand zum  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden ist mit Co–C<sub>Cp\*</sub>-Bindungslängen von 2.070(19) Å bis 2.079(2) Å, im Vergleich zur Ausgangsverbindung **29** mit 2.075(2) Å bis 2.129(2) Å, leicht verkürzt.

Dagegen wird der Abstand zum Carben-Kohlenstoffatom von 1.906(2) Å in **29** auf 1.9501(19) Å aufgeweitet. Die planare Carbonateinheit weist mit C–O-Bindungslängen von 1.225(6) Å für O3–C20, 1.317(6) Å für O1–C20 und 1.326(6) Å für O2–C20 vergleichbare Werte zu anderen zweizähligen Cobalt(III)-Carbonat-Komplexen auf. Dabei wird für das endständige Sauerstoffatom erwartungsgemäß der kürzeste Abstand gefunden. Im Carbonatliganden ist das zentrale Kohlenstoffatom um 0.1 Å aus der geometrischen Mitte zu O1 und O2 hin verschoben. Durch die Koordination an das Cobaltatom ist der Winkel O1–C20–O2 mit 109.4(4)° um ca. 15° kleiner als die Winkel O1–C20–O3 mit 125.7(4)° und O3–C20–O2 mit 124.9(4)°. Vergleichbare Winkel findet man im Cobalt-Carbonat-Komplex  $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{cyclen})(\kappa^2\text{-CO}_3)](\text{ClO}_4)$  <sup>[129]</sup> ( $\text{Me}_2\text{cyclen} = 1,7\text{-Dimethyl-}1,4,7,10\text{-Tetraaza-cyclododecane}$ ) mit Werten von 110.4(6)°, 125.8(7)° und 123.8(7)°.

### Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

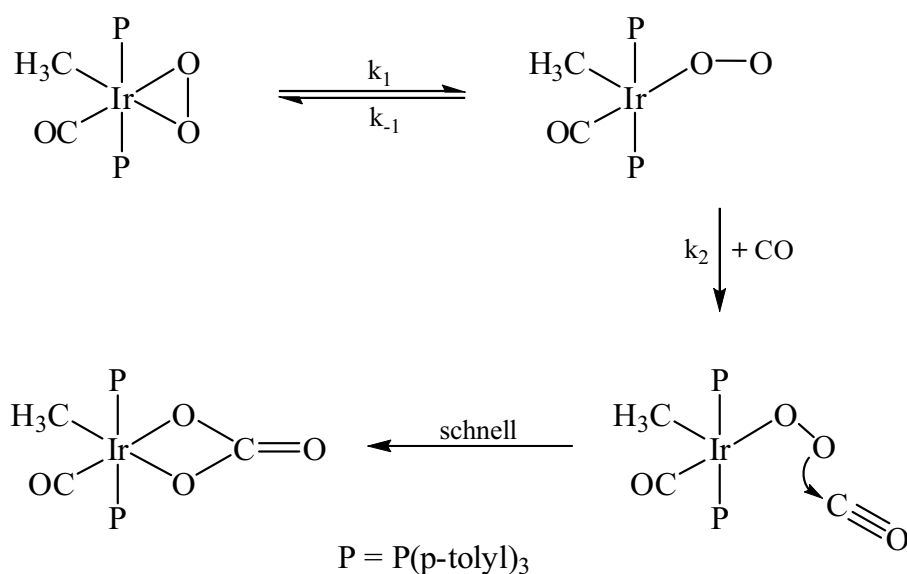
Bis zum heutigen Zeitpunkt sind weder Halbsandwich-, Carben- noch Phosphan-stabilisierte Cobaltverbindungen, die einen Carbonatliganden tragen, strukturell charakterisiert worden. Die Literatur schildert lediglich eine begrenzte Anzahl von N-stabilisierten Cobaltkomplexen. Als Substituenten werden hier zum Beispiel Bipyridin-, Imidazol-, di-, tri- bzw. tetra-Amin-Liganden beschrieben. Halbsandwich-stabilisierte Übergangsmetall-Carbonatkomplexe sind mit Ausnahme zweier Rutheniumkomplexe nur für die frühen Übergangsmetalle Titan, Molybdän sowie Wolfram strukturell beschrieben worden.

Die Literatur zeigt, dass Carbonatkomplexe auf unterschiedlichen Wegen dargestellt werden können. Im Folgenden sollen drei Synthesewege anhand von exemplarisch ausgewählten Reaktionen aufgezeigt werden. So isolierten zum Beispiel *H.G. Visser et al.* den Carbonatkomplex  $\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{nta})(\kappa^2\text{-CO}_3)]\cdot\text{H}_2\text{O}$  durch die Reaktion von  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  und dem Komplexbildner Nitrilotriessigsäure (nta) in wässrigem Medium. <sup>[127]</sup> Die Einkristallstrukturanalyse zeigt einen Komplex in dem das Cobaltatom verzerrt oktaedrisch koordiniert vorliegt (siehe Schema 23). Mittels dieser oder einer ähnlichen Reaktionsführung konnten eine Vielzahl an Carbonatkomplexen dargestellt werden. <sup>[128-130]</sup>



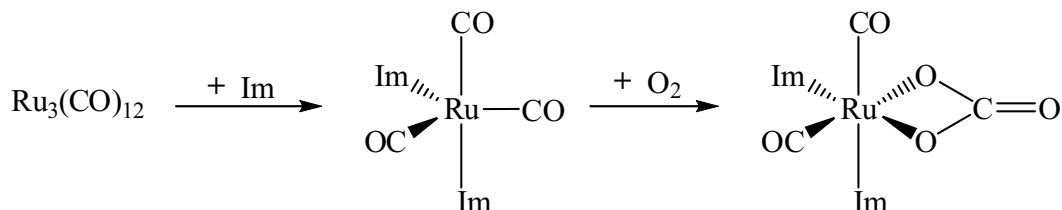
**Schema 23:** Darstellung von  $\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{nta})(\kappa^2\text{-CO}_3)]\cdot\text{H}_2\text{O}$  in wässrigem Medium.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Reaktion von Komplexen des Typs  $[\text{L}_2\text{Ir}(\text{R})(\text{O}_2)(\text{CO})]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Np}; \text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{p-tolyl})_3, \dots$ )<sup>[131]</sup> mit Kohlenstoffmonoxid. Arbeiten von *J.D. Atwood et al.* beschreiben ausführlich wie der Iridiumkomplex  $[(\text{Me})\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{P}(\text{p-tolyl})_3)_2]$  durch Einleiten von CO in die Reaktionslösung in den entsprechenden Carbonatkomplex überführt werden kann.<sup>[132]</sup> Schema 24 zeigt den von *J.D. Atwood* vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus. Einer reversiblen Spaltung einer Iridium-Sauerstoff-Bindung folgt der Angriff des CO-Liganden und schließlich die Bildung des Carbonatliganden. Carbonatkomplexe sind somit sehr gut zugänglich und vielfach in der Literatur beschrieben worden.<sup>[133, 134]</sup>



**Schema 24:** Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung des Iridium-Carbonatkomplexes  $[(\text{Me})\text{Ir}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{P}(\text{p-tolyl})_3)_2]$ .

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Carbonatkomplexe beschreiben *M.K. Whittlesey et al.* in ihren jüngsten Arbeiten (2008).<sup>[135]</sup> So führt die Reaktion der Rutheniumkomplexe  $[\text{Ru}(\text{Im})_2(\text{CO})_3]$  ( $\text{Im} = \text{Im}^{\text{iPr}2\text{Me}2}$  bzw.  $\text{Im}^{\text{iPr}}$ ) mit  $\text{O}_2$ , welches für ca. 30 Sekunden in die Reaktionslösung eingeleitet wird, zu den entsprechenden Carbonatkomplexen  $[\text{Ru}(\text{Im})_2(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ . Ein Überschuss an Sauerstoff führt jedoch zur Zersetzung der Verbindungen.



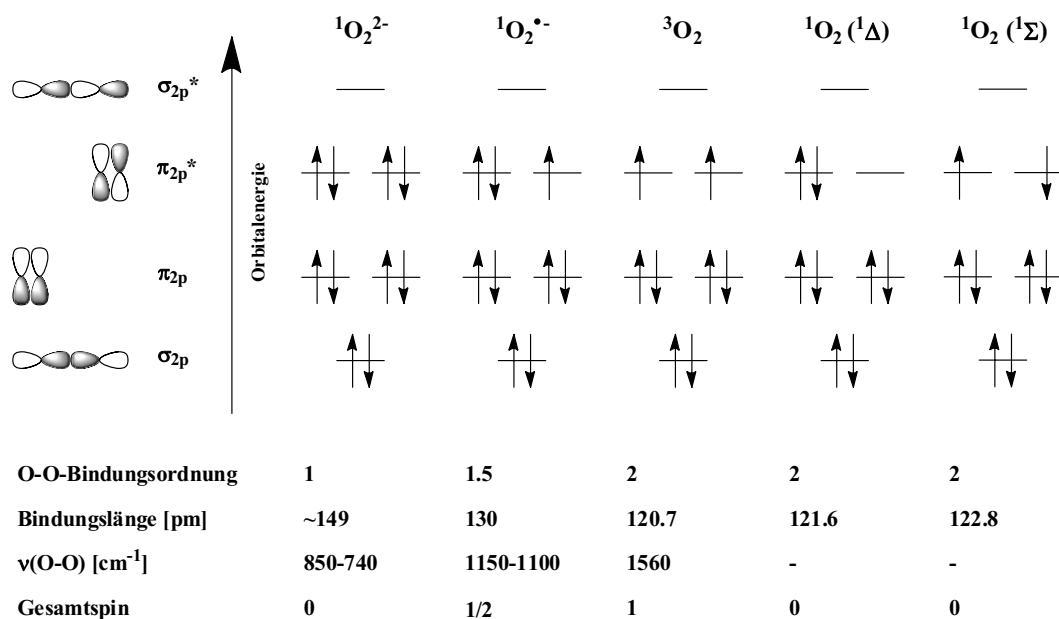
**Schema 25:** Reaktion von  $[\text{Ru}(\text{Im})_2(\text{CO})_3]$  ( $\text{Im} = \text{Im}^{\text{iPr}2\text{Me}2}$  oder  $\text{Im}^{\text{iPr}}$ ) mit  $\text{O}_2$  zum entsprechenden Carbonatkomplex  $[\text{Ru}(\text{Im})_2(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ .

Die Carbonatkomplexe können ebenfalls durch Oxidation des jeweiligen Carbonylkomplexes in fester Form mit Luftsauerstoff erhalten werden, jedoch verläuft die Reaktion in diesem Fall sehr langsam und in geringen Ausbeuten. Die Darstellung von Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$  **31** ausgehend von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\text{CO})]$  und  $\text{O}_2$  sollte nach einem ähnlichen Reaktionsmechanismus verlaufen. *M.K. Whittlesey* und Mitarbeiter stellten in ihrer Arbeit jedoch keine Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Oxidation des Carbonylliganden vor.

Die augenscheinlich sehr schnelle Reaktion von **29** mit Disauerstoff zu **31** wirft bezüglich des Reaktionsmechanismus einige Fragen auf. So ist bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt, welche Zwischenstufen durchlaufen werden. Kommt es in einem ersten Schritt zu einer Koordination von Disauerstoff an Komplex **29**, um anschließend in die M–CO-Bindung zu insertieren? Oder ist das Zusammenspiel zweier Cobaltkomplexe nötig, um Disauerstoff zu komplexieren?

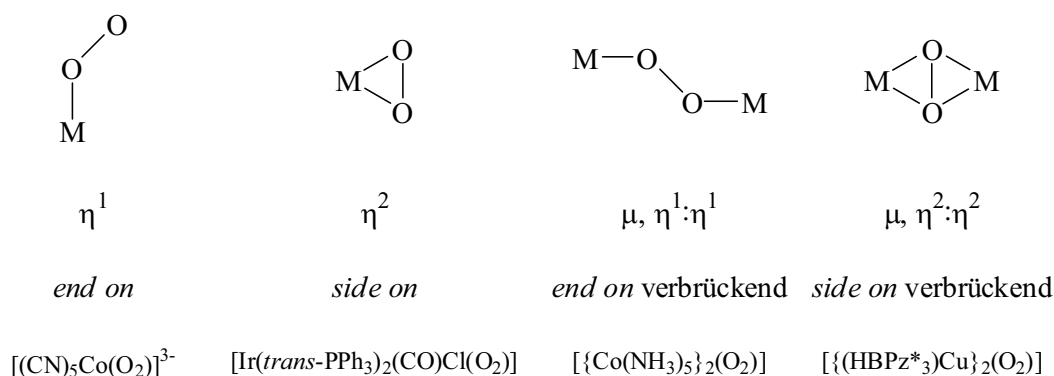
Sauerstoff ist im PSE das Element mit der zweithöchsten Elektronegativität, so dass auch Disauerstoff ein starkes Oxidationsmittel ist. Jedoch sind häufig Reaktionen von Disauerstoff mit einer hohen Aktivierungsbarriere belegt, da Disauerstoff einen Triplett-Grundzustand aufweist, was aus dem MO-Schema von  $\text{O}_2$  und der Besetzung der Niveaus nach der Hund'schen Regel hervorgeht. Reaktionen mit Disauerstoff müssen deshalb häufig unter Spinumkehr erfolgen. Reaktionen von  $^3\text{O}_2$ , d.h. aus dem Grundzustand  $^3\Sigma_g^-$ , sind also aufgrund des wenig wahrscheinlichen Umklappen von Spins gehemmt (Spin-verbotene

Reaktionen). 92 kJ/mol oberhalb des Grundzustandes befindet sich der erste angeregte Zustand  ${}^1\Delta_g$ , in dem die beiden Elektronen des  $\pi^*$ -Orbitals unter Spinpaarung in einem Orbital lokalisiert sind. 155 kJ/mol oberhalb des Grundzustandes befindet sich der zweite angeregte Zustand  ${}^1\Sigma_g^-$ , in dem die beiden Elektronen des  $\pi^*$ -Orbitals einen entgegengesetzten Spin aufweisen (vgl. Abbildung 34).<sup>[136]</sup>



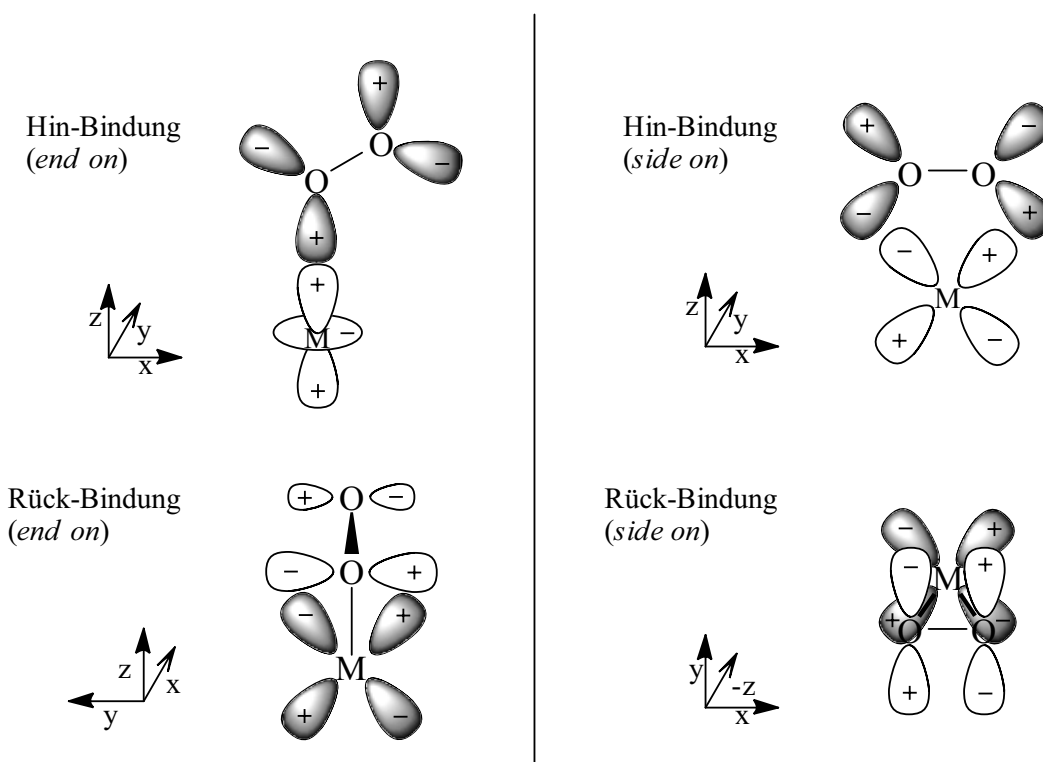
**Abbildung 34:** Schematischer Ausschnitt des Molekülorbitaldiagramms von  $\text{O}_2$  im Grundzustand und den ersten beiden angeregten Zuständen sowie der reduzierten Spezies Superoxid und Peroxid.

Das  $\text{O}_2$ -Molekül bzw. die beiden reduzierten Spezies  $\text{O}_2^-$  und  $\text{O}_2^{2-}$  können als Liganden für Übergangsmetalle dienen, wobei diese Liganden als  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  unter Erhalt der O–O-Bindung in verschiedenen Formen vorliegen können. Die wichtigsten Koordinationsformen sind in Schema 26 dargestellt. So kann zum Beispiel in Pentamin-Cobalt(II)-Komplexen Disauerstoff über eine *end on*-( $\eta^1$ )-Koordination oder eine *end on*-( $\eta^1$ )-verbrückende Koordination gebunden werden. Im *Vaskaschen* Iridiumkomplex wiederum liegt Disauerstoff reversibel gebunden in einer *side on*-( $\eta^2$ )-Koordination vor.



**Schema 26:** Die wichtigsten Koordinationsformen von Sauerstoff.

Die Bindung von  $\text{O}_2$ -Spezies an Übergangsmetalle kann anhand der in Abbildung 35 dargestellten Übersicht verdeutlicht werden.



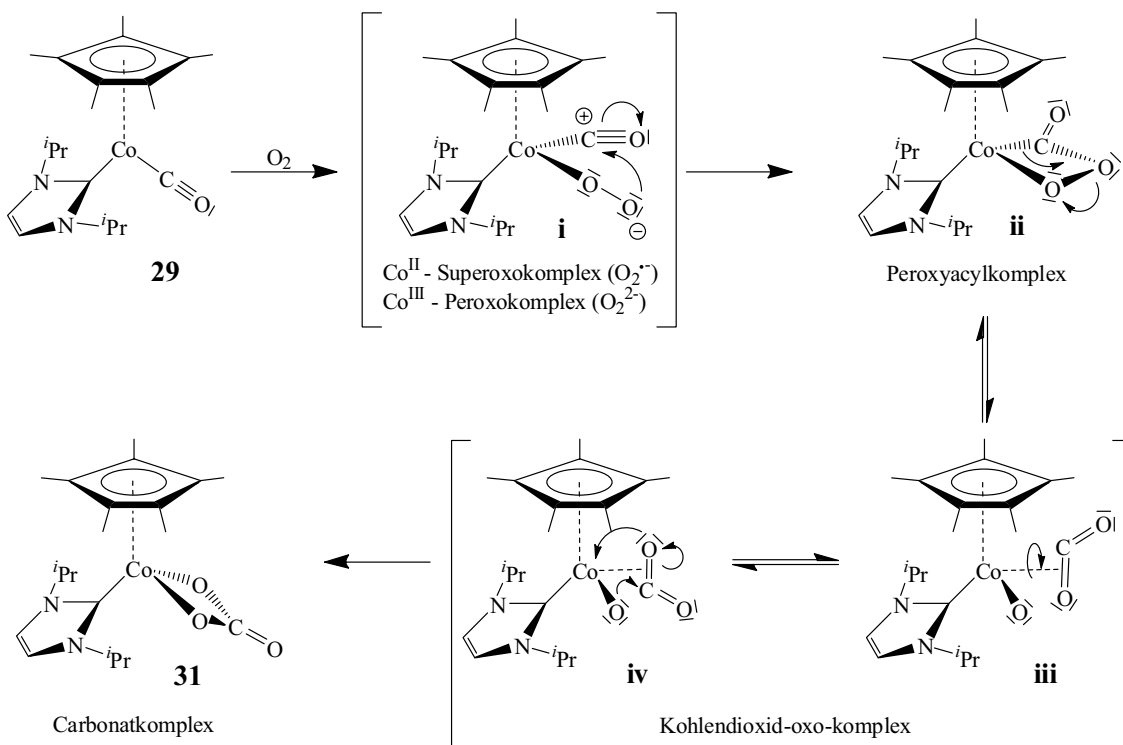
**Abbildung 35:** Sauerstoff als  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Ligand (gefüllte Orbitale sind schraffiert dargestellt).

Disauerstoff zählt dabei in der Regel als  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Ligand. Elektronendichte von den freien Elektronenpaaren kann auf das Metallatom übertragen werden, während aus den d-Orbitalen des Metallatoms Elektronendichte in das nur teilbesetzte  $\pi^*$ -Orbital des Sauerstoffmoleküls übertragen werden kann.<sup>[137]</sup> Unidentate, *end on* koordinierte



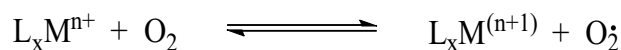
(gewinkelte) Superoxokomplexe sind hauptsächlich von Komplexen des Cobalt(III), des Ruthenium(III) und Kupfer(II) <sup>[138]</sup> bekannt.

Für die Reaktion von **29** mit Disauerstoff zu **31** sind verschiedene Reaktionsmechanismen denkbar. *F.S. Rosenberg et al.* schlagen zum Beispiel für die Reaktion der Platinkomplexe  $[\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  einen Übergangszustand vor, in dem der Disauerstoff eine Brückenposition zwischen den Komplexen einnimmt. <sup>[139]</sup> Im Falle der Reaktion von **29** mit Disauerstoff erscheint jedoch alleine aus sterischen Gesichtspunkten ein Mechanismus mit mononuklearen Zwischenstufen wahrscheinlicher. Ein Vorschlag zum Reaktionsmechanismus für die Oxidation des Carbonylkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  wird in Schema 27 vorgestellt.



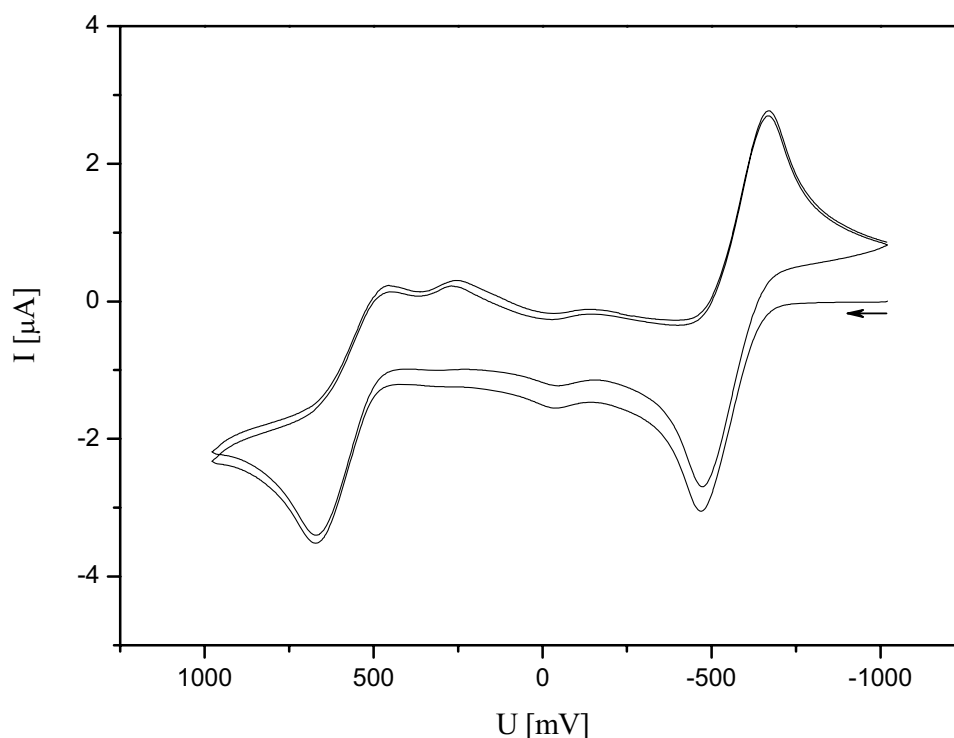
**Schema 27:** Möglicher Reaktionsmechanismus der Oxidation von **29** mit Disauerstoff.

In vielen Fällen wird bei der Reaktion von Übergangsmetallkomplexen mit Disauerstoff in einem Primärschritt Elektronendichte vom Metallatom auf den  $\text{O}_2$ -Liganden transferiert. Dabei bildet sich unter formaler Oxidation des Metallatoms und Reduktion des Sauerstoffatoms ein Superoxokomplex.



Die Reaktion von **29** (Singulett-Grundzustand) mit  $O_2$  (Triplet-Grundzustand) hin zu **31** (Singulett-Grundzustand) findet unter Spinumkehr auf der Reaktionshyperfläche statt. Eine konzertierte Reaktion sollte symmetrieverboten sein. Anzunehmen ist, dass bei der Umsetzung von **29** mit  $O_2$  in einem Primärschritt ein Elektronentransfer vom Metallatom auf das Sauerstoffmolekül erfolgt, wobei entweder ein Co(II)-Superoxo- ( $O_2^-$  als Ligand) oder ein Co(III)-Peroxo-Komplex ( $O_2^{2-}$  als Ligand) ausgebildet wird. Die eingangs erwähnten Untersuchungen von *J.D. Atwood et al.* [131, 132] am Iridiumperoxo-System könnten auch einen dissoziativen Weg unter Abspaltung von CO aus **29** vermuten lassen. Unter Annahme einer terminalen *end on*-Koordination des  $O_2$ -Liganden als  $2 e^-$ -Elektronendonator könnte somit ein 18 VE-Komplex vorliegen (Peroxo-Komplex **i** in Schema 27). Für die Elemente der 9. Gruppe sind Metallkomplexe mit reversibel gebundenem Sauerstoff häufig anzutreffen. So ist der sog. Vaskasche Iridiumkomplex  $[Ir(PPh_3)_2(CO)Cl]$  [137] dafür bekannt, Sauerstoff reversibel *side on* komplexieren zu können. Für Cobalt sind wiederum Komplexe bekannt, in denen Sauerstoff *side on* oder *end on* gebunden vorliegt. Das Disauerstoffmolekül kann zum Beispiel von zwei  $[Co(NH_3)_5]^{2+}$ -Ionen gebunden werden, indem es eine Brückenposition zwischen den Cobaltatomen einnimmt. [137] Im Pyrazol-stabilisierten Cobaltkomplex  $[(HBPz_3^*)Co(O_2)]$  [137] ist der  $O_2$ -Ligand  $\eta^2$ -gebunden.

Zur Untersuchung der Redoxpotentiale von  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(Im^{iPr})(CO)]$  wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt. Hierfür wurde eine stationäre Arbeitselektrode verwendet, welche in den ruhenden Elektrolyten eingetaucht. Zur Sicherung der Grundleitfähigkeit wurde 0.1 M  $(N^nBu_4)(PF_6)$  als Leitelektrolyt in THF vorgelegt. Als Referenzelektrode für das Arbeitselektrodenpotential wurde eine Ag/AgCl-Elektrode gewählt, die Vorschubgeschwindigkeit betrug 200 mV/s.



**Abbildung 36:** Cyclovoltammogramm von **29**, gemessen in einer 0.01 m Lösung der Substanz in THF/0.1 M ( $\text{N}^{\text{n}}\text{Bu}_4$ )( $\text{PF}_6$ ). Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt 200 mV/s. Die Werte sind relativ zu Ag/AgCl angegeben, so dass für Ferrocen  $E_{1/2} = 352$  mV beträgt:  $E_{1/2} = 559$  mV ( $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = -25.44$ ),  $E_{1/2} = -568$  mV ( $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = -1.13$ ).

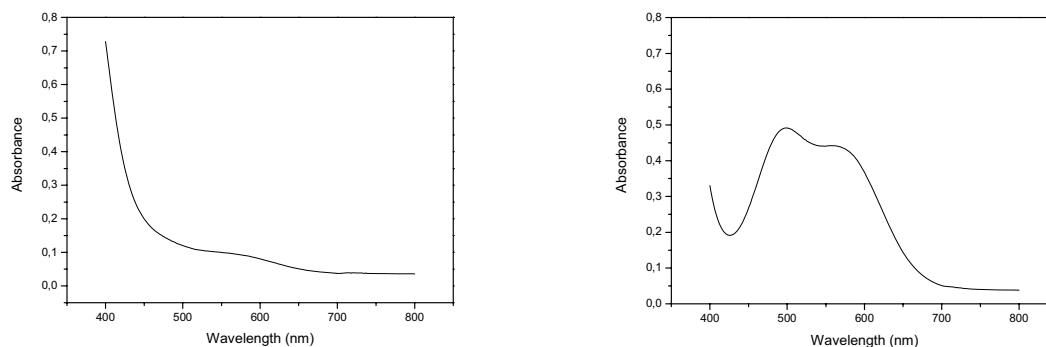
Cyclovoltammetrische Messungen an Lösungen von **29** in THF zeigen im Bereich zwischen +1.50 V und -1.50 V zwei Redoxwellen bei +559 mV und -568 mV (vgl. Abbildung 36), wobei es sich bei den beiden Oxidationswellen um quasireversible Prozesse handelt. Der Vergleich mit äquimolaren Mengen an Ferrocen im Gemisch zeigt, dass es sich hierbei um  $1e^-$ -Elektronen-Übergänge handelt. Die Redoxwellen bei positivem Potential werden deshalb den Redoxprozessen am Zentralatom  $\text{Co}^{1+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -568$  mV) und  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  ( $E_{1/2} = 559$  mV) zugeschrieben. Die Auftragung des Anoden- oder Kathodenstromes  $I_{\text{pa}}$  oder  $I_{\text{pc}}$  gegen die Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit des Potentials liefert Geraden, so dass der elektrochemische Prozess durch Massendiffusion in der Lösung kontrolliert wird.

Eine Umrechnung des experimentell ermittelten Redoxpotentials auf einen Wert bezüglich der Normalwasserstoff-Elektrode (NHE) liefert ein Potential von -0.373 V (in THF). Von Disauerstoff ist bekannt, dass das Potential für die erste Elektronenaufnahme bei -0.60 V vs. NHE liegt, allerdings im Lösemittel DME vermessen. Eine Verrechnung der unterschiedlichen Lösemittel (bestimmt anhand der Messung von Ferrocen in beiden Solventien) liefert dann für die Elektronenaufnahme ein Potential von ca. -0.51 V, wonach der Prozess der

Elektronenübertragung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  auf  $\text{O}_2$  nicht möglich sein sollte. Jedoch sind solche Potentiale konzentrationsabhängig und lassen sich durch Gleichgewichte zum Teil erheblich beeinflussen, so dass die experimentell bestimmte Potentialdifferenz von 137 mV unter Umständen doch überwunden werden kann. <sup>[140, 141]</sup>

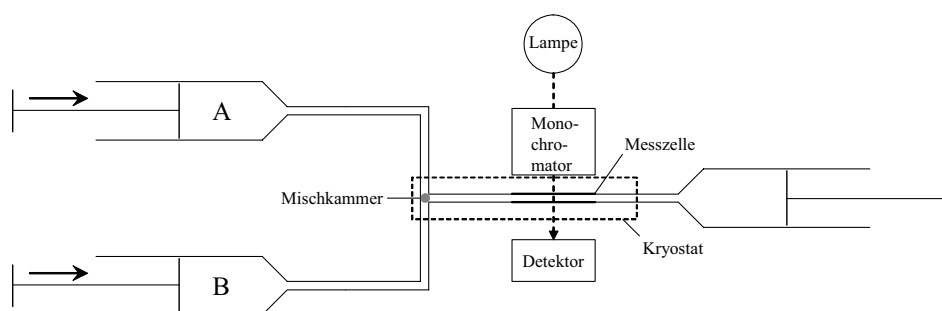
Durch einen intramolekularen nukleophilen Angriff des Peroxidions am Carbonylliganden kann die cyclische Zwischenstufe **ii**, ein Peroxyacylkomplex, erreicht werden. Zur Ausbildung des Carbonatkomplexes ist nun eine Isomerisierung des Peroxyacylliganden notwendig, die entweder radikalisch oder über ionische Zwischenstufen verlaufen könnte. Unter Annahme einer Spaltung des viergliedrigen Ringes in Analogie zu Metallacyclobutanen an der O–O-Bindung könnte sich eine Zwischenstufe **iii** mit  $\eta^2$ -koordinierenden  $\text{CO}_2$ -Liganden ausbilden. Durch eine Rotation um die Metall–C=O-Bindung kann der  $\text{CO}_2$ -Ligand in die richtige Orientierung für einen intranuklearen nukleophilen Angriff des Oxoliganden ausgerichtet werden. Im finalen nukleophilen Angriff auf das Kohlenstoffatom des  $\text{CO}_2$ -Moleküls in **iv** kann dann der Carbonatligand **31** gebildet werden.

Um den in Schema 27 vorgeschlagenen Mechanismus besser untersuchen zu können, sollte der Reaktionsverlauf mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Die in Abbildung 37 dargestellten Spektren der isolierten Verbindungen **29** und **31** zeigen die Ab- bzw. Anwesenheit von charakteristischen Banden in einem Bereich von ~450 nm bis ~650 nm. Für den Carbonatkomplex **31** werden zwei Absorptionsmaxima bei 499 nm und 559 nm gefunden, Verbindung **29** zeigte in diesem Bereich keine Absorptionsbanden. Aufgrund der klaren Unterscheidbarkeit von Edukt und Produkt sollte es bei geeigneten Reaktionsbedingungen möglich sein, eventuelle Zwischenstufen spektroskopisch zu erfassen. Erste Untersuchungen an einem klassischen UV/Vis-Spektrometer zeigen jedoch, dass die Messungen zur Aufklärung von Zwischenstufen aufgrund der sehr großen Reaktionsgeschwindigkeit zu keinem Ergebnis führen. Die erhaltenen Spektren zeigen, wie in Abbildung 37 dargestellt, stets das Edukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **29** oder das Oxidationsprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$  **31**.



**Abbildung 37:** Ausgewählter Ausschnitt (400 – 800 nm) aus dem UV/Vis-Spektrum der Verbindungen **29** (links) und **31** (rechts) in THF, aufgenommen an einem klassischen Spektrometer.

Sehr schnelle Reaktionen können jedoch mit Hilfe der sog. „stopped-flow“-Technik (s. a. Kapitel 4.1.3) spektroskopisch untersucht werden. Solche Messungen wurden für die Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  mit Disauerstoff in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um *R. van Eldik* an der Universität Erlangen durchgeführt. Ein wesentlicher Vorteil dieser Technik besteht darin, dass die Reaktanden erst in der Messzelle aufeinander treffen und die Reaktion von Beginn an spektroskopisch erfasst werden kann. Eine schematische Darstellung einer „stopped-flow“-Apparatur ist in Abbildung 38 dargestellt.



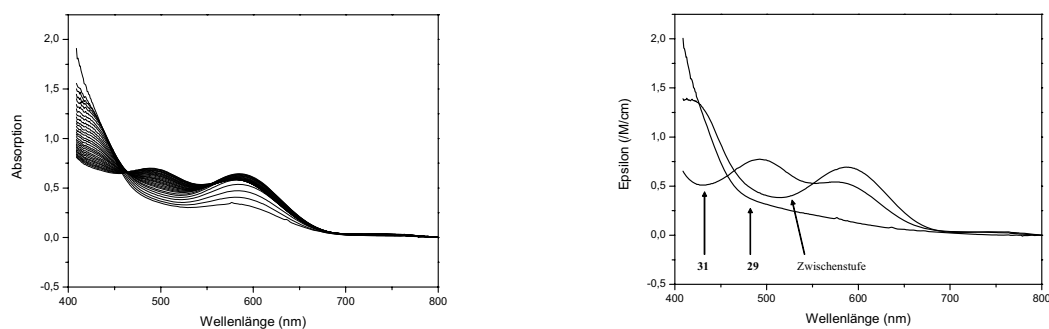
**Abbildung 38:** Schematische Darstellung eines „stopped-flow“-UV/Vis-Spektrometers mit temperierbarer Messzelle.

In zwei Glasspritzen (A, B), die als Vorratsbehälter dienen, werden Lösungen der beiden Reaktanden vorgelegt. Durch eine computergesteuerte Einspritzautomatik werden aus den Spritzen definierte Volumina der Lösungen über die Mischkammer in die Messzelle eingespritzt. Über ein an diese Messzelle angeschlossenes UV/Vis-Spektrometer kann die Reaktion verfolgt werden. Die Messparameter können dabei vielfältig variiert werden. So

kann der Startzeitpunkt, die Anzahl und die Frequenz der aufeinander folgenden Messungen auf die Reaktion abgestimmt werden. Um die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen zu können, kann mit Hilfe eines Kryostaten die Messzelle auf maximal  $-90\text{ °C}$  abgekühlt werden. Die jeweils frisch eingespritzte Reaktionslösung verdrängt die Lösung der vorangegangenen Messung aus der Messzelle in einen Sammelbehälter.

Die im Rahmen dieser Untersuchungen angestellten Messungen zeigten sehr schnell, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von **29** mit  $\text{O}_2$  bei Raumtemperatur bereits viel zu groß ist. Somit konnte auch in der „stopped-flow“-Apparatur stets ausschließlich das Oxidationsprodukt **31** detektiert werden. Ein schrittweises Abkühlen der Mischkammer und der Messzelle auf bis zu  $-90\text{ °C}$  konnte die Reaktionsgeschwindigkeit in gewissem Rahmen herabsetzen. Bei maximaler Kühlleistung des Kryostaten ( $-90\text{ °C}$ ) konnten durch Variation der Konzentration der Reaktionslösungen sowie der übrigen Messparameter UV/Vis-Verlaufsspektren aufgenommen werden, die zur Auswertung brauchbare Daten lieferten.

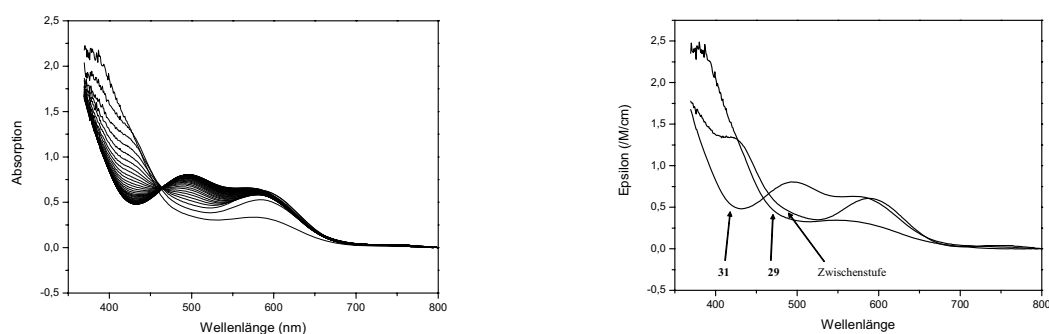
Dafür wurde zum Beispiel eine 60 mM Lösung von **29** in Aceton und eine 2 mM Sauerstoff-Aceton-Lösung hergestellt. Werden nun je 0.1 ml der Lösungen in die Messzelle eingespritzt, so ergibt sich für die Reaktionslösung ein Mischungsverhältnis von 30 mM : 1 mM (**29** :  $\text{O}_2$ ). Der hohe Überschuss an **29** wurde hier gewählt, um in Folgemessungen die Konzentration an **29** in der Lösung schrittweise senken zu können. Im Falle der Reaktion von **29** mit Disauerstoff zu **31** konnten bei  $-90\text{ °C}$  die in Abbildung 39 (links) gezeigten Spektren erhalten werden. Darin ist deutlich zu erkennen, wie es im Reaktionsverlauf zur Ausbildung zweier Maxima bei  $\sim 500\text{ nm}$  und  $\sim 580\text{ nm}$  kommt. Eine globale Spektrenanalyse zeigt die Grenzspektren, die in Abbildung 39 (rechts) dargestellt sind. In der Reaktionslösung kann neben Edukt **29** und Produkt **31** eine weitere Spezies detektiert werden. Die Messparameter wurden hier auf die Erfassung einer intermediär auftretenden Spezies optimiert. Das Spektrum zeigt hierfür ein lokales Maximum bei  $\sim 585\text{ nm}$  sowie ein Minimum bei  $\sim 515\text{ nm}$ . Der Vergleich zu **31** mit lokalen Maxima bei  $\sim 575\text{ nm}$  und  $\sim 490\text{ nm}$  zeigt somit deutliche Unterschiede.



**Abbildung 39:** Auf das Intermediat optimiertes UV/Vis-Spektrum des Reaktionsverlaufes **29** → **31** (links) sowie die Grenzspektren (rechts) in Aceton.

Abbildung 40 (links) zeigt eine weitere Reihe an Spektren die den Verlauf der Reaktion wiedergeben. Die globale Spektrenanalyse (rechts) zeigt wiederum drei verschiedene Grenzspektren (u. a. **29** und **31**). Die Messparameter sind hier auf eine optimale Erfassung des Reaktionsproduktes **31** eingestellt.

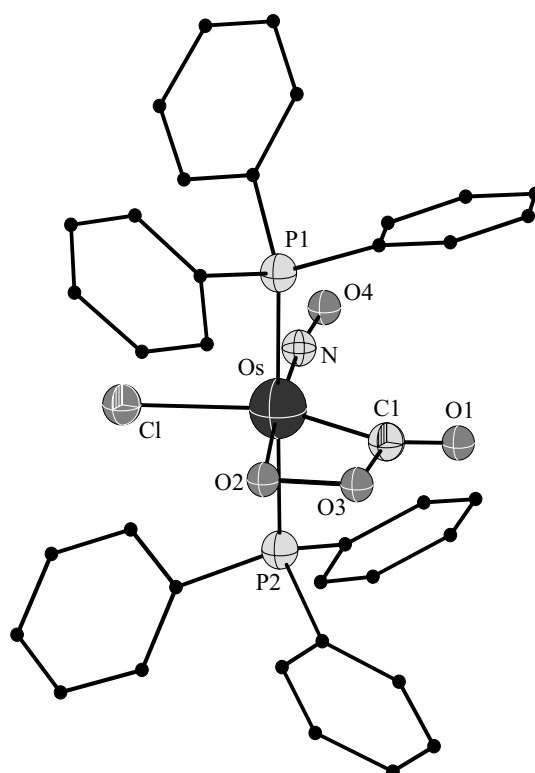
Erwartungsgemäß zeigt eine Serie an Messungen zu einem frühen Zeitpunkt vermehrt die intermediäre Spezies, zu einem späteren Zeitpunkt wird das Reaktionsprodukt **31** detektiert.



**Abbildung 40:** Auf das Produkt optimiertes UV/Vis-Spektrum des Reaktionsverlaufes **29** → **31** (links) sowie die Grenzspektren (rechts) in Aceton.

In der Annahme, dass die Reaktion den in Schema 27 vorgeschlagenen oder einen ähnlichen Reaktionsweg beschreitet, könnte man die im Spektrum detektierte Bande einem intermediär auftretenden Peroxoalkylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}\{\text{O}\}\text{OO})]$  (**ii**) zuordnen. Verbindung **ii** kann nicht isoliert, sondern lediglich im UV/Vis-Spektrum detektiert werden. Ein Vergleich mit bekannten Reaktionen gleichen Typs zeigt, dass ein solches

Intermediat durchaus durchlaufen werden könnte. So beschreiben *W.R. Roper et al.* einen Komplex mit einer zu **ii** isostrukturellen Komplexeinheit. Bei der Reaktion der  $[\text{OsCl}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{O}_2$  kommt es dabei zur Bildung von Verbindung  $[\text{OsCl}(\text{C}[\text{O}]\text{OO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ , welche isoliert und strukturell charakterisiert werden konnte. Die Molekülstruktur des Osmiumkomplexes ist in Abbildung 41 dargestellt. Sauerstoff- und Carbonylligand liegen hier in einem Metallacyclus am Osmiumatom koordiniert vor. Beim weiteren Erhitzen entsteht unter Insertion in die M–CO-Bindung der Carbonatkomplex  $[\text{OsCl}(\text{CO}_3)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ .<sup>[142]</sup>



**Abbildung 41:** Die Molekülstruktur von  $[\text{OsCl}(\text{C}[\text{O}]\text{OO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[142]</sup> im Festkörper. Der Übersichtlichkeit halber werden die  $(\text{PPh}_3)$ -Einheiten vereinfacht dargestellt.

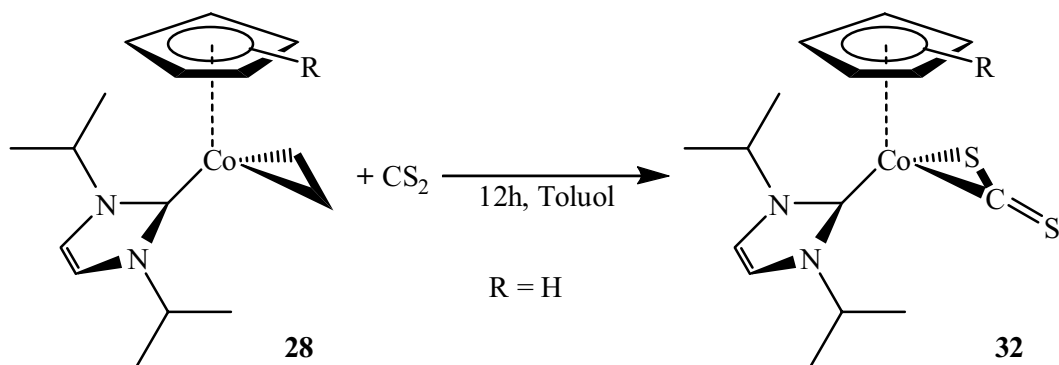
Einen halbsandwich-stabilisierten Molybdäncarbonylkomplex, welcher mit Luftsauerstoff zum entsprechenden Carbonatkomplex reagiert, wurde auch von *M.D. Curtis et al.* beschrieben. Da auch die Molybdänverbindung  $[\text{Et}_4\text{N}][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$  bereits bei Raumtemperatur mit Sauerstoff abreagiert, konnten keine Zwischenstufen isoliert werden. Ein möglicher Reaktionsweg wurde auch hier nur postuliert.<sup>[143]</sup>



Generelle Schwierigkeiten bei der Messung im „stopped-flow“-Spektrometer bereitet die sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit der hier diskutierten Reaktion. Bei Raumtemperatur, sowie bei tiefen Temperaturen bis  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist die Beobachtung des Reaktionsverlaufes nicht möglich. Beginnend bei  $t=3\text{ ms}$  nach Einspritzen der Reaktanden zeigte die Messserie keinen Verlauf, sondern stets das Spektrum des Produktes **31**. Reaktionstemperaturen von  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  ermöglichen es, erstmals einen Verlauf und somit die Anwesenheit des möglichen Intermediates **ii** spektroskopisch erfassen zu können. Der Verlauf der Spektren (siehe auch Abbildung 39, links) zeigt, dass bereits nach 3 ms Reaktionszeit bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Maximalleistung des Kryostaten) schon mehr als 50 % von **29** zum Produkt abreagiert sind. Im Rahmen der apparativen Ausstattung konnte die Reaktionsgeschwindigkeit deshalb ausschließlich über die Stöchiometrie, nicht aber über eine Temperaturvariation beeinflusst werden.

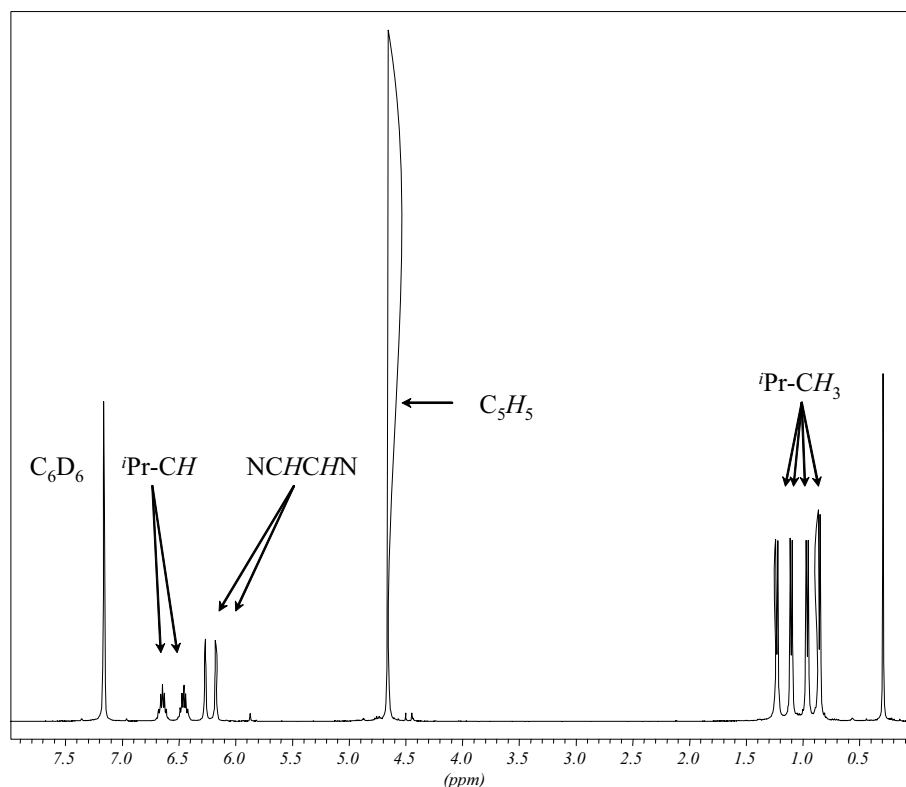
### Umsetzungen mit den Heterokumulenen $\text{CO}_2$ und $\text{CS}_2$

In Fortführung der Untersuchungen sollte der Olefinkomplex **27** durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Reaktionslösung umgesetzt werden, um zu überprüfen, ob ein *side on* koordinierter  $\text{CO}_2$ -Ligand stabilisiert werden kann. Aus der Reaktionslösung konnte jedoch kein definiertes Produkt isoliert werden. Setzt man jedoch  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** mit  $\text{CS}_2$  um, so wird entsprechend Schema 28 die Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-CS}_2)]$  **32** in Form eines hellroten Pulvers erhalten. Verbindung **32** konnte durch NMR-Spektroskopie und eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.



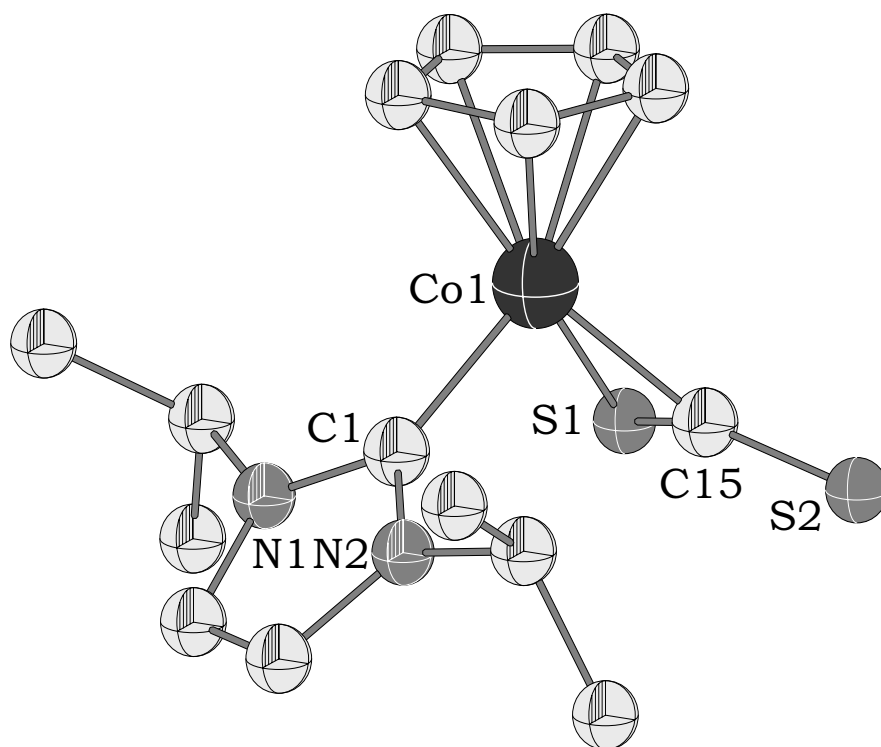
**Schema 28:** Darstellung des Cobaltdisulfidkomplexes **32** aus dem Olefinkomplex **28** und  $\text{CS}_2$ .

Durch den asymmetrischen Aufbau der Verbindung verdoppelt sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Anzahl der erwarteten Signale für den N-heterocyclischen Liganden im Vergleich zu den bislang beschriebenen Verbindungen. Das Protonen-NMR-Spektrum ist in Abbildung 42 dargestellt. So kann für die vier chemisch inäquivalenten Methylgruppen der Isopropyleinheiten jeweils ein Dublett bei 0.85 ppm, 0.96 ppm, 1.10 ppm und 1.23 ppm detektiert werden. Die Protonen der Isopropylgruppen werden als zwei stark tieffeldverschobene und vollständig aufgelöste Septetts bei 6.46 ppm und 6.65 ppm beobachtet. Die Resonanzen der Protonen am  $(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Ring und die der aromatischen Protonen des Carbens werden als scharfe Singulets bei 4.66 ppm bzw. 6.18 ppm und 6.27 ppm detektiert. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt sich für das Kohlenstoffatom am  $\text{CS}_2$ -Liganden ein schwaches Signal bei 170 ppm. Fragmente von Verbindung **32**, die einen schrittweisen Zerfall aufzeigen, können im hochaufgelösten Massenspektrum mit der typischen Isotopenverteilung detektiert werden. So wird zum Beispiel unter Abspaltung eines Schwefelatoms der  $\text{CS}_2$ -Ligand abgebaut. Im Massenspektrum kann bei einem Massen-Ladungsverhältnis von 352.0 neben dem Molekülion auch das  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})]^+$ -Kation bei 275.9 detektiert werden. Auffällig ist, dass unter massenspektroskopischen Bedingungen auch ein Ion der Zusammensetzung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})\text{S}_5]^+$  detektiert werden kann. Daraus lässt sich schließen, dass sich unter Umständen durch die Reaktion von **32** mit weiteren Schwefelatomen ein  $\text{S}_5$ -Ring am Cobaltatom aufbauen ließe. Die Ausbildung von  $\text{S}_5$ -Komplexen ausgehend von Kohlenstoffdisulfidkomplexen am Cobalt ist durch Arbeiten von *H. Werner et al.* bekannt, der ausgehend vom Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CS}_2)]$  durch Addition von  $5/8 \text{ S}_8$  zur Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{S}_5]$  gelangt. <sup>[144]</sup>



**Abbildung 42:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-CS}_2)]$  **32**.

Aus einer gesättigten Toluol/Pentan-Lösung konnten bei tiefen Temperaturen Einkristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, gewonnen werden. Verbindung **32** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Moleküle unterscheiden sich dabei in der relativen Orientierung des Schwefelkohlenstoffliganden. Abbildung 43 zeigt, dass der  $\text{CS}_2$ -Ligand über ein Schwefel- sowie ein Kohlenstoffatom  $\eta^2$ -gebunden vorliegt. Die  $\text{Co-C15}$ - und  $\text{Co-S1}$ -Bindungslängen in **32** liegen mit  $1.885(4)$  Å bzw.  $2.2345(13)$  Å im gleichen Bereich wie die der vergleichbaren Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CS}_2)]$  <sup>[145]</sup> mit  $1.89$  Å bzw.  $2.24$  Å. Die Bindungslängen von  $\text{S1-C15}$  mit  $1.662(5)$  Å und  $\text{S2-C15}$  mit  $1.618(5)$  Å sind im Vergleich zum freien  $\text{CS}_2$ -Molekül mit  $1.555$  Å leicht verlängert, was für einen  $\pi$ -Akzeptorliganden zu erwarten ist. Der Winkel  $\text{S1-C15-S2}$  beträgt  $140.1(3)^\circ$  und steht somit ebenfalls im Einklang mit der von *H. Werner* beschriebenen Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CS}_2)]$  die einen Winkel von  $141.2(7)^\circ$  aufweist.



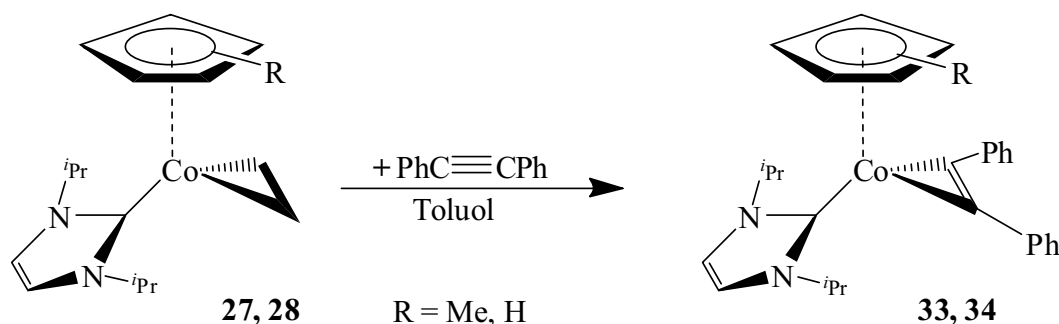
**Abbildung 43:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-CS}_2)]$  **32** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–C1 1.927(4), Co1–C15 1.885(4), Co1–Cp 2.030(6) – 2.137(5), Co1–S1 2.2345(13), C15–S1 1.662(5), C15–S2 1.618(5); C1–Co1–C15 94.97(17), C1–Co1–S1 94.58(12), C15–Co1–S1 46.64(14), S1–C15–S2 140.1(3), C1–Co1–Cp<sub>Centroid</sub> 127.42(1), S1–Co1–Cp<sub>Centroid</sub> 130.97(1), C15–Co1–Cp<sub>Centroid</sub> 133.93(1).

Der Reaktionsverlauf dieser Umsetzung zeigt, dass der Ethenligand durch bessere  $\pi$ -Akzeptoren ersetzt werden kann.

### 3.2.3.3 Umsetzungen von 27 und 28 mit Diphenylacetylen

Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** mit Diphenylacetylen (Tolan) führt in beiden Fällen zur Bildung der tiefroten Alkinkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **33** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **34**. Der Alkinligand ist dabei in der Lage den Olefinliganden aus der Koordinationssphäre des Cobaltcarbenkomplexes zu verdrängen.

In Schema 29 sind die Reaktionen der Ethenkomplexe **27** und **28** mit Diphenylacetylen zu den entsprechenden Alkinkomplexen **33** und **34** dargestellt.



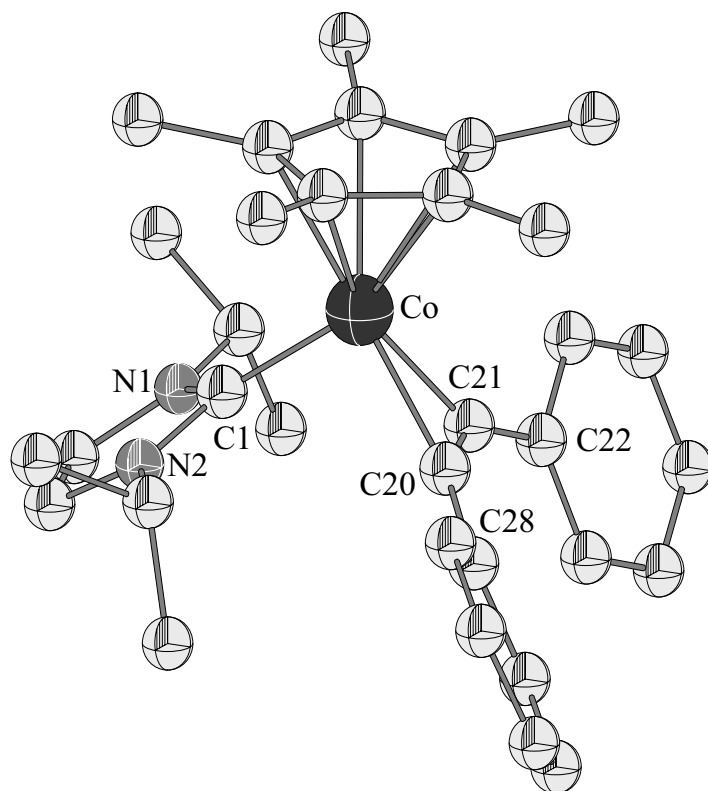
**Schema 29:** Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** mit Diphenylacetylen zu den entsprechenden Alkinkomplexen **33** und **34**.

Die Verbindungen **33** und **34** können durch Umsetzen der Olefinverbindungen **27** und **28** mit Diphenylacetylen in mäßiger bzw. sehr guter Ausbeute erhalten werden. Im Falle von Verbindung **28** läuft die Reaktion bereits bei Raumtemperatur ab, und man kann nach zwölf Stunden den Alkinkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **34** isolieren. Bei Verbindung **27** sind zur Darstellung von **33** höhere Temperaturen notwendig, so dass neben der Bildung des angestrebten Alkinkomplexes **33** zusätzlich die Bildung von **35** als Nebenprodukt beobachtet wird. Die Verbindungen **33** und **34** können mittels NMR-, IR- und Massenspektroskopie sowie elementaranalytisch charakterisiert werden. So findet man für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **33** ( $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **34**) im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Methylgruppen der Isopropylgruppe zwei Dubletts bei 0.60 ppm (0.64 ppm) und 1.49 ppm (1.49 ppm) mit einer Kopplungskonstanten von je 6.7 Hz (6.8 Hz). Das zur Isopropylgruppe zugehörige Methinproton wird als Multiplett bei 6.56 ppm (6.98 ppm) detektiert. Die Methylgruppen des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden zeigen eine Resonanz bei 1.69 ppm. Die aromatischen Protonen werden stark tieffeldverschoben detektiert, darunter

Rückgratprotonen des N-heterocyclischen Carbenliganden bei 6.83 ppm (6.83 ppm). Die Protonen in *para*- bzw. *meta*-Position am koordinierten Diphenylacetylen können als Multipllett bei 7.00 ppm (7.13 ppm) bzw. 7.19 ppm (7.30 ppm) gefunden werden. Mit einer Kopplungskonstanten von 7.9 Hz werden die Arylprotonen in *ortho*-Stellung als Dublett bei 7.93 ppm (8.19 ppm) beobachtet. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden die Resonanzen in den erwarteten Bereichen detektiert. Dabei zeigt sich, dass es durch die Koordination von Alkinen an Übergangsmetallzentren zu einer starken Tieffeldverschiebung der  $\eta^2$ -gebundenen Kohlenstoffatome gegenüber den Resonanzen der nicht-komplexierten Alkine kommt. Diese sogenannte Koordinationsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{C}}$  berechnet sich aus der Differenz von  $\delta_{\text{x}}$  (koordinierter Ligand) und  $\delta_{\text{x}}$  (unkoordinierter Ligand). *M.J.S. Dewar*<sup>[94]</sup>, *J. Chatt* und *L.A. Duncanson*<sup>[93]</sup> beschreiben die Koordination von Olefinen an Übergangsmetalle mit einem Bindungsmodell, welches die Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand in Donor- und Akzeptorkomponenten teilt. Bei der Koordination von Alkenen bildet sich eine  $\sigma$ -Hinbindung aus, hier kann Elektronendichte vom  $\pi$ -Orbital des Alkens in ein Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie übertragen werden. Eine Rückbindung findet zwischen einem  $\pi$ -Orbital des Metalls und einem  $\pi^*$ -Orbital des Alkens statt. In der Erweiterung dieses Modells durch *U. Rosenthal et al.*<sup>[146]</sup> kann beim Alkin jeweils eine weitere Hin- und Rückbindung ausgebildet werden. Daraus folgt, dass Alkine als flexible Elektronendonatoren je nach Komplex zwei bzw. vier Elektronen für die Wechselwirkung mit einem Metallatom zur Verfügung stellen können. Die hier genannten Effekte beeinflussen die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung, da sowohl Elektronendichte aus den besetzten Orbitalen abgegeben, als auch in die antibindenden Orbitale aufgenommen werden kann. Die daraus resultierende Abnahme der Bindungsordnung lässt sich anhand der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungsverlängerung, der Verschiebung von  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsfrequenzen bzw. der Resonanzen im  $^{13}\text{C}$ -NMR sowie den  $\text{C}\equiv\text{C}$ -R-Biegeiwinkeln quantifizieren. Im Falle der ( $\eta^5$ - $\text{C}_5\text{Me}_5$ )-substituierten Verbindung **33** beobachtet man für  $\Delta\delta_{\text{C}}$  eine Verschiebung um 38.57 ppm. Für die ( $\eta^5$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ )-substituierte Verbindung **34** wird wie erwartet mit einem Wert von 39.25 ppm für  $\Delta\delta_{\text{C}}$  eine ähnliche Verschiebung vorgefunden. Im Infrarot-Spektrum beobachtet man für **33** und **34**, relativ zum freien Alkin (Diphenylacetylen:  $2223\text{ cm}^{-1}$ ), Koordinationsverschiebungen  $\Delta\delta_{\text{C}\equiv\text{C}}$  von  $455\text{ cm}^{-1}$  ( $1768\text{ cm}^{-1}$ ) bzw.  $435\text{ cm}^{-1}$  ( $1788\text{ cm}^{-1}$ ). Verbindungen, die diese Eigenschaften aufweisen, können somit als Metallacyclopropene angesehen werden.

Im Massenspektrum werden für die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **33** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **34** typische Abbaufragmente detektiert. In beiden Fällen wird u. a. die Abspaltung des Alkinliganden beobachtet, gefolgt vom schrittweisen Abbau des

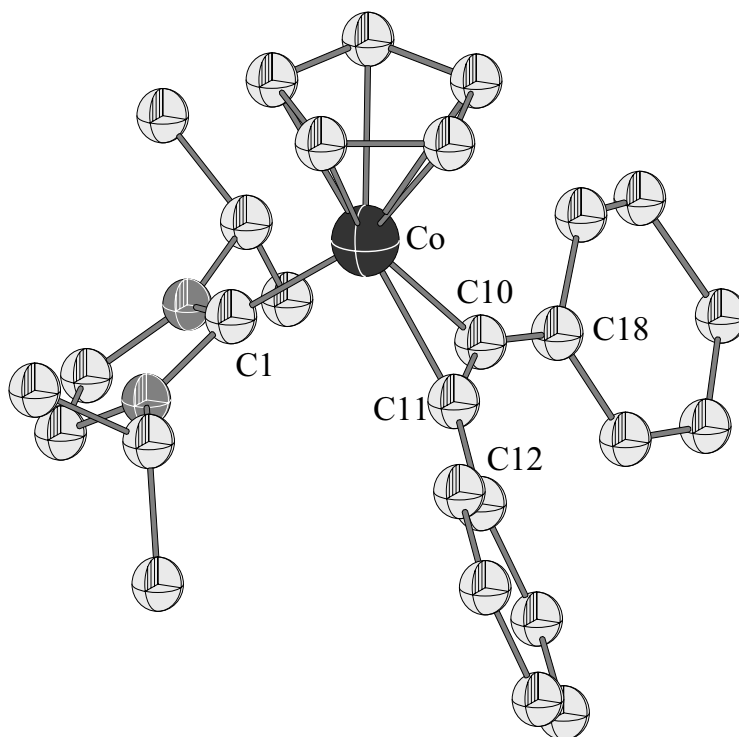
Carbenliganden. Im Falle von **33** bildet sich unter massenspektroskopischen Bedingungen Verbindung **35** und bestätigt somit den Trend zur Bildung eines Tetraphenylcyclobuta-1,3-dien-Liganden am Cobaltatom. Die Molekülstrukturen von **33** und **34** sind in Abbildung 44 und Abbildung 45 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in den entsprechenden Fußnoten aufgeführt.



**Abbildung 44:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **33** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C1 1.911(2), Co–C20 1.953(2), Co–C21 1.9590(19), Co–Cp\* 2.072(2) – 2.157(2), C20–C21 1.183(3); Cp\*<sub>Centroid</sub>–Co–C1 129.41(1), C1–Co–C20 93.19(8), C1–Co–C21 99.90(9), Cp\*<sub>Centroid</sub>–Co–C10 133.91(1), Cp\*<sub>Centroid</sub>–Co–C11 134.14(1), C20–Co–C21 38.29(8), C21–C20–C28 145.86(19), C20–C21–C22 146.17(19).

Die Verbindungen **33** bzw. **34** kristallisieren in der monoklinen bzw. orthorhombischen Raumgruppe  $P2_1/c$  bzw.  $P2_12_12_1$  mit je vier Molekülen in der Elementarzelle. Das zentrale Cobaltatom trägt in einer pseudo-trigonal planaren Anordnung neben dem Cyclopentadienylliganden und dem N-heterocyclischen Carben einen  $\eta^2$ -gebundenen Alkinliganden. Die Anordnung der Liganden entspricht der klassischen Verteilung, wie sie für einen Komplex dieser Art erwartet wird. Die vorgefundenen Winkel zwischen dem Carben-, dem Centroiden des Cyclopentadienyl- und dem Diphenylacetylenliganden in

Bereichen von ungefähr  $130^\circ$  und ungefähr  $90^\circ$  entsprechen zum Beispiel denen in Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28**.



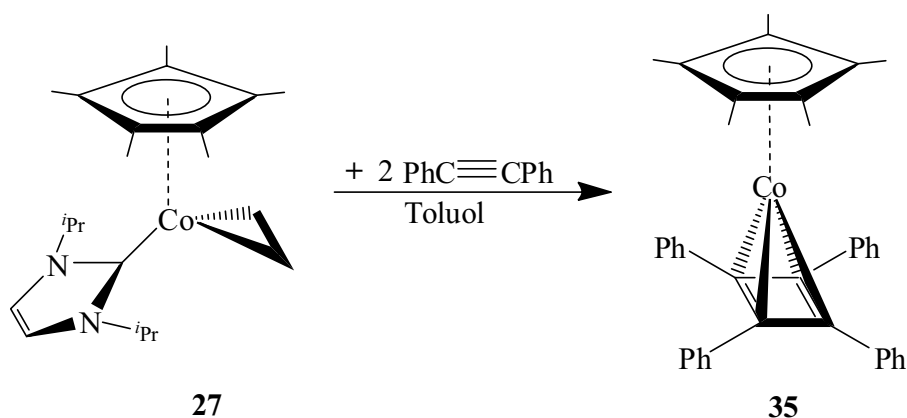
**Abbildung 45:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **34** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C1 1.868(10), Co–C10 1.952(13), Co–C11 1.941(12), Co–Cp 2.062(9)–2.132(15), C10–C11 1.303(12); Cp<sub>Centroid</sub>–Co–C1 129.83, Cp<sub>Centroid</sub>–Co–C10 133.01, Cp<sub>Centroid</sub>–Co–C11 134.17, C10–Co–C11 39.10(4), C1–Co–C10 93.40(4), C1–Co–C11 92.40(4), C11–C10–C18 148.40(13), C10–C11–C12 145.60(14).

Die Co1–C10- und Co1–C11-Bindungslängen in **34** betragen 1.952(13) Å und 1.941(12) Å, die in **33** gefundenen mit Co–C20 und Co–C21 mit 1.953(2) Å und 1.9590(19) Å sind annähernd gleich lang. Die nahezu isotype Verbindung  $[\{\eta^5:\eta^1\text{-}[2\text{-}(\text{Di-tert-butylphosphanyl-P})\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}(\eta^2\text{-Diphenylacetylen})\text{cobalt}]$  weist eine Co–C1-Bindungslänge von 1.961(3) Å<sup>[147]</sup> auf und ist somit nur minimal verlängert. Dies ist auf die leicht unterschiedliche elektronische Situation bzw. die sterische Umgebung zurückzuführen. Der Vergleich mit ähnlichen Cobalt-Alkin-Komplexen zeigt anhand einer zunehmenden Verlängerung der C≡C-Bindungslänge die Abnahme der Bindungsordnung durch einen steigenden Übertrag von Elektronendichte auf den koordinierten Liganden. So findet man für  $[\{(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)\}\text{BPh}_4]$  (1.267 Å)<sup>[148]</sup>,  $[\eta^5:\eta^1\text{-}\{2\text{-}(\text{Di-tert-butylphosphanyl-P})\text{ethyl}\}\text{cyclopentadienyl}\}(\eta^2\text{-Diphenylacetylen})\text{cobalt}]$  (1.272(5) Å)<sup>[147]</sup>,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Ph}_6)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  (1.278(10) Å)<sup>[149]</sup> stets einen kleineren



Bindungsabstand als für Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-Diphenylacetylen})]$  **34** mit 1.303(12) Å. Der direkte Vergleich mit  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-Diphenylacetylen})_2]$  zeigt außerdem, dass bei einer Koordination von zwei Tolanliganden die Elektronendichte des Metalls quasi aufgeteilt werden muss und in der Folge die Verlängerung der C≡C-Bindung lediglich 1.267(7) Å bzw. 1.298(6) Å beträgt. Die Abwinkelung der Phenylringe um 148.40(13)° (145.86(19)°) bzw. 145.60(14)° (146.17(19)°) aus der C≡C-Achse ist in Verbindung **34** (**33**) ein weiterer Hinweis auf eine Veränderung der Hybridisierung am C-Atom hin zu einem  $\text{sp}^2$ -Zustand.

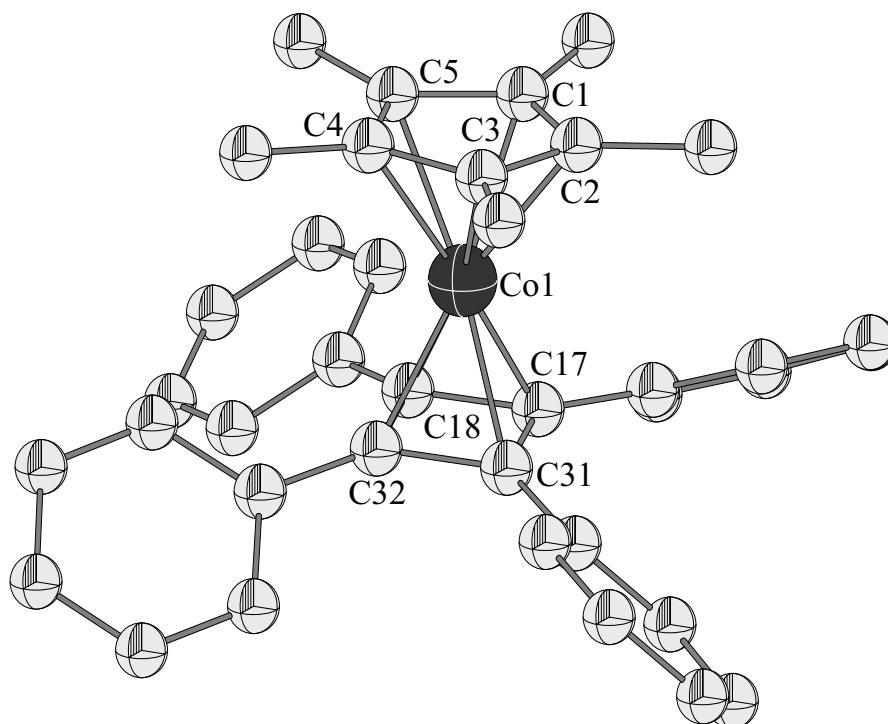
Im Falle der Penta(methyl)cyclopentadienyl-substituierten Verbindung **27** kommt es bei der oben beschriebenen Reaktion mit Diphenylacetylen zur Bildung eines Nebenproduktes. In Folge zu langer Reaktionszeiten und zu hoher Reaktionstemperaturen wird unter Substitution des N-heterocyclischen Carbenliganden und Dimerisierung zweier Tolanmoleküle die Sandwichverbindung Penta(methyl)cyclopentadienyl-cobalt-1,2,3,4-tetraphenylcyclobuta-1,3-dien  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **35** gebildet (siehe Schema 30).



**Schema 30:** Die Reaktion von **27** mit Diphenylacetylen führt bei Temperaturen  $> 80\text{ }^\circ\text{C}$  zur Bildung des Sandwichkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **35**.

Dieses Beispiel zeigt, dass in Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{L})]$  der Carbenligand durchaus und mit verhältnismäßig einfachen Mitteln substituierbar ist, was für den weiteren Verlauf dieser Arbeit entscheidend war. Verbindung **35** kann in einer gezielten Synthese von **27** mit zwei Äquivalenten Diphenylacetylen in Form eines orange-farbenen Pulvers durch Ausfällen mit Pentan aus der Reaktionslösung erhalten werden. Ausgehend von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  konnte Verbindung **35** schon im Jahre 1973 von *R.B. King et al.*

erstmalig synthetisiert und charakterisiert werden.<sup>[150]</sup> In der Folge stellten verschiedene Arbeitsgruppen Verbindung **35** aus unterschiedlichen Cobaltkomplexen dar, wie zum Beispiel *J.J. Schneider et al.*, durch die Umsetzung von Triple-Decker-Cobaltkomplexen mit Diphenylacetylen.<sup>[151]</sup> Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  liefert laut *J.L. Spencer et al.* die Sandwichverbindung **35** in sehr guten Ausbeuten.<sup>[152]</sup> Im Protonen-NMR-Spektrum wird für die Methylgruppen des Cyclopentadienylliganden ein scharfes Singulett bei 1.47 ppm gefunden. Die Resonanzen der Phenylreste werden als Multipletts in den Bereichen von 7.05 – 7.12 ppm sowie bei 7.53 ppm detektiert. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt der  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Ligand Signale bei 9.9 ppm und 90.2 ppm. Die Resonanzen des Cyclobutadienringes beobachtet man bei einer für olefinische Kohlenstoffatome erwarteten Verschiebung bei 73.50 ppm. Diese Signallage zeigt eindeutig die Dimerisierung zweier Alkineinheiten zu einem cyclischen Olefin. Im Falle eines  $\eta^2$ -koordinierten Tolanliganden würde man die Resonanz der koordinierten Kohlenstoffatome bei deutlich tieferem Feld vorfinden (vgl. NMR-Verschiebung  $\delta_{\text{C}=\text{C}}$  von Verbindung **33**). Im Massenspektrum können neben dem Molekülpeak bei  $m/z = 550.2$  auch weitere typische Zerfallsprodukte von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ , wie zum Beispiel  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]^+$  bei  $m/z = 194$ , vorgefunden werden. Die Verbindung konnte weiterhin mittels IR-Spektrum und Elementaranalyse charakterisiert werden. Zur Strukturaufklärung wurde an Einkristallen von Verbindung **35** eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Die Molekülstruktur von **35** ist in Abbildung 46 gezeigt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



**Abbildung 46:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **35** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C17 1.999(2), Co–C18 1.997(2), Co–C31 1.999(2), Co–C32 1.994(2), Co–Cp\* 2.060(2)–2.097(2), C17–C18 1.469(3), C18–C32 1.469(3), C17–C31 1.468(3), C31–C32 1.469(3); Cp\*<sub>Centroid</sub>–Co–C<sub>4</sub>–Centroid 178.81(1), C17–Co–C18 43.05(1), C31–Co–C32 43.14(1), C<sub>4</sub>–C<sub>Phenyl</sub> (Tors.) 47.31 – 68.64.

Der Alkinkomplex **35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Durch die Dimerisierung zweier Tolanliganden bildet sich ein Tetraphenylcyclobuta-1,3-dien-Ligand, welcher nach vorangegangener Abspaltung des N-heterocyclischen Carbens vom Cobaltatom  $\eta^4$ -koordiniert gebunden vorliegt. Entsprechend einer klassischen Sandwich-Verbindung sind die Liganden in Verbindung **35** nahezu parallel zueinander ausgerichtet und weichen mit einem Winkel von  $178.81^\circ$  nur minimal vom Optimum ab. Die vier Phenylringe sind erwartungsgemäß aus der planaren  $C_4$ -Ebene herausgedreht. Hierbei fällt auf, dass die Torsionswinkel mit  $47.31^\circ$ ,  $53.43^\circ$ ,  $63.49^\circ$  und  $68.64^\circ$  sehr stark voneinander abweichen. Aufgrund der hohen Symmetrie von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  und der Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen sollten keine derart unterschiedlichen Abweichungen von bis zu  $20^\circ$  zu erwarten sein. Der Abstand des Cyclobutadienringes zum zentralen Cobaltatom beträgt  $1.994(2)$  Å bis  $1.999(2)$  Å und ist somit unwesentlich größer als die Abstände Co–C10 und Co–C11 in Verbindung **34** mit

1.955 Å und 1.958 Å. Ein Indiz für die Abnahme des Dreifachbindungscharakters des Tolanmoleküls ist die mittlere Verlängerung der C≡C-Dreifachbindung im C<sub>4</sub>-Ring auf 1.468 Å. Gegenüber einer Bindungslänge für C10–C11 von 1.307 Å beim einfach koordinierten Alkinliganden in Verbindung **34** ist die Verlängerung um 0.161 Å ein Hinweis auf ein olefinisches System. Im Einklang damit steht auch der Biegewinkel C≡C–Ph von 134° welcher in Korrelation mit der C–C-Bindungslänge und -Bindungsordnung steht. Ein Vergleich von **35** mit der isostrukturellen Verbindung [(η<sup>5</sup>–C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(η<sup>4</sup>–C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)] zeigt, dass die Abstände Co–Cp mit 2.041(2) Å bis 2.062(2) Å nur minimal verkürzt sind, was auf den unterschiedlichen elektronischen und sterischen Einfluss des (η<sup>5</sup>–C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)- bzw. (η<sup>5</sup>–C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Liganden zurückzuführen ist.<sup>[153, 154]</sup> Der Abstand Co–C<sub>4</sub> ist mit gemittelten 1.98 Å in [(η<sup>5</sup>–C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(η<sup>4</sup>–C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)] gleich groß wie in **35**. Die Co–Cp\*-Bindungslängen in **35** von 2.060(2) Å bis 2.097(2) Å entsprechen den typischen Co–C π-Wechselwirkungen von gemittelten 2.096(8) Å im Cobaltocen.<sup>[155]</sup>

Da die Bildung von [(η<sup>5</sup>–C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(η<sup>4</sup>–C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)] **35** ausschließlich bei höheren Temperaturen beobachtet wird, lässt dies auf eine gewisse Stabilität von [(η<sup>5</sup>–C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(Im<sup>iPr</sup>)(η<sup>2</sup>–Diphenylacetylen)] **33** schließen. Wird eine kritische Reaktionstemperatur überschritten kommt es zu einer, bei den hier beschriebenen Cobaltkomplexen häufiger beobachteten, Abspaltung von Carbenliganden, in diesem Falle vermutlich unter Koordination eines weiteren Äquivalentes Diphenylacetylen sowie anschließender Cyclisierung des Mehrfachbindungssystems.

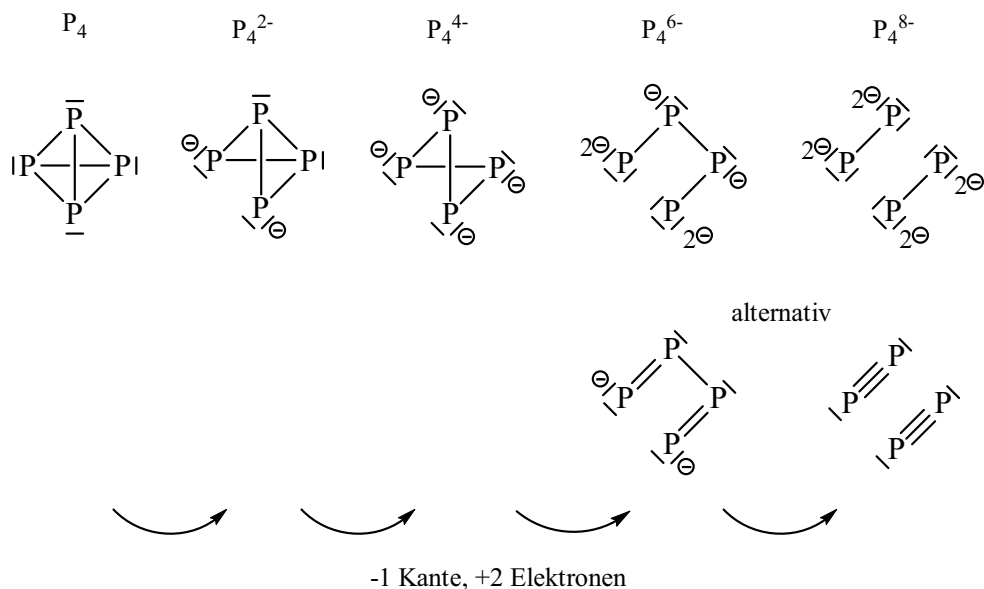
### 3.2.3.4 P<sub>4</sub>-Bindungsspaltung in der Koordinationssphäre von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$

Im Jahre 1971 konnten *A.P. Ginsberg et al.* mit  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RhCl}(\eta^2\text{-P}_4)]$  <sup>[156]</sup> den ersten Übergangsmetallkomplex synthetisieren, der eine P<sub>4</sub>-Einheit als Liganden trägt. Aufgrund der vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten von „nackten“ P<sub>1</sub>-, P<sub>2</sub>-, P<sub>3</sub>- und P<sub>4</sub>-Einheiten in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen entwickelte sich sehr schnell ein reges Interesse auf diesem Gebiet. In der Literatur gibt es mittlerweile eine Vielzahl von Verbindungen, anhand derer der Abbau eines P<sub>4</sub>-Tetraeders durch schrittweise Spaltung von P–P-Bindungen beschrieben wird. Eine sehr ausführliche Übersicht über den schrittweisen Abbau von P<sub>4</sub> gibt *M. Peruzzini* in einem Übersichtsartikel. <sup>[157]</sup>

So waren die Nickel- und Palladiumkomplexe des Typs  $[(\text{NP}_3)\text{M}(\eta^1\text{-P}_4)]$  (M = Ni, Pd), <sup>[158]</sup> welche *L. Sacconi et al.* Ende der 70er-Jahre isolieren konnten, lange die einzigen Vertreter von Komplexen in denen der P<sub>4</sub>-Tetraeder  $\eta^1$ -gebunden vorliegt. Die in den 80er- und 90er-Jahren vorgestellten Komplexe des Wolfram, Molybdän, Cobalt und Rhodium waren allesamt bei Raumtemperatur in Lösung nicht stabil. <sup>[159-161]</sup> Eine Ausnahme bildet hier wiederum der Rheniumkomplex  $[(\text{triphos})\text{Re}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+ \text{OTf}^-$ , welcher von *M. Peruzzini* und Mitarbeitern im Jahr 1999 vorgestellt wurde. <sup>[162]</sup> Die erste dinukleare Verbindung, welche einen  $\eta^1$ -gebundenen P<sub>4</sub>-Liganden in der Koordinationssphäre trägt, wurde mit  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-P}_4)]$  ebenfalls von *M. Peruzzini et al.* dargestellt. <sup>[163]</sup>

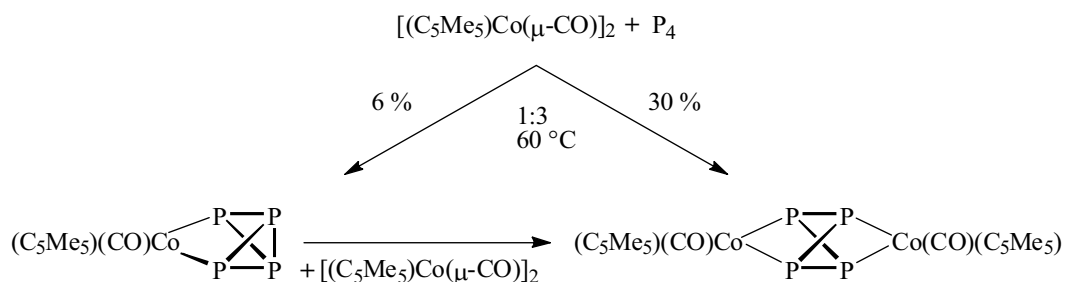
Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse haben die Untersuchung der Reaktivität von N-heterocyclischen Cobalt-Carbenkomplexen gegenüber elementarem Phosphor zum Ziel. Ein elektronenreiches Übergangsmetallfragment, wie es zum Beispiel von Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** zur Verfügung gestellt wird, sollte in der Lage sein elementaren Phosphor zu aktivieren. Dabei sollte das elektronenreiche Komplexfragment  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  unter Verlust des Ethenliganden in **27** auf den Phosphorliganden übertragen werden. Anhand von Schema 31 wird ein schrittweiser Abbau eines P<sub>4</sub>-Tetraeders veranschaulicht. Der P<sub>4</sub>-Tetraeder kann durch die Spaltung einer P–P-Kante und der formalen Addition zweier Elektronen in einen P<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Liganden überführt werden. Die Spaltung einer weiteren Kante und die Addition zweier Elektronen überführt den P<sub>4</sub>-Liganden in eine P<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Spezies, in der die Tetraederkonformation erhalten bleibt oder zum Beispiel die Form eines planaren cyclischen P<sub>4</sub>-Liganden einnehmen kann. Bei der Spaltung einer dritten P–P-Kante kann die P<sub>4</sub>-Einheit zum Beispiel in eine P<sub>4</sub>-Kette mit der formalen Ladung –6

überführt werden. Alternativ ist auch die Ausbildung eines  $P_3$ -Ringes sowie eines isolierten Phosphoratoms denkbar. Die Spaltung einer weiteren P–P-Kante in der  $P_4$ -Kette bringt schlussendlich zwei separierte  $P_2$ -Einheiten hervor, welchen jeweils die formale Ladung  $-4$  zugeordnet werden muss.



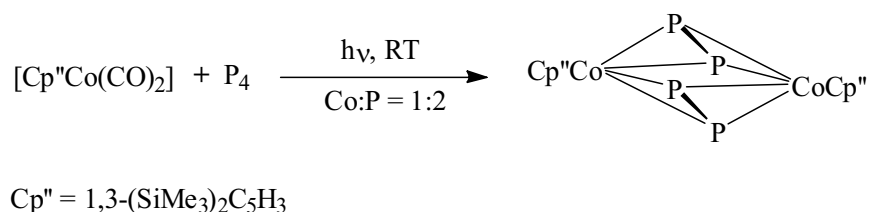
**Schema 31:** Schrittweiser Abbau des  $P_4$ -Tetraeders durch Spaltung von P–P-Bindungen.

Für das Übergangsmetall Cobalt und die höheren Homologen konnten unter anderem die Gruppen um *O.J. Scherer* und *M. Scheer* eine Vielzahl an Verbindungen vorstellen, in denen Phosphorfragmente mit oder ohne Hilfsliganden wie zum Beispiel  $[Cr(CO)_5]$  stabilisiert werden. <sup>[164-168]</sup> Ausgehend von  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\mu-CO)]_2$  und elementarem Phosphor konnten *O.J. Scherer et al.* die in Schema 32 und Schema 33 aufgezeigten Verbindungen  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)(\eta^2-P_4)]$ ,  $[\{(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)\}_2(\eta^{2:2}-P_4)]$  <sup>[169]</sup> darstellen, in denen am eingesetzten  $P_4$ -Tetraeder jeweils eine bzw. zwei Kanten gespalten sind.



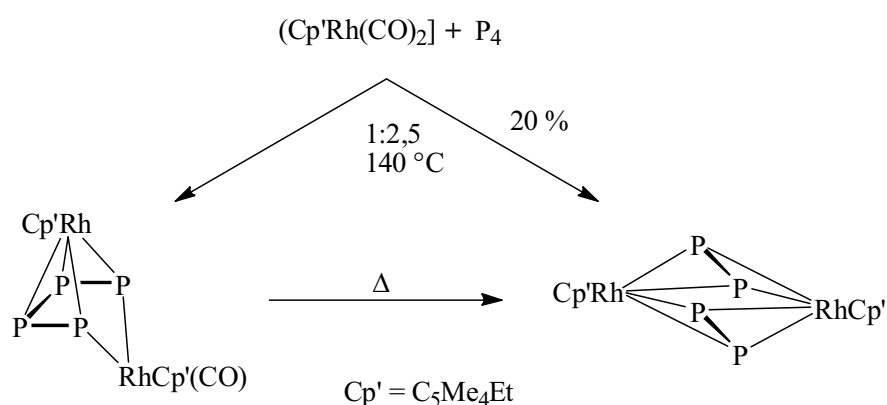
**Schema 32:** Die Thermolyse von  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\mu-CO)]_2$  und  $P_4$  führt zu mono- bzw. dinuklearen Verbindungen, in denen am  $P_4$ -Tetraeder eine bzw. zwei Kanten gespalten sind.

Durch die Photolyse von  $[\text{Cp}''\text{Co}(\text{CO})_2]$  ( $\text{Cp}'' = 1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3$ ) und weißem Phosphor bei Raumtemperatur lassen sich unter Abspaltung der Carbonylliganden aus dem Reaktionsgemisch in 10 %iger Ausbeute Cobalt-stabilisierte  $\text{P}_2$ -Einheiten in der Verbindung  $[\{\text{Cp}''\text{Co}(\text{CO})(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]$  <sup>[170]</sup> isolieren.



**Schema 33:** Die Photolyse bei Raumtemperatur von  $[\text{Cp}''\text{Co}(\text{CO})_2]$  und  $\text{P}_4$  führt unter Abspaltung des Carbonylliganden zu Cobalt-stabilisierten  $\text{P}_2$ -Einheiten.

Die Spaltung dreier Kanten, und somit die Bildung einer durch Cobalt stabilisierten  $\text{P}_4$ -Kette, konnte bis zum heutigen Zeitpunkt mit dem hier vorgestellten System nicht realisiert werden. Stellvertretend für die 9. Nebengruppe wurde eine  $\text{P}_4$ -Kette durch das höhere Homologe Rhodium stabilisiert. In der Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\eta^4, \eta^2\text{-P}_4)\text{Rh}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  <sup>[171]</sup> wird eine  $\text{P}_4$ -Kette von zwei Rhodiumatomen koordiniert (vgl. Schema 34). Die hier vorgestellten Verbindungen wurden jeweils durch Thermolyse bzw. Photolyse dargestellt und durch anschließende chromatographische Aufreinigung isoliert.

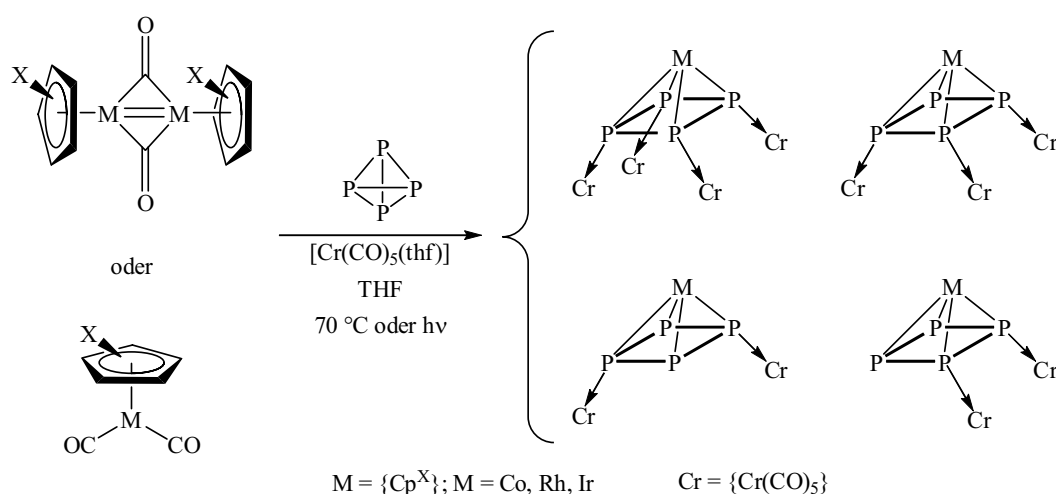


**Schema 34:** Die Thermolyse von  $[\text{Cp}'\text{Rh}(\text{CO})_2]$  und  $\text{P}_4$  führt zu einer Rhodium-stabilisierten  $\text{P}_4$ -Kette bzw.  $\text{P}_2$ -Einheiten.

Alle hier vorgestellten Reaktionen mit Cobalt- bzw. Rhodiumkomplexen und  $\text{P}_4$  reagieren stets zu Produktgemischen, so dass eine intensive Aufreinigung notwendig ist. Durch

chromatographische Trennverfahren unter Inertbedingungen gelingt es aber die jeweiligen Produkte in mäßigen Ausbeuten zu erhalten.

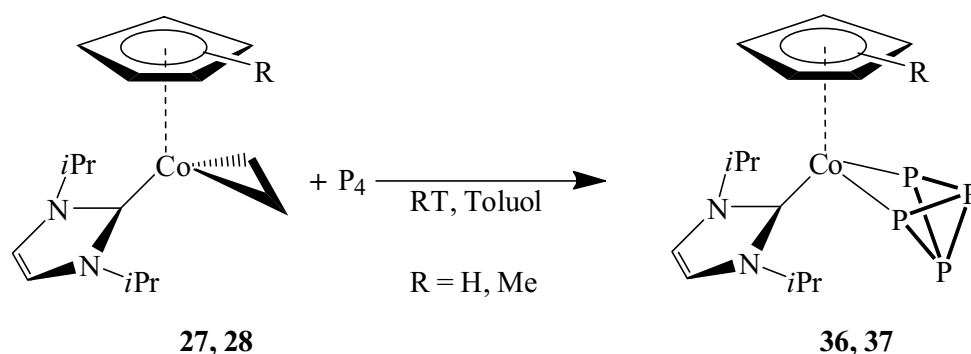
M. Scheer und Mitarbeiter konnten mit Hilfe von zusätzlichen Lewisäuren, wie beispielsweise  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ,  $\text{P}_4$ -Einheiten in Form eines planaren  $\text{P}_4$ -Ringes in der Koordinationssphäre von Halbsandwichverbindungen des Cobalt, Rhodium und Iridium stabilisieren. Der  $\text{P}_4$ -Ring ist dabei zum einen vom entsprechenden Metallatom  $\eta^4$ -koordiniert und zum anderen von vier, drei bzw. zwei  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Hilfsliganden, welche den  $\text{P}_4$ -Ring von der gegenüberliegenden Seite stabilisieren. Einige exemplarische Verbindungen sind in einer Übersicht in Schema 35 aufgeführt. [164-168]



**Schema 35:** Die Reaktion von Halbsandwichverbindungen des Cobalt, Rhodium und Iridium mit  $\text{P}_4$  in Anwesenheit von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ .

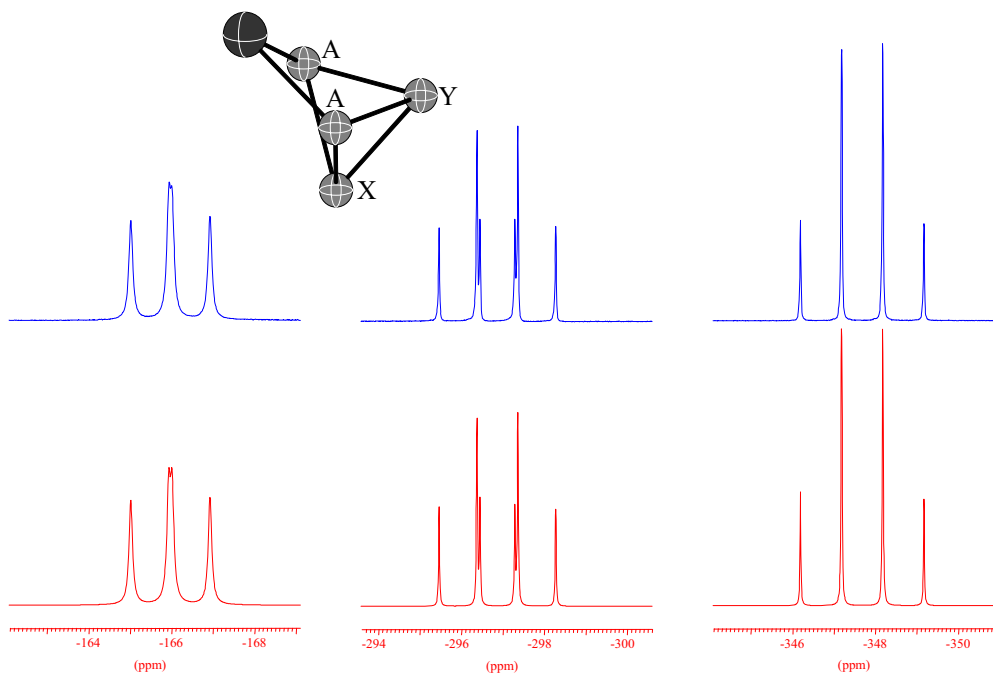
Die Umsetzung von **27** und **28** mit weißem Phosphor führt entsprechend Schema 36 in beiden Fällen zur Spaltung des  $\text{P}_4$ -Tetraeders entlang einer P–P-Bindung. Die elektronenreichen Komplexfragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  sind also in der Lage, durch die Reduktion mit zwei Elektronen in eine der P–P-Bindungen des  $\text{P}_4$ -Tetraeders unter Ausbildung der Cobalt(III)-Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  **36** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  **37** zu insertieren.





**Schema 36:** Umsetzung von **27** bzw. **28** mit  $\text{P}_4$  zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  **36** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  **37**.

Die Reaktion von **28** mit  $\text{P}_4$  verläuft bei Raumtemperatur quantitativ, im Falle von Verbindung **27** ist das Erwärmen der Reaktionslösung auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  notwendig. Die erhaltene Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  **36** wurde mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Dabei zeigt das Protonenspektrum für die Methylprotonen der Isopropylgruppen zwei Dubletts bei 1.08 ppm und 1.47 ppm. Das Signal der Methylprotonen des Cyclopentadienylringes wird als Singulett bei 1.55 ppm detektiert. Stark tieffeldverschoben kann ein Septett für die Protonen der Isopropylgruppen des Carbenliganden bei 5.21 ppm und ein Singulett der Rückgratprotonen bei 6.46 ppm erhalten werden. Bei der Reaktion von **27** mit  $\text{P}_4$  direkt in einem NMR-Rohr kann gezeigt werden, dass die Umsetzung quantitativ verläuft. Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum steht in Einklang mit der postulierten Verbindung. Alle Signale werden in den erwarteten Bereichen detektiert, darunter auch das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms bei 183.6 ppm. Eine mögliche  $^3\text{J}_{\text{PC}}$  Kopplung zwischen den Phosphoratomen und dem Carben-Kohlenstoffatom konnte nicht beobachtet werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegt ein Signalsatz bestehend aus einem Dublett von Dubletts bei  $-165.87$  ppm, einem Dublett von Triplets bei  $-296.88$  ppm und einem Quartett bei  $-347.59$  ppm mit Kopplungskonstanten für  $\text{J}_{\text{P-P}} = 149$  Hz und 160 Hz für die mononukleare Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  **36** vor. Das Signalmuster der mononuklearen Verbindung entspricht somit einem  $\text{A}_2\text{XY}$ -Spinsystem. Die beiden an das Cobalt gebundenen Phosphoratome P1 und P2 (die Nummerierung der Phosphoratome kann Abbildung 47 entnommen werden) entsprechen  $\text{A}_2$ , die Atome P3 und P4 demnach X und Y. Ausgehend vom experimentell erhaltenen Spektrum wurden die Signallagen für ein  $\text{A}_2\text{XY}$ -Spinsystem mit *WIN-Daisy* simuliert.<sup>[172]</sup> Abbildung 47 zeigt die sehr gute Übereinstimmung zwischen simuliertem und gemessenem Spektrum von Verbindung **36**.

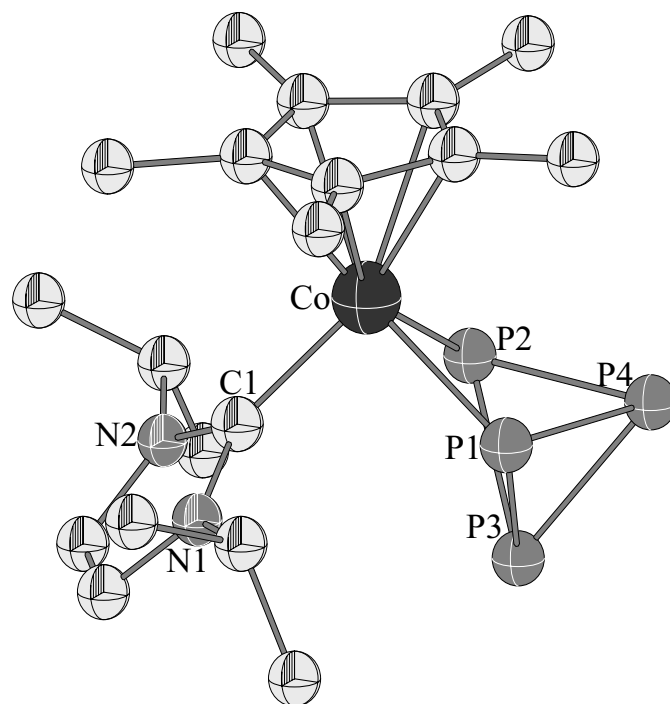


**Abbildung 47:** Vergleich des gemessenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums (oben) mit dem simulierten Spektrum (unten) von Verbindung **36**. Zur Verdeutlichung ist zusätzlich die Zuordnung der Phosphoratome im  $\text{P}_4$ -Tetradere als Ausschnitt aus der Festkörperstruktur aufgezeigt.

Die Gruppe um *O.J. Scherer* beschreibt mit der Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-P}_4)]$  <sup>[169]</sup> einen isotyp aufgebauten Komplex, welcher nahezu das gleiche Signalmuster aufweist wie Verbindung **36**. Ein Vergleich der Signallage zeigt jedoch, dass die Signale für **36** deutlich tieffeldverschoben sind. Für die  $\text{A}_2$ -Atome ergibt sich eine Verschiebung von ca. 92 ppm, während die X- und Y-Atome um ca. 39 ppm bzw. 29 ppm verschoben sind. Die Fähigkeit von Carben-stabilisierten Komplexen mehr Elektronendichte auf den  $\text{P}_4$ -Liganden übertragen zu können, insbesondere auf die an das Metall gebundenen Phosphoratome, kann als Erklärung für die stark tieffeldverschobenen Signale dienen. Die Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  **36** kann alternativ auch durch die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **29** mit  $\text{P}_4$  bei 80 °C erhalten werden. Die höheren Reaktionstemperaturen sind auf den im Vergleich zu Ethen stärker gebundenen Carbonylliganden zurückzuführen.

Im Massenspektrum detektiert man ein schwaches Signal für das Kation  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]^+$ . Als weitere Fragmente der Zerfallsreihe von Verbindung **36** werden unter anderem die Fragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]^+$  gefunden, wobei alle Signalgruppen die für Cobaltkomplexe typische Isotopenverteilung aufweisen.

Kristalle von Verbindung **36**, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind, können aus einer gesättigten Toluollösung bei 0 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur von **36** sowie die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 48 dargestellt.



**Abbildung 48:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  **36** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C1 1.935(3), Co–P1 2.2286(8), Co–P2 2.2383(8), P1–P4 2.2149(13), P1–P3 2.2193(11), P1–P2 2.6398(11), P2–P4 2.2194(13), P2–P3 2.2220(12), P3–P4 2.1799(15); C1–Co–P1 94.39(8), C1–Co–P2 93.71(8), P1–Co–P2 72.45(3), P4–P1–P3 58.89(4), P4–P1–P2 53.54(3), P3–P1–P2 53.58(3), P4–P2–P3 58.79(5), P4–P2–P1 53.39(4), P3–P2–P1 53.48(3), P4–P3–P1 60.45(4), P4–P3–P2 60.55(4), P1–P3–P2 72.94(4), P3–P4–P1 60.65(4), P3–P4–P2 60.66(5), P1–P4–P2 73.07(4), C1–Co–Cp\*<sub>Centroid</sub> 128.39(1), P1–Co–Cp\*<sub>Centroid</sub> 124.81(1), P2–Co–Cp\*<sub>Centroid</sub> 126.92(1).

Verbindung **36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur bestätigt den anhand der NMR-Spektren postulierten Aufbau des Moleküls. Der C1–Co-Abstand liegt mit 1.934(5) Å in dem für Cobalt-Carbenkomplexe typischen Bereich. Die Co–P-Bindungslängen betragen 2.2315(14) Å für Co–P1 bzw. 2.2427(16) Å für Co–P2 und sind somit vergleichbar mit den Bindungslängen in der Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-P}_4)]$  von Co–P1 mit 2.261(1) Å und Co–P2 mit 2.255(1) Å.<sup>[169]</sup> Der P–P-Abstand zwischen den an das Metall koordinierten Phosphoratomen P1 und P2 ist mit 2.650(2) Å deutlich länger als die übrigen P–P-Bindungen mit Abständen zwischen 2.185(3) Å und 2.224(2) Å. Die Geometrie des P<sub>4</sub>-Tetraeders wird

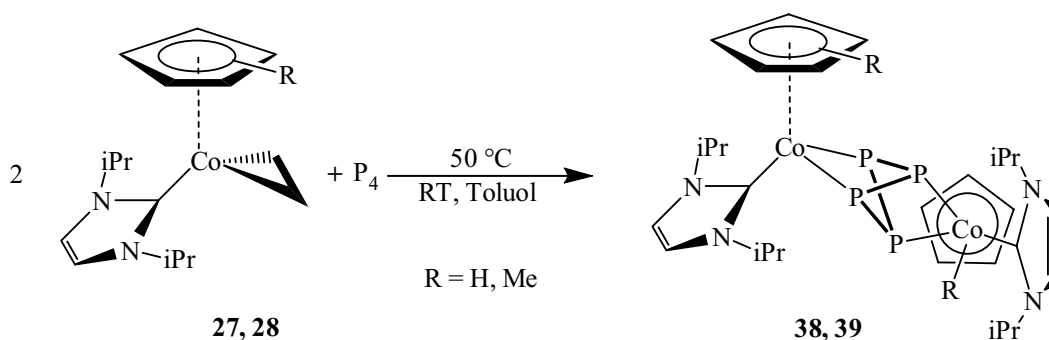
durch die Koordination an das Metallatom stark verändert, so werden die Winkel P1–P3–P2 bzw. P1–P4–P2 um ca.  $13^\circ$  auf  $73^\circ$  aufgeweitet. Alle weiteren Bindungswinkel der P-Atome untereinander betragen weiterhin ungefähr  $60^\circ$  wie im weißen Phosphor.

Verbindung **28** reagiert, wie eingangs bereits erwähnt, mit  $P_4$  zum analogen Cyclopentadienyl-substituierten Komplex  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-P_4)]$  **37**. Im Gegensatz zu Verbindung **36** verläuft die Reaktion bereits bei Raumtemperatur quantitativ. Bei einer äquimolaren Umsetzung entsteht ausschließlich die mononukleare Verbindung. Der Phosphorligand kann als  $P_4^{2-}$ -Ligand angesehen werden, so dass das Cobaltatom in der Oxidationsstufe +III vorliegt. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum können für die Methylprotonen der Isopropylgruppen zwei Dubletts bei 0.90 ppm und 1.35 ppm sowie für das Proton ein Septett bei 5.91 ppm erhalten werden. Die Protonen des Cyclopentadienylringes werden als Singulett bei 4.44 ppm, die des N-heterocyclischen Carbens bei 6.43 ppm detektiert. Die Signale der Kohlenstoffatome liegen in den erwarteten Bereichen wobei ein Signal für das Carben-Kohlenstoffatom konnte trotz hoher Pulszahl aufgrund der geringen Löslichkeit nicht detektiert werden. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum werden die für ein  $A_2XY$ -Spinsystem typischen Signalgruppen gefunden. Den beiden an das Metallatom koordinierten Phosphoratomen lassen sich zwei ein Tripletts bei  $-190.77$  ppm zuordnen, für die Phosphoratomen in X- und Y-Position werden ein Dublett von Tripletts bei  $-305.19$  ppm sowie ein Quartett bei  $-360.22$  ppm gefunden. Die chemische Verschiebung der Signalgruppen fällt im Vergleich zu Verbindung **36** nicht ganz so groß aus. So beträgt die Differenz der Lage der Signalgruppen für die Phosphoratomen in Position A 24.89 ppm, für die in X- bzw. Y-Position 8.31 ppm bzw. 12.63 ppm. Als Ursache für die geringere Verschiebung von **37** kann die Substitution von  $(\eta^5-C_5Me_5)$  gegen  $(\eta^5-C_5H_5)$  angeführt werden. Anhand der großen Differenz für die Phosphoratomen in A-Position wird deutlich, dass weniger Elektronendichte auf das Metallatom und folglich auf den  $P_4$ -Liganden übertragen wird.

Im Bezug auf die von *O.J. Scherer et al.* vorgestellte Verbindung  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)Co(\eta^2-P_4)]$  <sup>[169]</sup> sind die Signalgruppen in **37** jedoch immer noch signifikant tieffeldverschoben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der N-heterocyclische Carbenligand in den Verbindungen **36** und **37** bessere Donor-Eigenschaften als der Carbonylligand in  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)Co(\eta^2-P_4)]$  aufweist.

### Spaltung einer zweiten P–P-Kante im P<sub>4</sub>-Tetraeder

Die während der Reaktion von **27** mit P<sub>4</sub> entnommenen Proben wurden NMR-spektroskopisch untersucht und zeigten teilweise im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zwei unterschiedliche Signalsätze. So konnten neben den Resonanzen von Verbindung **36** gelegentlich zwei weitere Multipletts beobachtet werden. Den Signalgruppen bei –58.15 ppm und –107.00 ppm liegt ein AA'XX'-Spinsystem zugrunde. Ein solches System würde detektiert werden, wenn in der Reaktionslösung eine P<sub>4</sub>-verbrückte dinukleare Verbindung des Typs [ $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)$ ] vorliegen würde. Entsprechend Schema 37 wurden daraufhin zwei Äquivalente des Olefinkomplexes **27** mit einem Äquivalent P<sub>4</sub> in Toluol bei 50 °C zur Reaktion gebracht, was in guter Ausbeute zum dinuklearen Komplex **38** führte.

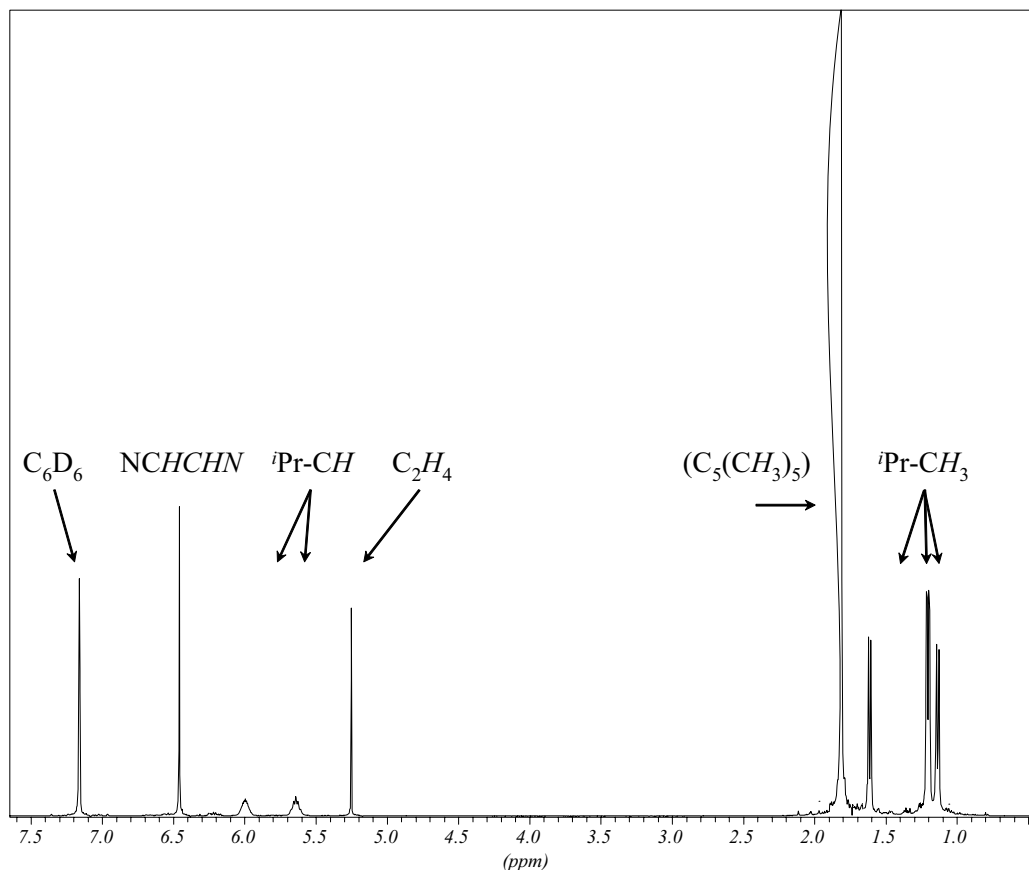


**Schema 37:** Umsetzung von zwei Äquivalenten **27** bzw. **28** mit P<sub>4</sub> zu [ $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)$ ] **38** bzw. [ $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)$ ] **39**.

Die neue Verbindung **38** wurde unter anderem mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert (vgl. Abbildung 49). So wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für die Signale des Carbenliganden ein doppelter Signalsatz gefunden. Resonanzen der Methylprotonen findet man bei 1.14 ppm und 1.20 ppm bzw. bei 1.21 ppm und 1.61 ppm mit einer Kopplungskonstanten von J = 6.7 Hz bzw. J = 6.5 Hz. Den Protonen des (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Liganden kann ein scharfes Singulett bei 1.81 ppm zugeordnet werden. Die Protonen der Isopropylgruppen verursachen zwei nicht aufgelöste Multipletts bei 5.64 ppm und 6.00 ppm. Die Rückgratprotonen des Carbenliganden ergeben wiederum ein scharfes Singulett bei 6.46 ppm.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum kann für die Methylgruppen des (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Ringes ein Singulett bei 10.7 ppm, für die der Isopropylgruppen drei weitere Signale bei 25.6 ppm, 26.4 ppm und 26.7 ppm beobachtet werden. Die Resonanzen der *tert.*-Kohlenstoffatome der

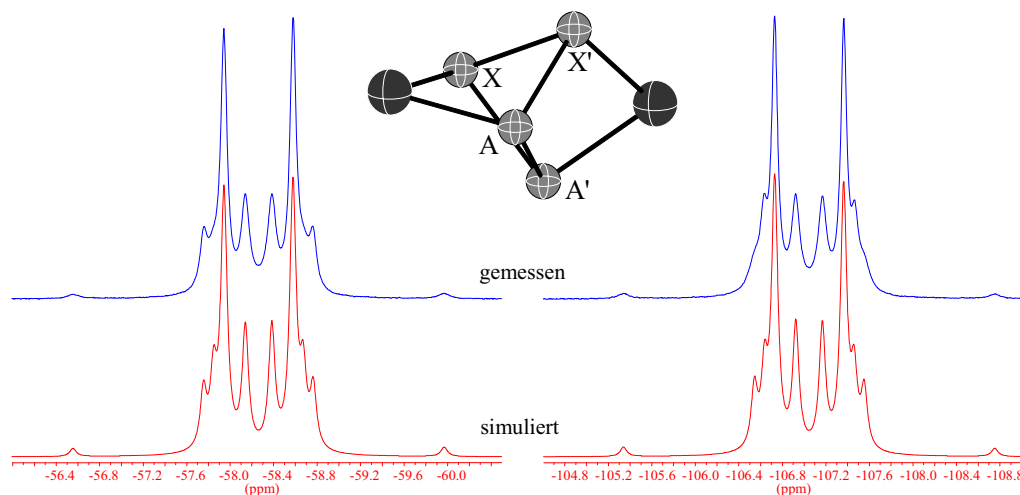
Isopropylgruppe bilden eine Signalgruppe bestehend aus sechs Signalen zwischen 51.4 ppm und 52.1 ppm. Die hohe Anzahl an verschiedenen Signalen steht im Einklang mit dem Protonenspektrum und den nicht aufgelösten Septetts der Isopropylprotonen. Der Cyclopentadienylring wird bei 92.5 ppm, die Kohlenstoffatome des Imidazolrückgrates bei 118.4 ppm und 119.1 ppm detektiert. Stark tieffeldverschoben kann schließlich eine Resonanz für das Carben-Kohlenstoffatom bei 186.7 ppm gefunden werden.



**Abbildung 49:** Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der dinuklearen Verbindung **38** zeigt einen teilweise verdoppelten Signalsatz für die Protonen des Carbenliganden.

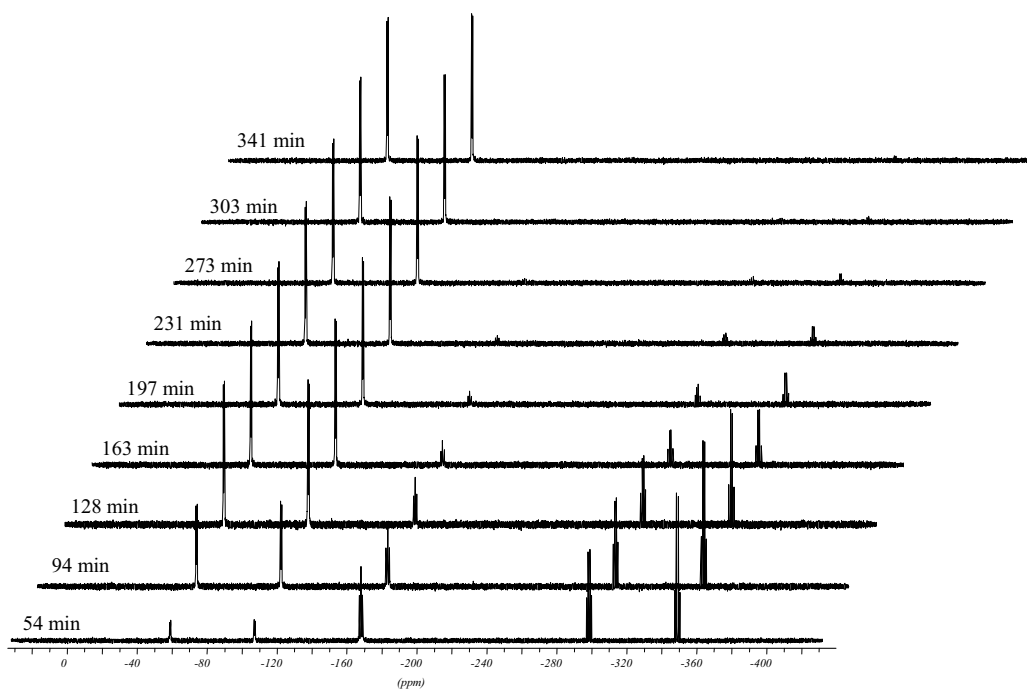
Für die Phosphoratome wird im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß ein Spektrum höherer Ordnung vom Typ AA'XX' vorgefunden. Für den  $\text{P}_4$ -Brückenliganden findet man zwei Multipletts höherer Ordnung bei  $-58.3$  ppm und  $-106.9$  ppm. Die Kopplungskonstanten können mit  $J = 126$  Hz,  $J' = -23$  Hz,  $J_A = 258$  Hz und  $J_X = 0$  Hz bestimmt werden. Die sehr gute Übereinstimmung des gemessenen Spektrums von **38** mit den simulierten Signallagen des verbrückenden Phosphorliganden wird in Abbildung 50 aufgezeigt. Im Vergleich zu der von *O.J. Scherer et al.* beschriebenen Verbindung  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$  mit Signallagen bei  $-125.1$  ppm und  $-165.4$  ppm, sind die Resonanzen in Verbindung **38** um

66.8 ppm bzw. 58.5 ppm tieffeldverschoben.<sup>[169]</sup> Das Potential des Komplexfragmentes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  die hohe Elektronendichte am Metallatom auf den  $\text{P}_4$ -Liganden zu übertragen, kann als Ursache für die große Verschiebung angeführt werden. Phosphor dient in dieser Verbindung formal als  $\text{P}_4^{4-}$ -Brückenligand, so dass Cobalt in der Oxidationsstufe +III vorliegt.

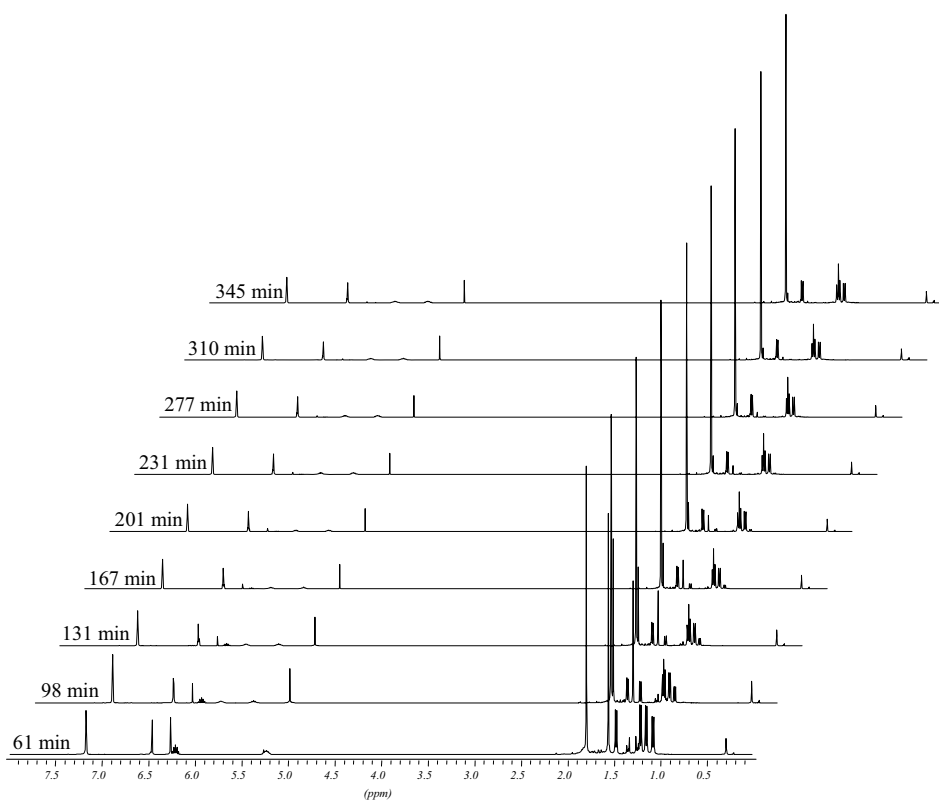


**Abbildung 50:** Vergleich des gemessenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums (oben) mit dem simulierten Spektrum (unten) von Verbindung 38. Zur Verdeutlichung ist zusätzlich die Zuordnung der Phosphoratome im  $\text{P}_4$ -Tetradere als Ausschnitt aus der Festkörperstruktur aufgezeigt.

Um überprüfen zu können, ob die mononukleare Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent des Olefinkomplexes 27 zur dinuklearen Verbindung 38 reagiert, wurde die Reaktion in einem NMR-Rohr durchgeführt und dabei NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Umsetzung des mononuklearen Phosphorkomplexes 36 mit einem Äquivalent  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  27 zeigt schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur die Bildung neuer Resonanzen im Protonen- und Phosphor-NMR-Spektrum. Das Erwärmen der Reaktionslösung auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  für sechs Stunden bringt die dinukleare Verbindung  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$  38 in quantitativer Ausbeute hervor. In Abbildung 51 und Abbildung 52 sind jeweils Zeitverlaufsspektren der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kerne für die Reaktion von 27 mit 36 dargestellt.



**Abbildung 51:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch erfasster Zeitverlauf der Reaktion von Verbindung **27** mit **36** hin zur dinuklearen Verbindung **38** bei 323 K.



**Abbildung 52:** Verlauf der Reaktion von Verbindung **27** mit **36** hin zur Verbindung **38** bei 323 K anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.



In den Phosphor-NMR-Spektren ist sehr deutlich die Abnahme der Signalgruppen der mononuklearen Verbindung bei  $-168$  ppm,  $-297$  ppm und  $-348$  ppm zugunsten einer Zunahme der dinuklearen Verbindung zu beobachten. Bei der Reaktion frei werdendes Ethen wird im Verlauf der Protonen-Spektren bei  $5.20$  ppm detektiert. Gleichzeitig nehmen die Intensitäten der Signalgruppen des Ethenkomplexes **27**, zum Beispiel bei  $6.21$  ppm und  $6.24$  ppm, schrittweise ab.

Analog zum Penta(methyl)cyclopentadienyl-substituierten Komplex **36** reagiert die Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  **37** bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** bereitwillig zum dinuklearen Komplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$  **39**. Die Verbindung konnte mittels NMR-Spektroskopie eindeutig bestimmt werden. So findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Methylprotonen der Isopropylgruppen vier Dubletts bei  $0.99$  ppm bis  $1.53$  ppm. Die Protonen der beiden Cyclopentadienylliganden ergeben ein Singulett bei  $4.78$  ppm. Im Bereich von  $6.48$  ppm bis  $6.51$  ppm können die vier Signale der Rückgratprotonen des Carbenliganden detektiert werden. Die Protonen der Isopropylgruppen werden als Multipletts bei  $6.26$  ppm und  $6.71$  ppm gefunden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können alle Resonanzen in den erwarteten Bereichen detektiert werden, dabei findet man zum Beispiel das Carben-Kohlenstoffatom bei  $182.7$  ppm. Für die Phosphorresonanzen wird wiederum ein Spektrum höherer Ordnung beobachtet. Man findet für das AA'XX'-Spinsystem zwei Signalsätze bei  $-79.34$  ppm und  $-121.23$  ppm, mit Kopplungskonstanten von  $J = 120$  Hz,  $J' = -14$  Hz,  $J_A = 241$  Hz und  $J_X = 0$  Hz. An der Lage der Resonanzen der Phosphoratome ist deutlich erkennbar, dass auch der Cyclopentadienyl-substituierte Cobaltkomplex **39** in der Lage ist, sehr viel Elektronendichte auf den  $\text{P}_4$ -Liganden zu übertragen. Die Signale von **39** sind im Vergleich zu  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$  <sup>[169]</sup> mit Signallagen bei  $-125.1$  ppm und  $-165.4$  ppm deutlich stärker tieffeldverschoben. Wird die Reaktion von zwei Äquivalenten **28** und  $\text{P}_4$  in einem NMR-Rohr durchgeführt, so kann eine quantitative Umsetzung beobachtet werden.

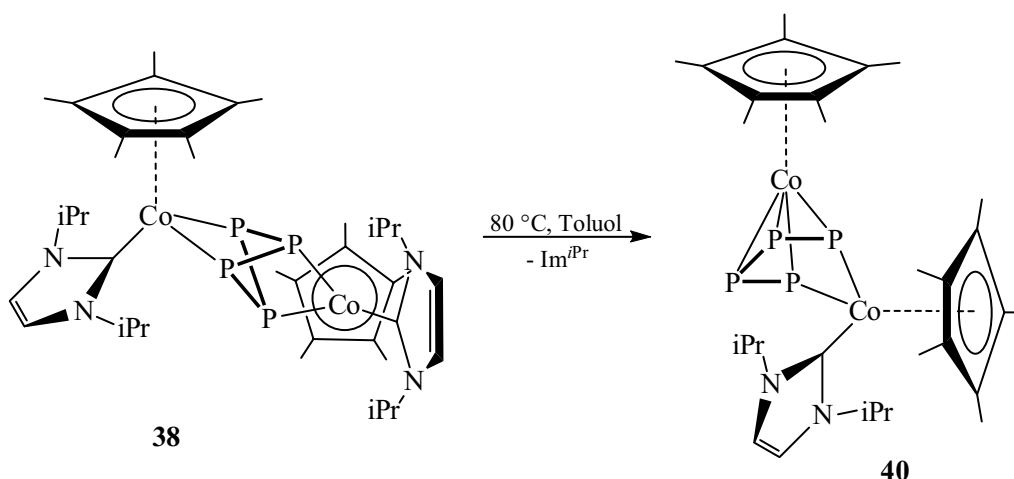
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Falle eines Penta(methyl)cyclopentadienyl-substituierten Fragmentes bei einer Umsetzung von Co mit  $\text{P}_4$  im Verhältnis 1:1 quantitativ das mononukleare Produkt **36** gebildet wird. Bei einem Verhältnis von 2:1 wird bei Raumtemperatur die mononukleare Verbindung **36** gebildet, die dinukleare Verbindung **38** entsteht bei Raumtemperatur nur sehr langsam. Die Bildung kann jedoch durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur beschleunigt werden. Die dinukleare

Verbindung **38** kann ebenso durch die Umsetzung von **36** mit einem Äquivalent  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** erhalten werden.

Im Falle der Cyclopentadienyl-substituierten Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** wird bei einer Stöchiometrie von 1:1 die mononukleare Verbindung **37** erhalten. Ein Verhältnis von 2:1 führt bei Raumtemperatur direkt zur dinuklearen Spezies **39**, die Bildung von **37** wird in diesem Fall nicht beobachtet. Verbindung **39** ist ebenfalls durch die Umsetzung der mononuklearen Verbindung **37** mit **28** bei Raumtemperatur zugänglich.

### Spaltung einer dritten P–P-Kante im P<sub>4</sub>-Tetraeder

Die dinukleare Verbindung **38** reagiert entsprechend Schema 38 beim Erwärmen auf 80 °C innerhalb von 36 Stunden unter Abspaltung eines Carbenliganden zu Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4,\eta^2\text{-P}_4)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  **40**.

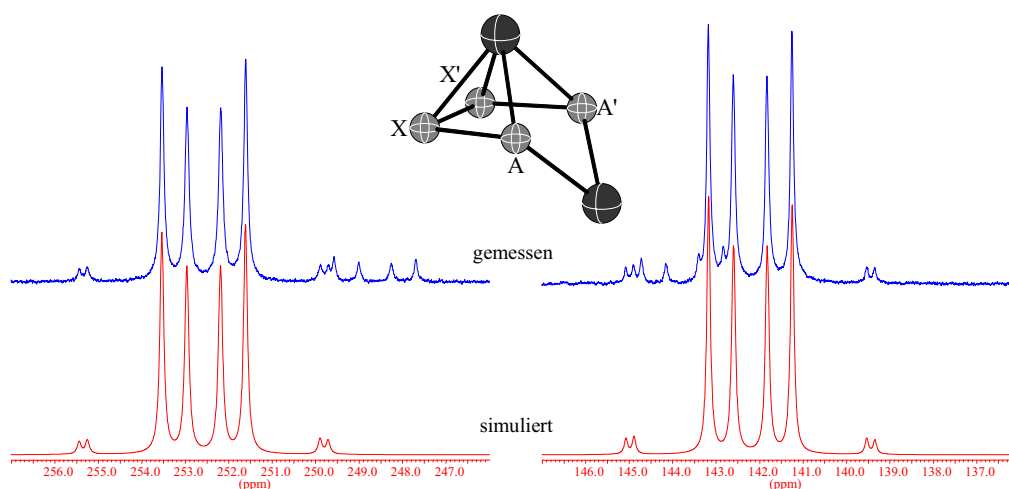


**Schema 38:** Die Thermolyse von **38** überführt den P<sub>4</sub>-Tetraeder durch Spaltung einer P–P-Kante in eine P<sub>4</sub>-Kette in Verbindung **40**.

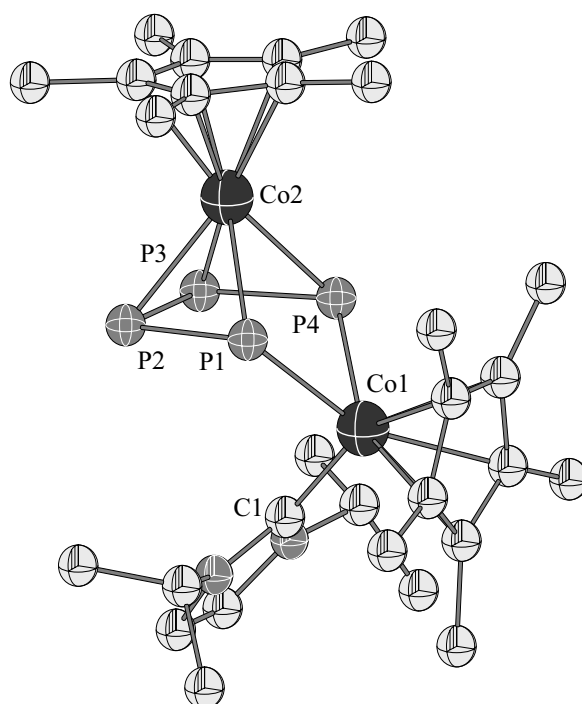
Bei diesem Reaktionsschritt kommt es zu einer Transformation des P<sub>4</sub>-Tetraeders unter Ausbildung einer P<sub>4</sub>-Kette. In Verbindung **40** wird die zentrale P<sub>4</sub>-Einheit von einem  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]$ -Fragment  $\eta^4$ -koordiniert und von einem  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$ -Fragment  $\eta^2$ -koordiniert. Alternativ lässt sich die Struktur auch als Metallacyclotetraphosphacyclus beschreiben, welcher von einem weiteren  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]$ -Fragment  $\eta^4$ -koordiniert wird. Die

Reaktion von **38** zu **40** und somit die Transformation des P<sub>4</sub>-Liganden kann wiederum sehr gut mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Zusätzlich zu den vorhandenen Signalgruppen von Verbindung **38** bei -58.3 ppm und -106.9 ppm werden zwei neue Signalgruppen für ein Spektrum höherer Ordnung bei 142.2 ppm und 252.5 ppm detektiert. Ein Vergleich des gemessenen und simulierten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums von Verbindung **40** ist in Abbildung 53 dargestellt. Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4, \eta^2\text{-P}_4)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  **40** wurde weiterhin mittels <sup>1</sup>H-NMR charakterisiert. So findet man für die Methylprotonen des Carbenliganden zwei Dubletts bei 1.03 ppm bzw. 1.75 ppm und für die Methinprotonen ein Multiplett bei 5.58 ppm. Die Resonanzen der (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Liganden können als scharfe Singulets bei 1.63 ppm und 2.03 ppm detektiert werden. Bei 6.23 ppm werden die Rückgratprotonen des koordinierten Carbenliganden beobachtet. Die Reaktionslösungen enthalten weiterhin einen vollständigen Signalsatz für ein freies Carbenmolekül. Trotz der hohen Reaktionstemperaturen kommt es weder zur Zersetzung, noch zur Reaktion des Carbenmoleküls mit der P<sub>4</sub>-Einheit. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden die Resonanzen der Kohlenstoffatome in den erwarteten Bereichen detektiert. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt einen Signalsatz des Typs AA'XX' mit einer Lage der Signalgruppen bei 142.21 ppm und 252.53 ppm und einem Integrationsverhältnis von 1:1. Für die P-P-Kopplungskonstanten wurden folgende Werte berechnet: J = 324 Hz, J' = 12 Hz, J<sub>A</sub> = 387 Hz und J<sub>X</sub> = 16 Hz. Bei einem zweiten, um wenige ppm verschobenen Signalsatz gleichen Musters handelt es sich höchstwahrscheinlich um das Stereoisomer von Verbindung **40**, in welchem die Liganden am Co1-Atom die Positionen getauscht haben. Aufgrund des geringen Anteils von < 5% wird dieses Isomer in den Untersuchungen nicht weiter beachtet.

Von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4, \eta^2\text{-P}_4)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  **40** konnten aus einer gesättigten Benzollösung Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse isoliert werden. Verbindung **40** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur von **40** sowie die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 54 gezeigt.



**Abbildung 53:** Vergleich des gemessenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums (oben) mit dem simulierten Spektrum (unten) von Verbindung **40**. Zur Verdeutlichung ist zusätzlich die Zuordnung der Phosphoratome in der  $\text{P}_4$ -Kette als Ausschnitt aus der Festkörperstruktur aufgezeigt.



**Abbildung 54:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4, \eta^2\text{-P}_4)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  **40** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Co1-C1}$  1.935(4),  $\text{Co1-P1}$  2.2407(13),  $\text{Co1-P4}$  2.2297(13),  $\text{Co1-(C}_5\text{Me}_5)$  2.149(5) – 2.173(4),  $\text{Co2-P1}$  2.3129(14),  $\text{Co2-P2}$  2.2851(14),  $\text{Co2-P3}$  2.2888(15),  $\text{Co2-P4}$  2.2990(13),  $\text{Co2-(C}_5\text{Me}_5)$  2.061(6) – 2.109(6),  $\text{P1-P2}$  2.1769(17),  $\text{P2-P3}$  2.144(2),  $\text{P3-P4}$  2.1743(16),  $\text{P1}\cdots\text{P4}$  2.5572(16);  $\text{C1-Co1-P1}$  96.46(12),  $\text{C1-Co1-P4}$  96.11(13),  $\text{C1-Co1-(C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$  127.53(1),  $\text{Co1-P4(Ebene)}$  126.41(2),  $\text{P1-P2-P3}$  95.77(7),  $\text{P2-P3-P4}$  95.13(7),  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid-Co2-P4(Centroid)}}$  174.16(1).

Das planare P<sub>4</sub>-Fragment wird vom Atom Co2 η<sup>4</sup>-koordiniert und ist zum (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Liganden mit einer Abweichung von 5.84° nahezu parallel angeordnet. Das Co1-Atom ist als Teil des [CoP<sub>4</sub>]-Fünfringes um 126.41(2)° aus der Ebene heraus abgewinkelt und trägt im Gegensatz zum Co2-Atom neben dem (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)- weiterhin den Carbenliganden. Die Koordinationssphäre der Liganden an Co1 entspricht mit einer pseudo-tetraedrischen Anordnung dem allgemeinen Strukturmotiv der mono- und dinuklearen Verbindungen **36** und **38**. Durch die Öffnung der dritten P–P-Kante vergrößert sich der P–P-Abstand der an Co1 gebundenen Phosphoratome P1 und P4. Dieser ist mit 2.557(16) Å gegenüber den übrigen P–P-Abständen mit einer gemittelten Bindungslänge von 2.156 Å um ca. 0.4 Å aufgeweitet. Das P<sub>4</sub>-Fragment des isostrukturellen Rhodiumkomplexes [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(η<sup>4</sup>,η<sup>2</sup>-P<sub>4</sub>)Co(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)]<sup>[171]</sup> weist mit gemittelten 2.154 Å nahezu die gleichen P–P-Bindungslängen auf, jedoch ist der Abstand zwischen den Atomen P1 und P4 mit 2.697(3) Å signifikant größer als in der hier beschriebenen Verbindung **40**, was mit den größeren Kovalenzradien des Rhodiumatoms erklärt werden kann.

Der P<sub>4</sub>-Ligand in Verbindung **40** kann entsprechend Schema 39 alternativ als P<sub>4</sub>-Kette mit einer formalen Ladung von –2 bzw. –4 beschrieben werden.



**Schema 39:** Alternative Betrachtungsweise des P<sub>4</sub>-Liganden in Verbindung **40**.

Anhand der P–P-Bindungslängen sollte eine Zuordnung bezüglich der formalen Ladung des P<sub>4</sub>-Liganden möglich sein. So werden für die Bindungslängen P1–P2 bzw. P3–P4 Werte von 2.1769(17) Å bzw. 2.1743(16) Å und für P2–P3 2.144(2) Å gefunden. Dies wiederum würde dem in Schema 39 rechts dargestellten P<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Liganden entsprechen.

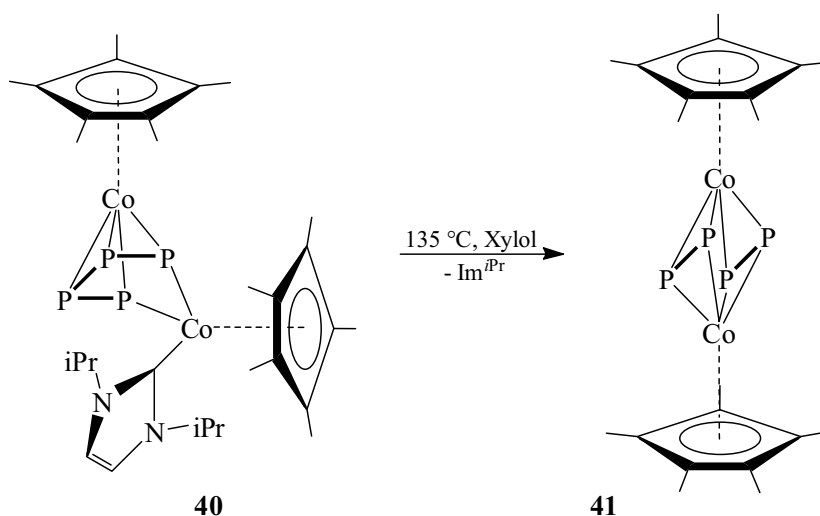
Die Bindungslängen Co1–P1 und Co1–P4 stehen mit 2.2297(13) Å und 2.22407(13) Å im Einklang mit den in [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(Im<sup>iPr</sup>)(η<sup>2</sup>-P<sub>4</sub>)] **36** gefundenen Abständen von 2.2315(14) Å und 2.2427(16) Å. Nahezu gleiche Co–(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Abstände mit 2.158 Å in **38** bzw. 2.147 Å in **36** und vergleichbare Bindungswinkel lassen in **40** das Cobaltatom Co1 und die daran gebundenen Liganden als Ausschnitt der mononuklearen Verbindung **36** erkennen. Der gemittelte Co2–(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Abstand von 2.087 Å steht im Einklang zum

literaturbekanntem Sandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **35**, welcher einen gemittelten  $\text{Co}-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Abstand von 2.079 Å aufweist.

Ein Überführen der dinuklearen Verbindung  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2,\eta^2\text{-P}_4)]$  **38** in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4,\eta^2\text{-P}_4)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  **40** unter photolytischen Bedingungen entsprechend der hier vorgestellten Thermolyse führt in diesem Fall nicht zum Erfolg.

### Spaltung einer vierten P–P-Kante im $\text{P}_4$ -Tetraeder

Die durch zwei Cobaltatome stabilisierte  $\text{P}_4$ -Kette in Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4,\eta^2\text{-P}_4)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  **40** kann durch Erwärmen auf 135 °C für 16 Stunden ein weiteres mal gespalten werden. Unter Verlust des verbliebenen Carbenliganden in **40** und der Spaltung einer P–P-Bindung wird entsprechend Schema 40 die Verbindung  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-P}_2)\}_2]$  **41** gebildet.



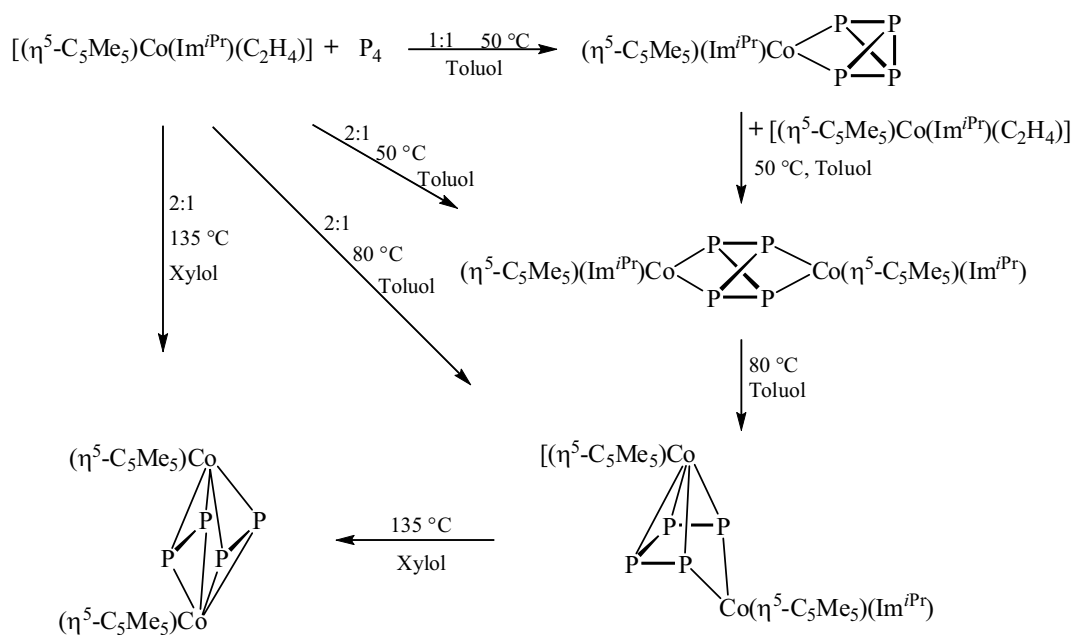
**Schema 40:** Die Thermolyse von **40** führt unter Spaltung einer P–P-Kante und der Eliminierung des verbliebenen Carbenliganden zu Verbindung **41**.

In Verbindung **41** werden je zwei  $\text{P}_2$ -Moleküle durch  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]$ -Fragmente stabilisiert und bilden somit einen sogenannten Tripledecker-Komplex. Die Phosphor-Einheiten können als  $\text{P}_2^{2-}$ -Liganden angesehen werden, wodurch den Cobaltatomen die formale Oxidationsstufe +III zugeordnet werden kann.

Verbindung **41** konnte von *M.E. Dahl et al.* bereits zu Beginn der neunziger Jahre synthetisiert und charakterisiert werden.<sup>[173]</sup> Ausgehend von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  und elementarem Phosphor kann, durch Bestrahlen der Reaktionslösung mit ultraviolettem Licht und anschließender chromatographischer Aufreinigung des Produktgemisches, der Phosphidokomplex lediglich in einer Ausbeute von 7.4 % isoliert werden. Die bei der Reaktion als Hauptprodukt erhaltene Verbindung wird als rotbrauner Rückstand beschrieben, bleibt jedoch uncharakterisiert. Die in quantitativer Ausbeute erhaltene Verbindung **41** konnte durch NMR-, Massen- sowie Infrarotspektroskopie charakterisiert werden. So findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für **41** ein Singulett bei 1.66 ppm für die Methylgruppen des Cyclopentadienylliganden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR kann man dem  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden zwei Resonanzen bei 10.43 ppm und 94.59 ppm zuordnen. Die durch zwei Cobaltatome stabilisierten  $\text{P}_2$ -Fragmente werden als Singulett bei 14.6 ppm detektiert und entsprechen dem erwarteten Signal bei einer pseudo- $\text{D}_{2h}$ -Symmetrie der  $[(\text{Co-P}_2)_2]$ -Einheit.

In Verbindung **41** findet man innerhalb einer  $\text{P}_2$ -Einheit P–P-Bindungslängen von 2.053 Å bzw. 2.058 Å.<sup>[173]</sup> Die Abstände der Phosphoreinheiten zueinander betragen 2.706 Å bzw. 2.738 Å, was ein klarer Hinweis auf eine Spaltung der P–P-Bindung ist. Der Abstand der endständigen P-Atome P1 und P4 in Verbindung **40** mit 2.557(16) Å wird durch die Änderung der Koordination des zweiten Cobaltatoms von  $\eta^2$  auf  $\eta^4$  um 0.149 Å weiter vergrößert.

Mit der Synthese von  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-P}_2)\}_2]$  **41** aus einer NHC-stabilisierten Cobaltverbindung, kann zum ersten Mal eine Verbindung dieses Typs gezielt und in größeren Mengen dargestellt werden. Im Gegensatz zu den von *M.E. Dahl* und *O.J. Scherer* beschriebenen Reaktionswegen müssen die Reaktionsprodukte nicht chromatographisch aufgereinigt werden, sondern fallen bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen in nahezu quantitativen Ausbeuten an. Im Gegensatz zum photolytisch induzierten Reaktionsweg kann durch die Variation der Reaktionstemperatur und -zeit die Produktbildung, wie in Schema 41 veranschaulicht, gezielt gesteuert werden.



**Schema 41:** Schrittweise Transformation eines  $\text{P}_4$ -Tetraeders zu Cobalt-stabilisierten  $\text{P}_2$ -Einheiten durch P–P-Bindungsspaltung bei der Reaktion von  $\text{P}_4$  mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27**.

Bei Reaktionstemperaturen bis zu  $50^\circ\text{C}$  und einer Stöchiometrie  $\text{Co}:\text{P}_4$  von 1:1 bzw. 2:1 werden ausschließlich die mono- bzw. dinuklearen Cobaltkomplexe **36** bzw. **38** gebildet. Letzterer ist ebenfalls aus der mononuklearen Verbindung **36** und Zugabe eines weiteren Äquivalentes des Ethenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** zugänglich. Durch eine Erhöhung der Temperatur auf  $80^\circ\text{C}$  kann der dimere Komplex unter Abspaltung eines Carbenliganden in Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^4, \eta^2\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  **40** überführt werden. Ferner reagiert **40** bei einer Reaktionstemperatur von  $135^\circ\text{C}$  zur dimeren Verbindung  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-P}_2)\}_2]$  **41**. Alternativ ist Verbindung **41** auch direkt aus der Umsetzung des Ethenkomplexes **27** mit  $\text{P}_4$  bei  $135^\circ\text{C}$  in Xylol zugänglich.

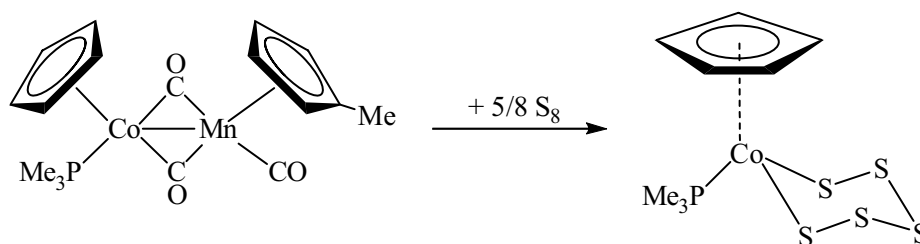
Der unkomplizierte Zugang zu Verbindung **41** ermöglicht nun weitere Untersuchungen bezüglich der Generierung von „freien“  $\text{P}_2$ -Einheiten. Jüngste Erfolge verzeichneten zum Beispiel *C.C. Cummins* und Mitarbeiter, die ausgehend vom Niobkomplex  $[(\eta^2\text{-Mes}^*\text{NPP})\text{Nb}(\text{N}[\text{Np}]\text{Ar})_3]$  ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{Np} = \text{Neopentyl}$ ,  $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2$ )<sup>[174]</sup>  $\text{P}_2$ -Fragmente unter milden Bedingungen freisetzen konnten. Diese  $\text{P}_2$ -Einheiten konnten in situ mit organischen Substraten, wie zum Beispiel 1,3-Cyclohexadien, in einer Diels-Alder-Reaktion umgesetzt werden.



### 3.2.3.5 Umsetzungen von 27 und 28 mit Chalkogenen

#### Reaktivität der Olefinkomplexe 27 und 28 gegenüber Schwefel

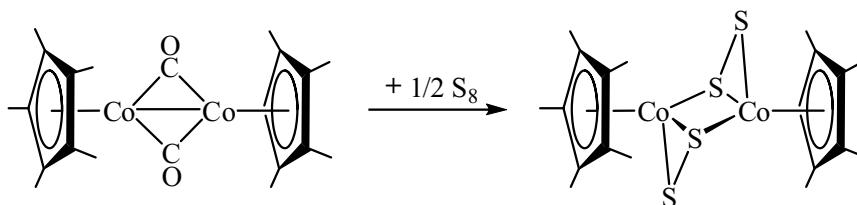
Die Reaktionen der Olefinverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** mit weißem Phosphor haben gezeigt, dass die Verwendung von N-heterocyclischen Carbenliganden vorteilhaft zur Darstellung übergangsmetall-stabilisierter Hauptgruppenelement-Fragmente genutzt werden kann. Um das Reaktionsverhalten der elektronenreichen Komplexfragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  gegenüber weiteren Hauptgruppenelementen zu untersuchen, sollten die Verbindungen **27** und **28** mit Chalkogenen in ihrer elementaren Form umgesetzt werden. Frühere Arbeiten, vor allem aus den Gruppen um *J. Wachter* und *H. Werner*, konnten zeigen, dass aus Reaktionen von Chalkogenen mit Cobalt-Halbsandwichkomplexen in Abhängigkeit vom Chalkogenatom sowie von sterischen und elektronischen Gegebenheiten am Metallatom eine Vielzahl an unterschiedlichen Strukturmotiven zu erwarten ist. [144, 175-178] Vorausgegangene Arbeiten von *H. Werner et al.* konnten beispielsweise zeigen, dass für Schwefel mit Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{L})\text{S}_5]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})\text{S}_5]$  zu rechnen ist (vgl. Schema 42).



**Schema 42:** Die Reaktion von Co-Mn-Zweikernkomplexen mit Schwefel führt zu Metallapentathia-Heterocyclen.

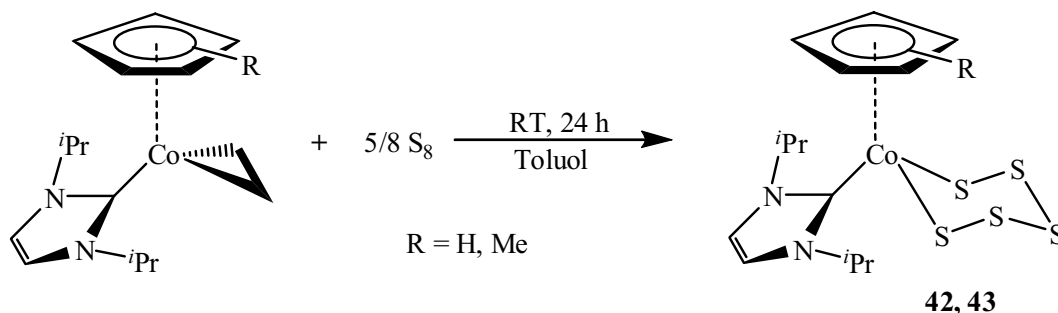
*J. Wachter* und Mitarbeiter berichten von Halbsandwich-stabilisierten Zweikernkomplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}_2(\mu\text{-CO})_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ ), die unter Addition der Chalkogene Schwefel und Selen an die M-M-Doppelbindung reagieren. [176] So führt beispielsweise die Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2]$  mit  $\text{S}_8$ , entsprechend Schema 43, zum carbonylfreien Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}_2\text{S}_4]$ , in dem Schwefel in Form zweier  $\mu, \eta^1, \eta^2\text{-S}_2$ -Liganden vorliegt. Ein ähnliches Reaktionsverhalten wird auch für isotype Verbindungen des höheren

Homologen Rhodium beobachtet, welche unter Substitution der Carbonylliganden Chalkogene an die Rh–Rh-Doppelbindung addieren können.



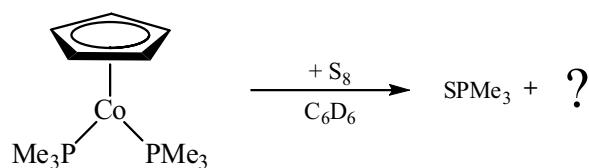
**Schema 43:** Addition von Schwefel an die reaktive Co–Co-Doppelbindung in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2]$ .

Die Umsetzungen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** mit elementarem Schwefel sollte zunächst zeigen, ob es für die Komplexfragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  möglich ist, in eine S–S-Bindung zu insertieren. So können bei der Reaktion von **27** bzw. **28** mit einem Äquivalent  $\text{S}_8$  bei Raumtemperatur die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{S}_5]$  **42** sowie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{S}_5]$  **43** in guten Ausbeuten erhalten werden (siehe Schema 44).



**Schema 44:** Umsetzung der Olefinkomplexe **27** und **28** mit Schwefel zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{S}_5]$  **42** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{S}_5]$  **43**.

Die Literatur zeigt, dass dieser Reaktionsverlauf nicht selbstverständlich ist, da zum Beispiel der ähnlich aufgebaute Phosphan-stabilisierte Halbsandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)_2]$  bei der Reaktion mit  $\text{S}_8$  zu einer Insertion in den Schwefelring nicht in der Lage ist. Vielmehr kommt es dabei zum schrittweisen Abbau des  $\text{S}_8$ -Ringes unter Bildung von  $\text{SPMe}_3$  und anderen nicht näher charakterisierten Zersetzungsprodukten (vgl. Schema 45).<sup>[144]</sup>



**Schema 45:** Der Halbsandwich-stabilisierte Phosphankomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)_2]$  wird bei der Reaktion mit  $\text{S}_8$  zersetzt.

Auch bei der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2(\text{CO})_2]$  mit elementarem Schwefel kann unabhängig von der Stöchiometrie lediglich die in Schema 43 beschriebene dimere Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2\text{S}_4]$  erhalten werden.<sup>[176]</sup>

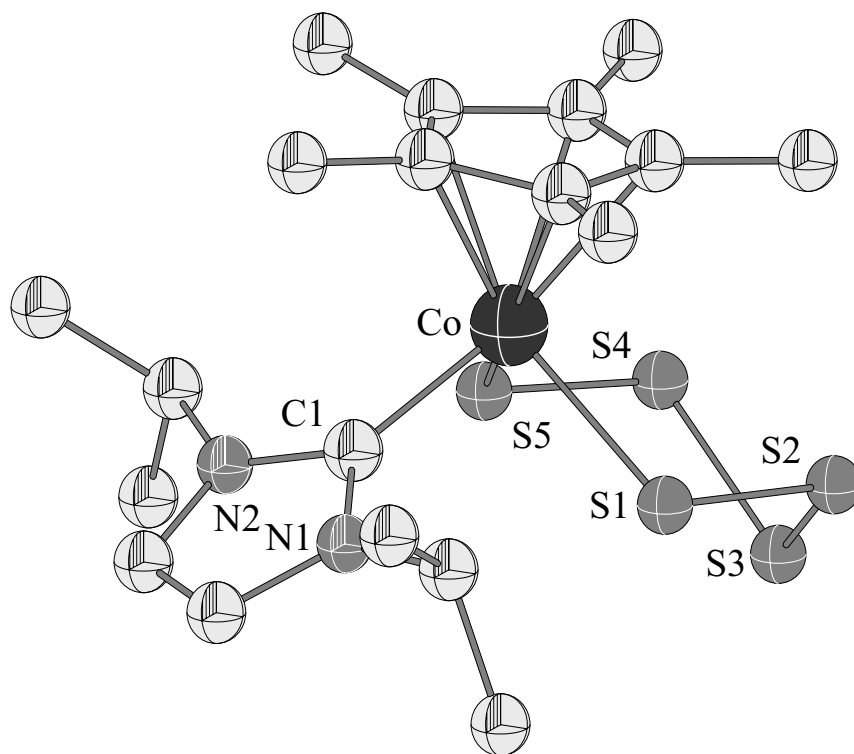
Die Verbindungen **27** und **28** reagieren jedoch entsprechend Schema 42 unter Ausbildung eines Metallacyclus in Analogie zu dem von *H. Werner et al.* beschriebenen Phosphan-stabilisierten Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-CO})_2\text{Mn}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})]$ .<sup>[144]</sup> Der nucleophile Charakter des Metallatoms wird durch die leicht erfolgende Insertion in den Schwefelring bestätigt.

Die Komplexe **42** und **43** konnten durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie Massenspektroskopie und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. So können für Verbindung **42** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Methylprotonen der Isopropylgruppen als Dublett bei 1.17 ppm und 1.32 ppm detektiert werden. Je ein Singulett wird für die Methylprotonen des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Liganden bei 1.58 ppm bzw. für die aromatischen Protonen des Carbenrückgrates bei 6.31 ppm erhalten. Die Resonanzen der Methinprotonen der Isopropylgruppe werden als vollständig aufgelöstes Septett bei 5.23 ppm gefunden. Die Signale der Kohlenstoffatome werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in den erwarteten Bereichen detektiert. Im Massenspektrum können neben den Signalen für das Molekülion  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{S}_5]^+$  die erwarteten Fragmente des Zerfalls unter massenspektroskopischen Bedingungen, wie zum Beispiel  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{S}_2]^+$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$  gefunden werden.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **43** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde für NMR-Spektren THF- $d_8$  als Lösungsmittel verwendet. Ein direkter Vergleich der NMR-Spektren von **42** und **43** ist somit nicht möglich, da auftretende Verschiebungen unter Umständen auch auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen sind. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **43** wird für die Methylprotonen ein Dublett bei 1.39 ppm und das Signal der  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Protonen bei

5.14 ppm gefunden. Stark tieffeldverschoben wird ein Septett für die Isopropylprotonen bei 5.26 ppm und ein Singulett für die Rückgratprotonen des Carbenliganden bei 7.49 ppm detektiert. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden die Signale in den erwarteten Bereichen gefunden. Das Massenspektrum zeigt neben dem Signal des Molekülions  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{S}_5]^+$  auch erwartete Zerfallsfragmente, wie zum Beispiel  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{S}_3]^+$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$  mit der typischen Isotopenverteilung.

Aus konzentrierten Toluollösungen von **42** und **43** konnten durch Lagerung bei  $-40\text{ °C}$  Kristalle erhalten werden, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstrukturen von Verbindung **42** bzw. **43** sind in Abbildung 55 bzw. Abbildung 56 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in den jeweiligen Fußnoten aufgeführt.

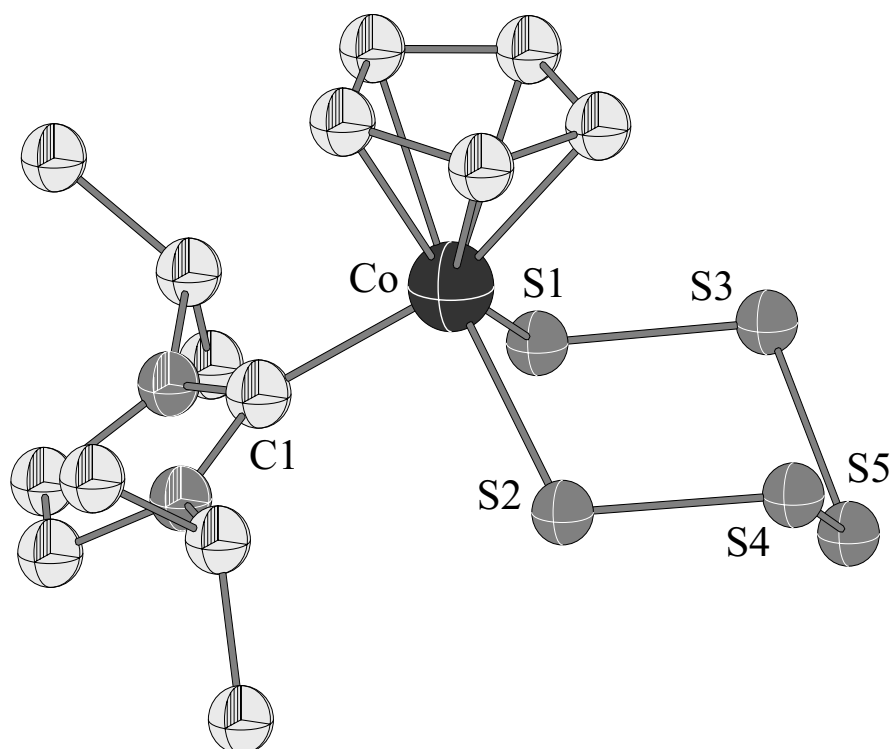


**Abbildung 55:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{S}_5]$  **42** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: C1–Co 1.977(5), Co–S1 2.2740(17), Co–S5 2.2747(19); C1–Co–S1 92.12(16), C1–Co–S5 90.94(16), C1–Co–Cp\*<sub>Centroid</sub> 123.46(1), S1–Co–Cp\*<sub>Centroid</sub> 124.07(1), S5–Co–Cp\*<sub>Centroid</sub> 125.22(1), S1–Co–S5 91.21(1).

Die Verbindungen kristallisieren mit je einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, **42** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und **43** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In den Halbsandwichverbindungen **42** bzw. **43** liegt ein sechsgliedriger Metallacyclus in einer

Sesselkonformation vor, wobei der Carbenligand in einer äquatorialen und der ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )- bzw. ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )-Ligand in einer axialen Position zum  $\text{CoS}_5$ -Sechsring stehen. Das Cobaltatom ist dabei pseudo-tetraedrisch von den Liganden umgeben. In der von *M. Herberhold* und *M.L. Ziegler* beschriebenen Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{VO}(\text{S}_5)]$  <sup>[179]</sup> wird die axiale Position eines  $\text{VS}_5$ -Sechsrings vom sterisch weniger anspruchsvollen Oxoliganden besetzt. Der Cyclopentadienylligand ist in **42** und **43** nahezu parallel auf die von den Schwefelatomen S1, S2, S4 und S5 aufgespannte Ebene ausgerichtet. Die S–S-Abstände innerhalb des Metallacyclus sind in allen hier diskutierten Verbindungen nahezu gleich lang, innerhalb der Sesselfläche beträgt der Abstand im Mittel 2.02 Å, zum abgewinkelten Schwefelatom hin 2.05 Å. Aufgrund der unterschiedlichen Cp-Liganden resultieren unterschiedliche Co–S-Bindungslängen in **42** und **43**, welche mit 2.2740(17) Å und 2.2747(19) Å bzw. 2.2465(11) Å und 2.2786(14) Å voneinander abweichen. Der Co–C1-Abstand in **42** beträgt 1.977(5) Å und ist somit gegenüber 1.955(3) Å in **43** leicht vergrößert, was auf die unterschiedlich großen Cyclopentadienylsubstituenten zurückzuführen ist.

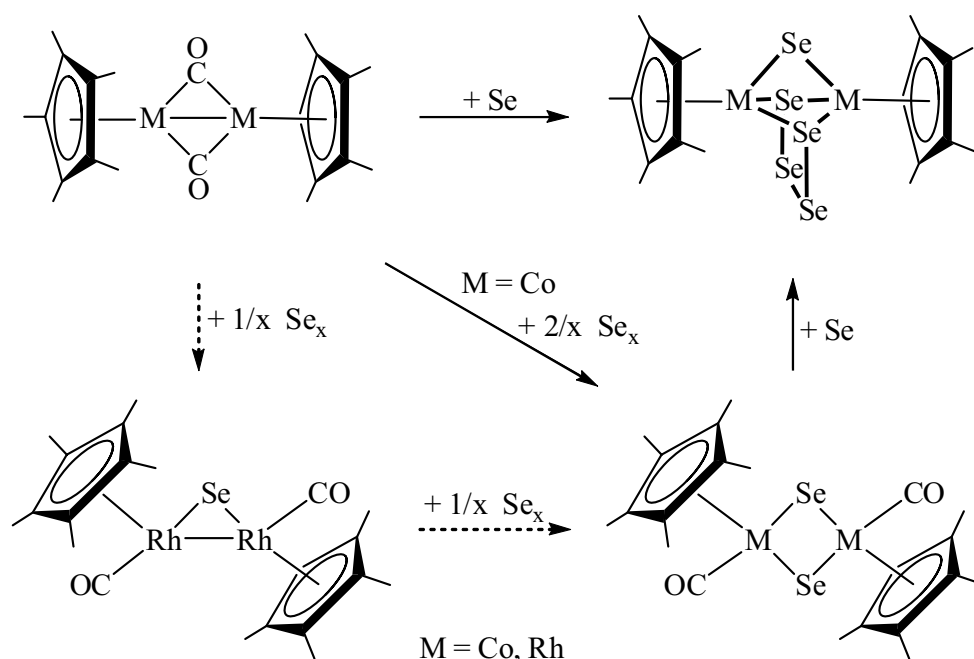
Für die von *H. Werner et al.* vorgestellte Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{S}_5]$  <sup>[144]</sup> können mit Werten von 2.248(2) Å und 2.251(2) Å nahezu die gleichen Co–S-Abstände wie in **43** gefunden werden. Dies zeigt, dass der elektronische Einfluß des  $\text{PMe}_3$ -Liganden weit geringer ist als der sterische Einfluß der Cp-Liganden. Diesen Effekt findet man auch in Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{VO}(\text{S}_5)]$ : Bei ähnlichem Kovalenzradius und einem ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )-Liganden in der Koordinationssphäre betragen die V–S-Bindungslängen 2.284(2) Å und 2.288(1) Å und liegen im Bereich derer in **42**. <sup>[179]</sup> Wie stark sich der Platzbedarf und die elektronische Absättigung durch einen Cyclopentadienylliganden bemerkbar machen, wird in den zweifach substituierten Komplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5]$  <sup>[180]</sup> und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VS}_5]$  <sup>[181]</sup> deutlich, hier wird die M–S-Bindungslänge im Mittel auf 2.43 Å bzw. 2.42 Å verlängert. Der sterische Einfluß des sich in äquatorialer Position des  $\text{CoS}_5$ -Sechsrings befindlichen Carbenliganden macht sich hingegen in deutlich kleineren Bindungswinkeln am Cobaltatom bemerkbar. Für die S–Co–S-Winkel in **42** bzw. **43** findet man 91.21(1)° bzw. 90.47(2)°, die wesentlich kleineren Substituenten in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{S}_5]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{VO}(\text{S}_5)]$  lassen Winkel von 98.8(1)° bzw. 106.8(1)° zu.



**Abbildung 56:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{S}_5]$  **43** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–Co 1.955(3), Co–S1 2.2465(11), Co–S2 2.2786(14); C1–Co–S1 90.60(10), C1–Co–S2 93.58(9), C1–Co–Cp\*<sub>Centroid</sub> 124.11(2), S1–Co–Cp\*<sub>Centroid</sub> 125.00(2), S2–Co–Cp\*<sub>Centroid</sub> 123.46(3), S1–Co–S2 90.47(2).

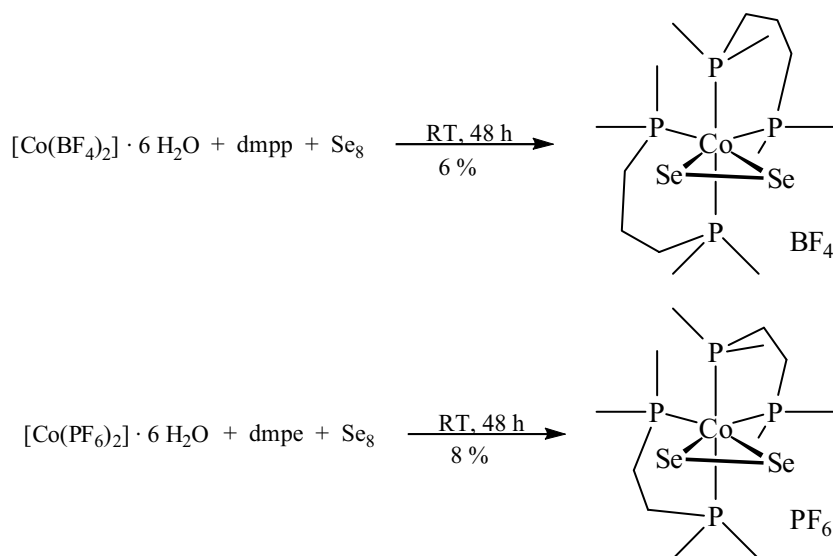
### Reaktivität der Olefinkomplexe **27** und **28** gegenüber Selen

Um die Reaktivität der Olefinkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** gegenüber den höheren Homologen des Schwefels zu untersuchen, wurden sie mit grauem Selen umgesetzt. Die Literatur zeigt, dass für die Reaktion von Übergangsmetallverbindungen mit elementarem Selen unter anderem Carbonyl-verbundene Übergangsmetallkomplexe als Ausgangsverbindungen dienen. So konnten *J. Wachter et al.* entsprechend Schema 46 chalcogenreiche Cyclopentadienyl-stabilisierte Komplexe der Metalle Cobalt und Rhodium darstellen.<sup>[175-177]</sup>



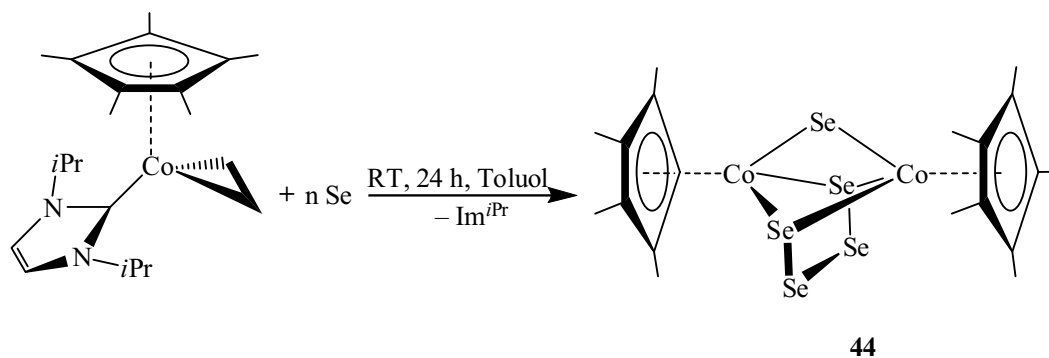
**Schema 46:** Umsetzung von Halbsandwich-Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-CO})_2]$  (M = Co, Rh) mit grauem Selen.

Ein dinuklearer Cobaltkomplex, welcher zweifach  $\mu\text{-Se}$ -verbrückt ist, wird von *H.F. Klein et al.* mit der Verbindung  $[\{\text{Co}(\text{PMe}_3)_3(\mu\text{-Se})\}_2]$  beschrieben.<sup>[182]</sup> Die Reaktion von Übergangsmetallkomplexen mit Selen führt jedoch auch zu mononuklearen Komplexen, in denen „nackte“ Seleneinheiten in der Koordinationssphäre des Metallatoms stabilisiert werden können. So werden zahlreiche Verbindungen beschrieben, in denen eine  $\text{Se}_2$ -Einheit  $\eta^2$ -gebunden vorliegt, darunter zum Beispiel die Halbsandwich-stabilisierten Carbonylkomplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-Se}_2)]$  (M = Cr, Mo). Für das Übergangsmetall Cobalt sind lediglich die in Schema 47 gezeigten Phosphan-stabilisierten Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{L})_2(\eta^2\text{-Se}_2)]^+ \text{X}^-$  (L = dmpp, dmpe; X =  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$ ) strukturell charakterisiert worden.<sup>[183]</sup> Darüber hinaus sind für Cobalt keine weiteren Komplexe bekannt, in denen ein einzelnes Selenatom *end on* isoliert und ohne zusätzlichen Bindungspartner vorliegt. Bei all diesen Reaktionen ist von Interesse, ob die Insertion eines elektronenreichen Cobaltkomplexfragmentes in Selenketten und die Isolierung von Abbauprodukten möglich ist.



**Schema 47:** Die Phosphan-stabilisierten Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{L})_2(\eta^2\text{-Se}_2)]^+ \text{X}^-$  ( $\text{L} = \text{dmpp}, \text{dmpe}$ ;  $\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4$ ) können „nackte“  $\text{Se}_2$ -Einheiten stabilisieren.

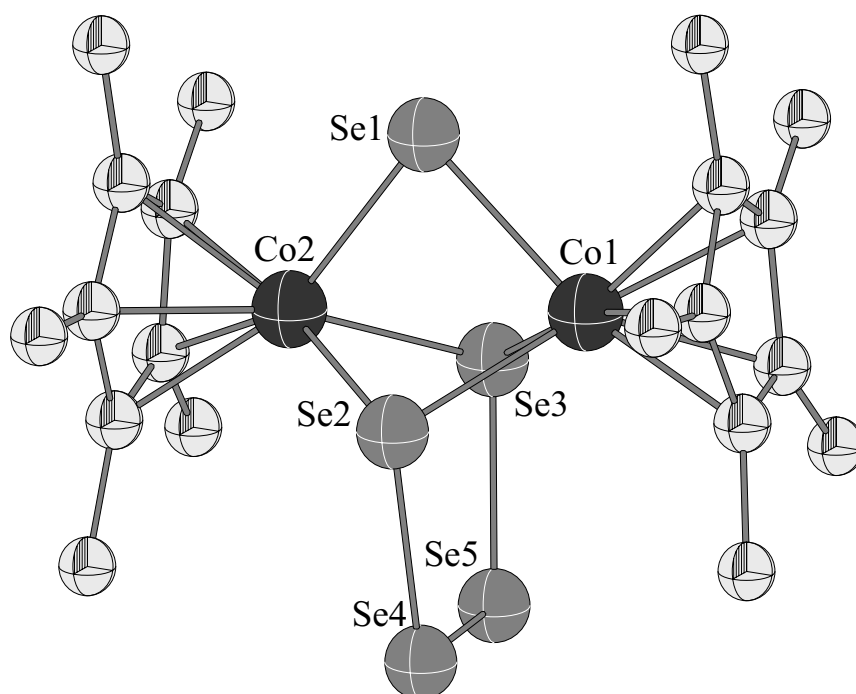
Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** mit grauem Selen führt, unabhängig von der Stöchiometrie, entsprechend Schema 48 zum Zweikernkomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}\}_2(\mu, \kappa^2\text{-Se}_4)(\mu\text{-Se})]$  **44**. Diese Verbindung wurde bereits von der Arbeitsgruppe um *J. Wachter* synthetisiert, charakterisiert und beschrieben.<sup>[176, 177]</sup> Bei der Reaktion mit Selen wird am eingesetzten Cobaltcarbenkomplex die Carben-Metall-Bindung gespalten. Durch Variation der Reaktionsbedingungen und der Stöchiometrie können keine weiteren, insbesondere Carben-stabilisierten, Selenkomplexe erhalten werden. Auch von der in Schema 48 vorgestellten Reaktion konnte kein Intermediat nachgewiesen werden, welches eventuell noch einen N-heterocyclischen Liganden trägt.



**Schema 48:** Die Reaktion von **27** mit Selen führt unter Abspaltung des Carbenliganden zum dinuklearen Komplex **44**.



Verbindung **44** konnte bei der Umsetzung von **27** mit fünf Äquivalenten Selen, in Form eines violett-braunen Pulvers, in Ausbeuten von 62 % isoliert werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhält man ein scharfes Singulett für die Methylgruppen des Cyclopentadienylliganden bei 1.39 ppm. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen werden bei 10.1 ppm, die des Cyclopentadienylrings bei 91.3 ppm detektiert. Weiterhin wird die Zusammensetzung durch ein Massenspektrum bestätigt. Von Verbindung **44** konnten bei tiefen Temperaturen aus einer gesättigten Toluollösung Kristalle gewonnen werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **44** im Kristall ist in Abbildung 57 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel werden in der Fußnote aufgeführt.

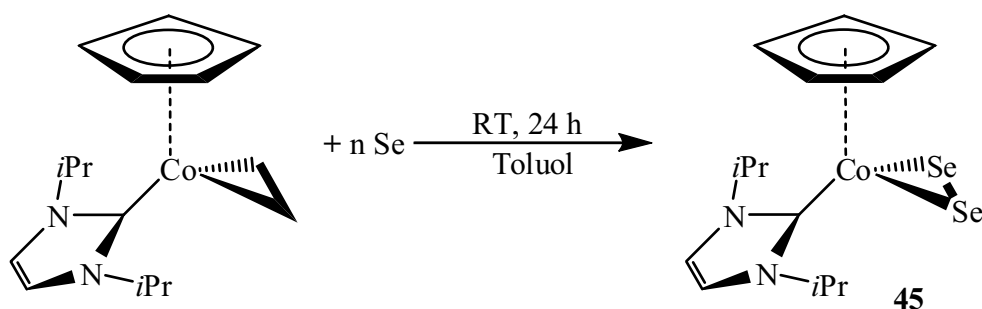


**Abbildung 57:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2(\mu,\kappa^2\text{-Se}_4)(\mu\text{-Se})]$  **44** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–Cp\* 2.042(10)–2.091(10), Co2–Cp\* 2.038(9)–2.093(9), Co1–Se1 2.3684(16), Co1–Se2 2.3447(16), Co1–Se3 2.3614(17), Co2–Se1 2.3693(16), Co2–Se2 2.3502(17), Co2–Se3 2.3593(15), Se2–Se4 2.4017(16), Se4–Se5 2.3672(16), Se3–Se5 2.3915(15); Co1–Se1–Co2 83.36(6), Co1–Se2–Co2 84.29(6), Co1–Se3–Co2 83.73(6), Se2–Co1–Se3 81.48(6), Se2–Co2–Se3 81.41(6).

Verbindung **44** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Dabei sind in den beiden Molekülen jeweils die Cyclopentadienylliganden unterschiedlich zueinander gestaffelt. Der Zweikernkomplex kann durch zwei  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]$ -Einheiten, die über ein  $\mu\text{-Se}^{2-}$ -Atom und eine  $\eta^2\text{-Se}_4^{2-}$ -Einheit

verbrückt sind, beschrieben werden. Die Selenatome bilden einen Pseudofünfring aus, welcher das Molekül halbiert und senkrecht zur Co–Co-Achse steht. Der Co–Co-Abstand beträgt 3.150 Å und ist somit für eine Co–Co-Bindung zu lang. Die mittlere Co–Se-Bindungslänge für die verbrückenden Selenatome beträgt 2.35 Å, die Winkel, welche die Selenatome zwischen den Cobaltatomen aufspannen, betragen im Mittel ca. 83.8°. Auffällig ist der geringe Abstand zwischen Se1, Se2 und Se3 mit maximal 3.111(7) Å, was deutlich unterhalb der Summe der van der Waals-Radien von Selen mit 3.80 Å liegt. Die beiden Cyclopentadienylnringe sind in Richtung des  $\mu$ -verbrückenden Selenatoms leicht angewinkelt, stehen mit einem Winkel Co1–Co2–Cp\*<sub>Centroid</sub> von 176.32(1)° jedoch nahezu parallel zueinander und besitzen bei einem Torsionswinkel von ca. 1.10(3)° bzw. 2.90(3)° eine ekliptische Konformation. Eine isostrukturelle Verbindung zu **44** ist ebenfalls für das höhere Homologe Rhodium bekannt. [177]

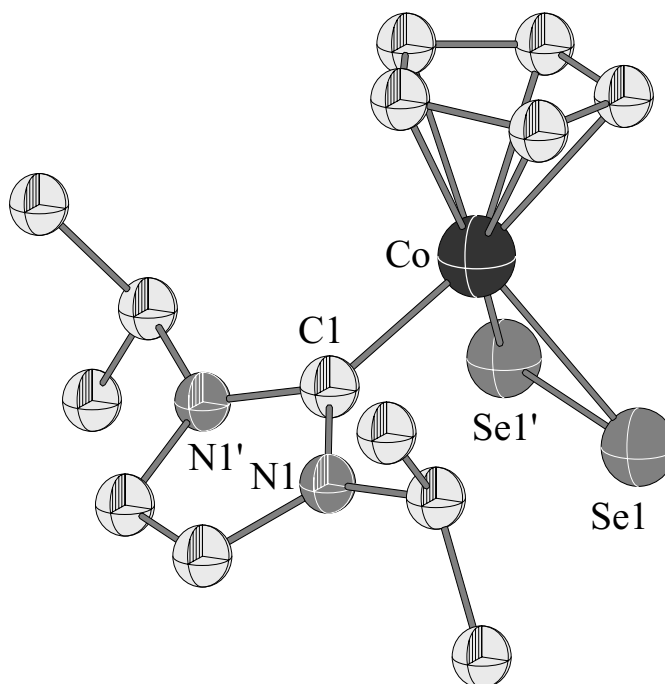
Bei der Umsetzung der Cyclopentadienyl-substituierten Verbindung **28** mit grauem Selen erhält man entsprechend Schema 49 die monomere Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-Se}_2)]$  **45**. Anders als im Falle der Penta(methyl)cyclopentadienyl-substituierten Verbindung **44** erlaubt es in diesem Fall die elektronische Situation am Cobaltatom, dass die Metall-Carben-Bindung nicht gespalten wird und somit das elektronenreiche Komplexfragment  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  in die Selenketten insertieren kann. Als stabiles Abbauprodukt dieser Reaktion kann die mononukleare Verbindung **45** isoliert werden, welche eine *side on* gebundene Se–Se-Hantel trägt. Im Gegensatz zu der analogen Reaktion von **27** mit S<sub>8</sub> kann kein größerer Ausschnitt aus der Elementstruktur des Selen stabilisiert werden.



**Schema 49:** Die Reaktion von **28** mit Selen führt zur mononuklearen Verbindung **45**.

Verbindung **45** kann in guten Ausbeuten als rotes Pulver isoliert werden. Das Reaktionsprodukt wurde mittels NMR- und Massenspektroskopie sowie einer Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden für die Methylgruppen

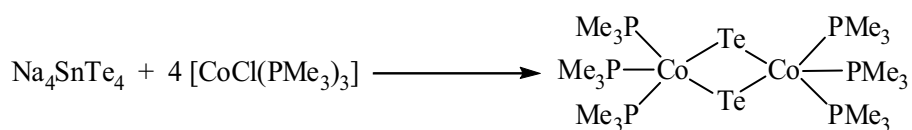
der Isopropyleinheiten zwei Dubletts bei 0.90 ppm und 1.08 ppm detektiert, das Singulett für den Cyclopentadienylring wird bei 4.75 ppm gefunden. Das Proton der Isopropylgruppe kann als vollständig aufgelöstes Septett bei 5.43 ppm, die beiden aromatischen Protonen des Carbenrückgrates als scharfes Singulett stark tieffeldverschoben bei 6.24 ppm detektiert werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden die Signale der Kohlenstoffatome in den erwarteten Bereichen gefunden, die der Methylgruppen bei 23.8 ppm bzw. 24.4 ppm, das des tertiären Kohlenstoffatoms bei 54.6 ppm, das des Cp-Rings bei 81.5 ppm und das der C-Atome des aromatischen Rückgrates bei 119.0 ppm. Das Carben-Kohlenstoffatom kann aufgrund einer äußerst schwachen Intensität trotz sehr hoher Pulszahl nicht detektiert werden. Das  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum zeigt ein leicht verbreitertes, schwaches Signal bei 471.71 ppm, welches den beiden äquivalenten Selenatomen zugeordnet werden kann. Im Massenspektrum werden die Signale für das Molekülion von Verbindung **45** sowie mehrere Fragmente beobachtet, darunter zum Beispiel  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^+$ . Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Toluollösung von **45** können bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Molekülstruktur von **45** im Kristall ist in Abbildung 58 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt. Verbindung **45** kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe  $\text{Pnma}$  mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Der Selenkomplex ist isotyp zu den Olefinkomplexen **27** und **28** aufgebaut und trägt den hantelförmigen Liganden  $\eta^2$ -gebunden. Die Co–Se-Abstände des endständigen Liganden sind mit 2.3827(7) Å nur geringfügig länger als die des verbrückenden, äquivalenten  $\kappa^2$ -gebundenen  $\text{Se}_4$ -Rings in Verbindung **44** mit 2.3447(16) Å und 2.3614(17) Å. Die Se–Se-Bindungslänge in **45** von 2.3069(8) Å entspricht der Bindungslänge der Phosphan-substituierten Verbindung  $[\text{Co}(\text{dmpp})_2\text{Se}_2] \text{BF}_4$  (dmpp = 1,3-bis-di-methyl-phosphino-propan) mit 2.2944(9) Å. <sup>[183]</sup> Die Abstände zwischen den Selenatomen in der  $\text{Se}_4$ -Einheit in **44**, welche zwischen 2.3672(16) Å und 2.4017(16) Å betragen, sind im Vergleich dazu etwas länger.



**Abbildung 58:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\eta^2\text{-Se}_2)]$  **45** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C1 1.922(4), Co–Cp 2.057(4)–2.106(4), Co–Se 2.3827(7), Se–Se' 2.3069(8); C1–Co–Se 94.20(11), Co–Se–Se' 61.046(12), Se–Co–Se' 57.91(3), C1–Co–Cp<sub>Centroid</sub> 127.29(1), Se–Co–Cp<sub>Centroid</sub> 130.50(1).

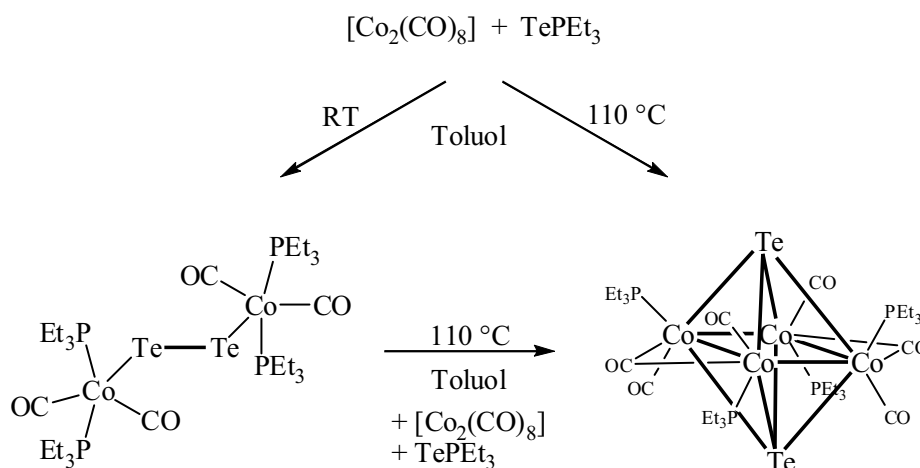
### Reaktivität der Olefinkomplexe **27** und **28** gegenüber elementarem Tellur

Nach den erfolgreichen Umsetzungen von **27** und **28** mit den Chalkogenen Schwefel und Selen in ihrer elementaren Form sollte auch die Reaktivität gegenüber elementarem Tellur untersucht werden. Bis zum heutigen Zeitpunkt sind nur wenige Beispiele für Cobalt-Tellurkomplexe bekannt und strukturell charakterisiert. Analog zur oben beschriebenen Selenverbrückten Verbindung konnten *H.F. Klein* und Mitarbeiter gemäß Schema 50 den zweifach  $\mu\text{-Te}$ -verbrückten Cobaltkomplex  $[\{\text{Co}(\text{PMe}_3)_3(\mu\text{-Te})\}_2]$  darstellen und charakterisieren. <sup>[182]</sup>



**Schema 50:** Die Reaktion von Zintl-Phasen mit Trimethylphosphin-Cobaltkomplexen führt zu dinuklearen Komplexen mit einer planaren  $\text{Co}_2\text{E}_2$ -Einheit.

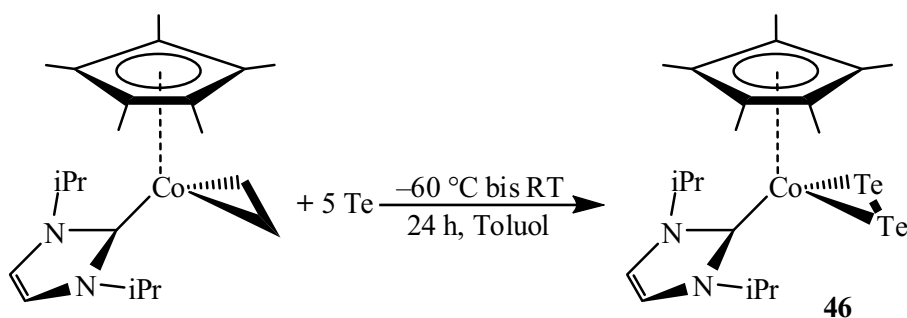
Ein dinuklearer Cobaltkomplex, der über eine  $\mu$ -Te<sub>2</sub>-Einheit verbrückt ist, wurde von *M.L. Steigerwald et al.* ausgehend von TeEt<sub>3</sub>P und [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] dargestellt. In siedendem Toluol reagiert [ $\{\text{Co}(\text{PEt}_3)_2(\text{CO})_2\text{Te}\}_2$ ] zu [Co<sub>4</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO)<sub>6</sub>Te<sub>2</sub>] weiter. Diese Verbindung weist ein weit verbreitetes Strukturmotiv auf, welches für Komplexe des Typs [L<sub>10</sub>Co<sub>4</sub>E<sub>2</sub>] (E = Chalkogen) gefunden werden (vgl. Schema 51).<sup>[184]</sup>



**Schema 51:** Die Reaktion von [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] mit TePEt<sub>3</sub> führt zu di- bzw. tetranuklearen Cobalt-Tellurkomplexen.

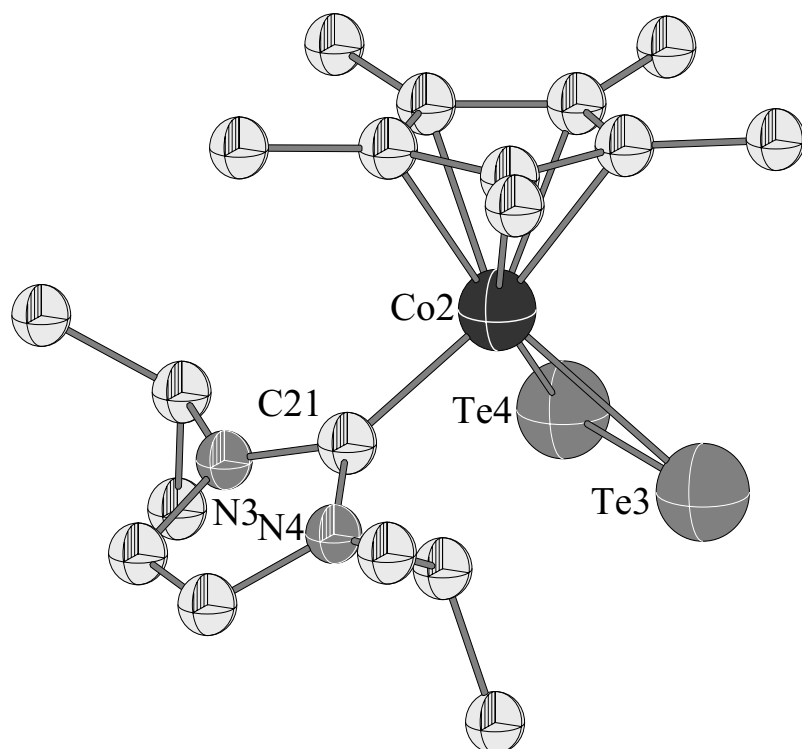
Für die frühen und späten Übergangsmetalle werden eine Vielzahl von Komplexen gefunden, in welchen „nackte“ Tellur-Einheiten stabilisiert werden. So können zum Beispiel Te<sub>2</sub>-Einheiten in Komplexen des Typs [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>M( $\eta^2$ -Te<sub>2</sub>)] (M = Mo, Ti) erhalten werden. Im Falle der Titanverbindung wird das Reaktionsprodukt ausgehend von elementarem Tellur erhalten.<sup>[185, 186]</sup> Reaktionsprodukte, die aus elementarem Tellur dargestellt wurden, sind für Cobaltkomplexe bis heute nicht beschrieben worden.

Die beiden Cobaltkomplexe **27** und **28** reagieren bei Raumtemperatur mit metallischem Tellur unter Ausbildung von Carben-substituierten Cobalt-Tellurkomplexen. Entsprechend Schema 52 wurde der Ethenkomplex **27** bei tiefen Temperaturen mit metallischem Tellur umgesetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt.



**Schema 52:** Die Reaktion von **27** mit Tellur führt zum mononuklearen Cobalt-Tellurkomplex **46**.

Obwohl die Reaktion problemlos verläuft und sich der Reaktionsfortschritt sehr gut an einer Farbänderung beobachten lässt, ist die Isolierung und Charakterisierung des Reaktionsproduktes sehr problematisch. Isolierter Feststoff von Verbindung **46**, welcher erneut gelöst wird, zersetzt sich unter Ausbildung eines metallischen Tellurspiegels an der Glaswand des Schlenkrohres. Massenspektroskopische sowie elementaranalytische Untersuchungen des Feststoffes schlagen ebenso fehl. Erfolg bringt die Isolation von Kristallen aus einer gesättigten Toluollösung von **46** bei tiefen Temperaturen. Hierzu wurden vom Reaktionsansatz alle Feststoffanteile abfiltriert und die Reaktionslösung auf  $-40\text{ °C}$  abgekühlt. Die so erhaltenen Kristalle konnten zur Einkristallstrukturanalyse verwendet werden. Die Reaktion von **27** mit elementarem Tellur liefert einen Cobalt-Tellurkomplex des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\eta^2\text{-Te}_2)]$  **46**. Die Verbindung ist jedoch sehr empfindlich und zersetzt sich auch bei vielen Versuchen der röntgenographischen Messung bei  $-70\text{ °C}$ . Dennoch gelang es einen akzeptablen Datensatz zu erhalten. Die Molekülstruktur von Verbindung **46** im Kristall ist in Abbildung 59 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.

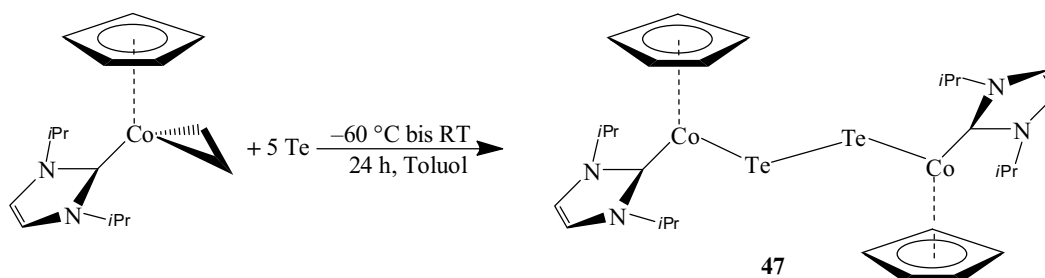


**Abbildung 59:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{ipr}})(\eta^2\text{-Te}_2)]$  **46** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–C1 1.936(10), Co1–Cp\* 2.058(10)–2.114(10), Co1–Te1 2.5993(16), Co1–Te2 2.5829(15), Te1–Te2 2.6757(14); C1–Co1–Te1 98.5(3), C1–Co1–Te2 97.6(3), Co1–Te1–Te2 58.61(4), Co1–Te2–Te1 59.21(4), Te1–Co1–Te2 62.17(4), C1–Co1–Cp\*<sub>Centroid</sub> 126.47(1), Te1–Co1–Cp\*<sub>Centroid</sub> 126.36(1), Te2–Co1–Cp\*<sub>Centroid</sub> 126.84(1).

Verbindung **46** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Der Tellurligand liegt als  $\eta^2$ -gebundene  $\text{Te}_2^{2-}$ -Hantel vor, für das Cobaltatom ergibt sich somit die formale Oxidationsstufe +III. Die Bindungslängen betragen für Co1–Te1 2.6015(16) Å bzw. Co1–Te2 2.5912(16) Å und sind somit erwartungsgemäß kürzer als in der dinuklearen Verbindung  $[\{(\text{Et}_3\text{P})_2\text{CoTe}\}_2]$  gefundenen Co–Te-Abstände von 2.614(2) Å, in welcher die  $\text{Te}_2$ -Einheit  $\mu$ -verbrückend vorliegt. <sup>[184]</sup> Der Abstand der beiden Telluratome beträgt 2.6767(14) Å und ist kürzer als der Abstand in elementarem Tellur mit 2.835 Å, jedoch größer als in einer  $\text{Te}_2$ -Einheit mit 2.59(2) Å. <sup>[187, 188]</sup> In der oben genannten Cobaltverbindung  $[\{(\text{Et}_3\text{P})_2\text{CoTe}\}_2]$  findet man für die *end on* gebundene Tellureinheit wie erwartet einen größeren Abstand von 2.765(2) Å. Der C21–Co-Abstand beträgt 1.941(11) Å und liegt somit im erwarteten Bereich. Die Suche nach ähnlichen Verbindungen zeigt, dass  $\eta^2$ -gebundene  $\text{Te}_2$ -Einheiten eher selten sind. Für das Element Cobalt ist kein Komplex mit dieser Baueinheit (*side on terminal*) bekannt. *H.F. Klein* und Mitarbeiter beschreiben einen dinuklearen Cobalt-Komplex, welcher über eine  $\text{Te}_2$ -Einheit verbrückt ist und in welchem der

Abstand zwischen beiden Telluratomen 3.062 Å beträgt.<sup>[182]</sup> Weiterhin ist festzuhalten, dass keiner der bekannten Cobalt-Tellurkomplexe aus elementarem Tellur, sondern stets aus Organotellur-Verbindungen synthetisiert werden konnten. Die Reaktion von elementarem Tellur mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$  führt zum Titan-Tellurkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Te}_2)]$ , welcher in Analogie zu Verbindung **46** eine endständige  $\text{Te}_2$ -Einheit trägt.<sup>[185]</sup> Die  $\text{Te}\text{-Te}$ -Bindungslänge von 2.7030(18) Å ist vergleichbar mit der in Verbindung **46** gefundenen. Zwei weitere Nickelverbindungen tragen ebenfalls eine  $\text{Te}_2$ -Einheit mit vergleichbaren  $\text{Te}\text{-Te}$ -Bindungslängen. So findet man in der Verbindung  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\eta^2\text{-Te}_2)]$  (triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan) einen Abstand von 2.665(2) Å und in Verbindung  $[(\text{ppp})\text{Ni}(\eta^2\text{-Te}_2)]$  (ppp = Bis(2-diphenylphosphinoethyl)-phenylphosphan) einen Abstand von 2.668(1) Å.<sup>[189]</sup>

Analog zur Synthese von Verbindung **46** sollte ein Cyclopentadienyl-substituierter Cobalt-Tellurkomplex dargestellt werden. Entsprechend Schema 53 wurde der Olefinkomplex **28** mit einem Überschuss an metallischem Tellur umgesetzt.



**Schema 53:** Die Reaktion von **28** mit Tellur führt zum dinuklearen Cobalt-Tellurkomplex **47**.

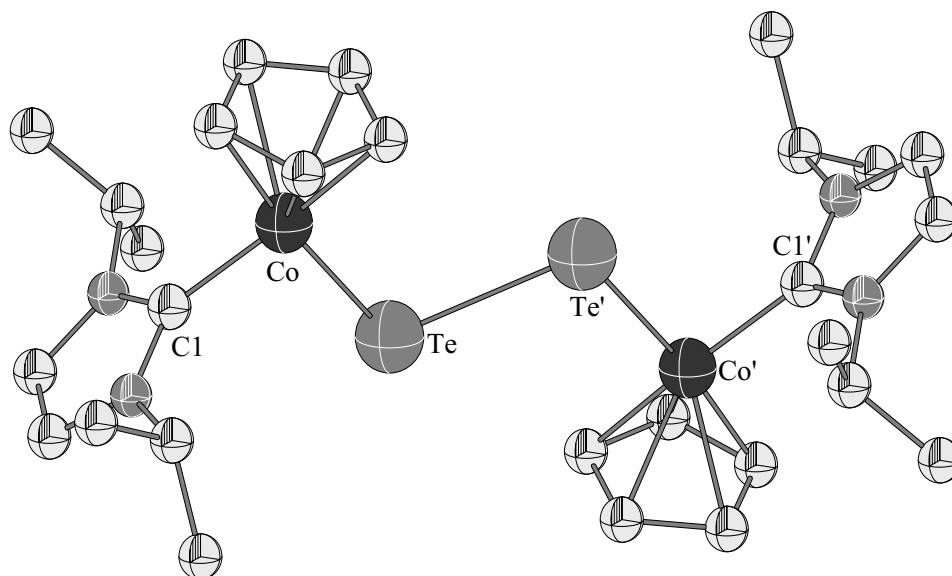
Das Cobaltkomplexfragment  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  ist ebenfalls in der Lage, ein Bruchstück aus der Tellurkette am Cobaltatom zu komplexieren. Als Reaktionsprodukt kann der dinukleare Komplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\mu\text{-Te}_2)]$  **47** isoliert werden, in dem die beiden Cobaltkomplexfragmente über eine  $\text{Te}_2$ -Einheit *end on* verbrückt sind.

Wie schon bei Verbindung **46** beschrieben, gestaltet sich die Isolierung und Charakterisierung der gebildeten Tellurverbindung als sehr schwierig. Die begrenzte Löslichkeit in Toluol erleichtert jedoch das Erhalten von Kristallen, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von Verbindung **47** im Kristall ist in Abbildung 60 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



Der Versuch, Verbindung **47** unter leicht modifizierten Reaktionsbedingungen zu reproduzieren, brachte einen weiteren Tellur-verbrückten Cobaltkomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\mu\text{-Te})]$  **48** hervor, in dem die beiden Cobaltkomplexfragmente von nur einem Telluratome verbrückt werden. In Anbetracht der Empfindlichkeit beider Tellurkomplexe wurde die Reaktion bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt und die Reaktionslösung anschließend bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach Abtrennen des überschüssigen Tellur bei tiefen Temperaturen wurde der Reaktionsansatz bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach einiger Zeit lassen sich aus der Lösung geeignete Kristalle für eine Strukturanalyse gewinnen. Die leichte Zersetzlichkeit von Verbindung **48** verhindert ebenfalls, dass die Zusammensetzung durch Massenspektroskopie sowie Elementaranalyse bestätigt werden kann. Die Molekülstruktur von Verbindung **48** im Kristall ist in Abbildung 61 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.

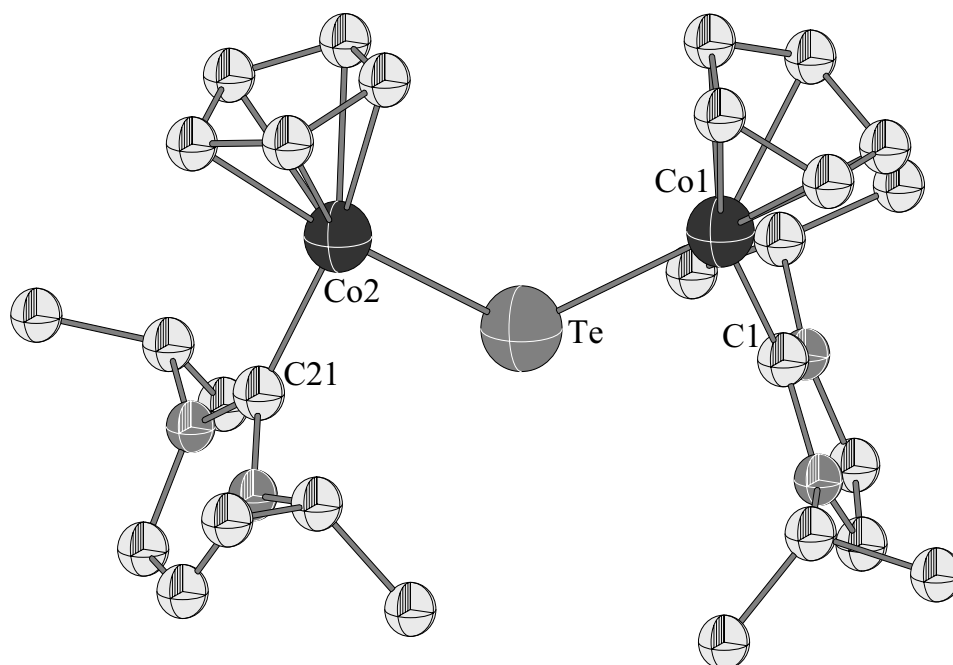
Die Verbindungen **47** und **48** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen  $P2_1/n$  bzw.  $P\bar{1}$  mit je vier Molekülen in der Elementarzelle. Entgegen dem in Verbindung **46** gefundenen Strukturmotiv mit einer  $\eta^2$ -koordinierten  $\text{Te}_2$ -Einheit, werden in der dinuklearen Verbindung **47** die Cobaltatome durch eine  $\text{Te}_2$ -Einheit  $\mu$ -verbrückt.



**Abbildung 60:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\mu\text{-Te})\}_2]$  **47** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{C1-Co}$  1.907(6),  $\text{Te-Co}$  2.4810(10),  $\text{Te-Te'}$  2.7430(9),  $\text{Co-Cp}$  2.075(6) – 2.128(6);  $\text{C1-Co-Te}$  87.80(15).

In Verbindung **48** werden die Cobaltkomplexfragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  von nur einem Telluratome verbrückt. Die Cobaltatome werden in beiden Verbindungen von den

Liganden jeweils pseudo-trigonal planar koordiniert. Die Co–Te-Bindungsabstände von 2.481(1) Å in **47** sind leicht größer als diejenigen von Co1–Te und Co2–Te mit 2.4673(14) Å bzw. 2.4680(13) Å in **48**. In Verbindung **46** werden für den Bindungsabstand vom Cobaltatom hin zum ( $\eta^2$ -Te<sub>2</sub>)-Liganden Bindungslängen von 2.6015(16) Å bzw. 2.5912(16) Å für Co1–Te1 bzw. Co1–Te2 gefunden. Die Co–Te-Bindungslängen sind somit im Komplex mit *side on* gebundenen Liganden größer als in den Komplexen **47** und **48** mit den verbrückenden Liganden, was auch aufgrund der unterschiedlichen Koordinationsformen und Koordinationszahl zu erwarten wäre. Allerdings wurde in der dinuklearen Verbindung [ $\{\text{Co}(\text{PEt}_3)_2(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Te}_2)$ ]<sup>[184]</sup> ein weitaus längerer Co–Te-Abstand beobachtet, als in den Carbenkomplexen **46**, **47** und **48**. Hier kann für die  $\mu$ -verbrückende Te<sub>2</sub>-Einheit ein Wert von 2.614(2) Å gefunden werden. In der Verbindung [ $\{(\text{Et}_3\text{P})_2\text{CoTe}\}_2$ ]<sup>[182]</sup> werden mit Werten von 2.584(2) Å bzw. 2.528(2) Å für Co–Te im Vergleich zu **47** und **48** ebenfalls größere Bindungslängen gefunden. Der Te–Te-Abstand kann in **47** mit Te–Te' 2.7430(9) Å angegeben werden und ist deutlich länger als in **46** mit einem Wert von 2.6767(14) Å, jedoch ähnlich zum Te–Te-Abstand in [ $\text{Co}(\text{PEt}_3)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-Te}_2)$ ]<sup>[184]</sup> mit 2.765(2) Å. Dieser Abstand befindet sich erwartungsgemäß zwischen den Te–Te-Abständen in elementarem Tellur mit 2.835 Å bzw. dem in einer freien Te<sub>2</sub>-Einheit mit 2.59(2) Å.<sup>[187, 188]</sup>



**Abbildung 61:** Darstellung der Molekülstruktur von [ $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Pr}})\}_2(\mu\text{-Te})$ ] **48** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te–Co1 2.467(14), Te–Co2 2.468 (13), Co1–C1 1.898(8), Co2–C21 1.894(8); Co1–Te–Co2 120.86(5), C1–Co1–Te 86.6(2), C21–Co2–Te 88.6(2) C1–Co1⋯Co2–C21 22.37(2).

Während die Fragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  in **47** um 180 °C zueinander verdreht stehen, sind die Fragmente in Verbindung **48** mit einem C1–Co1...Co2–C21-Torsionswinkel von 22.37(2)° nur minimal aus der Co–Te–Co-Achse heraus gedreht.

Die Bindungswinkel am Cobaltatom zwischen den drei Liganden sind in den dinuklearen Komplexen **47** und **48** mit Winkeln für C–Co–Cp<sub>Centroid</sub> von 133.77(1)° bzw. 131.45(2)°, Cp<sub>Centroid</sub>–Co–Te von 138.43(1)° bzw. 139.95(2)° und Te–Co–C von 87.80(1)° bzw. 88.59(2)° in der gleichen Größenordnung und weichen somit stark von denen in Verbindung **46** ab. In der mononuklearen,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -substituierten Verbindung findet man Winkel für C–Co–Cp<sub>Centroid</sub> von 125.00(1)°, Cp<sub>Centroid</sub>–Co–Te<sub>Centroid</sub> von 134.13(1)° und Te–Co–C von 100.85(1)°. Trotz des größeren Cyclopentadienylliganden sind die Winkel zu den benachbarten Liganden hin kleiner, wogegen der Winkel zwischen Carben- und Tellurligand um mehr als 10° aufgeweitet ist. In Verbindung **47** ist die Te<sub>2</sub>-Einheit in einem Winkel Co–Te–Te' von 104.65(3)° an das Cobaltatom gebunden. Der Winkel am Telluratom ist somit um ungefähr 15° kleiner als der in **48** gefundene Wert von Co1–Te–Co2 mit 120.86(5)°.

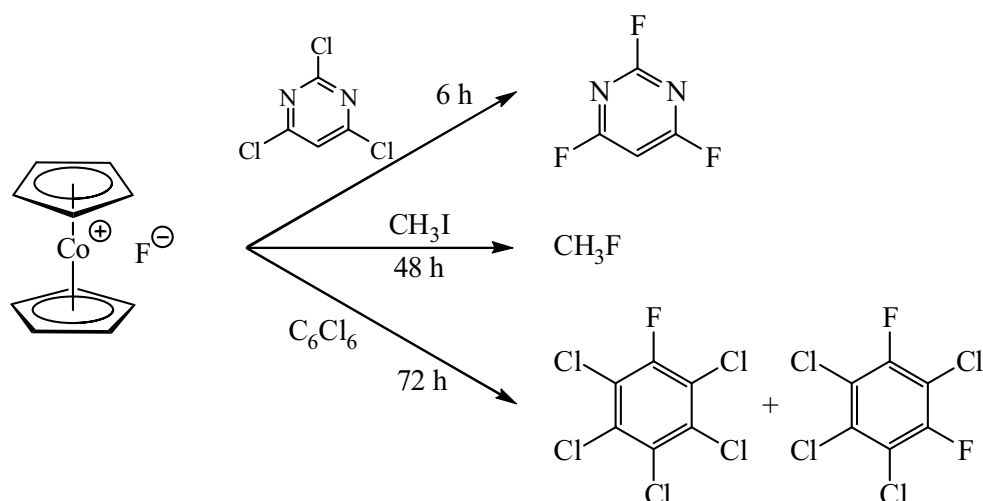
Die Reaktionen von **27** und **28** mit elementarem Tellur haben gezeigt, dass die Komplexfragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  in der Lage sind, in Tellurketten zu insertieren und Bruchstücke dieser Ketten in der Koordinationssphäre stabilisieren zu können.

### 3.2.3.6 Umsetzung von 27 und 28 mit perfluorierten Aromaten

Die hohe Elektronegativität, eine niedrige Polarisierbarkeit sowie der kleine Kovalenzradius des Fluoratoms führen dazu, dass fluorierte Kohlenwasserstoffe thermisch sehr stabil, wasserabweisend und gegenüber der chemischen Zersetzung resistent sind. <sup>[190-193]</sup> Diese einzigartigen Eigenschaften, zusammen mit der extremen Stärke der C–F-Bindung (500 – 545 kJ/mol für aliphatische und olefinische C–F-Bindungen; für C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> werden bis zu 645 kJ/mol diskutiert) <sup>[194, 195]</sup> führten dazu, dass fluorierte Kohlenwasserstoffe in vielen Bereichen Anwendung finden. Obwohl Fluor selbst das reaktivste Element im Periodensystem ist, weisen einige fluorierte Kohlenwasserstoffe eine chemische Inertheit, vergleichbar mit der von Edelgasen, auf. Der Ersatz von Wasserstoffatomen in organischen Verbindungen durch Fluoratome oder fluorierte Gruppen kann zu Materialien führen, die als Kühlmittel oder als nichtadhäsive Polymere eingesetzt werden. Ferner sind beispielsweise Pharmazeutika oder Agrochemikalien wie Pestizide auf Basis fluororganischer Verbindungen bekannt. Aufgrund der Breite der Anwendbarkeit fluorierter Verbindungen werden gegenwärtig Verfahren für chemische Manipulationen von Fluoroaromaten und -aliphaten gesucht, um einerseits solche Materialien geschickt und effizient aufzubauen bzw. zu derivatisieren und andererseits diese aber auch – wegen der bekanntermaßen umweltunverträglichen Eigenschaften einiger dieser Verbindungen – gezielt abzubauen. <sup>[196-202]</sup>

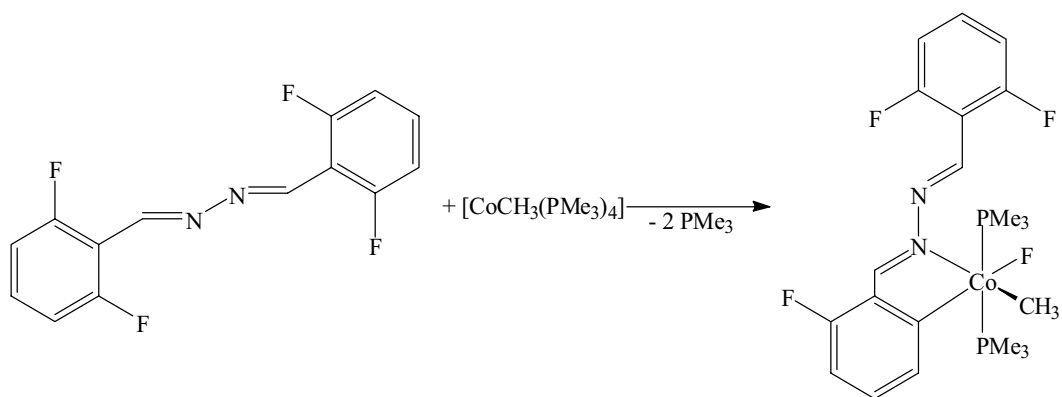
Die Aktivierung von Kohlenstoff–Fluor-Bindungen stellt also vorwiegend aufgrund der hohen Bindungsenergie der C–F-Bindung bis zum heutigen Tage eine große Herausforderung für die Organometallchemie dar. Allgemein findet man für 3d-Übergangsmetalle nahezu keine Beispiele für C–F-Aktivierungsreaktionen. <sup>[203-208]</sup> Für das Übergangsmetall Cobalt gibt es nur sehr wenige Beispiele für C–F-Aktivierungsreaktionen in der Literatur. <sup>[209-214]</sup>

Die Gruppe um *T.G. Richmond* berichtete allerdings über den Aufbau von C–F-Bindungen an Organohalogenverbindungen unter milden Bedingungen. Mit Hilfe von Cobaltocenfluorid als Fluorüberträger gelingt es in einer Metathesereaktion, C–F-Bindungen in organischen Molekülen zu generieren. <sup>[211]</sup>



**Schema 54:** Cobaltocenfluorid vermittelte C–F-Bindungsknüpfung an Organo-Halogenverbindungen.

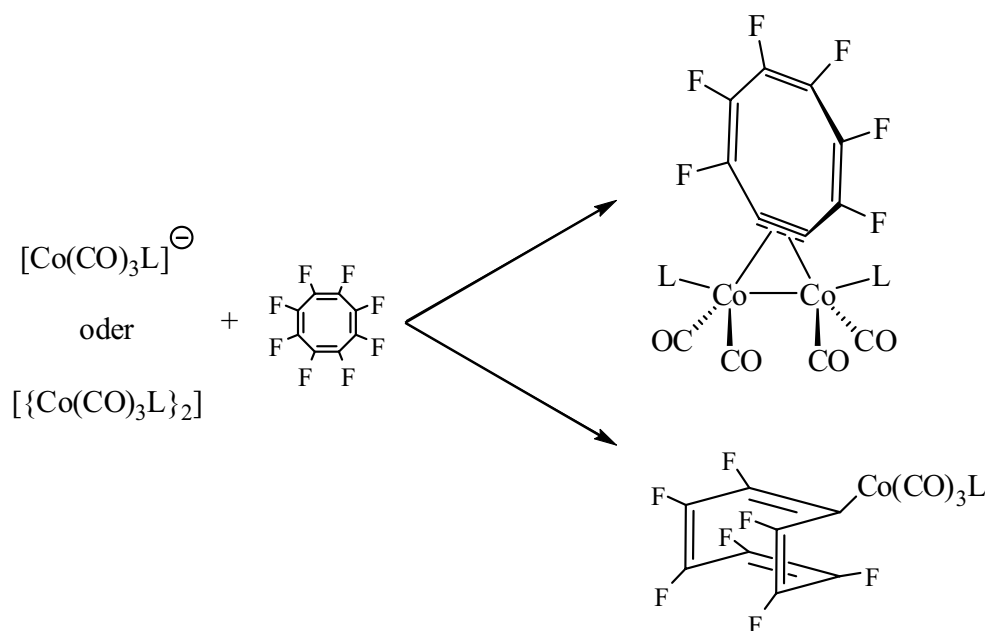
Von einer intramolekularen C–F-Aktivierung durch Phosphan-stabilisierte Co(I)-Komplexe wurde erstmals von *X. Li et al.* berichtet. So kommt es entsprechend Schema 55 in Folge der Koordination eines Hydrazonderivates an das Cobaltatom zur C–F-Bindungsspaltung unter gleichzeitiger Ausbildung einer C–Co–F-Einheit im Sinne einer Cyclometallierung. Mit dieser Verbindung konnte erstmals ein C–F-Aktivierungsprodukt eines Cobaltkomplexes strukturell charakterisiert werden. <sup>[213]</sup>



**Schema 55:** Intramolekulare C–F-Aktivierung (Cyclometallierung) an Co(I)-Komplexen unter Ausbildung einer C–Co–F-Einheit.

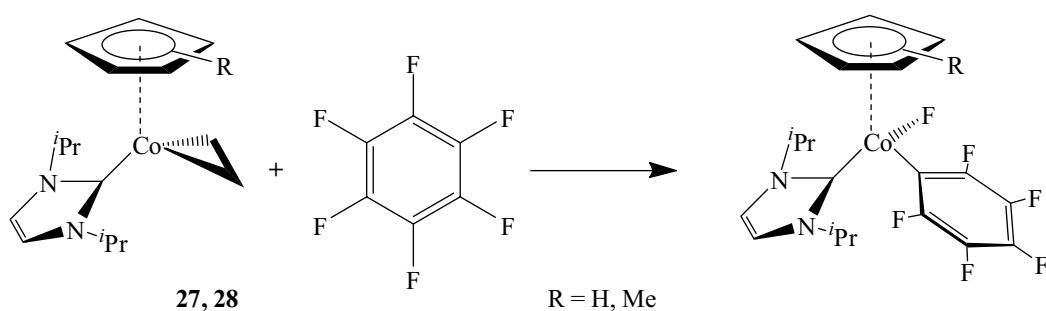
Die Spaltung von C–F-Bindungen beobachteten außerdem *R.P. Hughes* und Mitarbeiter bei der Reaktion von Cobalt-Carbonylkomplexen bzw. Phosphan-stabilisierten Cobalt-Carbonylkomplexen des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]^-$  bzw.  $[\{\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}\}_2]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3,$

$\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PMe}_3$ ) mit Octafluorocyclooctatetraen (OFCOT) gemäß Schema 56. Der genaue Bildungsmechanismus dieser Komplexe ist bis heute nicht geklärt, jedoch ist bekannt, dass der Cyclooctatetraen-Ring Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der Hilfsliganden L der planar oder gefaltet stabilisiert wird. <sup>[209, 210, 215]</sup>



**Schema 56:** Die Reaktion von Cobalt-Carbonylkomplexen mit Octafluorocyclooctatetraen führt unter C–F-Bindungsspaltung zu mono- bzw. dinuklearen Cobaltkomplexen.

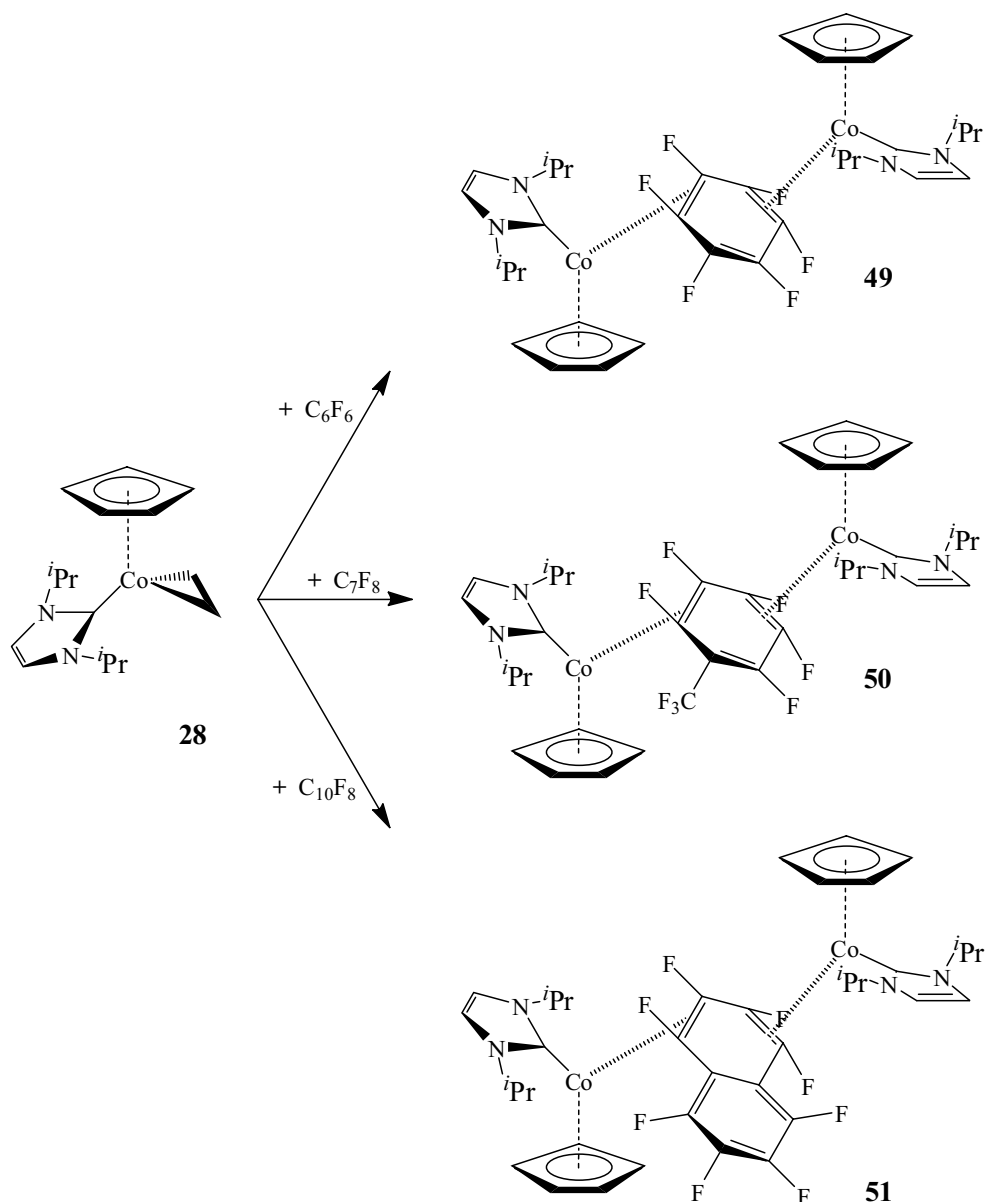
Es ist jedoch durchaus bekannt, dass elektronenreiche Komplexfragmente mit 3d-Metallen in der Lage sind, in die starke C–F-Bindung unter oxidativer Addition zu insertieren. <sup>[216]</sup> Darüber hinaus zeigten *W.D. Jones* und *R.N. Perutz* in ihren Arbeiten, dass die Aktivierung von C–F-Bindungen in perfluorierten Aromaten, mit den zu **27** und **28** vergleichbaren Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{L})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ;  $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ), <sup>[217-219]</sup> möglich ist. Die stark basischen Komplexfragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$ , welche von den Olefinkomplexen **27** und **28** freigesetzt werden, sollten deshalb ebenfalls in der Lage sein, mit perfluorierten Aromaten zu reagieren. Schema 57 zeigt anhand von Hexafluorbenzol eine denkbare Reaktion und das daraus resultierende Produkt.



**Schema 57:** Mögliche C–F-Aktivierungsreaktionen an perfluorierten Aromaten am Beispiel des Hexafluorbenzols.

Setzt man den Olefinkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** mit einem Äquivalent Hexafluorbenzol um, so kommt es bereits bei Raumtemperatur zu einer Reaktion. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des isolierten Reaktionsproduktes zeigt jedoch kein charakteristisches Signal für ein an das Cobaltatom gebundenes Fluoratom. Weiterhin weist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein recht komplexes Signalmuster auf, was ebenfalls mit einem Reaktionsprodukt einer oxidativen Addition einer der C–F-Bindungen des Hexafluorbenzols gemäß Schema 57 in Widerspruch steht. Somit ist anzunehmen, dass es bei Raumtemperatur nicht zu einer C–F-Bindungsspaltung durch Verbindung **28** kommt. Eine zweifelsfreie Charakterisierung des Reaktionsproduktes konnte erst mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse erfolgen.

Bei der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** mit  $\text{C}_6\text{F}_6$  kommt es zur Bildung des dinuklearen Cobaltkomplexes  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$  **49**, in dem ein  $\eta^2$ -koordinierender Arenligand die beiden Metallatome verbrückt. In Schema 58 sind die Reaktionsprodukte der Umsetzungen von **28** mit Hexafluorbenzol, Octafluortoluol und Octafluornaphthalin aufgezeigt. So reagieren die perfluorierten Aromaten stets zu den zweifach  $\eta^2$ -koordinierten Cobalt-Arenkomplexen  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$  **49**,  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)]$  **50** und  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$  **51**.

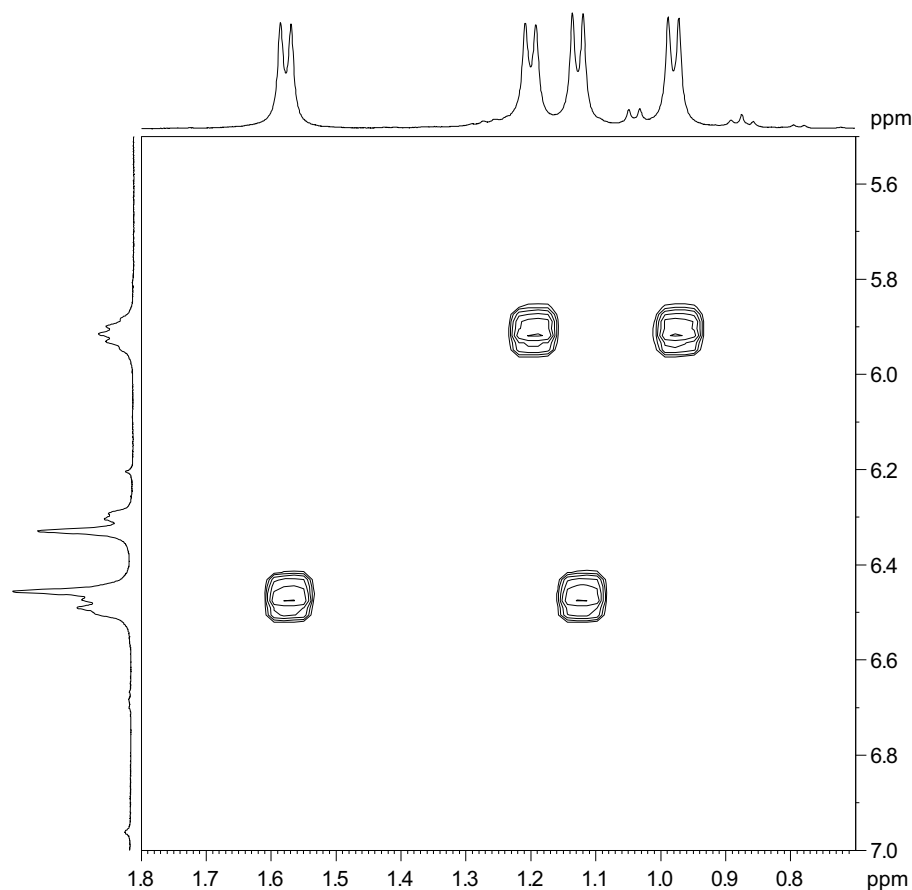


**Schema 58:** Übersicht der erhaltenen Reaktionsprodukte **49**, **50** und **51** aus den Umsetzungen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** mit  $\text{C}_6\text{F}_6$ ,  $\text{C}_7\text{F}_8$  und  $\text{C}_{10}\text{F}_8$ .

Die in guten Ausbeuten zugängliche Verbindung **49** wurde mittels NMR-, Massen-, bzw. IR-Spektroskopie sowie Elementar- und Einkristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert. So werden aufgrund der  $\text{C}_2$ -Symmetrie von **49** im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum drei Signalgruppen bei  $-142.4$  ppm,  $-158.5$  ppm und  $-192.7$  ppm für den Hexafluorbenzolliganden detektiert. In den einfach koordinierten Komplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$  <sup>[218]</sup> und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$  <sup>[218]</sup> der höheren Homologen Rhodium und Iridium werden die Resonanzen der Fluoratome in einem Bereich von  $-146.7$  ppm bis  $-174$  ppm etwas weniger hochfeldverschoben gefunden. Durch die zweifache Koordination des  $\text{C}_6\text{F}_6$ -Liganden zeigt



das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einen doppelten Signalsatz für die Protonen des Carbenliganden. Den Methylgruppen der Isopropylreste lassen sich vier Dubletts bei 0.98 ppm, 1.13 ppm, 1.20 ppm und 1.58 ppm zuordnen. Obwohl sich die Cyclopentadienylliganden der Kristallstrukturanalyse zufolge auf den entgegengesetzten Seiten des Arylliganden befinden, sind sie spektroskopisch äquivalent und als ein Singulett bei 4.82 ppm zu finden. Die Resonanzen der Methinprotonen können als Septetts bei 5.92 ppm und 6.48 ppm detektiert werden. Eine Zuordnung der Korrelation zwischen den Methinprotonen und den Methylresten der Isopropylgruppe gelingt anhand eines  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums, welches in Abbildung 62 dargestellt ist. Weder das Protonenspektrum noch das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum lassen eine mögliche Moleküldynamik (Wanderung des Co-Komplexfragmentes um den Ring) erkennen.

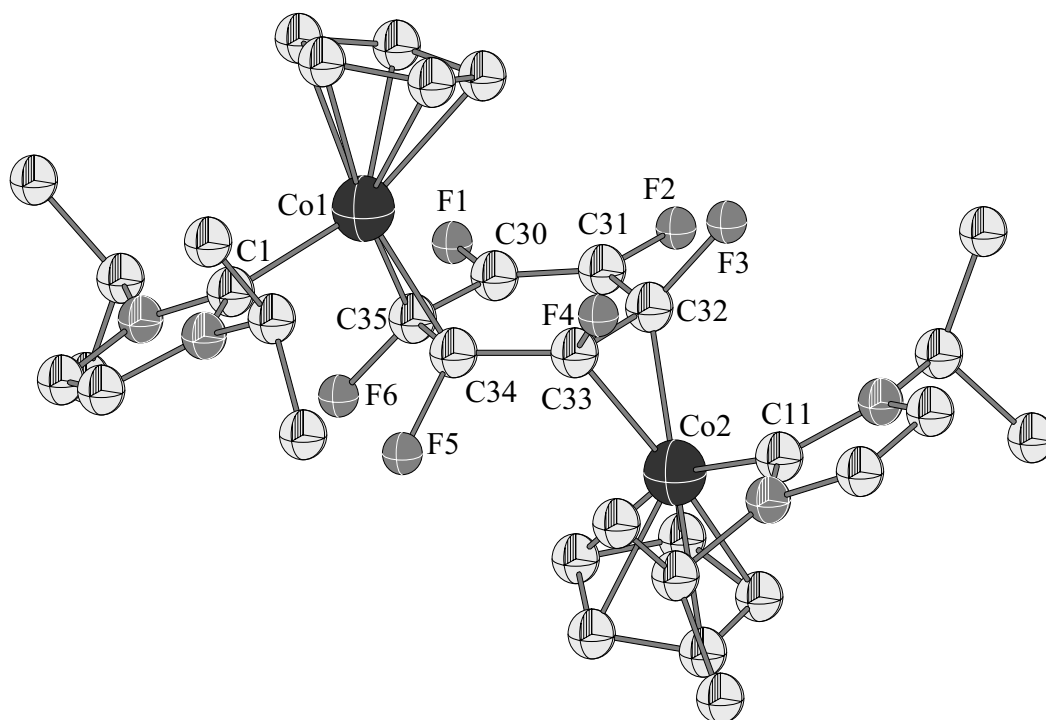


**Abbildung 62:** Korrelationen zwischen Methinprotonen und Methylresten der Isopropylgruppe in Verbindung  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$  **49**, veranschaulicht anhand eines  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrums (400 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Die Resonanzen der Kohlenstoffatome werden in den erwarteten Bereichen gefunden, darunter die Signale der beiden Carbenkohlenstoffatome bei 118.1 ppm und 118.2 ppm.

Aufgrund der begrenzten Löslichkeit und der Signalüberlappung mit dem Lösungsmittel  $C_6D_6$  können die Resonanzen der Kohlenstoffatome des  $C_6F_6$ -Liganden nicht detektiert werden. Im Massenspektrum findet man neben den typischen Zerfallsfragmenten von Verbindung **49** wie  $[M - (Im^{iPr})]^+$  ( $m/z = 586$ ),  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})]^+$  (276) und  $[Co(Im^{iPr})]^+$  (211) außerdem Signale für C-F-Aktivierungsprodukte. So wird bei einem Massen-Ladungsverhältnis von 443 das Molekülion von  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})(C_6F_5)]^+$  bzw. bei 229 das Ion  $[Co(Im^{iPr})F]^+$  im Spektrum detektiert.

Verbindung **49** konnte weiterhin Infrarot-spektroskopisch charakterisiert sowie elementaranalytisch abgesichert werden. Aus einer gesättigten Hexanlösung von **49** lassen sich bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  Kristalle gewinnen, welche zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Molekülstruktur von Verbindung **49** ist in Abbildung 63 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.

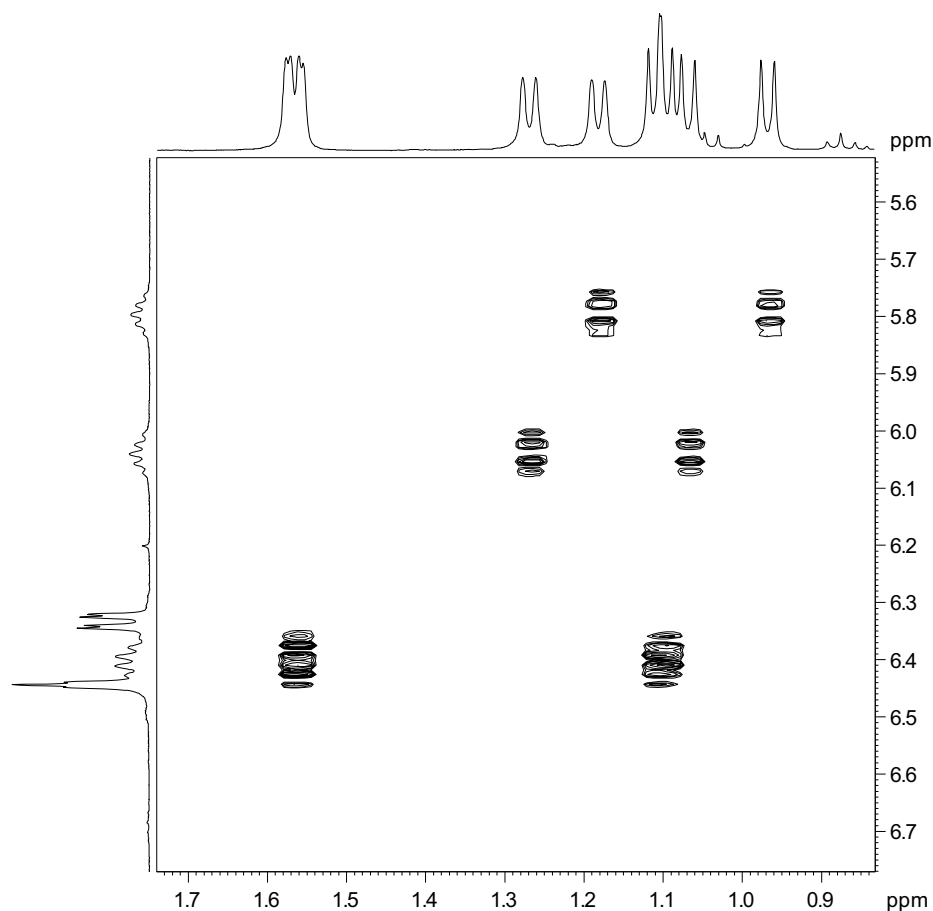


**Abbildung 63:** Die Molekülstruktur von  $[\{(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})\}_2(\eta^2,\eta^2-C_6F_6)]$  **49** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Co1–C1 1.919(3), Co1–C34 1.969(3), Co1–C35 1.942(3), Co2–C11 1.905(3), Co2–C32 1.934(3), Co2–C33 1.972(3), C30–F1 1.368(3), C31–F2 1.374(3), C32–F3 1.414(3), C33–F4 1.408(3), C34–F5 1.408(3), C35–F6 1.404(3), C30–C31 1.322(4), C31–C32 1.455(4), C32–C33 1.452(4), C33–C34 1.479(4), C34–C35 1.448(4), C35–C30 1.473(3); C1–Co1–C34 92.93(11), C1–Co1–C35 96.50(12), C11–Co2–C32 96.54(12), C11–Co2–C33 92.99(12), Aryl<sub>Centroid</sub>–C30–F1 176.44(4), Aryl<sub>Centroid</sub>–C30–F2 176.72(3), Aryl<sub>Centroid</sub>–C30–F3 137.04(2), Aryl<sub>Centroid</sub>–C30–F4 142.73(2), Aryl<sub>Centroid</sub>–C34–F5 142.76(2), Aryl<sub>Centroid</sub>–C35–F6 137.38(2).

Verbindung **49** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit je zwei Molekülen in der Elementarzelle. Im Festkörper koordinieren die beiden  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$ -Fragmente vermutlich aus sterischen Gründen den Arylliganden von entgegengesetzten Seiten. Die von den Gruppen von *W.D. Jones* und *R.N. Perutz* synthetisierten Hexafluorbenzolkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$  <sup>[218]</sup> der höheren Homologen, sind im Gegensatz zu **49** mononukleare Verbindungen, die allerdings ein vergleichbares Komplexfragment  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)]$  aufweisen. In den Verbindungen wird der perfluorierte Aromat jedoch nur von einem Komplexfragment  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)]$  koordiniert. Die Cobaltatome werden von den drei Liganden pseudo-trigonal planar koordiniert. Die Co–C-Bindungslängen zum Carbenliganden sind mit Werten für Co1–C1 und Co2–C11 von 1.919(3) Å und 1.905(3) Å nahezu gleich lang und liegen im erwarteten Bereich. Die Abstände zwischen dem Cobaltatom und den Kohlenstoffatomen des Arylliganden betragen für Co1–C34 bzw. Co1–C35 1.969(3) Å bzw. 1.942(3) Å sowie für Co2–C32 bzw. Co2–C33 entsprechend 1.934(3) Å bzw. 1.972(3) Å. Der Öffnungswinkel zwischen der Ebene, die durch die Atome Co1, C34 und C35 (bzw. Co2, C32 und C33) aufgespannt wird und der besten Ebene durch den Arylliganden beträgt 112.0° bzw. 111.7°. Für die entsprechende Rhodiumverbindung wird ein leicht kleinerer Wert von 108.6° gefunden. Das auffälligste Merkmal von Verbindung **49** sind die aus der Ebene des Aromaten abgewinkelten Fluoratome. Entlang der Achse  $\text{Aryl}_{\text{Centroid}}\text{-C-F}$  werden für die Fluoratome F3, F4, F5 und F6 Werte von 42.09°, 36.95°, 37.07° und 42.73° gefunden, was mit dem durchschnittlichen Wert von 43.8° in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$  vergleichbar ist. Lediglich die Fluoratome F1 und F2, welche an die nicht-koordinierten Kohlenstoffatome gebunden sind, liegen mit minimalen Abweichungen von 3.56° bzw. 3.28° weiterhin in der nahezu planaren Arylebene. Für die in entgegengesetzte Richtungen verdrängten Fluoratome F4 und F5 wird ein Torsionswinkel F4–C33–C34–F5 von 80.12(4)° gefunden. Die Bindungsabstände der abgewinkelten Fluoratome sind für C32–F3, C33–F4, C34–F5 bzw. C35–F6 mit Werten von 1.414(3) Å, 1.408(3) Å, 1.408(3) Å bzw. 1.404(3) Å gegenüber denen der nicht abgewinkelten von 1.368(3) Å und 1.374(3) Å für C30–F1 bzw. C31–F2 deutlich verlängert. Die *side on* Koordination des Cobaltkomplexfragmentes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  an die ehemalige Mehrfachbindung des aromatischen Systems des Hexafluorbenzolliganden ist verbunden mit einer Abnahme der Bindungsordnung und somit auch mit einem Übergang von einer  $sp^2$ - hin zu einer  $sp^3$ -Hybridisierung. Sehr deutlich sichtbar wird dies am Beispiel des koordinierten Kohlenstoffatoms C34. Die Winkel zu den Nachbaratomen Co1, C33, C35 und F5 bewegen sich mit 111.73(2)° bis 118.78(3)° recht

nahe am idealen Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$ . Eine weitere Folge ist die Aufhebung der Aromatizität im cyclischen Liganden. So werden nicht nur an den koordinierten Kohlenstoffatomen C34–C35 bzw. C32–C33 Bindungslängen von  $1.448(4)$  Å bzw.  $1.452(4)$  Å gefunden, sondern auch für die übrigen C–C-Bindungen ist eine Vergrößerung gegenüber der mittleren C–C-Bindungslänge im freien  $C_6F_6$  ( $1.394(7)$  Å) <sup>[218]</sup> zu beobachten. Eine Ausnahme bildet dabei lediglich die Bindung zwischen C30 und C31, die mit einem Abstand von  $1.322(4)$  Å weiterhin Doppelbindungscharakter aufweist. Der von *K.-R. Pörschke et al.* beschriebene isotype Nickelkomplex  $[\{({}^t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$  weist am doppelt koordinierten Aromaten ähnliche Verzerrungen auf. <sup>[220]</sup> So sind insbesondere die koordinierten, jedoch auch die jeweils dazu benachbarten, C–C-Bindungen im Benzolliganden mit Werten zwischen  $1.421(1)$  Å und  $1.474(1)$  Å gegenüber freiem Benzol mit  $1.380$  Å <sup>[221]</sup> verlängert. Obwohl der  $C_6F_6$ -Ligand in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$  von nur einem Metallatom koordiniert wird, kommt es auch hier zu starken Abweichungen der C–C-Bindungslängen im Sechsring. Für die zur koordinierten Doppelbindung benachbarten C–C-Bindungen werden ungewöhnlich große Abstände von  $1.473(8)$  Å gefunden, wogegen die koordinierte C–C-Doppelbindung mit einem Abstand von  $1.397(12)$  Å im Vergleich zu freiem  $C_6F_6$  mit  $1.394(7)$  Å nahezu unverändert ist.

Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** mit Octafluortoluol ( $C_7F_8$ ) bei Raumtemperatur bringt das zu **49** isotype Reaktionsprodukt  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)]$  **50** hervor (siehe auch Schema 58). Die Koordination der Komplexfragmente findet in 3- und 5-Position relativ zur  $\text{CF}_3$ -Gruppe am Aromaten statt. Durch die Einführung der zusätzlichen  $\text{CF}_3$ -Gruppe am Aromaten wird die Symmetrie, die in **49** vorhandenen Drehachse, aufgehoben. In Folge dessen zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein sehr komplexes Signalbild für die Protonen des Carbenliganden. Die Resonanzen der Methylreste und der Methingruppen können nur mit Hilfe des in Abbildung 64 dargestellten  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums zugeordnet werden.

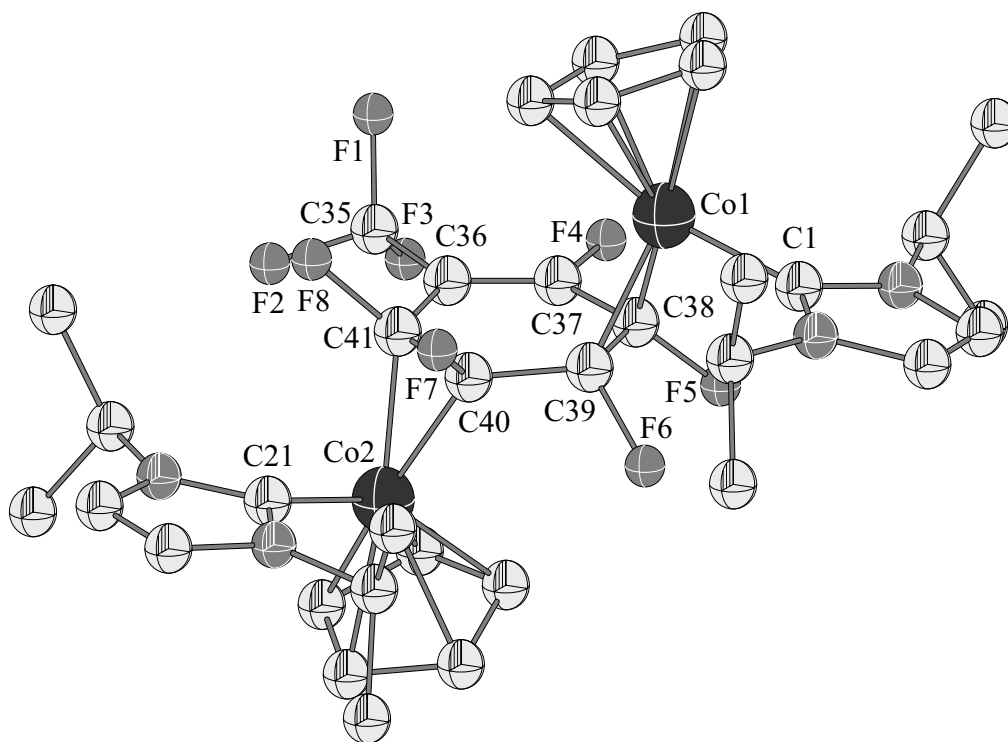


**Abbildung 64:** Korrelationen zwischen Methinprotonen und Methylresten der Isopropylgruppe in Verbindung  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2,\eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)]$  **50**, veranschaulicht anhand eines  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrums (400 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Im Bereich zwischen 0.97 ppm und 1.57 ppm werden für die Protonen der Methylgruppen acht Dubletts gefunden, welche sich teilweise überlappen. Die C–H-Protonen der Isopropylgruppen werden in Form dreier Septetts bei 5.79 ppm, 6.04 ppm und 6.41 ppm detektiert. Die fehlende Symmetrie in **50** ist ebenfalls verantwortlich für das Auftreten mehrerer Resonanzen der Rückgratprotonen des Carbenliganden bei 6.33 ppm, 6.34 ppm sowie 6.50 ppm. Während im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylliganden zwei Resonanzen bei 85.5 ppm und 85.8 ppm gefunden werden, weist dieser im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lediglich eine einzelne Resonanz bei 4.79 ppm auf, welcher zehn Protonen zugeordnet werden. Die weiteren Resonanzen der Carbenkohlenstoffatome werden in den jeweils typischen Bereichen detektiert, darunter die stark tieffeldverschobenen Signale der Carbenkohlenstoffatome bei 118.2 ppm und 118.3 ppm. Für die Fluoratome werden aufgrund der verringerten Symmetrie von Verbindung **50** sechs Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum beobachtet. So wird bei  $-55.60$  ppm die Resonanz der  $\text{CF}_3$ -Gruppe in Form eines

Multipletts gefunden. Die Fluoratome F4, F7, F6, F8 bzw. F5 werden mit zunehmender Hochfeldverschiebung bei  $-118.4$  ppm,  $-142.0$  ppm,  $-143.0$  ppm,  $183.8$  ppm bzw.  $198.8$  ppm detektiert (Nummerierung der Fluoratome entsprechend Abbildung 65). Unter Berücksichtigung der zusätzlichen  $\text{CF}_3$ -Gruppe am Aromaten entsprechen die Verschiebungen der Fluoratome in **50** weitestgehend denen, welche im Bereich von  $-142.4$  ppm bis  $192.7$  ppm in Verbindung **49** gefunden werden.

Aus einer konzentrierten Hexanlösung von Verbindung **50** konnten bei tiefen Temperaturen Kristalle erhalten werden, welche wiederum für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)]$  **50** im Kristall ist in Abbildung 65 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkeln sind in der Fußnote aufgeführt.



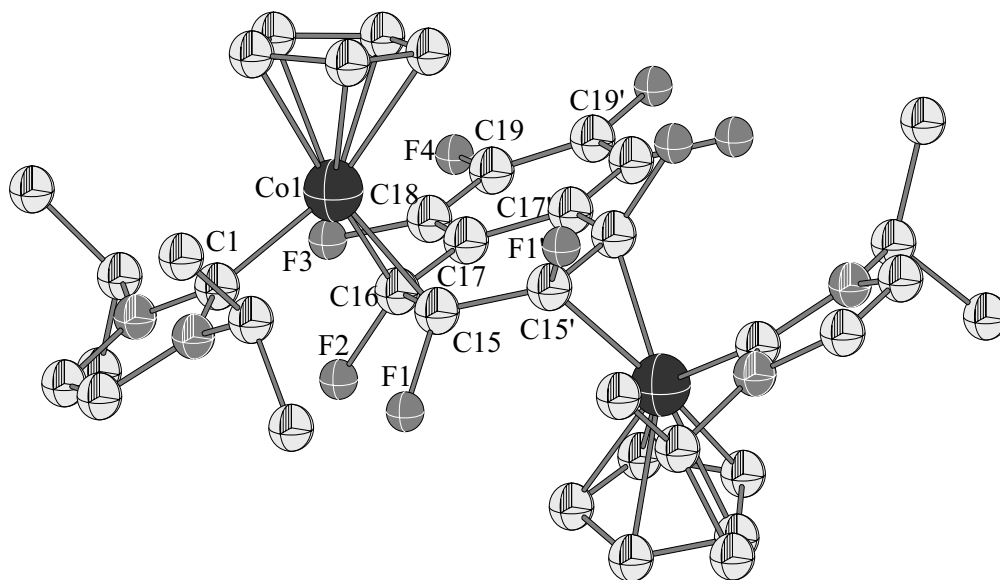
**Abbildung 65:** Die Molekülstruktur von  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)]$  **50** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–C1 1.918(4), Co1–C38 1.944(4), Co1–C39 1.975(4), Co2–C21 1.911(4) Å, Co2–C40 1.962(4), Co2–C41 1.939(4), C35–F1 1.324(6), C35–F2 1.329(6), C35–F3 1.335(6), C37–F4 1.362(5), C38–F5 1.391(4), C39–F6 1.409(4), C40–F7 1.399(4), C41–F8 1.408(4), C35–C36 1.509(6), C36–C37 1.339(6), C37–C38 1.453(6), C38–C39 1.449(6), C39–C40 1.477(5), C40–C41 1.439(6), C41–C36 1.480(6); C1–Co1–C38 97.38(16), C1–Co1–C39 93.02(16), C21–Co2–C40 94.11(16), C21–Co2–C41 96.79(16), Aryl<sub>Centroid</sub>–C37–F4 175.26(1), Aryl<sub>Centroid</sub>–C38–F5 140.25(1), Aryl<sub>Centroid</sub>–C39–F6 143.95(1), Aryl<sub>Centroid</sub>–C40–F7 142.16(1), Aryl<sub>Centroid</sub>–C41–F8 138.41(1).

Verbindung **50** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Der Perfluorotoluolligand wird von den beiden Cobaltkomplexfragmenten jeweils in 3,4- und 5,6-Position  $\eta^2$ -koordiniert, wobei das Strukturmotiv dem in Verbindung **49** entspricht. Die durch die Atome Co1–C38–C39 bzw. Co2–C40–C41 aufgespannten Ebenen bilden mit der besten Ebene durch die Kohlenstoffatome des Aromaten (C36–C41) Winkel von  $68.25^\circ$  bzw.  $70.52^\circ$  aus. Die Öffnungswinkel der Komplexfragmente in **50** sind somit zu den in Verbindung **49** gefundenen Winkeln von  $67.98^\circ$  bzw.  $68.04^\circ$  sehr ähnlich. Die Bindungslängen zu den abgewinkelten Fluoratomen sind gegenüber der für C37–F4 gefundenen Länge von  $1.362(5)$  Å mit Werten zwischen  $1.391(4)$  und  $1.409(4)$  vergrößert. Die koordinierten C–C-Bindungslängen sind mit  $1.449(6)$  Å für C38–C39 bzw.  $1.439(6)$  Å für C40–C41 deutlich gegenüber denjenigen in freiem  $C_6F_6$  mit  $1.394(7)$  <sup>[218]</sup> vergrößert. Durch die Koordination wird das aromatische System des Toluolliganden stark beeinflusst, so dass die C–C-Bindungsabstände für C37–C38, C39–C40 bzw. C41–C36 mit  $1.453(6)$  Å,  $1.477(5)$  Å bzw.  $1.439(6)$  Å ebenfalls vergrößert sind, der Abstand C36–C37 mit  $1.339(6)$  Å jedoch verkleinert ist und signifikanten Doppelbindungscharakter aufweist. Die Arbeitsgruppe um *T.H. Warren* beschreibt mit dem Kupferkomplex  $[\{(Me_3NN)Cu\}_2(\eta^2, \eta^2-C_7H_8)]$  <sup>[222]</sup> ( $Me_3NN = MesN(CH(CH_3)CH_2CH(CH_3))N Mes$ ) einen Komplex, der ein isotypes Strukturmotiv aufweist.

Wird Verbindung  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-C_2H_4)]$  **28** mit perfluorierten Aromaten wie  $C_6F_6$  oder  $C_7F_8$  zur Reaktion gebracht, so wird der Arylligand zweifach von entgegengesetzten Seiten durch je ein Cobaltkomplexfragment  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})]$  koordiniert. Der zusätzliche sterische Anspruch der  $CF_3$ -Gruppe hindert das System nicht an einer zweifachen Koordination. Die Umsetzung von **28** mit Octafluornaphthalin sollte zeigen, ob ein weiterer Ring und somit die Vergrößerung des aromatischen Systems zu einer unterschiedlichen Koordinationsform oder unterschiedlichen Anzahl der koordinierenden Komplexfragmente führt. So wäre denkbar, dass zwei oder sogar vier Komplexfragmente an die formalen Doppelbindungen des Naphthalins koordinieren könnten.

Bei der Reaktion von **28** mit Octafluornaphthalin bei Raumtemperatur erhält man in guten Ausbeuten den zweifach koordinierten Octafluornaphthalin-Komplex  $[\{(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})\}_2(\eta^2, \eta^2-C_{10}F_8)]$  **51**. NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen wiederum auf einen zweifach substituierten Naphthalin-Komplex schließen, eine endgültige Bestätigung der Zusammensetzung konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse geeigneter

Einkristalle von Verbindung **51** erhalten werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden im Bereich von 1.10 ppm bis 1.59 ppm vier Dubletts für die Methylgruppen gefunden. Wie auch in den Verbindungen **49** und **50** wird bei **51** lediglich ein einzelnes Singulett für die Protonen detektiert, während für die Methinprotonen zwei Septett-Signale bei 6.17 ppm und 6.40 ppm erhalten werden. Den Rückgratprotonen der Carbenliganden entsprechen zwei Resonanzen bei 6.40 ppm und 6.48 ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden die Carbenkohlenstoffatome bei 118.1 ppm und 118.2 ppm detektiert. Für die Kohlenstoffatome des Carben- und des Cyclopentadienylliganden können die Resonanzen in den jeweils typischen Bereichen detektiert werden, die Kohlenstoff-Atome des Naphthalins werden aufgrund ihrer geringen Intensität vom Signal des Lösungsmittels verdeckt. Lediglich vier Signale werden im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum für die Fluoratome am Naphthalin gefunden, was auf eine hohe Symmetrie von Verbindung **51** schließen lässt. Die Resonanzen für F2, F1, F3 und F4 werden mit zunehmender Hochfeldverschiebung bei  $-143.3$  ppm,  $-143.7$  ppm,  $-162.0$  ppm und  $-181.2$  ppm detektiert (Nummerierung der Fluoratome entsprechend Abbildung 66). Vergleichbare Verschiebungen der Fluoratome im Bereich von  $-145.9$  ppm bis  $-162.0$  ppm werden zum Beispiel auch für die Nickelverbindung  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3(\eta^2-1,2-\text{C}_{10}\text{F}_8)]^{[223]}$  gefunden.



**Abbildung 66:** Die Molekülstruktur von  $[\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2-\text{C}_{10}\text{F}_8)]$  **51** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–C1 1.913(4), Co1–C15 1.956(3), Co1–C16 1.937(3), C15–F1 1.404(3), C16–F2 1.410(3), C18–F3 1.349(4), C19–F4 1.349(4), C15–C15' 1.484(6), C15–C16 1.434(5), C16–C17 1.482(4), C17–C17' 1.408(7), C17–C18 1.396(5), C18–C19 1.377(5), C19–C19' 1.372(8); C1–Co1–C15 93.59(15), C1–Co1–C16 94.57(14), Aryl<sub>Centroid</sub>–C15–F1 143.80(1), Aryl<sub>Centroid</sub>–C16–F2 139.82(0), Aryl<sub>Centroid</sub>–C18–F3 178.53(1), Aryl<sub>Centroid</sub>–C19–F4 175.67(0).

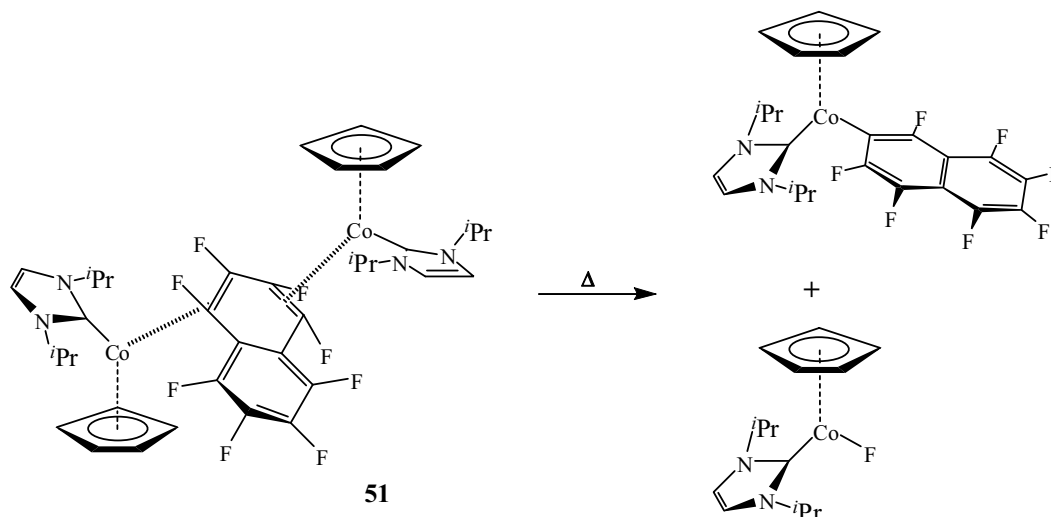


Aus einer gesättigten Hexanlösung von Verbindung **51** konnten bei tiefen Temperaturen Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2,\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$  **51** im Kristall ist in Abbildung 66 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkeln sind in der Fußnote aufgeführt.

Verbindung **51** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}2d$  mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit und acht Molekülen in der Elementarzelle. Wie auch in den Verbindungen **49** und **50** wird in  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2,\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$  ein isotypes Strukturmotiv vorgefunden. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass der Naphthalinligand in **51** von zwei Cobaltkomplexfragmenten in 1,2- und 3,4-Position, d. h. am gleichen Ring, koordiniert wird. Denkbar ist dabei, dass die Erstkoordination des Komplexfragmentes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  am Perfluornaphthalinliganden in 1,2-Position erfolgt und somit die 3,4-Position für einen bevorzugten Angriff aktiviert wird. Strukturelle Untersuchungen an Nickelkomplexen des Typs  $[\text{Ni}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$  haben gezeigt, dass aufgrund des Verlustes der Aromatizität durch die Koordination des  $[\text{Ni}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2]$ -Komplexfragmentes die Bindung in 3,4-Position stark verkürzt ist und einen hohen Doppelbindungscharakter aufweist. Ähnlich wie bereits für die Komplexe **49** und **50** beschrieben, geht die Koordination des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$ -Komplexfragmentes mit einer Vergrößerung des C–C-Abstandes C15–C16 auf 1.434(5) Å einher. Weiterhin sind auch C15–C15' mit 1.484(6) Å bzw. C16–C17 mit 1.482(4) Å gegenüber 1.396 Å bzw. 1.358 Å in freiem Octafluornaphthalin vergrößert.<sup>[223]</sup> Die Bindungslängen des unkoordinierten Ringes entsprechen nahezu den Werten, die in freiem C<sub>10</sub>F<sub>8</sub> gefunden werden. *W.D. Jones* sowie *R.N. Perutz* und Mitarbeiter beschrieben mit den Rhodiumkomplexen  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)\}_2(\eta^2,\eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_8)]$  (R = Me<sup>[224]</sup>, H<sup>[225]</sup>) Verbindungen, die ein isotypes Strukturmotiv am Naphthalin aufweisen. Eine reversible Koordination der Rhodiumkomplexfragmente sowie die Bildung von Produktgemischen, wie sie zum Beispiel für die Cyclopentadienyl-substituierte Rhodiumverbindung beschrieben wird, kann im Falle von Verbindung **51** nicht beobachtet werden.

Durch die Koordination werden die Kohlenstoffatome C15 um 0.0573 Å und C16 um 0.0407 Å aus der von den Atomen C18, C18', C19 und C19' aufgespannten Ebene herausgedrückt. Die Fluoratome F1 und F2 werden um 143.80(1)° bzw. 139.82(0)° aus der Ebene abgelenkt und der Abstand C15–F1 und C16–F2 vergrößert sich auf 1.404(3) Å bzw. 1.410(3) Å.

Das Massenspektrum von Verbindung **51** zeigt neben den erwarteten Fragmenten einer Zerfallsreaktion von  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2,\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$  weitere unerwartete Signale. So kann unter massenspektroskopischen Bedingungen das C–F-Aktivierungsprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}_{10}\text{F}_7)]$  ( $m/z = 529.0$ ) und die Cobalt–Fluorid-Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{F})]$  ( $m/z = 295.3$ ) beobachtet werden. Mögliche Reaktionsprodukte einer thermisch induzierten C–F-Aktivierung in Verbindung **51** werden in Schema 59 aufgezeigt.

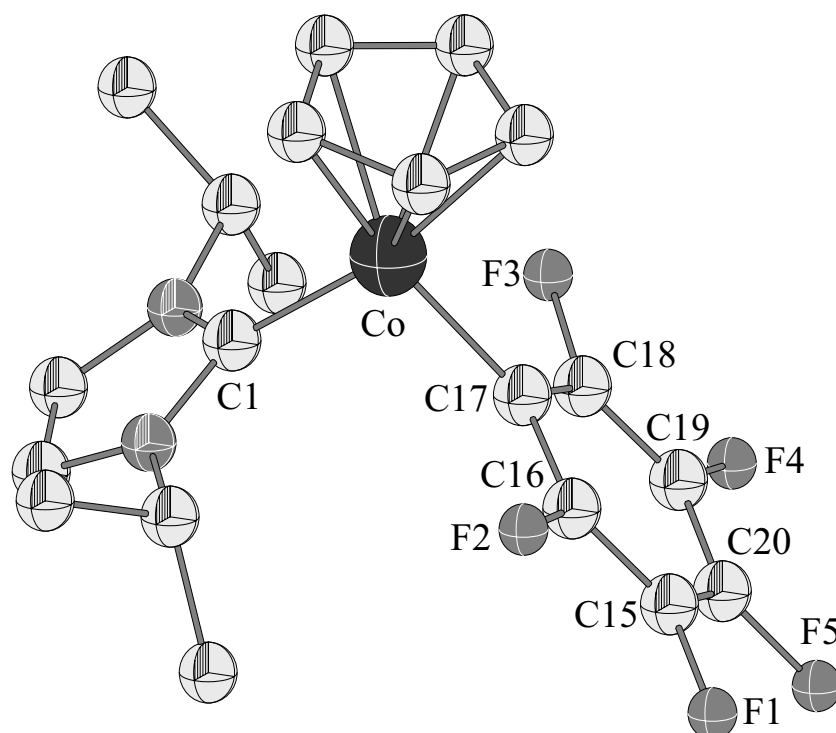


**Schema 59:** Im Massenspektrum von **51** detektierte C–F-Aktivierungsprodukte.

In den in Schema 59 dargestellten Aktivierungsprodukten, welche aus Verbindung **51** gebildet werden können, würde das Cobaltatom jeweils in der formalen Oxidationsstufe +II vorliegen. Wird eine Benzollösung von **51** für längere Zeit erwärmt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht, so beobachtet man eine zunehmende Verschlechterung des Signal-/Rausch-Verhältnisses und eine Verbreiterung der gemessenen Resonanzen. Dieses deutet wiederum auf ein Vorhandensein paramagnetischer Anteile in der Reaktionslösung hin und steht mit den Beobachtungen im Massenspektrum im Einklang. Ferner scheinen sich aus den Lösungen von **51** Produktgemische oder Zersetzungsprodukte zu bilden. Es kam sowohl beim Bestrahlen, als auch unter thermischen Bedingungen, ausgehend von rotbraunem **51** immer zu schwarzen, paramagnetischen Suspensionen. Die direkten C–F-Aktivierungsprodukte aus Verbindung **51** konnten bislang, weder thermisch oder photolytisch induziert, nicht isoliert bzw. charakterisiert werden. Einziger Anhaltspunkt sind die oben geschilderten massenspektroskopischen Untersuchungen.

Einen weiteren Anhaltspunkt für mögliche Folgereaktionen liefert die Reaktion von **28** in Hexafluorbenzol, welches in diesem Fall gleichzeitig als Lösungsmittel diente. Nachdem das

Reaktionsgemisch für 36 Stunden refluxiert, im Anschluss die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert wurde, konnten aus der konzentrierten Hexanlösung bei 0 °C wenige Kristalle erhalten werden. Durch eine Kristallstrukturanalyse konnte das Reaktionsprodukt als C–F-Aktivierungsprodukt von **28** und Hexafluorbenzol als  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}_6\text{F}_5)]$  **52** bestimmt werden. Die Molekülstruktur von Verbindung **52** im Kristall ist in Abbildung 67 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.

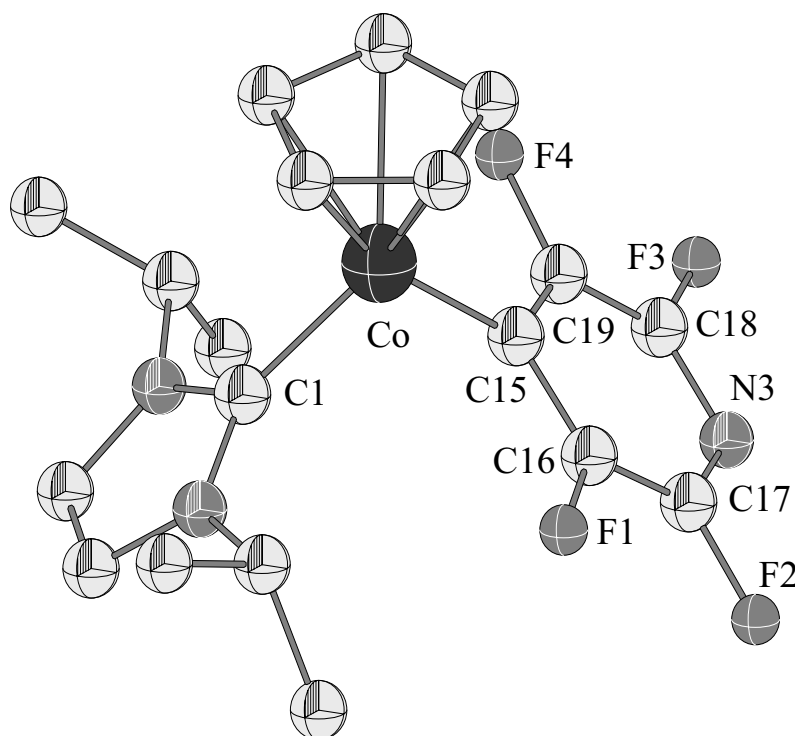


**Abbildung 67:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}_6\text{F}_5)]$  **52** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–C1 1.930(2), Co–C17 1.952(2), C15–F1 1.358(2), C16–F2 1.367(2), C18–F3 1.367(2), C19–F4 1.354(3), C20–F5 1.358(3), C15–C16 1.377(3), C16–C17 1.385(3), C17–C18 1.382(3), C18–C19 1.374(3), C19–C20 1.380(3), C20–C15 1.370(3); C1–Co–C17 96.84(7), C1–Co–Cp<sub>Centroid</sub> 132.20(1), C17–Co–Cp<sub>Centroid</sub> 130.95(1).

Verbindung **52** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Cobaltatom ist von den drei Liganden pseudo-trigonal planar umgeben. Der Bindungsabstand Co–C17 beträgt 1.952(2) Å und liegt somit zwischen den für die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Co}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  <sup>[226]</sup> mit 1.931(5) Å und  $[\text{Co}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{F}_5)]$  <sup>[227]</sup> mit 2.011(2) Å gefundenen Werte. Die Bindungslängen zu den Fluoratomen von 1.358(3) Å bis 1.367(2) Å sind nahezu gleich lang und entsprechen den Bindungsabständen der nicht abgewinkelten Fluoratome, zum Beispiel in Verbindung **51** mit 1.349(4) für C19–F4. Die

C–C-Abstände im Sechsring entsprechen mit Werten im Bereich von 1.370(3) Å bis 1.380(3) Å nahezu denen, die mit 1.394(7) Å <sup>[218]</sup> in freiem C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> gefunden werden. Der Bindungswinkel C1–Co–C17 beträgt 96.84(7)° und ist somit nur minimal kleiner als derjenige in der isotypen Verbindung **53** mit 97.11(11)° für C1–Co–C15.

Ein vergleichbares Ergebnis wird bei der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** mit Perfluorpyridin (C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N) erhalten. Durch das Heteroatom im aromatischen Ring ist die 4-Position am Pentafluorpyridin aktiviert, so dass ein Angriff des Cobaltatoms an dieser Stelle erfolgen sollte. Aus der Reaktionslösung konnten bei tiefen Temperaturen Kristalle erhalten werden, welche zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Das Reaktionsprodukt konnte als  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})]$  **53** bestimmt werden. In para-Position zum Stickstoffatom des Pyridinliganden wurde dabei die C–F-Bindung gespalten und das C–F-Aktivierungsprodukt ausgebildet. Die Molekülstruktur von **53** im Kristall ist in Abbildung 68 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Fußnote aufgeführt.



**Abbildung 68:** Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})]$  **53** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen- [Å] und Winkel [°]: Co–C1 1.920(2), Co–C15 1.932(3), C16–F1 1.346(3), C17–F2 1.348(4), C18–F3 1.345(4), C19–F4 1.361(3), C17–N3 1.300(5), C18–N3 1.298(4), C15–C16 1.387(4), C16–C17 1.374(5), C18–C19 1.369(4), C19–C15 1.385(4), C1–Co–C15 97.11(11), C1–Co–Cp<sub>Centroid</sub> 131.49 (1), C15–Co–Cp<sub>Centroid</sub> 131.27(1).

Verbindung **53** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle und ist isotyp zu Verbindung **52** aufgebaut. Das Cobaltatom ist von den drei Liganden pseudo-trigonal planar koordiniert und weist für C1–Co–C15 einen Winkel von  $97.11(11)^\circ$  auf, was wiederum mit dem Winkel in **52** mit  $96.84(7)^\circ$  vergleichbar ist. Die Co–C15-Bindungslänge beträgt  $1.932(3) \text{ \AA}$  und ist somit etwas kürzer als Co–C17 mit  $1.952(2) \text{ \AA}$  in **52**. Vergleichbare Verbindungen wie zum Beispiel Phosphan-stabilisierte Komplexe des höheren Homologen Rhodium weisen in den Verbindungen des Typs  $[\text{Rh}(\text{PR}_3)_2(\text{L})(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})]^{[228]}$  mit Werten zwischen  $2.042(2) \text{ \AA}$  und  $2.0924(15) \text{ \AA}$  stets größere Abstände auf.

Die Reaktionen von **28** mit Hexafluorbenzol bzw. Pentafluorpyridin bei höheren Temperaturen zeigen, dass das Cobaltkomplexfragment  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  durchaus in der Lage ist in eine C–F-Bindung zu insertieren und ein Aktivierungsprodukt zu stabilisieren. Die begrenzte Reproduzierbarkeit der Synthese von Verbindungen **52** und **53**, insbesondere der Verbleib des abgespaltenen Fluoratoms, lassen jedoch noch einige Fragen offen. Hinweise liefern bislang lediglich die Massenspektren der Verbindungen **49** und **51** in welchen nach massenspektroskopischen Bedingungen jeweils ein Ion bei einem Massen-/Ladungsverhältnis von  $m/z = 295.3$  detektiert werden kann. Dieses Signal lässt sich dem möglichen C–F-Aktivierungsprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{-F}]^+$  zuweisen. Das ebenfalls detektierte Signal für das entsprechende zweite C–F-Aktivierungsprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$  ( $m/z = 443$ ) für **49** bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{-C}_{10}\text{F}_7)]^+$  ( $m/z = 529$ ) für **51** legt den Schluss nahe, dass diese Verbindungen die bevorzugten C–F-Aktivierungsprodukte sein sollten. Jedoch gelang eine Isolierung bzw. eine gezielte Synthese der Reaktionsprodukte bzw. der literaturunbekannten Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{-F}]$  im Rahmen dieser Arbeit nicht.

Die sterisch anspruchsvollere Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** zeigt gegenüber perfluorierten Aromaten, sowohl unter photolytischen Bedingungen ( $h\nu$ ) als auch bei Thermolyse, keinerlei Reaktivität. Untersucht wurden hierbei exemplarisch Reaktionen mit den Fluorverbindungen Hexafluorbenzol ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ), Octafluortoluol ( $\text{C}_7\text{F}_8$ ) und Octafluornaphthalin ( $\text{C}_{10}\text{F}_8$ ). Weiterhin führt auch die Variation der Stöchiometrie bis hin zur Verwendung des Fluoraromaten als Solvens ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ) nicht zu einer C–F-Aktivierung am Aromaten. Das Reaktionsverhalten von **27** ist in sofern unerwartet, als dass in diesem Fall das formal basischere Komplexfragment zur Reaktion gebracht wird (vgl. hierzu IR-Banden der entsprechenden CO-Komplexe).

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

#### 4.1.1 Arbeitstechnik

Alle Arbeitsvorgänge wurden in Schlenkrohrtechnik unter Inertgasatmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff (Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxid auf Bimsstein) in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum abgekühlten Glasapparaturen durchgeführt. Die Einwaage luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen und deren längerfristige Aufbewahrung sowie die Probenvorbereitung für die Spektroskopie erfolgten in einer Glovebox (Typ MB-150B-G-I, Fa. Braun) unter nachgereinigter Argonatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Bei den eingesetzten Chemikalien handelt es sich um Handelsprodukte, welche ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden. Die anderen Ausgangsverbindungen wurden, soweit nicht separat aufgeführt, nach Standardmethoden dargestellt bzw. standen zur Verfügung.

#### 4.1.2 Analytische Methoden

Elementaranalysen (C, H, N) wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät 'elementar Vario EL' bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Die Kristallstrukturanalysen wurden auf folgenden Geräten durchgeführt:

- Flächendetektordiffraktometer vom Typ STOE IPDS I mit einer Molybdän- oder Silber-Anode.
- Diffraktometer vom Typ STOE CCD mit einer Molybdän-Anode.

Auf den Gang der Kristallstrukturuntersuchungen wird in Kapitel 5 näher eingegangen.

### 4.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

Für die Aufnahme von **Massenspektren** stand das Gerät Varian MAT 3830 (70 eV, Quellentemperatur variabel) zur Verfügung. Die Probenvorbereitung für die Elektronenstoßionisation (EI) erfolgte durch Einschmelzen der festen Probensubstanz unter Stickstoff in einer Kapillare.

**Infrarotspektren** wurden mit dem Gerät Bruker IFS 28 als Nujol-Verreibung bzw. KBr-Pressling (Feststoff) vermessen. Bei den Angaben werden folgende Zuordnungen getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br).

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin Elmer **UV/VIS/NIR**-Spektrometer (Lambda 900) aufgenommen.

Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus wurden an folgenden Geräten durchgeführt: **UV/Vis**-Spektren wurden mit einem Shimadzu UV-2101 bzw. einem Hewlett-Packard 8542A Spektrometer aufgenommen. Tieftemperaturmessungen wurden durch die Aufnahme von zeitabhängigen UV/Vis-Spektren, unter Verwendung eines modifizierten Bio-Logic stopped-flow Geräts  $\mu$ SFM-20, welches mit einer stopped-flow-Tieftemperatureinheit (Huber CC90 Kryostat) und einem J & M TIDAS Hochgeschwindigkeits-Diodenarray-Spektrometer mit einer kombinierten Deuterium- und Wolframlampe (200 – 1015 nm Bandbreite) ausgestattet ist, durchgeführt. Als Dichtungen wurden Isolast O-Ringe verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mittels der zugehörigen Bio-Kine Software (Version 4.23) sowie dem Software-Paket Specfit/32 für globale Spektrenanalysen. Die Tieftemperaturmessungen wurden bei der eingestellten Temperatur  $\pm 0.1$  °C durchgeführt.

Die Aufnahme der **Kernresonanzspektren** erfolgte mit den Geräten AC 250, AMX 300 und AV 400 der Firma Bruker. Alle im Folgenden aufgeführten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt. Die Angaben der chemischen Verschiebungen in ppm beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala und werden auf Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{CCl}_3\text{F}$  ( $^{19}\text{F}$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ),  $\text{SeMe}_2$  ( $^{77}\text{Se}$ ) und  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  ( $^{59}\text{Co}$ ) kalibriert angegeben.

Als interner Standard dienen die Restprotonensignale bzw. die Resonanzen der deuterierten Lösungsmittel. Die Messtemperatur beträgt 298 K, falls keine andere Temperatur angegeben ist.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ : 7.26 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 7.16 ppm,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ : 2.05 ppm,  $\text{C}_7\text{D}_8$ : 2.09 ppm, THF- $d_8$ : 1.72 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 5.31 ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ : 77.7 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.7 ppm,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ : 30.5 ppm,  $\text{C}_7\text{D}_8$ : 21.1 ppm, THF- $d_8$ : 25.2 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 53.7 ppm.

Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, br = verbreitertes Signal.

Zur Zuordnung der NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: *aryl*: Proton oder Kohlenstoffatom einer Phenolat- oder Anisoleinheit des Calix[4]arens bzw. von Aromaten; tiefgestelltes i, o, m oder p: Proton oder Kohlenstoffatom in *ipso*-, *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung zum Sauerstoffatom; *CHCH*: Protonen im Rückgrat der Carbenliganden; *NCCN*: Kohlenstoffatome im Rückgrat der Carbenliganden; *NCN*: Carbenkohlenstoffatom.

#### 4.1.4 NMR-Zeitverlaufs-Messungen

Für die NMR-Zeitverlaufsmessungen wurden die Reaktanden in einem NMR-Rohr vorgelegt, das Solvens aufkondensiert und das NMR-Rohr unverzüglich abgeschmolzen. Die Probe wurde anschließend in das NMR-Spektrometer gegeben, wobei der Probenkopf zuvor auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde.

#### 4.1.5 Anmerkungen

Trotz NMR-spektroskopischer Reinheit gelang es bei einigen Verbindungen aufgrund der großen Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit nicht befriedigende Elementaranalysen zu erhalten. Auch die hohen Fluorgehalte einiger Verbindungen wirkten sich sehr störend auf die Elementaranalysen aus, so dass in diesen Fällen meistens keine aussagekräftigen Werte



erhalten werden konnten. Die schlechte Löslichkeit einiger Verbindungen in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln verhinderte die Detektion sehr schwacher Resonanzen wie zum Beispiel der Carbenkohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Eine Erhöhung der Pulszahl führte nur teilweise zum Erfolg.

## 4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

### 4.2.1 Darstellung von $\text{H}_3\text{MeCalix}$

$\text{H}_3\text{MeCalix}$  wird entsprechend der von *Floriani et al.* <sup>[229]</sup> beschriebenen Methode in einer modifizierten Synthese dargestellt. In einen 500 ml Rundkolben mit Rückfluss-Kühler werden 15.8 g (23.4 mmol)  $\text{H}_2\text{Me}_2\text{Calix}$  und 7.80 g (23.4 mmol)  $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$  vorgelegt. Bei der Zugabe von 120 ml Toluol bei Raumtemperatur entsteht spontan eine dunkelrote Lösung, die für zwei Tage auf 110 °C erhitzt wird. Nach dem Abkühlen ist aus der dunkelroten Lösung ein roter Feststoff ausgefallen ( $[\text{TiCl}(\text{MeCalix})]^{[77]}$ ). Dazu werden 100 ml 10 %ige Salzsäure gegeben und die entstandene Suspension gerührt, bis sie sich fast vollständig entfärbt hat. Die wässrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Die klare, orange-gelbe Lösung wird vollständig eingeeengt, im Vakuum getrocknet und der gelbliche Rückstand in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Das Produkt wird durch die Zugabe von 50 ml Methanol ausgefällt, abfiltriert und anschließend zweimal mit je 10 ml Methanol und einmal mit 5 ml Pentan gewaschen. Ausbeute 11.1 g (72 %), farbloser Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_4]$  [663.0 g/mol]: Ber. (gef.): C 81.53 (81.48), H 8.82 (8.78).

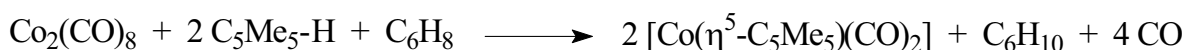
**EI/MS** m/z (%): 663 (100)  $[\text{M}]^+$ , 648 (19)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ , 331 (6)  $[\text{M}]^{2+}$ .

**IR** (Nujol  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3263 (br, vs,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 3164 (br, vs,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 1600 (m), 1298 (s), 1264 (m), 1240 (m), 1205 (vs), 1123 (s), 1104 (m), 1007 (s), 944 (m), 870 (s), 818 (s), 781 (s), 700 (m), 674 (w), 588 (w), 528 (w), 464 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.91 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.98 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.29 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.34 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.35 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.56 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.40 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.52 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.90 (s, 2 H, aryl-H<sub>m</sub>), 6.95 (s, 4 H, aryl-H<sub>m</sub>), 7.09 (s, 2 H, aryl-H<sub>m</sub>), 9.71 (s, 2 H, OH), 9.95 (s, 1 H, OH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (63 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 30.9, 31.25, 31.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.5, 33.1 (CH<sub>2</sub>), 33.7, 33.9, 34.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.9 (OCH<sub>3</sub>), 125.7, 126.0, 126.1, 126.6, 128.1, 128.6, 128.6, 133.6, 143.0, 144.0, 147.2, 148.0, 149.5, 150.8 (aryl-C).

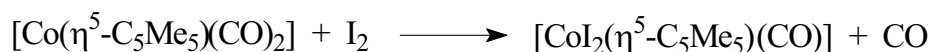
#### 4.2.2 Darstellung von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]



In einem 250 ml Rundkolben werden 8.00 g (23.4 mmol) Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> vorgelegt und mit 80 ml Dichlormethan versetzt. Zur Lösung werden 2.89 g (3.56 ml, 23.4 mmol) 1,3-Cyclohexadien und 4.03 g (4.64 ml, 29.6 mmol) Pentamethylcyclopentadien (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>H) zugegeben und die Reaktionslösung anschließend refluxiert. Nach 45 Minuten werden weitere 3.04 g (3.50 ml, 22.3 mmol) Pentamethylcyclopentadien C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>H zugegeben und für weitere zwei Stunden refluxiert. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene schwarze Produkt [Co(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>] kann direkt für die nächste Reaktion verwendet werden. Ausbeute 10.9 g (93 %), schwarzer Feststoff.

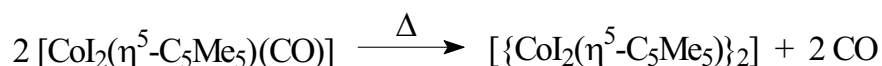
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.91 (s, 15 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.8 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 97.0 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).



In einem 500 ml Rundkolben werden 11.1 g (43.6 mmol) Iod in 200 ml Diethylether vorgelegt. In einem zweiten Rundkolben werden 10.9 g (43.6 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  in 50 ml Diethylether gelöst und über eine Teflonkanüle in die Iodlösung überführt. Die Zugabe erfolgt über einen Zeitraum von ca. 10 Minuten. Das schwarze Reaktionsgemisch wird für eine weitere Stunde gerührt. Der ausgefallene schwarze Niederschlag wird abfiltriert, 3x mit je 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2(\text{CO})]$  kann direkt für die nächste Reaktion verwendet werden. Ausbeute 19.5 g (94 %), schwarzer Feststoff.

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 2960 (w), 2513 (w), 2030 (vs,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1470 (m), 1427 (w), 1381 (s), 1261 (w), 1159 (w), 1106 (w), 1069 (w), 1012 (m), 801 (w), 613 (w), 581 (w), 544 (w), 504 (m), 473 (s), 431 (w).



In einem 250 ml Rundkolben werden 10.0 g (21.0 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2(\text{CO})]$  in 130 ml *n*-Oktan vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren für fünf Stunden refluxiert, wobei ein leichter Stickstoffstrom über dem Reaktionsraum entstehendes CO vertreibt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, kann das ausgefallene schwarze Produkt  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2\}_2]$  über eine Fritte isoliert werden. Der schwarze Niederschlag wird mit 15 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

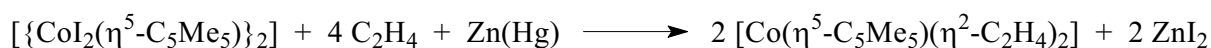
Eine zusätzliche Aufreinigung des Produktes kann mit einer Soxhlet-Apparatur erfolgen. Dabei wird  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2\}_2]$  in einer Hülse vorgelegt und mit 100 ml Dichlormethan über Nacht extrahiert. Ausbeute 8.71 g (92.6 %), schwarzer Feststoff.

**EI/MS**  $m/z$  (%): 641.9 (10)  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2\}_2 - \text{I}_2]^+$ , 447.8 (83)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2]^+$ , 321.0 (100)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2 - \text{I}]^+$ , 193.0 (48)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co} - \text{H}]^+$ , 135.1 (66)  $[\text{C}_5\text{Me}_5]^+$ .

**IR** (KBr [cm<sup>-1</sup>]): 2988 (w), 2955 (m), 2895 (m), 1630 (w, br), 1471 (vs), 1423 (vs), 1371 (vs), 1261 (s), 1155 (w), 1100 (m), 1071 (s), 1012 (vs), 949 (m), 863 (w), 800 (s), 606 (w), 535 (w), 469 (w), 423 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.85 (s, 15 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.6 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 89.9 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).



In einem 100 ml Rundkolben werden 20.0 g (0.31 mol) Zinkstaub eingewogen und mit 25 ml 2M HCl versetzt und gerührt. Hierzu wird eine Lösung aus 1.20 g HgCl<sub>2</sub> in 25 ml 2M HCl gegeben und für fünf Minuten gerührt. Im Anschluss wird die Lösung abdekantiert und das aktivierte Zink mit 2x 25 ml destilliertem Wasser, 2x 25 ml Ethanol sowie 2x 25 ml Diethylether dekantierend gewaschen. Der Zinkstaub wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

In einem 250 ml Rundkolben werden 20.0 g (0.31 mol) aktiviertes Zink vorgelegt und mit 100 ml THF versetzt. Zu dieser Suspension werden unter gleichzeitigem Einleiten von Ethen nach und nach innerhalb von einer Stunde 10.0 g (11.2 mmol) [ $\{\text{CoI}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_2$ ] hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für weitere zwei Stunden gerührt wobei die Farbe von grün nach orange-braun umschlägt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Zinkstaub über Celite abfiltriert. Von der Mutterlauge wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der rotbraune Rückstand in 40 – 50 ml Hexan aufgenommen. Das Lösungsmittel wird auf die Hälfte des Volumens eingengt und das Produkt bei -78 °C auskristallisiert. Nach Abtrennen der orange-braunen Kristalle kann eine weitere Fraktion aus der Mutterlauge erhalten werden, wobei wie im vorangegangenen Schritt verfahren wird. Ausbeute beider Fraktionen 4.1 g (73.1 %), rotbrauner Feststoff.

**Elementaranalyse** für [C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>Co][250.27]: Ber. (gef.) C 67.19 (66.76), H 9.26 (9.17).

**EI/MS** m/z (%): 250.1 (76) [M]<sup>+</sup>, 222.1 (100) [M - (η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>, 194.0 (100) [M - 2 (η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>.

**IR** (KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3052 (vs), 2985 (vs), 2943 (vs), 2909 (vs), 1632 (w,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), 1578 (w), 1487 (m), 1427 (s), 1374 (vs), 1261 (w), 1195 (vs), 1176 (vs), 1068 (m), 1021 (vs), 943 (s), 879 (m), 801 (m), 697 (s), 588 (w), 516 (w), 433 (s), 368 (s).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.00$  (m,  $J = 13.0$  Hz,  $J' = -0.50$  Hz,  $J_{\text{A}} = 18.2$  Hz,  $J_{\text{X}} = 0$  Hz, 4 H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.42 (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 1.71 (m,  $J = 13.0$  Hz,  $J' = -0.50$  Hz,  $J_{\text{A}} = 18.2$  Hz,  $J_{\text{X}} = 0$  Hz, 4 H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.2$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 45.2 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 92.4 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

### 4.2.3 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien ( $\text{Cp}^*\text{H}$ )

#### 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-Tetramethyl- $\gamma$ -Pyron:

In einem 2 L Dreihalskolben mit Rückflußkühler werden 500 ml absolutes MeOH vorgelegt. Man gibt langsam 80.0 g (1.43 mol) KOH sowie 10.6 g (0.43 mol) LiCl hinzu. Die Lösung erwärmt sich dabei stark. Nach Abkühlen auf RT tropft man innerhalb von zehn Minuten 425 ml (4.01 mol) Diethylketon in das Gemisch. Anschließend erwärmt man in einem Wasserbad auf 30 °C. Über zwölf Stunden werden nun 666 ml (10.8 mol) Acetaldehyd durch einen auf 0 °C (Eiskühlung) gekühlten Tropftrichter zugetropft. Die Reaktionstemperatur (30 – 34 °C) lässt sich hierbei durch die Geschwindigkeit der Acetaldehydzugabe steuern. Die Farbe der Reaktionslösung verdunkelt sich während der Zugabe über gelb und grün nach dunkelrot. Anschließend wird das Gemisch bei Raumtemperatur 20 Stunden lang gerührt und schließlich mit verdünnter HCl-Lösung unter Eiskühlung vorsichtig neutralisiert. Die exakte Einstellung des pH-Wertes erfolgt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die organische Phase wird 3x mit je 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  getrocknet. Der pH-Wert der wässrigen Phase wird nochmals überprüft. Die Produktreinigung (Rohprodukt) erfolgt über fraktionierende Vakuumdestillation (20 cm Vigreux-Kolonnen, Schliff: NS 29, Kolonnenkopf, gekühlte Vorlage).

*Ausbeute:* 380.1 g (2.63 mol; 60.7 %)

*Siedetemperatur:* 50 – 120 °C (10 – 14 Torr)

**2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon:**

380.1 g (2.63 mol) des 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-Tetramethyl- $\gamma$ -Pyrons werden mit 140 ml Toluol versetzt. Zu der Mischung werden 45.0 g (0.24 mol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat gegeben. Die Mischung wird am Wasserabscheider erhitzt. Nachdem ein niedrig siedendes Nebenprodukt abdestilliert wurde, werden das bei der Reaktion gebildete Wasser, sowie das Kristallwasser der *p*-Toluolsulfonsäure abgeschieden. Nach zwölf Stunden ist die Reaktion beendet. Die dunkelbraune Lösung wird mit einer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert. Der pH-Wert der wässrigen Phase wird nochmals überprüft. Die organische Phase wird abgetrennt, 3x mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Produktreinigung erfolgt durch fraktionierende Vakuumdestillation (40 cm Vigreux-Kolonnen, Schliff: NS 29, Kolonnenkopf). Bei 80 °C / 50 Torr wird ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton abdestilliert, das als Nebenprodukt entsteht.

*Ausbeute:* 198.9 g (1.44 mol; 54.8 %)

*Siedetemperatur:* 85 – 100 °C (10 – 25 Torr)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.80 (d, 3 H, J = 7.2 Hz, 4-CH<sub>3</sub>), 1.04 (d, 3 H, J = 7.4 Hz, 5-CH<sub>3</sub>), 1.53 (s, 3 H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 3 H, 2-CH<sub>3</sub>), 1.70 (m, 1 H, 5-H), 1.83 (m, 1 H, 4-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.0 (4-CH<sub>3</sub>), 14.7 (5-CH<sub>3</sub>), 15.8 (2-CH<sub>3</sub>), 18.3 (3-CH<sub>3</sub>), 46.9 (4-CH), 49.2 (5-CH), 135.4 (2-C), 170.2 (3-C), 209.2 (1-C).

**1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien:**

46.2 g (1.93 mol) Magnesiumspäne werden zur Aktivierung im Hochvakuum mit der Heißluftpistole ausgeheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 600 ml Ether zugegeben. Zu dieser Suspension lässt man innerhalb von sechs Stunden 116 ml (1.86 mol) Methyljodid (gelöst in 100 ml Ether) zutropfen. Die Reaktion beginnt sofort, erkennbar am Sieden des Lösungsmittels. Die Reaktionsmischung färbt sich langsam grau.

Nach Zugabe des Methyljodids werden zu dem entstandenen *Grignard*-Reagenz 198.9 g (1.44 mol) 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon, gelöst in 50 ml Ether, innerhalb von fünf Stunden zugetropft. Man lässt die milchige, zähflüssige Suspension acht Stunden bei

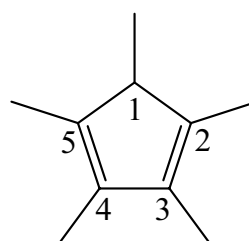
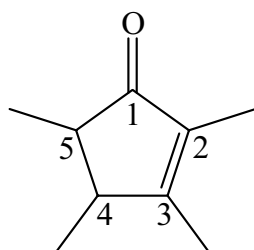
Raumtemperatur rühren. Anschließend gibt man die Mischung auf Eis (5 L Becherglas) und fügt 200 ml konzentrierte Salzsäure hinzu. Die wässrige Phase wird 4x mit je 300 ml Ether extrahiert. (wichtig: die organischen Phasen verdunkeln sich an Luft; man sollte deshalb nach dem Ausethern diese Phasen sofort unter Schutzgas aufbewahren). Um die HCl zu entfernen, gibt man wenige Mg-Späne hinzu und lässt noch zehn Minuten bei RT rühren. Nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wird der Ether langsam und weitgehend abkondensiert. Danach reinigt man das Rohprodukt (orange Lösung) mittels fraktionierender Vakuumdestillation (40 cm Vigreux-Kolonnen, Schliff: NS 29, Kolonnenkopf). Die Temperatur des Ölbadessollte dabei max. 90 – 95 °C betragen.

*Ausbeute*: 153.6 g (1.12 mol; 77.8 %)

*Siedetemperatur*: 27 – 30 °C (2 – 16 Torr), (= Ölbad 45 °C)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.97 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (m, 1 H, H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 11.8 (3-CH<sub>3</sub>), 12.3 (2-CH<sub>3</sub>, 5-CH<sub>3</sub>), 14.9 (3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>), 52.5 (1-C), 135.0 (3-C, 4-C), 138.0 (2-C, 5-C).



2,3,4,5-tetramethylcyclopent-2-enon    1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-1,3-dien

## 4.2.4 Darstellung der Calix[4]aren-Verbindungen

### 4.2.4.1 Darstellung von [V(MeCalix)Cl] 2

In einem Schlenkrohr werden 1.04 g (1.56 mmol) H<sub>3</sub>MeCalix und 389 mg (1.60 mmol) [V(NPh)Cl<sub>3</sub>] eingewogen. Nach Zugabe von 20 ml Toluol bei Raumtemperatur entsteht eine

dunkelbraune Lösung, die über Nacht bei 65 °C gerührt wird. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt ist, werden leichtflüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der verbleibende schwarzbraune Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und für ca. eine Stunde bei 65 °C gerührt. Das Produkt wird anschließend abfiltriert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 1.01 g (87 %), schwarzbrauner Feststoff. Zur Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer konzentrierten Hexanlösung auf -40 °C erhalten.

**Elementaranalyse** für  $[C_{45}H_{55}O_4VCl]$  [746.32 g/mol]: Ber. (gef.): C 72.42 (72.22), H 7.43 (7.43).

**EI/MS** m/z (%): 745 (100)  $[M]^+$ , 730 (31)  $[M - CH_3]^+$ , 709 (26)  $[M - Cl]^+$ .

**UV/Vis:**  $k_{max} = 395$  nm,  $e_{max} = 714$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

**IR** (Nujol [cm<sup>-1</sup>]): 1972 (w), 1430 (m), 1310 (w), 1296 (m), 1257 (m), 1193 (m), 1164 (w), 1081 (m), 1006 (m), 940 (m), 869 (m), 796 (m), 585 (w), 446 (w).

#### 4.2.4.2 Darstellung von $[Li_3(MeCalix)]_2$ 3

Zu einer Lösung von 2.08 g (3.10 mmol) H<sub>3</sub>MeCalix in 60 ml THF werden bei Raumtemperatur 5.90 ml (9.40 mmol) einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan über eine Spritze langsam zugegeben, wobei sich die Lösung orange-rot färbt. Man rührt die Reaktionslösung vier Stunden bei 65 °C. Nachdem die nun hellbraune, klare Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird in 30 ml Hexan aufgenommen und eine Stunde lang auf 60 °C erwärmt. Das unlösliche Produkt wird nach Abkühlen der Reaktionslösung abfiltriert. Ausbeute: 1.64 g, 66 %, farbloser Feststoff. Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden in einem 2-Kammern-Schlenk durch Diffundieren von Hexan in eine konzentrierte Toluollösung erhalten.

**Elementaranalyse** für  $[Li_3(MeCalix)]_2 \cdot C_6H_{14} \cdot 2 C_4H_8O$  [1591.9 g/mol]: Ber. (gef.): C 78.47 (78.35), H 8.86 (8.74).



**EI/MS**  $m/z$  (%): 1361 (100)  $[M]^+$ , 1346 (43)  $[M - CH_3]^+$ , 681 (14)  $[M]^{2+}$ .

**IR** (Nujol  $[cm^{-1}]$ ): 1728 (w), 1310 (vs), 1260 (s), 1205 (s), 1181 (w), 1166 (m), 1154 (w), 1141 (w), 1125 (m), 1094 (s; br), 1041 (s), 1024 (s), 973 (w), 932 (w), 910 (m), 885 (m), 872 (s), 825 (s), 801 (s), 791 (s), 748 (s), 711 (m), 665 (w), 613 (w), 602 (w), 595 (m), 565 (s), 553 (m), 525 (m), 499 (m), 491 (m), 446 (m), 419 (w).

**$^1H$ -NMR** (250 MHz, 25 °C,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.79 (s, 9 H,  $C(CH_3)_3$ ), 0.92 (s, 9 H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.29 (s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ ), 3.18 (d, 2 H,  $^2J_{HH} = 14.5$  Hz,  $CH_2$ ), 3.20 (d, 2 H,  $^2J_{HH} = 13.0$  Hz,  $CH_2$ ), 3.79 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 4.15 (d, 2 H,  $^2J_{HH} = 14.5$  Hz,  $CH_2$ ), 4.26 (d,  $^2J_{HH} = 13.0$  Hz, 2 H,  $CH_2$ ), 6.62 (s, 2 H, aryl- $H_m$ ), 6.71 (s, 2 H, aryl- $H_m$ ), 7.01, 7.03 (s, 4 H, aryl- $H_m$ ).

**$^1H$ -NMR** (250 MHz, 80 °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 0.94 (s, 9 H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.01 (s, 9 H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.23 (s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ ), 3.20 – 3.24 (br, 4 H,  $CH_2$ ), 3.58 (s, br, 3 H,  $OCH_3$ ), 4.25 – 4.45 (br, 4 H,  $CH_2$ ), 6.83 (s, 4 H, aryl- $H_m$ ), 7.00 – 7.15 (br, 4 H, aryl- $H_m$ ).

**$^1H$ -NMR** (250 MHz, 27 °C, THF- $d_8$ ): *Spezies 1*:  $\delta$  = 0.97 (br,  $C(CH_3)_3$ ), 1.23 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 3.00 – 3.45 (br,  $CH_2$ ), 3.55 (s,  $OCH_3$ ), 4.00 – 4.75 (br,  $CH_2$ ), 6.87 (s, aryl- $H_m$ ), 6.98 (s, aryl- $H_m$ ), 7.18 (s, aryl- $H_m$ ); *Spezies 2*: 1.03 (br,  $C(CH_3)_3$ ), 1.20 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 3.00 – 3.45 (br,  $CH_2$ ), 3.52 (s,  $OCH_3$ ), 4.00 – 4.75 (br,  $CH_2$ ), 6.87 (s, aryl- $H_m$ ), 6.98 (s, aryl- $H_m$ ), 7.18 (s, aryl- $H_m$ ).

**$^1H$ -NMR** (250 MHz, –80 °C, THF- $d_8$ ): *Spezies 1*:  $\delta$  = 1.03 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 1.14 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 3.08 (d,  $^2J_{HH} = 10.6$  Hz, 2 H,  $CH_2$ ), 3.16 (d,  $^2J_{HH} = 10.6$  Hz, 2 H,  $CH_2$ ), 3.52 (s,  $OCH_3$ ), 4.35 (d,  $^2J_{HH} = 10.6$  Hz, 2 H,  $CH_2$ ), 4.79 (d,  $^2J_{HH} = 10.6$  Hz, 2 H,  $CH_2$ ), 6.83 (s, aryl- $H_m$ ), 6.94 (s, aryl- $H_m$ ).

**$^7Li$ -NMR** (117 MHz, 80 °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 0.92 (br).

**$^7Li$ -NMR** (117 MHz, 27 °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = –1.87, 1.57, 2.23 (alle br).

**$^7Li$ -NMR** (117 MHz, –80 °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 3.45, 2.45, 2.20, 1.61, 1.22, –2.02 (alle br).

#### 4.2.4.3 Darstellung von $[Na_3(MeCalix)]_2$ 4

In einem Schlenkrohr werden 653 mg (0.99 mmol)  $H_3MeCalix$  und 71.0 mg Natriumhydrid (2.96 mmol) eingewogen und in 20 ml THF gelöst, wobei eine weiße Suspension entsteht. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 65 °C gerührt. Das farblose

Produkt wird abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet. Ausbeute 454 mg (63 %), farbloser Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\{C_{45}H_{55}O_4Na_3\}_2]$  [1457.76 g/mol]: Ber. (gef.): C 74.15 (74.27), H 7.61 (7.48).

**IR** (Nujol  $[cm^{-1}]$ ): 1728 (w), 1590 (m), 1312 (vs), 1202 (m), 1167 (m), 1098 (m), 1008 (m), 876 (m), 822 (m), 800 (m), 726 (s), 720 (s), 564 (w), 521 (w), 488 (w), 429 (w).

**$^1H$ -NMR** (250 MHz, 25 °C,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.76 (s, 9 H,  $C(CH_3)_3$ ), 0.97 (s, 9 H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.30 (s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ ), 3.10 (d, 2 H,  $^2J_{HH} = 14.5$  Hz,  $CH_2$ ), 3.16 (d, 2 H,  $^2J_{HH} = 13.1$  Hz,  $CH_2$ ), 3.49 (d, 2 H,  $^2J_{HH} = 14.5$  Hz,  $CH_2$ ), 3.87 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 4.18 (d, 2 H,  $^2J_{HH} = 12.9$  Hz,  $CH_2$ ), 6.48 (s, 2 H, aryl- $H_m$ ), 6.63 (s, 2 H, aryl- $H_m$ ), 7.04, 7.06 (s, 4 H, aryl- $H_m$ ).

#### 4.2.4.4 Darstellung von $[V(MeCalix)(NPh)]$ 5

In einem Schlenkrohr werden 694 mg (1.05 mmol)  $H_3MeCalix$  eingewogen und in 20 ml THF gelöst. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 2.00 ml (3.14 mmol) einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan zugegeben, wobei eine orange-rote, klare Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 70 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene, in THF gelöste  $[\{Li_3(MeCalix)\}_2]$  wird zu einer Lösung von 260 mg (1.00 mmol)  $[V(NPh)Cl_3]$  in 20 ml THF überführt und für weitere vier Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbleibende rotbraune Feststoff wird in 20 ml Hexan aufgenommen und für eine Stunde bei 65 °C gerührt. Im Anschluss wird das Produkt abfiltriert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 422 mg (53 %), rotbrauner Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[C_{51}H_{60}O_4NV]$  [801.98 g/mol]: Ber. (gef.): C 76.38 (76.26), H 7.54 (7.43), N 1.75 (1.44).

**EI/MS**: m/z (%): 801 (100)  $[M]^+$ , 786 (41)  $[M - CH_3]^+$ .

**IR** (Nujol  $[cm^{-1}]$ ): 1588 (vw), 1298 (m), 1266 (m), 1259 (m), 1246 (m), 1201 (m), 1113 (m), 1091 (m, br), 1012 (m, br), 969 (w), 943 (w), 914 (w), 872 (m), 823 (m), 797 (m),

756 (w), 726 (w), 690 (w), 678 (w), 596 (w), 583 (w), 566 (w), 550 (w), 486 (vw), 461 (w), 429 (vw), 427 (vw).

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.78 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.85 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.43 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.30 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.32 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.80 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.49 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.03 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.65 (t, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 7.41, aryl-H<sub>p</sub>(Ph)), 6.87 (m, 4 H, 7.8 Hz, aryl-H<sub>m</sub>(Ph) und aryl-H<sub>m</sub>), 6.95 (d, 4 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.3, aryl-H<sub>o</sub>(Ph) und aryl-H<sub>m</sub>), 7.27 (s, 2 H, aryl-H<sub>m</sub>), 7.28 (s, 2 H, aryl-H<sub>m</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (63 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 31.6, 31.9, 32.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.3, 34.5, 34.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8, 35.2 (CH<sub>2</sub>), 66.1 (OCH<sub>3</sub>), 125.3, 126.0, 126.4, 127.3, 129.6, 130.2, 131.1, 131.4, 133.5, 145.7, 146.9, 149.3, 149.5, 152.3, 159.6, 162.5 (aryl-C).

#### 4.2.4.5 Darstellung von [V(MeCalix)(NTol)] 6

In einem Schlenkrohr werden 694 mg (1.05 mmol) H<sub>3</sub>MeCalix eingewogen und in 20 ml THF gelöst. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 2.00 ml (3.14 mmol) einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan zugegeben, wobei eine orange-rote, klare Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 70 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene, in THF gelöste [ $\text{Li}_3(\text{MeCalix})_2$ ] wird zu einer Lösung von 262 mg (1.00 mmol) [V(NTol)Cl<sub>3</sub>] in 20 ml THF überführt und für weitere vier Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbleibende rotbraune Feststoff wird in 20 ml Hexan aufgenommen und für eine Stunde bei 65 °C gerührt. Im Anschluss wird das Produkt abfiltriert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 436 mg (53 %), rotbrauner Feststoff.

**Elementaranalyse** für [C<sub>52</sub>H<sub>62</sub>O<sub>4</sub>NV] [815.99]: Ber. (gef.): C 76.54 (76.88), H 7.66 (7.56), N 1.72 (1.58).

**EI/MS:** m/z (%): 815 (100) [M]<sup>+</sup>, 800 (55) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 770 (5) [M - 3 CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**IR** (Nujol [cm<sup>-1</sup>]): 1586 (w), 1302 (m), 1260 (m), 1205 (m), 1095 (m), 1015 (m, br), 920 (w), 871 (w), 799 (m), 580 (w), 553 (vw), 430 (vw).

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, 250 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.77 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.85 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.42 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.29 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.33 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.84 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.51 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.04 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.65 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, aryl-*H*<sub>m</sub>(Tol)), 6.94 (d, 4 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 9.5 Hz, aryl-*H*<sub>o</sub>(Tol) und aryl-*H*<sub>m</sub>), 7.27 (s, 2 H, aryl-*H*<sub>m</sub>), 7.28 (s, 4 H, aryl-*H*<sub>m</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (63 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 31.6, 31.9, 32.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.5, 34.6, 34.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8, 35.2 (CH<sub>2</sub>), 66.0 (OCH<sub>3</sub>), 125.3, 126.2, 126.4, 127.2, 130.1, 131.1, 131.5, 133.6, 139.2, 145.6, 146.7, 149.3, 152.3, 159.6, 162.4, 166.5 (aryl-*C*).

#### 4.2.4.6 Darstellung von [V(MeCalix)(N<sup>t</sup>Bu)] 7

In einem Schlenkrohr werden 694 mg (1.05 mmol) H<sub>3</sub>MeCalix eingewogen und in 20 ml THF gelöst. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 2.00 ml (3.14 mmol) einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan zugegeben, wobei eine orange-rote, klare Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 70 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene, in THF gelöste [ $\text{Li}_3(\text{MeCalix})$ ]<sub>2</sub> wird zu einer Lösung von 228 mg (1.00 mmol) [V(N<sup>t</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>] in 20 ml THF überführt und für weitere vier Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbleibende rotbraune Feststoff wird in 20 ml Hexan aufgenommen und für eine Stunde bei 65 °C gerührt. Im Anschluss wird das Produkt abfiltriert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 835 mg (92 %), rotbrauner Feststoff.

**Elementaranalyse** für [C<sub>49</sub>H<sub>64</sub>O<sub>4</sub>NV] [781.99 g/mol]: Ber. (gef.): C 75.26 (75.20), H 8.25 (8.10), N 1.79 (1.57).

**EI/MS:** m/z (%): 781 (100) [M]<sup>+</sup>, 766 (29) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 710 (16) [M – NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**IR** (Nujol [cm<sup>-1</sup>]): 1600 (w), 1307 (m), 1260 (m), 1203 (s), 1095 (br, m), 1014 (br, m), 919 (w), 872 (m), 798 (m), 678 (vw), 567 (w), 428 (vw).

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.77 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.84 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.41 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.45 (s, 9 H, (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 3.26 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.35

(d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.96 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.46 (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.90 (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 6.93 (s, 4 H, aryl- $H_{\text{m}}$ ), 7.25 (s, 4 H, aryl- $H_{\text{m}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.1$  ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6, 31.9, 32.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.5, 34.6, 34.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.8, 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 67.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 86.0 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 125.3, 126.1, 126.5, 127.1, 129.3, 130.1, 131.0, 131.2, 133.6, 138.6, 145.0, 146.3, 149.3, 152.3, 158.6, 161.4 (aryl-C).

#### 4.2.4.7 Darstellung von $[\text{Nb}(\text{MeCalix})\text{Cl}_2]$ 8

In einem 500 ml Rundkolben werden 18.0 g (26.6 mmol)  $[\text{H}_2\text{Me}_2\text{Calix}]$  und 7.17 g (26.6 mmol)  $\text{NbCl}_5$  eingewogen, in 300 ml Toluol gelöst und für zwölf Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die leichtflüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Der rote Rückstand wird mit wenig  $-20$  °C kaltem Hexan aufgenommen, anschließend abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als Toluoladdukt  $[\text{Nb}(\text{MeCalix})\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8]$ . Ausbeute 22.1 g (91 %), roter Feststoff. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Nb} \cdot \text{C}_7\text{H}_8]$  [915.88 g/mol]: Ber. (gef.): C 68.19 (68.13), H 6.99 (6.99).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 822.2 (100)  $[\text{M}]^+$ , 807.3 (39)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ , 787.2 (10)  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , 772.2 (11)  $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{Cl}]^+$ .

**IR** (Nujol  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 1580 (w), 1320 (m, br), 1206 (s), 1166 (m), 1122 (m), 988 (w), 940 (m), 875 (m), 829 (w), 795 (m), 755 (w), 681 (w), 585 (w), 584 (m), 464 (w), 422 (w), 353 (w), 307 (w).

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.67$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.73 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.34 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.14 (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 13.2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.24 (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.96 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.46 (d, 4 H,  $^2J_{\text{HH}} = 13.2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.99 (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 6.81 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, aryl- $H_{\text{m}}$ ), 6.99 – 7.14 (aryl- $H_{\text{m}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 30.9, 31.2, 32.2$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.0, 34.2, 34.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.7, 35.1 ( $\text{CH}_2$ ), 69.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 124.7, 125.7, 126.9, 127.7 (aryl- $\text{C}_m$ ), 129.7, 132.9, 133.2, 136.3 (aryl- $\text{C}_o$ ), 147.3, 147.4, 149.5 (aryl- $\text{C}_p$ ), 155.3, 160.4, 166.4 (aryl- $\text{C}_i$ ).

#### 4.2.4.8 Darstellung von $[\text{Nb}(\text{MeCalix})(\text{N}^t\text{Bu})]$ 9

In einem Schlenkrohr werden 2.75 g (3.00 mmol)  $[\text{Nb}(\text{MeCalix})\text{Cl}_2]$  und 475 mg (6.00 mmol)  $\text{LiNH}^t\text{Bu}$  eingewogen und mit 30 ml  $-30$  °C kaltem Toluol versetzt. Die hellrote Lösung wird für zwei Stunden bei  $-30$  °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von zwölf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und über Celite abfiltriert. Die orangefarbene Reaktionslösung wird bis zur Trockene im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird mit wenig  $-20$  °C kaltem Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 1.18 g (85 %), orangener Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{49}\text{H}_{64}\text{NNbO}_4]$  [823.96 g/mol]: Ber. (gef.): C 71.43 (71.83), H 7.83 (7.66), N 1.70 (1.56).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 823.3 (10)  $[\text{M}]^+$ , 809.3 (13)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ .

**IR** (Nujol  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 1607 (w), 1322 (m), 1304 (m), 1276 (m), 1206 (m), 1164 (w), 1123 (m), 1108 (w), 987 (w), 938 (w), 920 (m), 876 (w), 858 (w), 830 (w), 797 (m), 754 (w), 673 (w), 584 (w), 584 (m), 563 (m), 551 (m), 502 (w), 463 (w), 427 (w), 384 (w).

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.71$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.80 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.43 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.53 (s, 9 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.26 (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.30 (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.12 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.38 (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 5.00 (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.05 – 7.23 (aryl- $H_m$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 30.8$  ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.9, 31.3, 31.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.4, 33.4, 33.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.2, 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 70.9 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 73.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 124.3, 126.1, 126.5, 127.8 (aryl- $\text{C}_m$ ), 129.4, 130.4, 131.9, 133.9 (aryl- $\text{C}_o$ ), 143.6, 144.2, 149.8 (aryl- $\text{C}_p$ ), 150.4, 151.1, 156.2 (aryl- $\text{C}_i$ ).

#### 4.2.4.9 Darstellung von [Nb(MeCalix)(NTol)] 10

In einem Schlenkrohr werden 2.75 g (3.00 mmol) [Nb(MeCalix)Cl<sub>2</sub>] und 679 mg (6.00 mmol) LiNHTol eingewogen und in 30 ml –30 °C kaltem Toluol gelöst. Die rote Reaktionslösung wird bei –30 °C für zwei Stunden gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch innerhalb von zwölf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, über Celite abfiltriert und die Lösung bis zur Trockene eingengt. Der orangefarbene Rückstand wird in –20 °C kaltem Hexan digeriert, abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 1.48 g (58 %), orangefarbener Feststoff. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer konzentrierten Toluol- sowie Methylenchloridlösung erhalten werden.

**Elementaranalyse** für [C<sub>52</sub>H<sub>62</sub>NNbO<sub>4</sub>] [857.97 g/mol]: Ber. (gef.): C 72.80 (72.45), H 7.28 (7.42), N 1.48 (1.43).

**EI/MS** m/z (%): 857.4 (100) [M]<sup>+</sup>, 842.5 (33) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 812.4 (8.9) [M – 3 CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**IR** (Nujol [cm<sup>-1</sup>]): 1580 (w, br), 1302 (m, br), 1210 (s), 1120 (m), 995 (w), 919 (m), 872 (m), 819 (m), 796 (m), 756 (w), 624 (m), 550 (m), 406 (w), 469 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.18 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.19 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.25 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, Tol-CH<sub>3</sub>), 3.28 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.41 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.37 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.55 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.59 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.03 – 7.24 (aryl-H<sub>m</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (63 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.2 (NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.2, 31.5, 31.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.0, 32.9, 33.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.3, 34.5 (CH<sub>2</sub>), 70.0 (OCH<sub>3</sub>), 124.1, 124.2, 125.5, 125.6, 125.8, 127.8, 128.4, 128.6 (aryl-C<sub>m</sub>), 129.1, 129.2, 130.0, 130.3, 133.5, 133.9 (aryl-C<sub>o</sub>), 143.9, 144.2, 149.5 (aryl-C<sub>p</sub>), 150.4, 152.1, 155.0 (aryl-C<sub>i</sub>).

#### 4.2.4.10 Darstellung von [Nb(MeCalix)(NMes)] 11

In einem Schlenkrohr werden 1.37 g (1.50 mmol) [Nb(MeCalix)Cl<sub>2</sub>] und 520 mg (3.00 mmol) KNHMes eingewogen und in 20 ml –30 °C kaltem Toluol gelöst. Die dunkelrote Lösung wird für zwei Stunden bei –30 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch

innerhalb von zwölf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und über Celite abfiltriert. Die erhaltene Lösung wird bis zur Trockene eingeeengt und der gelbe Rückstand mit wenig  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  kaltem Hexan gewaschen. Ausbeute 800 mg (55 %), gelbes Pulver.

**Elementaranalyse** [ $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{NNbO}_4$ ] [886.03 g/mol]: Ber. (gef.): C 73.20 (73.64), H 7.51 (7.86), N 1.58 (1.82).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 885.0 (100)  $[\text{M}]^+$ , 870.5 (5.67)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ .

**IR** (Nujol [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1601 (w), 1308 (m), 1269 (m), 1209 (s), 1123 (m), 1110 (w), 1030 (w), 986 (w), 936 (w), 920 (m), 871 (m), 850 (m), 823 (m), 754 (w), 694 (w), 674 (w), 586 (w), 560 (s), 523 (w), 464 (m), 427 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.19$  (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $1.27$  (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $2.17$  (s, 3 H,  $p\text{-CH}_3$ ),  $2.32$  (s, 6 H,  $o\text{-CH}_3$ ),  $3.30$  (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $3.42$  (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $4.38$  (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $4.46$  (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ),  $4.61$  (d, 2 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $6.86$  (s, 2 H, Mes-aryl- $H_m$ ),  $7.05 - 7.25$  (aryl- $H_m$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.2, 31.5, 31.9$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $32.9, 33.3, 34.1$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $34.3, 34.5$  ( $\text{CH}_2$ ),  $71.9$  ( $\text{OCH}_3$ ),  $124.0, 125.5, 125.8, 127.8, 128.4$  (aryl- $C_m$ ),  $129.0, 129.2, 130.1, 130.2$  (aryl- $C_o$ ),  $133.7, 134.0, 134.4$  (aryl- $C_p$ ),  $143.8, 150.5, 155.3$  (aryl- $C_i$ ).

#### 4.2.4.11 Darstellung von $[\text{Nb}(\text{MeCalix})(\text{NDipp})] 12$

Eine Lösung von  $[\text{Nb}(\text{MeCalix})\text{Cl}_2]$  (950 mg, 1.00 mmol) in 30 ml Toluol und eine Lösung von  $\text{LiNHDipp}$  (366 mg, 2.00 mmol) in 30 ml THF werden auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, miteinander vereint und für zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von zwölf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend werden die leichtflüchtigen Stoffe im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Hexan aufgenommen und die unlöslichen Anteile werden abfiltriert. Die Mutterlauge wird bis zur Trockene eingeeengt, der erhaltene gelbe Rückstand mit 5 ml kaltem Pentan ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 451 mg (49%), gelber Feststoff. Einkristalle können aus einer gesättigten Hexanlösung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden.



[C<sub>57</sub>H<sub>72</sub>NNbO<sub>4</sub>] [928.11 g/mol].

**EI/MS** m/z (%): 927.4 (100) [M]<sup>+</sup>, 912.4 (11) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 753.3 (5) [M – C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N]<sup>+</sup>.

**IR** (KBr [cm<sup>-1</sup>]): 1753 (w), 1598 (w), 1477 (s), 1428 (m), 1358 (m), 1299 (s), 1266 (s), 1205 (s), 1115 (m), 992 (m), 918 (m), 871 (w), 824 (m), 795 (s), 752 (m), 676 (w), 590 (w), 554 (m), 506 (w), 429 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.72 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.81 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.40 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.54 (d, 12 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 3.29 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.36 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.7 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.95 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.44 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.60 (sept, 1 H, *i*Pr-H), 5.01 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.88 – 7.29 (aryl-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (63 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 28.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 30.4 (*i*Pr-CH), 31.3, 31.8, 32.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.9, 34.2 (CH<sub>2</sub>), 34.4, 34.6, 35.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 71.7 (OCH<sub>3</sub>), 123.6, 124.8, 126.4, 126.5, 127.2, 129.3, 129.7, 130.1, 130.7, 132.1, 134.2, 144.5, 145.2, 145.7, 151.0, 154.6 (aryl-C).

#### 4.2.4.12 Darstellung von [Ta(MeCalix)(N<sup>t</sup>Bu)] 13

In einem Schlenkkolben werden 3.01 g (3.00 mmol) [Ta(MeCalix)Cl<sub>2</sub>] und 475 mg (6.00 mmol) LiNH<sup>t</sup>Bu eingewogen und mit 30 ml –30 °C kaltem Toluol versetzt. Die gelbe Lösung wird für zwei Stunden bei –30 °C gerührt. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und rührt für weitere zwölf Stunden. Im Anschluss wird das entstandene LiCl abgetrennt und die hellgelbe Reaktionslösung bis zur Trockene im Vakuum eingengt. Der farblose Rückstand wird mit wenig kaltem Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 1.35 g (49 %), farbloser Feststoff.

**Elementaranalyse** für [C<sub>49</sub>H<sub>64</sub>NO<sub>4</sub>Ta] [912.00 g/mol]: Ber. (gef.): C 64.53 (63.72), H 7.07 (7.42), N 1.54 (1.67).

**EI/MS** m/z (%): 911.2 (29) [M]<sup>+</sup>, 896.2 (90) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 866.2 (19) [M – 3 CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**IR** (Nujol [cm<sup>-1</sup>]): 1598 (w), 1315 (m), 1209 (m), 1120 (m), 994 (w), 937 (w), 922 (w), 872 (m), 855 (w), 827 (w), 758 (w), 695 (w), 674 (w), 665 (w), 583 (w), 555 (w), 428 (w), 403 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.70 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.80 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.43 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.59 (s, 9 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.25 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.29 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.25 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.37 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.02 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.86 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2.20 Hz, aryl-H<sub>m</sub>), 7.05 – 7.23 (aryl-H<sub>m</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (63 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 31.2, 31.7, 32.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.9 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.7, 34.2, 34.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0, 35.1 (CH<sub>2</sub>), 67.5 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 75.1 (OCH<sub>3</sub>), 124.5, 126.4, 126.8, 129.2 (aryl-C<sub>m</sub>), 130.0, 131.0, 132.2, 134.2 (aryl-C<sub>o</sub>), 144.2, 144.5, 150.2 (aryl-C<sub>p</sub>), 150.6, 151.1, 156.3 (aryl-C<sub>i</sub>).

#### 4.2.4.13 Darstellung von [Ta(MeCalix)(NTol)] 14

In einem Schlenkrohr werden 3.01 g (3.00 mmol) [Ta(MeCalix)Cl<sub>2</sub>] und 679 mg (6.00 mmol) LiNHTol eingewogen und in 30 ml –30 °C kaltem Toluol gelöst. Die gelbe Reaktionslösung wird bei –30 °C für zwei Stunden gerührt, anschließend wird das Reaktionsgemisch innerhalb von zwölf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Das entstandene LiCl wird abfiltriert und die Lösung bis zur Trockene eingengt. Der gelbe Rückstand wird in –20 °C kaltem Hexan digeriert, abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 1.14 g (40 %), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse** für: [C<sub>52</sub>H<sub>62</sub>NTaO<sub>4</sub>] [946.02 g/mol]: Ber. (gef.): C 66.02 (66.74), H 6.61 (6.28), N 1.48 (1.43).

**EI/MS** m/z (%): 946.4 (69) [M]<sup>+</sup>, 931.4 (33) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**IR** (Nujol [cm<sup>-1</sup>]): 1657 (w), 1606 (w), 1497 (m), 1320 (s), 1277 (m), 1237 (w), 1212 (s), 1177 (w), 1119 (m), 1092 (m), 997 (m), 939 (m), 921 (m), 871 (w), 871 (m), 862 (m), 817 (m), 795 (m), 754 (w), 678 (w), 654 (m), 634 (m), 599 (w), 587 (w), 557 (m), 547 (w), 505 (w), 478 (w), 445 (w), 422 (w), 407 (w), 361 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.68 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.79 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.37 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3 H, Tol-CH<sub>3</sub>), 3.28 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.32 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.57 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.94 (d, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.96 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.57 – 7.41 (aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.4$  (Tol-CH<sub>3</sub>) 25.2 (CH<sub>2</sub>), 31.6, 31.1, 32.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.4, 33.6, 34.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7, 35.0, 67.9 (CH<sub>2</sub>), 70.2 (OCH<sub>3</sub>), 121.7, 123.2, 124.4, 125.7, 129.3, 131.8, 132.6, 133.4, 137.9, 143.7, 144.1, 148.9, 154.4, 156.0, 156.8, 158.6 (aryl-C).

## 4.2.5 Darstellung der Cobalt- und Rhodium-Carbenkomplexe

### 4.2.5.1 Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}_2]$ 15

In einem Schlenkrohr werden 316 mg (1.33 mmol)  $[\text{CoCl}_2 \cdot 1,5 \text{ THF}]$  in 20 ml THF gelöst, auf  $-78$  °C abgekühlt und unter Rühren mit 0.40 ml (2.66 mmol) 1,3-Di(*iso*-propyl)-imidazol-2-yliden versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein blauer Niederschlag bildet. Dieser wird über eine G4-Fritte abfiltriert, mit 10 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Durch Abkühlen des Filtrats auf  $-30$  °C lassen sich blaue Einkristalle gewinnen. Ausbeute 471 mg (82 %), blauer Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{CoCl}_2\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_4]$  [434.31 g/mol]: Ber. (gef.): C 49.78 (49.81), H 7.43 (7.63), N 12.90 (12.63).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 433 (27)  $[\text{M}]^+$ , 398 (27)  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , 281 (3)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 246 (12)  $[\text{M} - \text{Cl} - (\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 187 (100)  $[(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{Cl}]^+$ , 152 (51)  $[\text{Im}^{i\text{Pr}}]^+$ , 137 (14)  $[(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - \text{CH}_3]$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3154 (s), 3089 (s), 2976 (s), 2935 (s), 2877 (s), 2735 (w), 2692 (w), 1736 (w), 1629 (m), 1561 (s), 1464 (s), 1419 (s), 1395 (s), 1375 (s), 1334 (w), 1299 (m), 1262 (w), 1215 (s), 1134 (s), 1112 (s), 1066 (m), 1026 (m), 995 (m), 934 (w), 882 (m), 751 (s), 670 (m), 565 (m).

#### 4.2.5.2 Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\text{CH}_3)_2]$ 16

In einem Schlenkrohr werden 1.69 g (3.88 mmol)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}_2]$  eingewogen und in 50 ml THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 4.85 ml MeLi (1.6 M, 7.76 mmol) versetzt. Die Lösung wird unter Rühren innerhalb von zwölf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile werden über Celite abfiltriert. Im Anschluss wird die Lösung bis zur Trockene eingeeengt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.82 g (47 %), dunkelgrüner Feststoff.

$[\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{CoN}_4]$  [393.48 g/mol]

**EI/MS** m/z (%): 377 (15)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ , 363 (100)  $[\text{M} - 2 \text{CH}_3]^+$ , 320 (19)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2 - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 168 (57)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 152 (53)  $[\text{Im}^{i\text{Pr}}]^+$ , 137 (17)  $[(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - \text{CH}_3]$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 2971 (s), 2934 (m), 2873 (w), 2779 (w), 1671 (w), 1603 (w), 1508 (w), 1463 (m), 1445 (w), 1418 (m), 1395 (m), 1368 (m), 1327 (w), 1284 (m), 1260 (m), 1214 (s), 1132 (m), 1081 (m), 1017 (m), 878 (w), 800 (m), 733 (w), 695 (w), 675 (m), 480 (w).

#### 4.2.5.3 Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ 17

In einem Rundkolben werden 3.80 g (8.75 mmol)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}_2]$  sowie drei Äquivalente  $\text{C}_8\text{K}$  (3.54 g, 26.2 mmol) eingewogen, mit 200 ml THF versetzt und die Reaktionsmischung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zur Reaktionslösung werden 1.20 ml (9.63 mmol) 1,5-*cis-cis*-Cyclooctadien zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Farbe der Lösung von blau nach grün umschlägt. Die unlöslichen Bestandteile werden von der Reaktionslösung über Celite abfiltriert. Die flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in 150 ml Toluol digeriert. Unlösliche Rückstände werden erneut über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der grüne Rückstand wird in 150 ml Hexan aufgenommen. Aus der so erhaltenen Lösung fällt ein grünes Pulver aus, welches abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Aus dem Filtrat fallen bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  grüne

Kristalle aus, welche zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute 2.60 g (63%), grüner Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{CoC}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_4]$  [471.60 g/mol] : Ber. (gef.): C 66.22 (61.42), H 9.40 (8.89), N 11.88 (11.13).

**EI/MS** m/z (%): 363 (4)  $[\text{M} - (\text{C}_8\text{H}_{12})]^+$ , 342 (42)  $[\text{M} - (\text{C}_8\text{H}_{12}) - 3 (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 211 (14)  $[\text{M} - (\text{C}_8\text{H}_{12}) - (\text{Im}^{i\text{Pr}})]$ , 191 (3)  $[\text{M} - (\text{C}_8\text{H}_{12}) - 4 (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 168 (60)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 152 (100)  $[\text{Im}^{i\text{Pr}}]^+$ , 137 (40)  $[(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - \text{CH}_3]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 2961 (m), 2928 (m), 2881 (m), 2835 (m), 2794 (m), 1672 (w), 1624 (w), 1558 (w), 1520 (w), 1462 (m), 1413 (m), 1395 (m), 1365 (m), 1303 (m), 1266 (s), 1214 (vs), 1183 (m), 1159 (m), 1133 (m), 1094 (m), 1007 (m), 981 (m), 878 (w), 803 (m), 750 (w), 709 (m), 677 (m), 565 (w), 540 (w).

#### 4.2.5.4 Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3(\text{CO})]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 18

In einem Schlenkrohr werden 684 g (2.00 mmol)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  eingewogen und mit 40 ml THF versetzt. Die Lösung wird auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und unter Rühren werden 0.90 ml (6.00 mmol)  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  zugegeben. Die Reaktionslösung wird innerhalb von zwölf Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die anfangs rotbraune Lösung hat sich im Laufe der Reaktion blau verfärbt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der klebrige Rückstand in Toluol digeriert. Ein erneutes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bringt das Produkt in Form eines leicht klebrigen, dunkelblauen Rückstandes hervor. Ausbeute 1345 mg (94 %), dunkelblauer Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_5]$  [714.64 g/mol]: Ber. (gef.) C 53.78 (51.88), H 6.77 (6.43), N 11.76 (11.26).

**EI/MS** m/z (%): 391 (7)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 363 (99)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CO})]^+$ , 321 (10)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CO}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 278 (14)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CO}) - 2 (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 239 (28)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CO}) - 3 (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 211 (34)  $[\text{M} - 2 (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CO})]$ , 152 (99)  $[\text{Im}^{i\text{Pr}}]^+$ , 137 (46)  $[(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - \text{CH}_3]^+$ , 68 (100)  $[\text{Im}^{i\text{Pr}} - 2 (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ .

**IR** (KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3172 (w), 3142 (w), 2983 (s), 2939 (m), 2878 (w), 2006 (s), 1890 (vs, br,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1664 (m), 1562 (m), 1464 (s), 1421 (s), 1402 (s), 1375 (s), 1288 (s), 1260 (m), 1211 (vs), 1185 (m), 1151 (m), 1129 (m), 1060 (w), 1020 (m), 992 (w), 932 (w), 882 (w), 834 (w), 737 (m), 727 (m), 700 (s), 676 (m), 630 (w), 605 (w), 556 (vs), 442 (w), 424 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 1.01 (s, br, 12 H, *trans*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.21 (s, br, 12 H, *cis*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.48 (s, br, 12 H, *cis*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.59 (m, 2 H, *trans*- $^i\text{Pr-H}$ ), 5.25 (m, 4 H, *cis*- $^i\text{Pr-H}$ ), 7.17 (s, 2 H, *trans*-NCHCHN), 7.34 (s, 4 H, *cis*-NCHCHN).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 21.4 (*cis*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 22.0 (*trans*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.2 (*cis*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.1 (*cis*- $^i\text{Pr-CH}$ ), 52.5 (*trans*- $^i\text{Pr-CH}$ ), 118.5 (*trans*-NCCN), 118.7 (*cis*-NCCN).

#### 4.2.5.5 Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr,Me}})_3(\text{CO})]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 19

In einem Schlenkrohr werden 513 g (1.50 mmol)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  eingewogen und mit 40 ml THF versetzt. Die Lösung wird auf  $-78$  °C abgekühlt und unter Rühren werden 0.56 ml (4.50 mmol)  $\text{Im}^{i\text{Pr,Me}}$  zugegeben. Die Reaktionslösung wird innerhalb von zwölf Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die anfangs rotbraune Lösung hat sich im Laufe der Reaktion blau verfärbt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der klebrige Rückstand in Toluol digeriert. Ein erneutes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bringt das Produkt in Form eines klebrigen, dunkelblauen Rückstandes hervor. Ausbeute: 880 mg (93 %), dunkelblauer Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_5]$  [630.48 g/mol]: Ber. (gef.) C 49.53 (47.73), H 5.76 (5.52), N 13.33 (12.33).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 335 (16)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 307 (96)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CO})]^+$ , 264 (11)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CO}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 222 (40)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CO}) - 2 (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 183 (94)  $[\text{M} - 2 (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CO})]^+$ , 167 (30)  $[\text{M} - 2 (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CO}) - \text{Me}]^+$ , 141 (92)  $[\text{M} - 2 (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CO}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 124 (100)  $[\text{Im}^{i\text{Pr,Me}}]^+$ .

**IR** (KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3137 (w), 2977 (m), 2006 (m), 1883 (vs,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1667 (s), 1630 (m), 1568 (m), 1462 (s), 1444 (s), 1397 (s), 1337 (m), 1263 (m), 1216 (s), 1181 (m), 1157 (m),

1132 (m), 1100 (m), 1085 (m), 1063 (m), 1020 (m), 877 (w), 805 (m), 737 (m), 695 (m), 655 (w), 623 (w), 589 (w), 555 (vs).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.10 (s, br, 6 H, *trans*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, br, 12 H, *cis*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 3.86 (s, br, 3 H, *trans*-CH<sub>3</sub>), 4.06 (s, br, 6 H, *cis*-CH<sub>3</sub>), 4.92 (m, br, 1 H, *trans*-<sup>*i*</sup>Pr-H), 5.03 (m, br, 2 H, *cis*-<sup>*i*</sup>Pr-H), 7.10 (s, br, 2 H, *trans*-NCHCHN), 7.29 (s, br, 4 H, *trans*-NCHCHN).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.0 (*trans*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 22.2 (*cis*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 36.5 (*trans*-CH<sub>3</sub>), 37.1 (*cis*-CH<sub>3</sub>), 52.3 (*cis*-<sup>*i*</sup>Pr-CH), 52.5 (*trans*-<sup>*i*</sup>Pr-CH), 123.9 (*trans*-NCCN), 124.0 (*cis*-NCCN).

#### 4.2.5.6 Darstellung von [Rh(η<sup>2</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 20

Die Darstellung erfolgt unter modifizierten Bedingungen in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.<sup>[112]</sup> In einem Dreihalskolben werden 2.00 g (7.70 mmol) [RhCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O] eingewogen und mit 40 ml 2-Propanol (entgast) sowie 10 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Zur Reaktionslösung werden 6.00 ml (46.0 mmol) Cycloocten zugegeben. Die Lösung wird für weitere 15 Minuten gerührt und verbleibt dann für vier Tage bei Raumtemperatur. Aus der Reaktionslösung fällt ein gelber Feststoff aus, welcher über eine Fritte abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Lagerung sollte unter Inertgasatmosphäre bei -5 °C erfolgen. Ausbeute 2.00 g (74 %), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse** für [C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [717.51 g/mol]: Ber. (gef.) C 53.57 (53.62), H 6.82 (7.964).

**IR** (KBr [cm<sup>-1</sup>]): 2976 (vs), 2918 (vs), 2846 (vs), 2672 (m), 1464 (vs), 1444 (vs), 1385 (w), 1353 (s), 1321 (w), 1276 (m), 1232 (m), 1168 (m), 1142 (m), 1123 (w), 1091 (w), 1068 (w), 1021 (w), 985 (w), 952 (m), 899 (m), 878 (w), 847 (w), 827 (m), 815 (m), 767 (m), 735 (w), 617 (m), 550 (m), 521 (s), 458 (w), 417 (m), 319 (m).

#### 4.2.5.7 Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{Cl}]$ 21

In einem Schlenkrohr werden 525 mg (0.74 mmol)  $[\{\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2\text{Cl}\}_2]$  eingewogen und mit 12 ml Toluol versetzt. Zur Suspension werden 0.68 ml (4.44 mmol)  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  zugegeben, worauf sich sofort eine klare, dunkelrote Lösung bildet. Nach zwölf Stunden Rühren bei Raumtemperatur hat sich eine orangefarbene Suspension gebildet. Der gelbe Niederschlag wird über eine Fritte abgetrennt, mit 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 644 mg (73 %), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{RhN}_6\text{Cl}]$  [595.98 g/mol]: Ber. (gef.) C 54.50 (56.64), H 8.13 (8.09), N 14.12 (13.39).

**EI/MS** m/z (%): 594.3 (40)  $[\text{M}]^+$ , 442.2 (27)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 406.2 (37)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - \text{Cl}]^+$ , 364.1 (71)  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2 - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 254.1 (49)  $[\text{M} - 2(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - \text{Cl}]^+$ , 213.0 (20)  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 153.1 (100)  $[(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3090 (m), 3070 (m), 3024 (m), 2964 (vs), 2931 (s), 2868 (m), 1572 (w), 1496 (w), 1465 (m), 1418 (s), 1391 (vs), 1368 (s), 1292 (s), 1262 (s), 1209 (vs), 1164 (w), 1131 (s), 1101 (m), 1091 (m), 1079 (m), 1059 (m), 1009 (m), 984 (w), 929 (w), 879 (m), 848 (m), 804 (m), 735 (m), 729 (m), 691 (s), 682 (m), 675 (m), 626 (w), 535 (w), 488 (w), 479 (w), 471 (w), 464 (w), 454 (w), 437 (w), 429 (w), 393 (w), 351 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.82$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *cis*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.93 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *cis*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.52 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *trans*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.25 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *trans*- $^i\text{Pr-H}$ ), 6.28 (s, 2 H, *trans*-NCHCHN), 6.46 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *cis*- $^i\text{Pr-H}$ ), 6.47 (s, 4 H, *cis*-NCHCHN).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.3$  (*cis*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.0 (*trans*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 51.0 (*trans*- $^i\text{Pr-CH}$ ), 51.9 (*cis*- $^i\text{Pr-CH}$ ), 115.0 (*trans*-NCCN), 115.7 (*cis*-NCCN), 195.2 (*trans*-NCN), 195.6 (*cis*-NCN).



#### 4.2.5.8 Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ 23

In einem Schlenkrohr werden 472 mg (0.51 mmol)  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  eingewogen, mit 15 ml Toluol versetzt und auf  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zu dieser Suspension werden 78  $\mu\text{l}$  (0.51 mmol)  $\text{Im}^{\text{iPr}}$ , gelöst in 5 ml Toluol, über einen Teflonkanüle zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 24 Stunden gerührt. Aus der mittlerweile gelben Reaktionslösung fällt ein gelber Niederschlag aus. Die Lösung wird eingengt und das Produkt mit wenig Hexan ausgefällt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 180 mg (44 %), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{RhP}_2\text{N}_2\text{Cl}]$  [815.18 g/mol]: Ber. (gef.) C 66.30 (65.72), H 5.69 (5.71), N 3.44 (3.40).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 552 (1)  $[\text{M} - \text{PPh}_3]^+$ , 364 (51)  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)]^+$ , 262 (100)  $[\text{PPh}_3]^+$ , 254 (36)  $[\text{Rh}(\text{Im}^{\text{iPr}})]^+$ , 153 (83)  $[\text{Im}^{\text{iPr}}]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3165 (w), 3121 (w), 3050 (m), 2967 (m), 2937 (w), 2869 (w), 1958 (w), 1899 (w), 1889 (w), 1798 (w), 1662 (w), 1624 (w), 1586 (w), 1573 (w), 1478 (s), 1431 (vs), 1407 (m), 1368 (m), 1328 (w), 1297 (m), 1263 (w), 1215 (s), 1183 (m), 1155 (w), 1130 (w), 1090 (vs), 1027 (m), 998 (w), 884 (w), 846 (w), 802 (w), 745 (s), 695 (vs), 622 (w), 540 (s), 516 (vs), 458 (m), 438 (m) 416 (m).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (*cis*-Konformation):  $\delta = 0.92$  (d, 6 H,  $J = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.67 (d, 6 H,  $J = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 5.89 (sept, 2 H,  $J = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.76 (s, 4 H,  $\text{NCHCHN}$ ), 7.02 – 7.58 (m, 30 H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (*trans*-Konformation):  $\delta = 0.60$  (d, 12 H,  $J = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 5.72 (sept, 2 H,  $J = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.74 (s, 4 H,  $\text{NCHCHN}$ ), 7.02 – 7.58 (m, 30 H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (*cis*-Konformation):  $\delta = 21.6$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.3 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.6 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 116.1 ( $\text{NCCN}$ ), 116.1 ( $\text{NCCN}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (*trans*-Konformation):  $\delta = 22.2$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.6 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 116.8 ( $\text{NCCN}$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (*cis*-Konformation):  $\delta = 37.17$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 37.1$  Hz,  $^1J_{\text{RhP}} = 121.7$  Hz, *cis*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ), 52.91 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 37.1$  Hz,  $^1J_{\text{RhP}} = 207.7$  Hz, *trans*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (*trans*-Konformation):  $\delta = 32.17$  (d,  $^1J_{\text{RhP}} = 154.7$  Hz,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ).

#### 4.2.5.9 Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3(\text{CO})]^+ \text{Cl}^-$ 25

In einem Schlenkrohr werden 50 mg (0.08 mmol)  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{Cl}]$  eingewogen und mit 15 ml THF versetzt. In die klare orangefarbene Lösung wird für 10 min Kohlenmonooxid eingeleitet, wobei sich sofort ein hellgelber Niederschlag bildet. Lässt man den Niederschlag absitzen so erhält man eine klare, farblose, überstehende Lösung. Der gelbe Niederschlag wird über eine Fritte abgetrennt, mit 3 ml THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 36 mg (70 %), hellgelber Feststoff.

$[\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{ON}_6\text{ClRh}]$  [623.09 g/mol]

**EI/MS**  $m/z$  (%): 442.2 (43)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - \text{CO}]^+$ , 406.3 (25)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}}) - \text{CO} - \text{Cl}]^+$ , 364.2 (67)  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2 - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 254.1 (49)  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 213.1 (15)  $[[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 153.2 (100)  $[\text{Im}^{i\text{Pr}}]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3142 (m), 3115 (m), 3051 (vs), 2973 (vs), 2937 (s), 2876 (s), 1950 (vs,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1625 (w), 1567 (m), 1465 (s), 1424 (vs), 1396 (vs), 1372 (vs), 1325 (m), 1293 (vs), 1267 (s), 1219 (vs), 1175 (m), 1131 (s), 1078 (m), 1066 (m), 1022 (m), 995 (w), 935 (w), 881 (w), 809 (m), 736 (s), 675 (m), 629 (w), 592 (w), 559 (m), 503 (w), 440 (w), 419 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 0.99 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *cis*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.16 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *cis*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.43 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *trans*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.82 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *trans*- $^i\text{Pr-H}$ ), 5.23 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *cis*- $^i\text{Pr-H}$ ), 7.22 (s, 2 H, *trans*-NCHCHN), 7.31 (s, 4 H, *cis*-NCHCHN).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 22.7 (*cis*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.4 (*cis*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.6 (*trans*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 53.9 (*trans*- $^i\text{Pr-CH}$ ), 54.2 (*cis*- $^i\text{Pr-CH}$ ), 119.4 (*cis*-NCCN), 119.5 (*trans*-NCCN), 179.7 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 45.9$  Hz, *trans*-NCN), 179.9 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 42.0$  Hz, *cis*-NCN), 193.6 (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 62.8$  Hz, CO).

#### 4.2.5.10 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 27

In einem Schlenkrohr werden 3.10 g (12.4 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  eingewogen, mit 80 ml THF versetzt und die orangefarbene Lösung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 1.89 g (12.4 mmol)  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  erwärmt man unter ständigem Rühren innerhalb von zwölf Stunden auf Raumtemperatur. Im Anschluss an die Reaktion werden die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand erneut in 10 ml *n*-Hexan digeriert. Der ausgefallene hellbraune Niederschlag wird von der Suspension abfiltriert. Durch Einengen der Mutterlauge und Rekristallisation bei tiefen Temperaturen kann eine zweite Fraktion des Produktes erhalten werden. Ausbeute aller Fraktionen 3.40 g (73.2 %), hell-brauner Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{CoN}_2]$  [374.46]: Ber. (gef.) C 67.36 (65.56), H 9.42 (9.22), N 7.48 (7.59).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 374.2 (16)  $[\text{M}]^+$ , 346.2 (99)  $[\text{M} - (\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$ , 304.1 (100)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 194.1 (99.8)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3162 (w), 3122 (w), 3100 (w), 3021 (m), 2972 (s), 2958 (m), 2935 (m), 2907 (m), 2854 (m), 1654 (w), 1633 (w), 1573 (w), 1555 (w), 1470 (w), 1458 (w), 1418 (m), 1396 (m), 1372 (m), 1360 (m), 1278 (s), 1239 (w), 1216 (s), 1261 (w), 1146 (m), 1128 (w), 1107 (m), 1070 (m), 1020 (m), 984 (w), 903 (w), 875 (w), 803 (w), 726 (w), 696 (s), 631 (w), 578 (w), 478 (w), 442 (w), 406 (w), 396 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.14$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (m,  $J = 11.3$  Hz,  $J' = -0.3$  Hz,  $J_{\text{A}} = 19.9$  Hz,  $J_{\text{X}} = 0$  Hz, 2 H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.35 (m,  $J = 11.3$  Hz,  $J' = -0.3$  Hz,  $J_{\text{A}} = 19.9$  Hz,  $J_{\text{X}} = 0$  Hz, 2 H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.79 (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 6.21 (sept., 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.24 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 1.25$  (m,  $J = 11.3$  Hz,  $J' = -0.3$  Hz,  $J_{\text{A}} = 19.9$  Hz,  $J_{\text{X}} = 0$  Hz, 2 H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.35 (m,  $J = 11.3$  Hz,  $J' = -0.3$  Hz,  $J_{\text{A}} = 19.9$  Hz,  $J_{\text{X}} = 0$  Hz, 2 H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.16 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.68 (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 6.16 (sept., 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.35 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.7$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 25.6 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.7 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 29.5 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 51.9 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 88.7 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 117.4 (NCCN), 193.2 (NCN).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 11.2$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 25.1 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.2 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 29.1 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 51.5 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 88.1 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 116.9 (NCCN), 193.8 (NCN).

#### 4.2.5.11 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 28

In einem Doppelwandkolben werden 5.40 g (28.57 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$  eingewogen, mit 200 ml THF versetzt und auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend werden 1.5 Äquivalente (5.79 g, 42.86 mmol)  $\text{C}_8\text{K}$  zugegeben und in die Reaktionslösung wird für 24 Stunden Ethen eingeleitet. Im Anschluss werden 20 ml Toluol zugegeben und die Reaktionslösung auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. In einem zweiten Schlenkrohr werden 4.35 ml (4.35 g, 28.57 mmol)  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  in 50 ml Toluol gelöst und auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Die Toluol/Carben-Lösung wird über einen Zeitraum von einer Stunde in die Reaktionslösung überführt und für zwei Stunden bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von zwölf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die dunkle Lösung wird über Celite abfiltriert und der Filterkuchen so lange mit Pentan gewaschen bis keine Färbung mehr auftritt. Die Mutterlauge wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der dunkle Rückstand wird mit 100 ml Pentan aufgenommen, dabei bleiben  $\text{KCp}$  und eventuelle Nebenprodukte als unlösliche Rückstände zurück. Die überstehende rote Lösung wird vorsichtig über Celite abdekantiert. Der unlösliche Rückstand wird mehrmals mit Pentan gewaschen bis keine Rotfärbung mehr auftritt. Die vereinten Mutterlaugen werden bis zur Trockene eingengt. Man erhält das spektroskopisch reine Produkt. Einkristalle können aus einer gesättigten Pentanlösung bei tiefen Temperaturen erhalten werden. Ausbeute 5.92 g (70 %), rotbrauner Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{CoN}_2]$  [304.32 g/mol]: Ber. (gef.) C 63.15 (62.78), H 8.28 (8.15), N 9.21 (9.26).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 303.9 (11)  $[\text{M}]^+$ , 275.9 (85)  $[\text{M} - (\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$ , 233.7 (88)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 191.9 (67)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - 2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 123.9 (100)  $[\text{M} - (\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4) - (\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3159 (w), 3127 (m), 3093 (m), 3029 (s), 2972 (vs), 2931 (s), 2868 (m), 1801 (w), 1644 (w), 1601 (w), 1546 (w), 1516 (w), 1458 (m), 1415 (s), 1397 (s), 1369 (vs), 1345 (m), 1290 (vs), 1250 (m), 1211 (vs), 1155 (s), 1131 (m), 1105 (m), 1079 (m), 1055 (m), 1021 (m), 1010 (m), 988 (m), 902 (m), 877 (m), 817 (w), 783 (vs), 723 (w), 694 (vs), 628 (w), 588 (w), 573 (w), 481 (w), 438 (w), 375 (w), 335 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.04$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.11 (m,  $J = 11.2\text{ Hz}$ ,  $J' = -0.3\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{A}} = 16.8\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{X}} = 0\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2.57 (m,  $J = 11.2\text{ Hz}$ ,

$J' = -0.3$  Hz,  $J_A = 16.8$  Hz,  $J_X = 0$  Hz, 2 H,  $C_2H_4$ ), 4.67 (s, 5 H,  $C_5H_5$ ), 6.22 (s, 2 H, NCHCHN), 6.61 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 2 H,  $^iPr-H$ ).

$^1H$ -NMR (400 MHz, 90 °C,  $C_7D_8$ ):  $\delta = 0.88$  (s, br, 2 H,  $C_2H_4$ ), 1.11 (d, 12 H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $^iPr-CH_3$ ), 2.31 (s, br, 2 H,  $C_2H_4$ ), 4.50 (s, 5 H,  $C_5H_5$ ), 6.32 (s, 2 H, NCHCHN), 6.66 (sept,  $J = 6.7$  Hz, 2 H,  $^iPr-H$ ).

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, 25 °C,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 23.1$  ( $C_2H_4$ ), 24.1 ( $^iPr-CH_3$ ), 24.8 ( $^iPr-CH_3$ ), 52.7 ( $^iPr-CH$ ), 81.3 ( $C_5H_5$ ), 117.4 (NCCN), 189.4 (NCN).

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, 25 °C,  $C_7D_8$ ):  $\delta = 22.7$  ( $C_2H_4$ ), 23.6 ( $^iPr-CH_3$ ), 24.4 ( $^iPr-CH_3$ ), 52.2 ( $^iPr-CH$ ), 80.8 ( $C_5H_5$ ), 116.9 (NCCN), 189.3 (NCN).

#### 4.2.5.12 Darstellung von $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(Im^{iPr})(CO)]$ 29

In einem Schlenkrohr werden 482 mg (1.30 mmol)  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-C_2H_4)]$  vorgelegt und in 20 ml THF gelöst. In die Lösung wird für zwei Stunden CO eingeleitet, dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung nach dunkelrot. Im Anschluss wird das Lösungsmittel entfernt und der dunkle, klebrige Rückstand in Pentan aufgenommen. Das Pentan wird im Vakuum entfernt und man erhält das spektroskopisch reine Reaktionsprodukt als braunen Feststoff. Kristalle können aus einer gesättigten Methanollösung bei tiefen Temperaturen erhalten werden. Ausbeute 486 mg (100 %), brauner Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[C_{20}H_{31}CoN_2O]$  [374.41 g/mol]: Ber. (gef.) C 64.16 (62.28), H 8.35 (8.25), N 7.48 (7.40).

**EI/MS** m/z (%): 374.4 (72)  $[M]^+$ , 346.3 (84)  $[M-CO]^+$ , 304.2 (100)  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(Im^{iPr})-(CH_2=CHCH_3)]^+$ , 194.1 (99.8)  $[M-(Im^{iPr})-CO]^+$ .

**IR** (KBr  $[cm^{-1}]$ ): 3727 (w), 3163 (w), 3126 (w), 3101 (w), 2979 (s), 2938 (s), 2903 (s), 1877 (vs,  $\nu_{CO}$ ), 1656 (w), 1611 (m), 1457 (m), 1418 (s), 1396 (s), 1371 (s), 1261 (w), 1215 (vs), 1131 (m), 1108 (m), 1076 (m), 1024 (m), 991 (w), 877 (w), 802 (w), 727 (w), 632 (w), 567 (w), 488 (w), 383 (w).

**UV/VIS** (THF):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 434 (1676) nm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.16$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.17 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.92 (s, 15 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.69 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.41 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C, Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta = 1.26$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.97 (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 5.58 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 7.27 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.4$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 23.7 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.6 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.7 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 91.7 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 117.5 ( $\text{NCCN}$ ), 190.1 ( $\text{NCN}$ ), 211.8 ( $\text{CO}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C, Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta = 12.2$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 23.8 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.6 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 53.3 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 91.8 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 119.0 ( $\text{NCCN}$ ), 188.8 ( $\text{NCN}$ ), 210.6 ( $\text{CO}$ ).

**CV:** [**29** 0.01 M in THF/0.1 M( $\text{N}^n\text{Bu}_4$ )( $\text{PF}_6$ ), Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s].  $E_{1/2} = 559$  mV ( $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = -25.44$ ),  $E_{1/2} = -568$  mV ( $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = -1.13$ ). (relativ zu Ag/AgCl, Ferrocen  $E_{1/2} = 352$  mV)

#### 4.2.5.13 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$ **30**

In einem Schlenkrohr werden 304 mg (1.00 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  vorgelegt und in 10 ml Toluol gelöst. In die Lösung wird für zwei Stunden CO eingeleitet, dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung nach dunkelrot. Im Anschluss wird das Lösungsmittel entfernt und der dunkle klebrige Rückstand in Pentan aufgenommen. Das in Pentan schlecht lösliche Produkt wird abfiltriert und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält das spektroskopisch reine Reaktionsprodukt in Form eines gelb-braunen Pulvers. Kristalle können aus einer gesättigten Toluollösung bei tiefen Temperaturen erhalten werden. Ausbeute 200 mg (66 %), gelb-brauner Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CoN}_2\text{O}]$  [304.28 g/mol]: Ber. (gef.) C 59.21 (53.94), H 6.96 (6.67), N 9.21 (8.49).

**EI/MS** m/z (%): 304.1 (19)  $[\text{M}]^+$ , 276.1 (29)  $[\text{M} - \text{CO}]^+$ , 234.0 (100)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 192.0 (14)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - 2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ ,

169.0 (10)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 127.0 (10)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - 2 (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 123.9 (55)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^+$ , 68 (21)  $[(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - 2 (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3167 (w), 3132 (w), 3100 (w), 2974 (m), 2930 (m), 2872 (w), 1892 (vs,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1661 (w), 1560 (m), 1461 (m), 1420 (s), 1404 (s), 1372 (s), 1300 (s), 1259 (w), 1214 (s), 1134 (m), 1106 (m), 1080 (w), 1062 (w), 1028 (m), 1012 (m), 993 (m), 879 (w), 789 (s), 729 (w), 701 (m), 670 (w), 630 (w), 572 (w), 484 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.03$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 4.87 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.99 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.38 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C, Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta = 1.37$  (s, br, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.67 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.91 (m, 2 H,  $^i\text{Pr-H}$ ), 7.33 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.6$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 53.3 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 81.7 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 117.9 (NCCN). Die Signale des Carbenkohlenstoffatoms (NCN) und des Carbonylliganden (CO) können aufgrund der begrenzten Löslichkeit in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und ungeachtet einer deutlich erhöhten Pulszahl nicht detektiert werden.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C, Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta = 23.8$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 54.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 81.9 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 119.5 (NCCN), 182.5 (NCN), 210.7 (CO).

#### 4.2.5.14 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\kappa^2\text{-CO}_3)$ 31

In einem Schlenkrohr werden 210 mg (0.56 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  vorgelegt und in 20 ml Toluol gelöst. In die Lösung wird für maximal eine Minute Sauerstoff eingeleitet, dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung sofort von dunkelrot nach violett. Aus der Lösung beginnt ein violetter Feststoff auszufallen, welcher über eine Fritte abgetrennt und mit wenig Toluol gewaschen wird. Der violette Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man aus einer gesättigten Aceton-Lösung bei Raumtemperatur. Ausbeute 210 mg (93 %), violetter Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{CoN}_2\text{O}_3]$  [406.41 g/mol]: Ber. (gef.) C 59.11 (56.38), H 7.69 (7.58), N 6.89 (6.89).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 406.4 (1)  $[M]^+$ , 363.2 (2)  $[M - (CH_2=CHCH_3)]^+$ , 346.2 (5)  $[M - CO_3]^+$ , 304.1 (44)  $[M - CO_3 - (CH_2=CHCH_3)]^+$ , 194.1 (24)  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co]^+$ , 168.1 (28)  $[Co(Im^{iPr}) - (CH_2=CHCH_3)]^+$ , 152.2 (48)  $[Im^{iPr}]^+$ , 110.1 (99)  $[(Im^{iPr}) - (CH_2=CHCH_3)]^+$ , 68.1 (99)  $[(Im^{iPr}) - 2(CH_2=CHCH_3)]^+$ .

**IR** (KBr  $[cm^{-1}]$ ): 3083 (w), 2986 (w), 2964 (w), 2919 (w), 1656 (m), 1612 (vs,  $\nu_{CO}$ ), 1498 (w), 1466 (w), 1425 (w), 1409 (w), 1391 (w), 1374 (w), 1300 (w), 1265 (w), 1241 (m), 1216 (w), 1130 (w), 1098 (w), 1082 (w), 1026 (w), 824 (w), 804 (w), 730 (m), 696 (w), 667 (w), 474 (w).

**UV/VIS** (THF):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 499 (736), 552 (661) nm.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz, 25 °C, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 1.29 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 6.4$  Hz,  $CH_3$ ), 1.48 (s, 15 H,  $CH_3$ ), 1.67 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  $CH_3$ ), 4.97 (sept, 2 H,  $J = 6.8$  Hz,  $iPr-H$ ), 7.58 (s, 2 H,  $NCHCHN$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz, 25 °C, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 10.0 ( $C_5(CH_3)_5$ ), 24.4 ( $iPr-CH_3$ ), 26.4 ( $iPr-CH_3$ ), 53.9 ( $iPr-CH$ ), 92.6 ( $C_5(CH_3)_5$ ), 121.4 (NCCN), 163.8 (NCN), 210.5 ( $CO_3$ ).

#### 4.2.5.15 Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-CS_2)]$ 32

In einem Schlenkrohr werden 137 mg (0.37 mmol) des Ethenkomplexes  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-C_2H_4)]$  eingewogen und mit 10 ml Toluol versetzt. Zu der klaren Reaktionslösung gibt man 22  $\mu$ l (0.37 mmol)  $CS_2$ , worauf sich die Lösung sofort trübt. Das Reaktionsgemisch wird für weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran werden im Vakuum die leicht flüchtigen Bestandteile entfernt und der rote Rückstand mit Pentan aufgenommen. Über eine Produktfritte wird der rote Rückstand von der Mutterlauge abgetrennt. Der Rückstand wird erneut mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus einer gesättigten Toluol-Pentanlösung können bei 0 °C Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute 72 mg (68 %), roter Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[C_{15}H_{21}CoN_2S_2]$  [352.40 g/mol]: Ber. (gef.) C 51.13 (48.75), H 6.01 (5.96), N 7.95 (7.05).



**EI/MS**  $m/z$  (%): 352.0 (5)  $[M]^+$ , 319.9 (99)  $[M - S]^+$ , 275.9 (99)  $[M - CS_2]^+$ , 233.9 (99)  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr}) - (CH_2=CHCH_3)]^+$ , 191.9 (100)  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr}) - 2(CH_2=CHCH_3)]^+$ , 126.9 (100)  $[Co(Im^{iPr}) - 2(CH_2=CHCH_3)]^+$ , 123.9 (99)  $[(\eta^5-C_5H_5)Co]^+$ .

**IR** (KBr  $[cm^{-1}]$ ): 3162 (w), 3128 (w), 3099 (w), 2973 (s), 2929 (m), 2868 (w), 1554 (w), 1459 (w), 1446 (w), 1420 (s), 1410 (s), 1370 (s), 1299 (m), 1262 (s), 1209 (s), 1160 (vs), 1108 (vs), 1025 (s), 805 (vs), 725 (m), 690 (s), 641 (s), 595 (w), 475 (w), 445 (w), 398 (w).

**$^1H$ -NMR** (400 MHz, 25 °C,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.85$  (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $^iPr-CH_3$ ), 0.96 (d, 3 H,  $J = 6.7$  Hz,  $^iPr-CH_3$ ), 1.10 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $^iPr-CH_3$ ), 1.23 (d, 3 H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $^iPr-CH_3$ ), 4.66 (s, 5 H,  $C_5H_5$ ), 6.18 (s, 1 H,  $NCHCHN$ ), 6.27 (s, 1 H,  $NCHCHN$ ), 6.46 (sept, 1 H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $^iPr-H$ ), 6.64 (sept, 1 H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz,  $^iPr-H$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz, 25 °C,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 24.0$  ( $^iPr-CH_3$ ), 24.5 ( $^iPr-CH_3$ ), 24.7 ( $^iPr-CH_3$ ), 24.9 ( $^iPr-CH_3$ ), 52.3 ( $^iPr-CH$ ), 52.9 ( $^iPr-CH$ ), 86.3 ( $C_5H_5$ ), 119.0 (NCCN), 119.4 (NCCN). Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms (NCN) kann aufgrund der begrenzten Löslichkeit in  $C_6D_6$  und ungeachtet einer deutlich erhöhten Pulszahl nicht detektiert werden.

#### 4.2.5.16 Darstellung von $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-C_2Ph_2)]$ 33

In einem Schlenkrohr werden 187 mg (0.50 mmol)  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-C_2H_4)]$  sowie 89 mg (0.50 mmol) Diphenylacetylen (Tolan) vorgelegt und in 10 ml Toluol gelöst. Die anfangs rote Reaktionslösung wird unter stetigem Rühren für acht Stunden auf 80 °C erhitzt, wobei sie sich weinrot verfärbt. Im Anschluss werden im Vakuum bei Raumtemperatur die leichtflüchtigen Bestandteile entfernt. Der klebrige Rückstand wird in Pentan digeriert, wobei ein dunkelroter Feststoff zurück bleibt. Der Feststoff wird von der Mutterlauge über eine Fritte abgetrennt, anschließend mit 5 ml Aceton und 5 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist in  $C_6D_6$ , Aceton- $d_6$  und DMSO- $d_6$  nahezu unlöslich. Ausbeute 150 mg (57 %), roter Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[C_{33}H_{41}CoN_2]$  [524.63 g/mol]: Ber. (gef.) C 75.55 (73.57), H 7.88 (7.70), N 5.34 (5.00).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 524 (7)  $[M]^+$ , 372 (100)  $[M - (\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 346 (84)  $[M - (\text{C}_2\text{Ph}_2)]^+$ , 304 (84)  $[M - (\text{C}_2\text{Ph}_2) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 238 (79)  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{Ph}_2)]^+$ , 194 (77)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]^+$ , 178 (94)  $[\text{C}_2\text{Ph}_2]^+$ , 152 (60)  $[\text{Im}^{i\text{Pr}}]^+$ , 68 (76)  $[\text{Im}]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3164 (w), 3050 (w), 2971 (s), 2901 (m), 1768 (vs), 1631 (m), 1584 (m), 1479 (w), 1440 (m), 1415 (m), 1396 (m), 1367 (m), 1281 (s), 1261 (s), 1215 (vs), 1098 (s, br), 1022 (vs), 904 (w), 876 (w), 803 (s), 755 (s), 695 (vs), 626 (w), 581 (m), 510 (m), 455 (w, br).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 0.60 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.49 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.69 (s, 15 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.56 (m, 2 H,  $i\text{Pr-H}$ ), 6.83 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ), 7.00 (m, 2 H,  $\text{Aryl-H}_p$ ), 7.19 (m, 4 H,  $\text{Aryl-H}_m$ ), 7.93 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $\text{Aryl-H}_o$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 0.62 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.51 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.71 (s, 15 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.54 (m, 2 H,  $i\text{Pr-H}$ ), 6.69 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ), 7.09 (m, 2 H,  $\text{aryl-H}_p$ ), 7.28 (m, 4 H,  $\text{aryl-H}_m$ ), 7.96 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{aryl-H}_o$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 11.4 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 24.7 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.8 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 51.8 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 89.5 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 118.1 ( $\text{NCCN}$ ), 124.3 ( $\text{aryl-C}_p$ ), 128.1 ( $\text{aryl-C}_m$ ), 130.2 ( $\text{aryl-C}_o$ ). Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms ( $\text{NCN}$ ) kann aufgrund der begrenzten Löslichkeit in THF- $d_8$  und ungeachtet einer deutlich erhöhten Pulszahl nicht detektiert werden.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 11.7 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 24.6 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.8 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 51.4 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 89.4 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 117.4 ( $\text{NCCN}$ ), 124.0 ( $\text{Aryl-C}_p$ ), 127.9 ( $\text{Aryl-C}_m$ ), 128.7 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 129.7 ( $\text{Aryl-C}_o$ ), 134.9 ( $\text{Aryl-C}_i$ ), 217.0 ( $\text{NCN}$ ).

#### 4.2.5.17 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ 34

In einem Schlenkrohr werden 304 mg (1.00 mmol) des Ethenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und 178 mg (1.00 mmol) Diphenylacetylen eingewogen und mit 10 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung intensiv rot färbt. Im Anschluss wird im Vakuum das Lösungsmittel entfernt und der rote Rückstand mit 10 ml Pentan aufgenommen. Über eine Produktfritte wird der rote Rückstand von der Mutterlauge abgetrennt. Der

Rückstand wird erneut mit wenig (5 ml) Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus einer gesättigten Toluollösung können bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  Kristalle in Form von sehr feinen Nadeln erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute 350 mg (77 %), roter Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{CoN}_2]$  [454.50 g/mol]: Ber. (gef.) C 74.00 (72.38), H 6.87 (6.73), N 6.16 (6.14).

**EI/MS** m/z (%): 454.2 (3)  $[\text{M}]^+$ , 276.1 (24)  $[\text{M} - \text{Tolan}]^+$ , 234.0 (49)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 178.0 (100)  $[\text{Tolan}]^+$ , 152.1 (17)  $[\text{Im}^{\text{iPr}}]^+$ , 124.0 (26)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3169 (w), 3086 (w), 2975 (s), 2932 (w), 2871 (w), 1788 (vs,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), 1657 (w), 1585 (s), 1479 (s), 1440 (m), 1417 (m), 1402 (s), 1370 (s), 1294 (s), 1257 (m), 1214 (s), 1169 (w), 1133 (w), 1107 (w), 1069 (w), 1024 (m), 996 (m), 886 (w), 789 (vs), 756 (s), 740 (m), 694 (vs), 628 (w), 584 (m), 511 (m), 382 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.64$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.06 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.95 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.06 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ), 6.98 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 7.13 (m, 2 H, aryl- $H_p$ ), 7.30 (m, 4 H, aryl- $H_m$ ), 8.19 (m, 4 H, aryl- $H_o$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.4$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.4 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.9 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 80.9 (Cp-C), 117.6 (NCCN), 125.3 (aryl- $\text{C}_p$ ), 128.9 (aryl- $\text{C}_m$ ), 129.4 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 131.0 (aryl- $\text{C}_o$ ), 137.1 (aryl- $\text{C}_i$ ), 183.0 (NCN).

#### 4.2.5.18 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ 35

In einem Schlenkrohr werden 76 mg (0.25 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  sowie 89 mg (0.50 mmol) Diphenylacetylen vorgelegt und in 5 ml Toluol gelöst. Die anfangs rote Reaktionslösung wird unter stetigem Rühren für 16 Stunden auf  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt wobei sie sich zuerst nach weinrot und dann nach rotbraun verfärbt. Im Anschluss werden im Vakuum bei Raumtemperatur die leichtflüchtigen Bestandteile entfernt. Der klebrige Rückstand wird in Pentan digeriert um das bei der Reaktion freigesetzte Carben abzutrennen. Der Feststoff wird

von der Mutterlauge über eine Fritte abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 77 mg (56 %), brauner Feststoff.

$[\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{Co}]$  [550.63 g/mol]:

**EI/MS** m/z (%): 550.2 (100)  $[\text{M}]^+$ , 473.0 (23)  $[\text{M} - \text{Ph}]^+$ , 372.2 (11)  $[\text{M} - (\text{C}_2\text{Ph}_2)]^+$ , 194.1 (3)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]^+$ , 178.1 (39)  $[\text{C}_2\text{Ph}_2]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3057 (w), 2972 (m), 2900 (w), 1595 (s), 1499 (vs), 1480 (w), 1445 (m), 1380 (m), 1262 (w), 1216 (w), 1106 (m), 1066 (m), 1025 (m), 910 (m), 803 (w), 779 (m), 744 (s), 705 (vs), 699 (vs), 579 (m), 559 (vs), 472 (m), 332 (s).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.47$  (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 7.05 – 7.07 (m, 4 H, aryl- $H_p$ ), 7.09 – 7.12 (m, 8 H, aryl- $H_m$ ), 7.53 (d, 8 H, aryl- $H_o$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.9$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 73.5 ( $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ), 90.2 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 126.6 (aryl- $C_p$ ), 128.9 (aryl- $C_m$ ), 129.7 (aryl- $C_o$ ), 137.7 (aryl- $C_i$ ).

#### 4.2.5.19 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$ 36

In einem Schlenkrohr werden 784 mg (2.00 mmol) der Ethenverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und 248 mg (8.00 mmol) weißer Phosphor eingewogen und mit 25 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, im Anschluss das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rote Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausbeute 800 mg (85 %), roter Feststoff. Die Umsetzung der Reaktion in einem NMR-Rohr verläuft quantitativ.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{CoN}_2\text{P}_4]$  [470.30 g/mol]: Ber. (gef.) C 48.52 (48.32), H 6.64 (6.73), N 5.96 (5.89).

**EI/MS** m/z (%): 470.4 (6)  $[\text{M}]^+$ , 346.3 (19)  $[\text{M} - \text{P}_4]^+$ , 304.3 (21)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 194.2 (13)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]^+$ , 152.2 (54)  $[(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3100 (w), 2970 (m), 2926 (w), 2867 (w), 1631 (w), 1459 (w), 1416 (w), 1397 (m), 1367 (m), 1289 (m), 1207 (m), 1131 (w), 1106 (w), 1078 (w), 1055 (w), 1023 (w), 879 (w), 798 (m), 727 (w), 689 (m), 627 (w), 589 (w), 558 (w), 398 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.08 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.47 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 15 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 5.21 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, <sup>i</sup>Pr-H), 6.46 (s, 2 H, NCHCHN).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 10.4 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 25.3 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 27.1 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 52.4 (<sup>i</sup>Pr-CH), 93.4 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 119.6 (NCCN), 183.6 (NCN).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -165.87 ppm (dvd, P<sub>4</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 149 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 160 Hz.), -296.88 ppm (dvt, P<sub>4</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 149 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 160 Hz.), -347.59 ppm (q, P<sub>4</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 149 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 160 Hz); A<sub>2</sub>XY-Spinsystem.

#### 4.2.5.20 Darstellung von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Im<sup>i</sup>Pr)(η<sup>2</sup>-P<sub>4</sub>)] 37

In einem Schlenkrohr werden 608 mg (2.00 mmol) des Ethenkomplexes [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Im<sup>i</sup>Pr)(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] und 248 mg (8.00 mmol) weißer Phosphor eingewogen und mit 25 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, im Anschluss das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rote Rückstand wird erneut in Pentan aufgenommen, die Suspension über eine Fritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 670 mg (83.7%), roter Feststoff.

**Elementaranalyse** für [C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>] [400.16 g/mol]: Ber. (gef.) C 42.02 (42.23), H 5.29 (6.54), N 7.00 (5.36).

**EI/MS** m/z (%): 368.3 (5) [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(Im<sup>i</sup>Pr)(P<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, 216.2 (8) [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(P<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, 152.1 (50) [Im<sup>i</sup>Pr]<sup>+</sup>.

**IR** (KBr [cm<sup>-1</sup>]): 2970 (w), 2927 (w), 2867 (w), 1632 (w), 1461 (w), 1417 (w), 1397 (w), 1367 (w), 1288 (w), 1261 (w), 1208 (m), 1132 (w), 1109 (w), 1024 (w), 879 (w), 834 (w), 796 (m), 728 (w), 691 (w), 627 (w), 558 (w), 399 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.90 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.35 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 4.44 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.91 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.3 Hz, <sup>i</sup>Pr-H), 6.43 (s, 2 H, NCHCHN). Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms (NCN) kann aufgrund der begrenzten Löslichkeit in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und ungeachtet einer deutlich erhöhten Pulszahl nicht detektiert werden.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.9$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.1 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 53.2 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 87.7 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 119.6 (NCCN).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -190.77$  (t,  $P_4$ ,  $^1J_{\text{PP}} = 155$  Hz),  $-305.19$  (dvt,  $P_4$ ,  $^1J_{\text{PP}} = 150$  Hz und  $^1J_{\text{PP}} = 158$  Hz),  $-360.22$  (q,  $P_4$ ,  $^1J_{\text{PP}} = 160$  Hz);  $\text{A}_2\text{XY}$ -Spinsystem.

#### 4.2.5.21 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)$ **38**

In einem Schlenkrohr werden 187 mg (0.50 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und 31.0 mg (1.00 mmol) weißer Phosphor eingewogen und mit 10 ml Toluol versetzt. Die Reaktionslösung wird für fünf Stunden auf 50 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der rotbraune Rückstand getrocknet. Alternativ ist die Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)$  durch die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** mit einem Äquivalent  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  **36** bei gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls in quantitativer Ausbeute erhältlich. Ausbeute 180 mg (93 %), roter Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{Co}_2\text{N}_4\text{P}_4]$  [816.70 g/mol]: Ber. (gef.) C 55.89 (54.34), H 7.65 (7.57), N 6.86 (5.91).

**EI/MS** m/z (%): 66.3 (98)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 511 (99)  $[\text{M} - 2(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 481 (89)  $[\text{M} - 2(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - \text{P}]^+$ , 376 (79)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{P})]^+$ , 346 (95)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 256 (91)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoP}_2]^+$ , 194 (98)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]^+$ , 152. (79)  $[\text{Im}^{i\text{Pr}}]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 2972 (s), 2901 (s), 1638 (w), 1458 (w), 1393 (m), 1365 (m), 1319 (w), 1276 (s), 1211 (vs), 1099 (s), 1021 (vs), 933 (w), 873 (w), 804 (s), 729 (w), 688 (m), 631 (w), 574 (w), 535 (w), 506 (w), 486 (w), 470 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.14$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.61 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.81 (s, 30 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 5.64 (m, 2 H,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.00 (m, 2 H,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.46 (s, 4 H, NCHCN).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.7$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 25.6 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.4 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.7 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 51.4 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 51.5 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 51.6 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 51.9 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 52.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 52.1 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 92.5 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 118.4 (NCCN), 119.1 (NCCN), 186.7 (NCN).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -58.3$  (m,  $P_4$ ,  $J = 126$  Hz,  $J' = -23$  Hz,  $J_A = 258$  Hz,  $J_X = 0$  Hz),  $-106.9$  (m,  $P_4$ ,  $J = 126$  Hz,  $J' = -23$  Hz,  $J_A = 258$  Hz,  $J_X = 0$  Hz); AA'XX'-Spinsystem.

#### 4.2.5.22 Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$ 39

In einem NMR-Rohr werden 152 mg (0.50 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und 31.0 mg (1.00 mmol)  $\text{P}_4$  eingewogen und bei  $-78$  °C mit ca. 10 ml Toluol versetzt. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 24 Stunden unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss werden die leicht flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum entfernt und der rotbraune Rückstand getrocknet. Ausbeute 120 mg (71 %), roter Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{CoP}_4]$  [400.16 g/mol]: Ber. (gef.) C 42.02 (42.23), H 5.29 (5.36), N 7.00 (6.61).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 400 (2)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{P}_4]^+$ , 276 (16)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 234 (30)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3090 (w), 2967 (m), 2928 (w), 2869 (w), 1632 (w, br), 1460 (w), 1416 (m), 1400 (m), 1368 (m), 1289 (m), 1260 (m), 1210 (s), 1133 (m), 1106 (m), 1023 (m), 800 (m), 688 (m).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.96$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.09 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.14 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 4.78 (s, 10 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.26 (m, 2 H,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.48 (s, 1 H, NCHCHN), 6.49 (s, 1 H, NCHCHN), 6.50 (s, 1 H, NCHCHN), 6.51 (s, 1 H, NCHCHN), 6.71 (m, 2 H,  $^i\text{Pr-H}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.8$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.0 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.1 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.4 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 52.5 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 52.6 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 52.9 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 53.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 53.1 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 87.3 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 118.5 (NCCN), 119.0 (NCCN), 123.7 (NCCN), 182.0 (NCN).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (162 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -79.3$  (m,  $P_4$ ,  $J = 120$  Hz,  $J' = -14$  Hz,  $J_A = 241$  Hz,  $J_X = 0$  Hz),  $-121.2$  (m,  $P_4$ ,  $J = 120$  Hz,  $J' = -14$  Hz,  $J_A = 241$  Hz,  $J_X = 0$  Hz); AA'XX'-Spinsystem.

#### 4.2.5.23 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2, \eta^4\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ 40

In einem Schlenkrohr werden 374 mg (1.00 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und 62.0 mg (0.50 mmol) weißer Phosphor ( $\text{P}_4$ ) eingewogen und mit ca. 15 ml Toluol versetzt. Die rotbraune Reaktionslösung wird für 70 Stunden auf 80 °C erhitzt, dabei verliert die Lösung ihren rötlichen Farbstich. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum eingengt und das Produkt durch Umkristallisation gereinigt. Man erhält dunkelbraune Kristalle. Ausbeute 120 mg (36 %), brauner Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{Co}_2\text{N}_2\text{P}_4]$  [664.46 g/mol]: Ber. (gef.) C 52.42 (52.32), H 6.98 (7.00), N 4.22 (4.26).

**EI/MS** m/z (%): 663.9 (12)  $[\text{M}]^+$ , 512 (100)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 304.1 (25)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 256 (24)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoP}_2]^+$ , 194 (27)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]^+$ , 152 (22)  $[\text{Im}^{i\text{Pr}}]^+$ , 110.1 (31)  $[(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 68.1 (76)  $[(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - 2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 2977 (s), 2902 (vs), 1635 (w), 1578 (w), 1561 (w), 1464 (m), 1415 (m), 1393 (s), 1369 (vs), 1316 (w), 1278 (s), 1244 (w), 1208 (vs), 1160 (w), 1123 (w), 1101 (w), 1075 (w), 1021 (s), 980 (w), 939 (w), 878 (w), 800 (w), 732 (m), 691 (s), 633 (w), 609 (w), 570 (w), 539 (w), 505 (w), 470 (w), 420 (w), 384 (w), 356 (m), 323 (m).

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.03$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.64 (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 1.75 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 2.03 (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 5.58 (m, 2 H,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.31 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.1$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 12.1 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 25.6 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.4 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.7 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 51.4 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 94.8 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 96.5 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 118.9 ( $\text{NCCN}$ ), 186.7 ( $\text{NCN}$ ).



**$^{31}\text{P}$ -NMR** (162 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 142.21$  (m,  $P_4$ ,  $J = 324$  Hz,  $J' = 12$  Hz,  $J_A = 387$  Hz,  $J_X = 16$  Hz),  $252.49$  (m,  $P_4$ ,  $J = 324$  Hz,  $J' = 12$  Hz,  $J_A = 387$  Hz,  $J_X = 16$  Hz); AA'XX'-Spinsystem.

#### 4.2.5.24 Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu_2\text{-P}_2)\}_2]$ 41

In einem Schlenkrohr werden 187 mg (0.5 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  sowie 30.0 mg (0.25 mmol) weißer Phosphor ( $\text{P}_4$ ) eingewogen und mit 10 ml Xylol versetzt. Die rotbraune Reaktionslösung wird für 16 Stunden auf 130 °C erhitzt. Mit anhaltendem Reaktionsfortschritt färbt sich die Lösung schwarz mit einem blau-violetten Schimmer. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkelblaue Rückstand getrocknet, wobei auch der während der Reaktion freigesetzte Carbenligand entfernt wird. Ausbeute 120 mg (94 %), dunkelblauer Feststoff.

$[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{P}_4]$  [512.22 g/mol]

**EI/MS**  $m/z$  (%): 511.8 (95)  $[\text{M}]^+$ , 450.1 (7)  $[\text{M} - \text{P}_2]^+$ , 377.0 (22)  $[\text{M} - (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$ , 329.3 (47)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}]^+$ , 314.0 (48)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co} - \text{CH}_3]^+$ , 256.1 (90)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoP}_2]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 2968 (m), 2902 (vs), 1656 (w), 1633 (w), 1618 (w), 1566 (w), 1469 (s), 1428 (m), 1373 (vs), 1255 (w), 1210 (m), 1109 (vs, br), 1023 (vs), 1023 (w), 879 (w), 798 (m), 613 (w), 575 (w), 474 (m), 434 (m), 356 (s), 301 (vs).

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.66$  (s, 15 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.4$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 94.59 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (162 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -14.6$  (s,  $\text{P}_2$ ).

#### 4.2.5.25 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{S}_5)]$ 42

In einem Schlenkrohr werden 374 mg (1.00 mmol) der Ethenverbindung  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und 160 mg (5.00 mmol) elementarer Schwefel eingewogen und mit 20 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei verändert sich die Farbe von rot nach weinrot. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rote Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausbeute 314 mg (62 %), rotbrauner Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{CoN}_2\text{S}_5]$  [506.70 g/mol]: Ber. (gef.) C 45.04 (46.34), H 6.17 (5.78), N 5.53 (4.67).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 503.2 (6)  $[\text{M} - 3 \text{H}]^+$ , 410.2 (52)  $[\text{M} - \text{S}_3]^+$ , 346.2 (6)  $[\text{M} - \text{S}_5]^+$ , 304.2 (52)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 276.1 (61)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3) - 2 \text{CH}_3]^+$ , 184.1 (98)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - 2 \text{CH}_3]^+$ , 152.2 (10)  $[(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3158 (w), 3119 (w), 3091 (w), 2967 (s), 2902 (s), 1662 (w), 1633 (w), 1556 (w), 1530 (w), 1501 (w), 1461 (m), 1415 (s), 1392 (s), 1371 (s), 1320 (w), 1295 (s), 1260 (m), 1214 (vs), 1129 (s), 1104 (m), 1084 (m), 1024 (s), 945 (w), 878 (w), 803 (m), 715 (w), 686 (s), 643 (w), 576 (w), 523 (w), 404 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.17$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.58 (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 5.23 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.31 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.3$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 25.3 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.1 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 53.4 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 91.5 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 118.7 ( $\text{NCCN}$ ). Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms ( $\text{NCN}$ ) kann aufgrund der begrenzten Löslichkeit in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und ungeachtet einer deutlich erhöhten Pulszahl nicht detektiert werden.

#### 4.2.5.26 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{S}_5)]$ 43

In einem Schlenkrohr werden 152 mg (0.50 mmol) des Ethenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und 128 mg (4.00 mmol) Schwefel eingewogen, mit 25 ml

Toluol versetzt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Aus der Reaktionslösung fällt ein dunkler Niederschlag aus welcher abfiltriert und mit wenig Pentan gewaschen wird. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und als hellrotes Pulver isoliert, welches in  $\text{C}_6\text{D}_6$  unlöslich ist. Ausbeute 160 mg (73 %), hellroter Feststoff.

$[\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{CoN}_2\text{S}_5]$  [436.57 g/mol]

**EI/MS**  $m/z$  (%): 436.6 (23)  $[\text{M}]^+$ , 340.2 (54)  $[\text{M} - \text{S}_2]^+$ , 276.1 (33)  $[\text{M} - \text{S}_5]^+$ , 234.1 (94)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 189.0 (100)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - 2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 123.9 (92)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3168 (w), 3130 (w), 3081 (w), 2779 (m), 2928 (w), 2869 (w), 1653 (w), 1607 (w), 1579 (w), 1554 (w), 1495 (w), 1461 (m), 1438 (m), 1418 (s), 1401 (s), 1389 (m), 1369 (s), 1323 (w), 1292 (m), 1262 (w), 1206 (vs), 1165 (w), 1132 (w), 1112 (w), 1067 (w), 1024 (m), 1010 (m), 997 (w), 990 (w), 933 (w), 880 (w), 835 (s), 823 (s), 727 (s), 686 (vs), 646 (w), 628 (w), 582 (w), 574 (w), 497 (w), 465 (m).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta = 1.39$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 5.14 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.26 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 7.49 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta = 24.5$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.7 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 90.0 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 122.0 (NCCN). Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms (NCN) kann aufgrund der begrenzten Löslichkeit in  $\text{THF-d}_8$  und ungeachtet einer deutlich erhöhten Pulszahl nicht detektiert werden.

#### 4.2.5.27 Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2(\mu,\kappa^2\text{-Se}_4)(\mu\text{-Se})]$ 44

In einem Schlenkrohr werden 93.5 mg (0.25 mmol) der Ethenverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und 5 Äquivalente Selen (99.0 mg, 1.25 mmol) eingewogen. Das Reaktionsgefäß wird auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und mit 15 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren über einen Zeitraum von 24 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 24 Stunden auf  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der violett-braune Rückstand im Vakuum

getrocknet. Kristalle können aus einer gesättigten Toluollösung bei tiefen Temperaturen erhalten werden. Ausbeute 121 mg (62 %), violett-brauner Feststoff.

$[\text{Co}_2\text{Se}_5\text{C}_{20}\text{H}_{30}]$  [783.12]

**EI/MS**  $m/z$  (%): 783.9 (12)  $[\text{M}]^+$ , 626 (78)  $[\text{M} - 2 \text{Se}]^+$ , 546 (9)  $[\text{M} - 3 \text{Se}]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3135 (w), 3073 (m), 2970 (s), 2933 (w), 2898 (m), 1732 (w), 1618 (w), 1560 (w), 1466 (m), 1431 (s), 1405 (s), 1370 (s), 1333 (m), 1315 (m), 1260 (s), 1216 (s), 1172 (w), 1132 (m), 1095 (s), 1071 (s), 1019 (s), 875 (w), 799 (s), 758 (m), 669 (w), 629 (w), 572 (w), 427 (w), 398 (w), 356 (w), 328 (w).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.39$  (s, 15 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.1$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 91.3 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

#### 4.2.5.28 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-Se}_2)]$ 45

In einem Schlenkrohr werden 609 mg (2.00 mmol) des Ethenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und fünf Äquivalente Selen (790 mg, 10.0 mmol) eingewogen und mit 25 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wobei sich die Farbe der Lösung nach leicht violett ändert. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch über Celite abfiltriert und die Mutterlauge im Vakuum eingengt. Aus der konzentrierten Toluollösung wird mit Pentan das Produkt ausgefällt und abfiltriert. Der Rückstand wird erneut mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristalle können durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung in einem Doppelkammer-Schlenkrohr erhalten werden. Ausbeute 370 mg (43 %), roter Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{CoN}_2\text{Se}_2]$  [434.19 g/mol]: Ber. (gef.) C 38.73 (38.23), H 4.88 (4.70), N 6.45 (6.88).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 436.0 (11)  $[\text{M}]^+$ , 276.1 (34)  $[\text{M} - 2 \text{Se}]^+$ , 234.1 (100)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 166.0 (13)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 124.0 (27)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^+$ .

**IR** (KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3150 (w), 3089 (m), 3066 (w), 2972 (vs), 2949 (s), 2867 (m), 1624 (w), 1566 (w), 1462 (s), 1418 (vs), 1369 (vs), 1317 (w), 1299 (vs), 1263 (m), 1209 (vs), 1171 (m), 1131 (m), 1106 (s), 1085 (s), 1061 (m), 1029 (m), 1006 (m), 927 (w), 878 (w), 848 (m), 809 (vs), 742 (m), 696 (s), 629 (w), 585 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.90$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.08 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.76 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.43 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 2 H,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.24 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.8$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.4 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 54.6 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 81.5 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 119.0 ( $\text{NCCN}$ ). Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms ( $\text{NCN}$ ) kann aufgrund der begrenzten Löslichkeit in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und ungeachtet einer deutlich erhöhten Pulszahl nicht detektiert werden.

**$^{77}\text{Se-NMR}$**  (76 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 471.71$  (s, *Se*).

#### 4.2.5.29 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{Te}_2)]$ 46

In einem Schlenkrohr werden 374 mg (1.00 mmol) der Ethenverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und fünf Äquivalente Tellur (638 mg, 5.00 mmol) eingewogen. Der Kolben wird auf  $-60$  °C abgekühlt und mit 25 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren über einen Zeitraum von 24 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss wird das überschüssige Tellur über Celite entfernt und man erhält eine dunkelrote Lösung. Aus einem Teil der Reaktionslösung können bei  $-40$  °C braune Kristalle erhalten werden. Beim Lösen der Kristalle zersetzt sich die Verbindung unter Ausbildung eines Tellurspiegels.

Die Verbindung wurde ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

#### 4.2.5.30 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-Te}_2)]$ **47** und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\text{Te})]$ **48**

In einem Schlenkrohr werden 304 mg (1.00 mmol) der Ethenverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  sowie fünf Äquivalente Tellur (638 mg, 5.00 mmol) eingewogen und mit 25 ml Toluol versetzt. Die Reaktionslösung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird überschüssiges Tellur über Celite abgetrennt. Ein Entfernen der leichtflüchtigen Komponenten im Vakuum führt zur Zersetzung des Produktes. Bei tiefen Temperaturen können aus der gesättigten Toluollösung dunkelbraune Kristalle von **47** erhalten werden.

Wird die gleiche Reaktion bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, überschüssiges Tellur bei tiefen Temperaturen abgetrennt und die gesättigte Lösung maximal bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, so können Kristalle von Verbindung **48** erhalten werden.

Beide Reaktionslösungen sind sehr instabil und zersetzen sich, wenn das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Die Verbindungen **47** und **48** können ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

Infrarot-Spektrum für Verbindung  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\text{Te})]$  **48**:

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3147 (w), 3115 (w), 3086 (w), 2969 (w), 2929 (w), 2870 (w), 1655 (w), 1631 (w), 1557 (w), 1495 (w), 1495 (w), 1412 (m), 1369 (w), 1303 (m), 1262 (w), 1211 (m), 1173 (w), 1133 (w), 1105 (w), 1082 (w), 1024 (w), 880 (w), 794 (m), 730 (m), 692 (m), 626 (w), 570 (w), 466 (w), 391 (w).

#### 4.2.5.31 Darstellung von $[\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ **49**

In einem Schlenkrohr werden 608 mg (2.00 mmol) des Ethenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  in 10 ml Toluol gelöst. Zur rotbraunen Lösung wird ein halbes Äquivalent Hexafluorbenzol  $\text{C}_6\text{F}_6$  (116  $\mu\text{l}$ , 1.00 mmol) gegeben. Das rotbraune Reaktionsgemisch wird für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung nicht sichtbar ändert. Von der Reaktionslösung wird ein dunkler Niederschlag abfiltriert. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingengt und der Rückstand mit Hexan

aufgenommen. Aus der konzentrierten Hexanlösung fällt ein hellroter Niederschlag aus, welcher abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 415 mg (56 %), rotbrauner Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{CoN}_4\text{F}_6]$  [738.59 g/mol]: Ber. (gef.) C 55.29 (53.54), H 5.73 (5.89), N 7.59 (7.46).

**EI/MS** m/z (%): 586 (7)  $[\text{M} - (\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 443 (64)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$ , 276 (100)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 234 (100)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 229 (71)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{F}]^+$ , 211 (62)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 189 (56)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 169 (100)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{F} - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 153 (100)  $[\text{Im}^{i\text{Pr}}]^+$ , 124 (100)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 2975 (m), 2934 (m), 2874 (w), 1697 (w), 1630 (w), 1566 (w), 1526 (w), 1496 (w), 1469 (w), 1419 (s), 1371 (s), 1302 (s), 1260 (vs), 1211 (vs), 1120 (m, br), 1083 (m), 1025 (m), 993 (m), 888 (vs), 838 (w), 795 (s), 729 (w), 686 (m), 459 (w), 415 (w), 350 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.98$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.13 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.20 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.58 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.82 (s, 10 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.92 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.33 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ), 6.46 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ), 6.48 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.1$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.2 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.3 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.4 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 53.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 53.1 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 85.5 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 118.1 (NCCN), 118.2 (NCCN). Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms (NCN) kann aufgrund der begrenzten Löslichkeit in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und ungeachtet einer deutlich erhöhten Pulszahl nicht detektiert werden.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -142.38$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 25.2$  Hz, F),  $-158.52$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 29.5$  Hz, F),  $-192.65$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 25.0$  Hz, F).

#### 4.2.5.32 Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_8)]$ 50

In einem Schlenkrohr werden 304 mg (1.00 mmol) des Ethenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  in 10 ml Toluol gelöst. Die rotbraune Lösung wird mit 124  $\mu\text{l}$  (1.00 mmol) Octafluortoluol versetzt. Das rotbraune Reaktionsgemisch wird für 48 Stunden

bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung nicht sichtbar ändert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Von der Suspension wird ein dunkler Niederschlag abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Durch Trocknen im Hochvakuum erhält man das Produkt in Form eines hellroten Pulvers. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingeeengt. Aus der konzentrierten Hexanlösung erhält man bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  Kristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute 189 mg (48 %), hellroter Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{Co}_2\text{N}_4\text{F}_8]$  [788.60 g/mol]: Ber. (gef.) C 53.31 (51.37), H 5.37 (5.30), N 7.10 (6.50).

**EI/MS** m/z (%): 493 (100)  $[\text{M} - (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) - \text{Co} - \text{F}]^+$ , 428 (5)  $[\text{M} - 2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) - \text{Co} - \text{F}]^+$ , 340 (12)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_7\text{F}_7)]^+$ , 275 (72)  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{F}_7)]^+$ , 230 (72)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{F}]^+$ , 211 (95)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 189 (100)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{F} - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 169 (100)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 152 (100)  $[\text{Im}^{i\text{Pr}}]^+$ , 124 (83)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3104 (m), 2940 (w), 2885 (w), 1633 (s), 1573 (m), 1494 (vs), 1422 (s), 1376 (m), 1320 (vs), 1263 (s), 1213 (vs), 1133 (vs), 982 (w), 889 (w), 804 (m), 713 (m), 666 (w), 576 (w), 463 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.97$  (d, 3 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.07 (d, 3 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.10 (d, 3 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.11 (d, 3 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.18 (d, 3 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.27 (d, 3 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.56 (d, 3 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.57 (d, 3 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.79 (s, 10 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.79 (sept, 1 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.04 (sept, 1 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.33 (s, 1 H,  $\text{NCHCHN}$ ), 6.34 (s, 1 H,  $\text{NCHCHN}$ ), 6.39 (sept, 1 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.41 (sept, 1 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.50 (s, 2 H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.1$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.1 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.3 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.4 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.1 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.2 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.3 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.4 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.8 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 52.9 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 53.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 53.2 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 85.5 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 85.8 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 118.0 ( $\text{NCCN}$ ), 118.1 ( $\text{NCCN}$ ), 118.2 ( $\text{NCCN}$ ), 118.3 ( $\text{NCCN}$ ). Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms ( $\text{NCN}$ ) kann aufgrund der begrenzten Löslichkeit in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und ungeachtet einer deutlich erhöhten Pulszahl nicht detektiert werden.



**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -55.60$  (m,  $\text{CF}_3$ ),  $-118.39$  (m,  $F_1$ ),  $-141.99$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 23.5$  Hz,  $F_4$ ),  $-142.87$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 23.5$  Hz,  $F_3$ ),  $-183.79$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 27.6$  Hz,  $F_5$ ),  $-198.83$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 32.0$  Hz,  $F_2$ ).

#### 4.2.5.33 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]_2(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)$ 51

In einem Schlenkrohr werden 156 mg (0.51 mmol) des Ethenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und 70 mg (0.26 mmol) Octafluornaphthalin in 10 ml Toluol gelöst. Das rotbraune Reaktionsgemisch wird für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung nicht sichtbar ändert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Kristalle können bei tiefen Temperaturen aus einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden. Ausbeute 90.0 mg (42 %), rotbrauner Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{CoN}_4\text{F}_8]$  [824.83 g/mol]: Ber. (gef.) C 55.35 (55.10), H 5.13 (5.08), N 6.79 (6.56).

**EI/MS** m/z (%): 823.9 (1)  $[\text{M}]^+$ , 529.0 (23)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}_{10}\text{F}_7)]^+$ , 295.0 (43)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\text{-F}]^+$ , 276.0 (100)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]^+$ , 271.9 (55)  $[\text{C}_{10}\text{F}_8]^+$ , 234.0 (100)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 188.9 (88)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - 2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 165.9 (49)  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$ , 123.8 (94)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^+$ .

**IR** (KBr  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3108 (w), 2979 (m), 2934 (m), 2874 (w), 1634 (w), 1501 (vs), 1483 (vs), 1419 (s), 1405 (m), 1369 (s), 1301 (s), 1259 (w), 1211 (vs), 1181 (w), 1144 (s), 1080 (w), 1044 (m), 1027 (m), 995 (w), 957 (m), 881 (vs), 836 (w), 807 (s), 768 (s), 747 (m), 720 (w), 693 (s), 625 (w), 561 (s), 489 (w), 457 (w).

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.10$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.12 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.39 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.59 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.52 (s, 10 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.17 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.40 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^i\text{Pr-H}$ ), 6.40 (s, 2 H, NCHCHN), 6.48 (s, 2 H, NCHCHN).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.4$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.5 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.4 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.5 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 53.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 53.2 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 85.6 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 118.1 (NCCN), 118.2 (NCCN).

Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms (NCN) kann aufgrund der begrenzten Löslichkeit in  $C_6D_6$  und ungeachtet einer deutlich erhöhten Pulszahl nicht detektiert werden.

$^{19}F$ -NMR (376 MHz, 25 °C,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -143.25$  (d,  $^3J_{FF} = 23.7$  Hz,  $F_2$ ),  $-143.70$  (m,  $F_1$ ),  $-162.04$  (d,  $^3J_{FF} = 20.5$  Hz,  $F_3$ ),  $-181.19$  (t,  $^3J_{FF} = 23.2$  Hz,  $F_4$ ).

#### 4.2.5.34 Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})(C_6F_5)]$ 52

In einem Schlenkrohr werden 152 mg (0.52 mmol) des Ethenkomplexes  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-C_2H_4)]$  in 2.50 ml Hexafluorbenzol ( $C_6F_6$ ) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 48 Stunden bei 80 °C gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung nicht sichtbar ändert. Das Lösungsmittel wird von der Reaktionslösung im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Aus der konzentrierten Pentanlösung fällt ein dunkler Niederschlag aus, welcher abfiltriert und verworfen wird. Aus der konzentrierten Mutterlauge erhält man bei 0 °C Kristalle, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung ist temperaturstabil bis 90 °C (60 Stunden).

Verbindung 52 wurde ausschließlich durch eine Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

#### 4.2.5.35 Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})(4-C_5F_4N)]$ 53

In einem Schlenkrohr werden 152 mg (0.52 mmol) des Ethenkomplexes  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-C_2H_4)]$  und 55.0  $\mu$ l (0.52 mmol) Pentafluorpyridin ( $C_5F_5N$ ) in 5 ml Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung nicht sichtbar ändert. Die Reaktionslösung wird über Celite abfiltriert um nicht gelöste Bestandteile zu entfernen. Aus der Lösung werden bei 0 °C wenige rote Kristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Verbindung 53 wurde ausschließlich durch eine Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

## 5 Kristallstrukturuntersuchungen

### 5.1 Datensammlung und Verfeinerung

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden auf einem Flächendetektordiffraktometer (IPDS) der Firma STOE und einem Diffraktometer des Typs STOE CCD durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Mo-Anode bzw. eine Ag-Anode und nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Ag- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 56.087$  pm bzw. Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm). Die Kristalle wurden unter Perfluoretheröl ausgesucht und mit wenig Öl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die Strukturanalysen gliedern sich in folgende Schritte:

1. die Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter durch die Auswahl von 500-1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln
2. die Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen
3. die Datenreduktion und Korrekturen mit Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur
4. die Strukturbestimmung und -verfeinerung mit Hilfe des Programmsystems SHELXS-97<sup>[230]</sup>, SHELXL-97<sup>[231]</sup> sowie SHELXTL 6.14<sup>[232]</sup> an einem Windows PC

Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe von direkten Methoden oder nach der Patterson-Methode und anschließenden Differenzfouriersynthesen sowie einer Optimierung der Atomparameter durch die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_0^2$  für die gesamte Matrix. Dabei wurde folgende Gewichtung verwendet:

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_0^2 + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_0^2, 0) + 2F_0^1}{3}$$

Als Koeffizienten a und b wurden die von SHELXL-99 vorgeschlagenen Werte übernommen. Für die ermittelten Gütewerte gilt damit:

$$R_1 = \frac{\sum \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum |F_0|}; wR_2 = \left[ \frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2} \right]^{0,5}$$

Die Co-, F-, N-, O-, C-, Cl-, Se-, Te-, S-, P-Atome wurden generell anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden für idealisierte Lagen, berechnet. Die Abbildungen der Molekülstrukturen im Kristall wurden mit den Programmen Diamond 2.1e bzw. 3.1e erstellt. <sup>[233]</sup> Wasserstoffatome der Liganden werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

## 5.2 Kristallographische Daten

Die folgenden Strukturen wurden bereits publiziert. Ihre kristallographischen Daten können kostenlos beim „Cambridge Crystallographic Data Centre“ unter Angabe der CCDC-Nummer angefordert werden (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>).

[VNTolCl <sub>3</sub> ] <b>1</b>	608832
[VCl(MeCalix)] <b>2</b>	608833
[{Li <sub>3</sub> (MeCalix)} <sub>2</sub> ] <b>3</b>	608834
[NbCl <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> Calix)] <b>8</b>	608835
[NbNTol(Me <sub>2</sub> Calix)] <b>10</b>	608836
[NbNDipp(Me <sub>2</sub> Calix)] <b>12</b>	608837

**[Co(Im<sup>iPr</sup>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 15**

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>64</sub> Cl <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>8</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	868.61
Messtemperatur [K]	203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.56087
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zellkonstanten:	
a	19.477(2) Å
b	16.1288(14) Å
c	16.418(2) Å
β	114.651(14)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4687.5(9)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>-3</sup> ]	1.231
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.504
F(000)	1832
Messbereich 2θ [°]	1.82 – 20.52
Gemessene Reflexe	27708
Unabhängige Reflexe	9574 [R(int) = 0.0788]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	6075
Anzahl der verfeinerten Parameter	451
GooF	0.949
Gütwerte [I < 2σ(I)]	0.0434, 0.0757
Gütwerte (alle Daten)	0.0890, 0.0867
Max. / min. Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]	0.345 / -0.286
Diffraktometer	STOE IPDS 1







**[Co(Im<sup>iPr</sup>)<sub>3</sub>(CO)][Co(CO)<sub>4</sub>] 18**

Summenformel		C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]		714.62
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]		0.71073
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		Pbca
Zellkonstanten:	a	18.210(4) Å
	b	18.019(4) Å
	c	22.596(5) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]		7414(3)
Z		8
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>-3</sup> ]		1.280
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]		0.939
F(000)		3008
Messbereich 2θ [°]		1.80 – 21.97
Gemessene Reflexe		12671
Unabhängige Reflexe		3400 [R(int) = 0.0486]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]		2614
Anzahl der verfeinerten Parameter		405
GooF		1.186
Gütwerte [I < 2σ(I)]		0.0355, 0.0802
Gütwerte (alle Daten)		0.0535, 0.0868
Max. / min. Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]		0.345 / -0.188
Diffraktometer		STOE IPDS 1



**[{Rh(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>Cl}<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 20**

Summenformel		C <sub>32</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]		717.49
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]		0.71073
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P $\bar{1}$
Zellkonstanten:	a	6.8711(14) Å
	b	10.658(2) Å
	c	10.730(2) Å
	$\alpha$	88.60(3)°
	$\beta$	85.96(3)°
	$\gamma$	86.87(3)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]		782.5(3)
Z		1
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>-3</sup> ]		1.523
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]		1.245
F(000)		372
Messbereich 2 $\theta$ [°]		1.90 – 23.26
Gemessene Reflexe		5534
Unabhängige Reflexe		2136 [R(int) = 0.0828]
Beobachtete Reflexe mit [I>2 $\sigma$ (I)]		1600
Anzahl der verfeinerten Parameter		163
GooF		0.977
Gütwerte [I<2 $\sigma$ (I)]		0.0455, 0.0859
Gütwerte (alle Daten)		0.0743, 0.0928
Max. / min. Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]		0.440 / -0.653
Diffraktometer		STOE IPDS 1

**[Rh(Im<sup>iPr</sup>)<sub>3</sub>Cl] 21**

Summenformel		C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> ClN <sub>6</sub> Rh
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]		631.10
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		P2 <sub>1</sub> /n
Zellkonstanten:	a	9.6574(11) Å
	b	15.6945(16) Å
	c	22.000(3) Å
	β	92.037(9)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]		3332.4(6)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>-3</sup> ]		1.258
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]		0.619
F(000)		1328
Messbereich 2θ [°]		3.67 – 26.37
Gemessene Reflexe		23403
Unabhängige Reflexe		6769 [R(int) = 0.0781]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]		4732
Anzahl der verfeinerten Parameter		340
Goof		1.017
Gütwerte [I < 2σ(I)]		0.0596, 0.1565
Gütwerte (alle Daten)		0.0894, 0.1995
Max. / min. Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]		1.645 / -1.309
Diffraktometer		STOE IPDS 1

**[Rh(Im<sup>iPr</sup>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)Cl] 22**

Summenformel		C <sub>52</sub> H <sub>92</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]		1106.06
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]		0.71073
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P $\bar{1}$
Zellkonstanten:	a	11.091(2) Å
	b	15.436(3) Å
	c	17.551(4) Å
	α	101.86(3)°
	β	98.10(3)°
	γ	91.05(3)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]		2907.9(10)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>-3</sup> ]		1.263
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]		0.698
F(000)		1168
Messbereich 2θ [°]		1.98 – 24.71
Gemessene Reflexe		18398
Unabhängige Reflexe		9937 [R(int) = 0.0572]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]		6948
Anzahl der verfeinerten Parameter		593
GooF		1.056
Gütwerte [I < 2σ(I)]		0.0601, 0.1598
Gütwerte (alle Daten)		0.0849, 0.1769
Max. / min. Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]		3.562 / -0.882
Diffraktometer		STOE IPDS 1

**[Rh(Im<sup>iPr</sup>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] 23**

Summenformel		C <sub>45</sub> H <sub>46</sub> ClN <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]		815.14
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		P2 <sub>1</sub> /c
Zellkonstanten:	a	12.378(3) Å
	b	16.920(3) Å
	c	19.326(4) Å
	β	104.20(3)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]		3923.8(14)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>-3</sup> ]		1.380
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]		0.619
F(000)		1688
Messbereich 2θ [°]		3.40 – 26.37
Gemessene Reflexe		29900
Unabhängige Reflexe		7987 [R(int) = 0.0872]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]		6046
Anzahl der verfeinerten Parameter		464
Goof		1.076
Gütwerte [I < 2σ(I)]		0.0534, 0.1409
Gütwerte (alle Daten)		0.0726, 0.1671
Max. / min. Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]		2.081 / -1.873
Diffraktometer		STOE IPDS 1



[ $\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}\text{CoI}_2\}_2$ ] 26

Summenformel		$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_5$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		630.47
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{Å}$ ]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$\text{P2}_1/\text{n}$
Zellkonstanten:	a	14.535(3) $\text{Å}$
	b	14.387(3) $\text{Å}$
	c	14.569(3) $\text{Å}$
	$\beta$	93.03(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]		3042.2(11)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.337
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		1.134
F(000)		1312
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]		1.99 – 24.71
Gemessene Reflexe		18691
Unabhängige Reflexe		5127 [R(int) = 0.0605]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		3794
Anzahl der verfeinerten Parameter		361
Goof		1.028
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0366, 0.0790
Gütwerte (alle Daten)		0.0604, 0.0872
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{Å}^{-3}$ ]		0.263 / -0.253
Diffraktometer		STOE IPDS 1



$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)] \mathbf{27}$$

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{CoN}_2$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	374.44
Messtemperatur [K]	203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellkonstanten:	
a	8.9818(18) $\text{\AA}$
b	13.696(3) $\text{\AA}$
c	16.921(3) $\text{\AA}$
$\beta$	90.18(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	2081.6(7)
Z	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]	1.195
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.829
F(000)	808
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]	1.91 – 24.71
Gemessene Reflexe	7646
Unabhängige Reflexe	3476 [R(int) = 0.0284]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2889
Anzahl der verfeinerten Parameter	217
GooF	1.111
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]	0.0330, 0.0822
Gütwerte (alle Daten)	0.0438, 0.0859
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{\AA}^3$ ]	0.299 / -0.226
Diffraktometer	STOE IPDS 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)] \mathbf{28}$ 

Summenformel		$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{CoN}_2$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		304.31
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{Å}$ ]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zellkonstanten:	a	8.7223(17) $\text{Å}$
	b	11.066(2) $\text{Å}$
	c	16.689(3) $\text{Å}$
	$\beta$	98.83(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]		1591.7(5)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.270
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		1.068
F(000)		648
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]		2.22 – 24.71
Gemessene Reflexe		9848
Unabhängige Reflexe		2696 [R(int) = 0.0577]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		2185
Anzahl der verfeinerten Parameter		172
GooF		1.058
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0328, 0.0743
Gütwerte (alle Daten)		0.0470, 0.0799
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{Å}^3$ ]		0.357 / -0.233
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  29

Summenformel		$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{CoN}_2\text{O}$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		374.40
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{Å}$ ]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zellkonstanten:	a	9.0775(18) $\text{Å}$
	b	13.170(3) $\text{Å}$
	c	16.912(3) $\text{Å}$
	$\beta$	91.75(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]		2020.8(7)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.231
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		0.857
F(000)		800
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]		1.96 – 24.71
Gemessene Reflexe		16673
Unabhängige Reflexe		3253 [R(int) = 0.0519]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		2671
Anzahl der verfeinerten Parameter		226
GooF		1.022
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0341, 0.0819
Gütwerte (alle Daten)		0.0458, 0.0899
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{Å}^3$ ]		0.339 / -0.202
Diffraktometer		STOE IPDS 1



$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-CO}_3)] \mathbf{31}$$

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{CoN}_2\text{O}_3$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	406.40
Messtemperatur [K]	203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten:	
a	10.755(2) $\text{\AA}$
b	10.104(2) $\text{\AA}$
c	18.750(4) $\text{\AA}$
$\beta$	96.78(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	2023.2(7)
Z	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]	1.334
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.869
F(000)	864
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]	2.29 – 23.26
Gemessene Reflexe	6993
Unabhängige Reflexe	2687 [R(int) = 0.0889]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1644
Anzahl der verfeinerten Parameter	224
GooF	0.926
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]	0.0449, 0.0765
Gütwerte (alle Daten)	0.0953, 0.0895
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{\AA}^3$ ]	0.291 / -0.257
Diffraktometer	STOE IPDS 1

$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-CS}_2)] \mathbf{32}$$

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Co}_2\text{N}_4\text{S}_4$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	352.39
Messtemperatur [K]	203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{Å}$ ]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellkonstanten:	
a	14.069(3) $\text{Å}$
b	14.674(3) $\text{Å}$
c	16.437(3) $\text{Å}$
$\beta$	91.08(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]	3392.6(12)
Z	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]	1.380
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.250
F(000)	1472
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]	1.86 – 23.26
Gemessene Reflexe	13787
Unabhängige Reflexe	4822 [R(int) = 0.0741]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3206
Anzahl der verfeinerten Parameter	369
GooF	0.967
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]	0.0405, 0.0864
Gütwerte (alle Daten)	0.0739, 0.0988
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{Å}^3$ ]	0.346 / -0.379
Diffraktometer	STOE IPDS 1

$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)] \mathbf{33}$$

Summenformel		$\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{CoN}_2$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		524.61
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$\text{P2}_1/\text{c}$
Zellkonstanten:	a	8.5685(17) Å
	b	21.444(4) Å
	c	15.951(3) Å
	$\beta$	104.37(3)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]		2839.2(10)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.227
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		0.628
F(000)		1120
Messbereich $2\theta$ [°]		1.90 – 24.71
Gemessene Reflexe		18588
Unabhängige Reflexe		4559 [R(int) = 0.0406]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		3678
Anzahl der verfeinerten Parameter		334
GooF		0.998
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0321, 0.0764
Gütwerte (alle Daten)		0.0454, 0.0816
Max. / min. Restelektronendichte [Å <sup>3</sup> ]		0.220 / -0.239
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)] \mathbf{34}$$

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{CoN}_2$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	454.48
Messtemperatur [K]	203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{Å}$ ]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$
Zellkonstanten:	
a	8.2402(16) $\text{Å}$
b	14.651(3) $\text{Å}$
c	20.250(4) $\text{Å}$
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]	2444.7(8)
Z	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]	1.235
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.718
F(000)	960
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]	2.45 – 23.25
Gemessene Reflexe	8188
Unabhängige Reflexe	3349 [R(int) = 0.1072]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2195
Anzahl der verfeinerten Parameter	269
GooF	1.037
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]	0.0822, 0.1862
Gütwerte (alle Daten)	0.1319, 0.2186
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{Å}^3$ ]	1.781 / -0.506
Diffraktometer	STOE IPDS 1 (Drehanode)



[[ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)$ ] 35

Summenformel		$\text{C}_{38}\text{H}_{55}\text{Co}$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		352.39
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{\AA}$ ]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$\text{P2}_1/\text{c}$
Zellkonstanten:	a	14.069(3) $\text{\AA}$
	b	14.674(3) $\text{\AA}$
	c	16.437(3) $\text{\AA}$
	$\beta$	91.08(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]		3392.6(12)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.380
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		1.250
F(000)		1472
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]		1.86 – 23.26
Gemessene Reflexe		13787
Unabhängige Reflexe		4822 [R(int) = 0.0741]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		3942
Anzahl der verfeinerten Parameter		369
Goof		0.967
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0405, 0.0864
Gütwerte (alle Daten)		0.0739, 0.0988
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{\AA}^{-3}$ ]		0.346 / -0.379
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)] \mathbf{36}$$

Summenformel		$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{CoN}_2\text{P}_4$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		470.27
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		Cc
Zellkonstanten:	a	16.394(3) Å
	b	9.4038(19) Å
	c	17.023(3) Å
	$\beta$	117.37(3)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]		2309.2(8)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.353
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		1.027
F(000)		984
Messbereich $2\theta$ [°]		4.21 – 25.94
Gemessene Reflexe		8075
Unabhängige Reflexe		4150 [R(int) = 0.0302]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		3943
Anzahl der verfeinerten Parameter		244
Goof		1.080
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0255, 0.0663
Gütwerte (alle Daten)		0.0281, 0.0704
Max. / min. Restelektronendichte [Å <sup>3</sup> ]		0.273 / -0.231
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2, \eta^4\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)] \mathbf{40}$$

Summenformel		$\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{Co}_2\text{N}_2\text{P}_4$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		664.42
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{\AA}$ ]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$\text{P2}_1/\text{c}$
Zellkonstanten:	a	16.671(3) $\text{\AA}$
	b	11.665(2) $\text{\AA}$
	c	17.231(3) $\text{\AA}$
	$\beta$	108.69(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]		3174.2(11)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.390
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		1.268
F(000)		1392
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]		2.15 – 24.71
Gemessene Reflexe		24084
Unabhängige Reflexe		5195 [R(int) = 0.0556]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		4802
Anzahl der verfeinerten Parameter		348
GooF		1.158
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0474, 0.1254
Gütwerte (alle Daten)		0.0512, 0.1283
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{\AA}^3$ ]		0.637 / -0.513
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{S}_5)]$  42

Summenformel		$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{CoN}_2\text{S}_5$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		506.69
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{Å}$ ]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$\text{P2}_1/\text{n}$
Zellkonstanten:	a	9.3936(19) $\text{Å}$
	b	18.016(4) $\text{Å}$
	c	13.637(3) $\text{Å}$
	$\beta$	95.40(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]		2297.5(8)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.465
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		1.209
F(000)		1064
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]		1.88 – 21.97
Gemessene Reflexe		8623
Unabhängige Reflexe		2797 [R(int) = 0.0625]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		2005
Anzahl der verfeinerten Parameter		244
GooF		1.000
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0468, 0.1076
Gütwerte (alle Daten)		0.0759, 0.1183
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{Å}^3$ ]		0.670 / -0.560
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{S}_5)] \mathbf{43}$ 

Summenformel		$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{CoN}_2\text{S}_5 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		475.61
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{Å}$ ]		0.71073
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zellkonstanten:	a	9.2473(18) $\text{Å}$
	b	9.2488(18) $\text{Å}$
	c	13.327(3) $\text{Å}$
	$\alpha$	95.24(3) $^\circ$
	$\beta$	109.83(3) $^\circ$
	$\gamma$	97.08(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]		1053.2(4)
Z		2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.500
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		1.314
F(000)		494
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]		2.58 – 23.25
Gemessene Reflexe		7081
Unabhängige Reflexe		2856 [R(int) = 0.0437]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		2310
Anzahl der verfeinerten Parameter		215
GooF		1.093
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0357, 0.0810
Gütwerte (alle Daten)		0.0493, 0.0857
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{Å}^3$ ]		0.776 / -0.479
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$$[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Co}\}_2(\mu,\kappa^2\text{-Se}_4)(\mu\text{-Se})] \mathbf{44}$$

Summenformel		$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Co}_4\text{Se}_{10}$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		1566.20
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$\text{P2}_1/\text{c}$
Zellkonstanten:	a	20.479(4) Å
	b	16.574(3) Å
	c	14.993(3) Å
	$\beta$	110.65(3)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]		4762.1(16)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		2.185
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		9.041
F(000)		2992
Messbereich $2\theta$ [°]		1.90 – 25.95
Gemessene Reflexe		25874
Unabhängige Reflexe		8781 [R(int) = 0.0986]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		5230
Anzahl der verfeinerten Parameter		487
Goof		0.946
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0533, 0.1058
Gütwerte (alle Daten)		0.1074, 0.1243
Max. / min. Restelektronendichte [Å <sup>3</sup> ]		1.405 / -1.231
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-Se}_2)] \mathbf{45}$$

Summenformel		$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{CoN}_2\text{Se}_2$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		434.18
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{\AA}$ ]		0.71073
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		Pnma
Zellkonstanten:	a	12.376(3) $\text{\AA}$
	b	15.790(3) $\text{\AA}$
	c	8.3195(17) $\text{\AA}$
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]		1625.8(6)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.774
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		5.522
F(000)		856
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]		2.77 – 24.71
Gemessene Reflexe		8311
Unabhängige Reflexe		1365 [R(int) = 0.0398]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		1231
Anzahl der verfeinerten Parameter		93
GooF		1.139
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0337, 0.0837
Gütwerte (alle Daten)		0.0376, 0.0857
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{\AA}^{-3}$ ]		0.912 / -1.308
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-Te}_2)] \mathbf{46}$$

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{Co}_2\text{N}_4\text{Te}_4$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	1203.18
Messtemperatur [K]	203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten:	
a	16.154(3) $\text{\AA}$
b	33.258(7) $\text{\AA}$
c	8.0440(16) $\text{\AA}$
$\beta$	96.05(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	4297.6(15)
Z	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]	1.860
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3.464
F(000)	2320
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]	1.76 – 24.71
Gemessene Reflexe	21115
Unabhängige Reflexe	6869 [R(int) = 0.0828]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5061
Anzahl der verfeinerten Parameter	433
GooF	1.291
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]	0.0757, 0.1851
Gütwerte (alle Daten)	0.1025, 0.1989
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{\AA}^3$ ]	4.077 / -1.393
Diffraktometer	STOE IPDS 1



$$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Pr}})\}_2(\mu\text{-Te}_2)] \mathbf{47}$$

Summenformel		$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{CoN}_2\text{Te} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		560.07
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{Å}$ ]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zellkonstanten:	a	12.945(3) $\text{Å}$
	b	17.310(4) $\text{Å}$
	c	11.593(2) $\text{Å}$
	$\beta$	90.00(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]		2597.6(7)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.432
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		1.775
F(000)		1128
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]		1.96 – 24.71
Gemessene Reflexe		10819
Unabhängige Reflexe		4137 [R(int) = 0.0453]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		3402
Anzahl der verfeinerten Parameter		270
GooF		1.057
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0297, 0.0705
Gütwerte (alle Daten)		0.0407, 0.0779
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{Å}^3$ ]		0.580 / -0.525
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Pr}})\}_2(\mu\text{-Te})] \mathbf{48}$$

Summenformel		$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Co}_2\text{N}_4\text{Te} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		772.25
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]		0.71073
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zellkonstanten:	a	11.614(2) Å
	b	11.865(2) Å
	c	13.519(3) Å
	$\alpha$	88.10(3)°
	$\beta$	72.25(3)°
	$\gamma$	82.18(3)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]		1757.7(6)
Z		2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.459
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		1.786
F(000)		788
Messbereich $2\theta$ [°]		3.80 – 24.71
Gemessene Reflexe		9929
Unabhängige Reflexe		5900 [R(int) = 0.0926]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		4558
Anzahl der verfeinerten Parameter		341
Goof		1.105
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0903, 0.2353
Gütwerte (alle Daten)		0.1056, 0.2732
Max. / min. Restelektronendichte [Å <sup>3</sup> ]		5.632 / -2.458
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Pr}})\}_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)] \mathbf{49}$$

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{Co}_2\text{N}_4\text{F}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	816.68
Messtemperatur [K]	203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{Å}$ ]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten:	
a	12.244(2) $\text{Å}$
b	12.333(3) $\text{Å}$
c	12.962(3) $\text{Å}$
$\alpha$	93.82(3) $^\circ$
$\beta$	93.85(3) $^\circ$
$\gamma$	97.82(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]	1929.2(7)
Z	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]	1.406
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.922
F(000)	848
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]	2.20 – 24.71
Gemessene Reflexe	20075
Unabhängige Reflexe	6239 [R(int) = 0.0600]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5012
Anzahl der verfeinerten Parameter	469
GooF	1.079
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]	0.0395, 0.1035
Gütwerte (alle Daten)	0.0542, 0.1180
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{Å}^3$ ]	0.469 / -0.509
Diffraktometer	STOE IPDS 1

$$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Pr}})\}_2(\eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)] \mathbf{50}$$

Summenformel		$\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{Co}_2\text{N}_4\text{F}_8$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		788.59
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{Å}$ ]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$\text{Pca}2_1$
Zellkonstanten:	a	19.410(4) $\text{Å}$
	b	11.900(2) $\text{Å}$
	c	18.705(4) $\text{Å}$
	$\beta$	90.00°
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]		4320.7(15)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.212
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		0.828
F(000)		1624
Messbereich $2\theta$ [°]		2.92 – 24.71
Gemessene Reflexe		38727
Unabhängige Reflexe		7307 [R(int) = 0.0512]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		6772
Anzahl der verfeinerten Parameter		442
GooF		1.204
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0386, 0.1250
Gütwerte (alle Daten)		0.0433, 0.1282
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{Å}^3$ ]		0.681 / -0.288
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Pr}})\}_2(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)] \mathbf{51}$$

Summenformel		$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{Co}_2\text{N}_4\text{F}_8$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		824.62
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]		0.71073
Kristallsystem		tetragonal
Raumgruppe		$I\bar{4}2d$
Zellkonstanten:	a	14.4724(13) Å
	b	14.4724(13) Å
	c	35.183(5) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]		7369.1(13)
Z		8
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.487
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		0.974
F(000)		3392
Messbereich $2\theta$ [°]		2.24 – 25.93
Gemessene Reflexe		40081
Unabhängige Reflexe		3579 [R(int) = 0.0966]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		2950
Anzahl der verfeinerten Parameter		237
GooF		1.079
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0365, 0.0711
Gütwerte (alle Daten)		0.0552, 0.0777
Max. / min. Restelektronendichte [Å <sup>3</sup> ]		0.235 / -0.217
Diffraktometer		STOE IPDS 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}_6\text{F}_5)] \mathbf{52}$ 

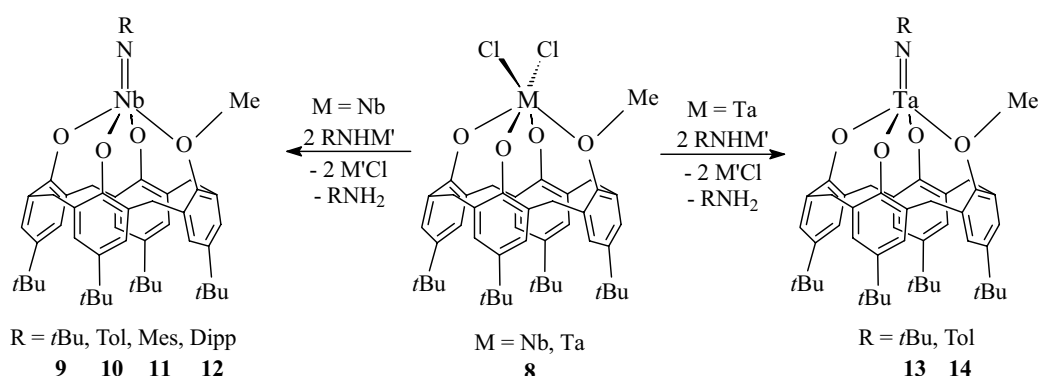
Summenformel		$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{CoF}_5\text{N}_2$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		443.32
Messtemperatur [K]		203(2)
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [ $\text{Å}$ ]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$\text{P2}_1/\text{n}$
Zellkonstanten:	a	9.2322(18) $\text{Å}$
	b	24.695(5) $\text{Å}$
	c	9.5833(19) $\text{Å}$
	$\beta$	116.12(3) $^\circ$
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]		1961.7(7)
Z		4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^{-3}$ ]		1.501
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		0.928
F(000)		908
Messbereich $2\theta$ [ $^\circ$ ]		2.51 – 25.88
Gemessene Reflexe		9297
Unabhängige Reflexe		3622 [R(int) = 0.0228]
Beobachtete Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]		3139
Anzahl der verfeinerten Parameter		253
Goof		1.276
Gütwerte [ $I < 2\sigma(I)$ ]		0.0301, 0.00792
Gütwerte (alle Daten)		0.0381, 0.0831
Max. / min. Restelektronendichte [ $\text{Å}^{-3}$ ]		0.249 / -0.278
Diffraktometer		STOE IPDS 1



## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil wird die Synthese und Reaktivität von Metallcalix[4]arenen mit Metallen der 5. Gruppe beschrieben. Im zweiten und umfangreicheren Teil wird die Synthese und Reaktivität neuartiger Carben-substituierter Komplexe, vorwiegend des Cobalt, beschrieben.

Zur Ergründung der Reaktivitätsunterschiede in Imidokomplexen  $[L_nM=NR]$  in Abhängigkeit vom Metallatom bei ähnlicher koordinativer Umgebung wurden systematische Untersuchungen von isoelektronischen und vergleichbar aufgebauten Komplexen in benachbarten Gruppen des Periodensystems (4. – 6. Gruppe) angestrebt. Hierfür wurden im Anschluss an frühere Arbeiten die Chloroverbindungen  $[V(\text{MeCalix})\text{Cl}]$  **2**,  $[\text{Nb}(\text{MeCalix})\text{Cl}_2]$  **8** und  $[\text{Ta}(\text{MeCalix})\text{Cl}_2]$  synthetisiert und charakterisiert. Durch die anschließende Umsetzung der Dichlorokomplexe mit Lithiumamiden konnten die Imidoverbindungen des Niob **9**, **10**, **11** und **12** sowie des Tantal **13** und **14** erhalten werden.



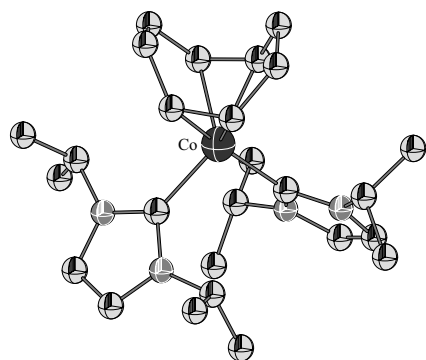
Die Imidokomplexe  $[\text{V}(\text{MeCalix})(\text{NR})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **5**,  $\text{Tol}$  **6**,  $\text{tBu}$  **7**) konnten dagegen aus der Umsetzung der Verbindungen  $[\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_3]$  mit den Lithium- bzw. Natrium-Salzen des Calix[4]arens  $[\{\text{Li}_3(\text{MeCalix})\}_2]$  **3** und  $[\{\text{Na}_3(\text{MeCalix})\}_2]$  **4**, dargestellt werden. Anschließende Untersuchungen zur Reaktivität zeigten, dass die Metall-Imidoeinheit im Vergleich zu Imidokomplexen  $[\text{M}(\text{Me}_2\text{Calix})(\text{NR})]$  von Metallen der 4. Gruppe wesentlich unreaktiver ist.

Arbeiten der eigenen Gruppe zeigten, dass Ni(0)-Komplexe des Typs  $[\{\text{Ni}(\text{Im}^{\text{iPr}})_2\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  ( $\text{Im}^{\text{iPr}} = 1,3\text{-Diisopropyl-imidazol-2-yliden}$ ), die durch N-heterocyclische Carbene (NHC) stabilisiert werden, sehr reaktiv sind und unter Übertragung des Fragmentes  $[\text{Ni}(\text{Im}^{\text{iPr}})_2]$  beispielsweise in C–C- oder C–F-Bindungen insertieren können. Aufgabe war es zunächst für Metalle der 9. Gruppe, insbesondere für das



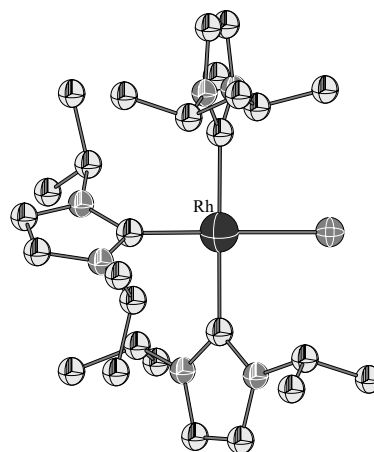
Metall Cobalt, ähnlich geeignete Ausgangsverbindungen zu suchen. Vor diesen Arbeiten waren kaum Untersuchungen zu NHC-stabilisierten Cobaltkomplexen bekannt.

Zur Synthese solcher Co(0)- oder Co(I)-Verbindungen sind verschiedene Synthesestrategien denkbar. Zunächst wurde versucht, den Dihalogenkomplex  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}_2]$  **15**, der aus der Reaktion von  $[\text{CoCl}_2]$  mit freiem Carben in THF gut zugänglich ist, zu reduzieren. Eine elegante Möglichkeit wäre dabei die Reaktion mit Organolithiumverbindungen wie *n*BuLi unter  $\beta$ -Eliminierung und Ausbildung eines Olefinkomplexes. Dieser Weg führte jedoch nicht zum Erfolg. Im Laufe der Untersuchungen konnte allerdings der Komplex  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Me}_2]$  **16** synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Eine Reduktion von **15** mit metallischen Reduktionsmitteln ist prinzipiell gut möglich, so konnte der Cyclooctadienkomplex  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  **17** in ca. 70 %

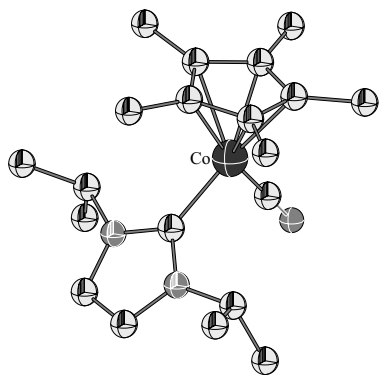
**17**

Ausbeute dargestellt werden. Anschließende Untersuchungen zeigten jedoch, dass, vermutlich aufgrund der zweifachen Koordination des Cyclooctadienliganden, eine Übertragung des  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2]$ -Komplexfragmentes auf organische Substrate nicht beobachtet werden konnte.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese NHC-stabilsierter Cobalt(0)-Komplexe ist die Einführung der Carbenliganden in bestehende Co(0)-Verbindungen, weshalb das Reaktionsverhalten verschiedener Carbene gegenüber  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  untersucht wurde. Aus diesen Umsetzungen konnten aber lediglich ionisch aufgebaute Verbindungen wie  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3(\text{CO})]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  **18** isoliert werden, die für eine weitere Verwendung ebenfalls als nicht geeignet erschienen. Ein kurzer Exkurs in die Chemie des Rhodium zeigte, dass hier die Synthese geeigneter Ausgangsverbindungen weniger problematisch zu sein scheint. So konnte aus der Umsetzung von  $[\{\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}\}]_2$  **20** bzw.  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  mit dem freien Carben die Verbindung  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{Cl}]$  **21** synthetisiert und charakterisiert werden - das NHC-Analogon zum „Wilkinson-Katalysator“. Im Laufe dieser Untersuchungen wurden weiterhin die Verbindungen  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{Cl}]$  **22**,  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  **23**,  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  **24** und  $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3(\text{CO})]^+ \text{Cl}^-$  **25** synthetisiert und charakterisiert.

**21**

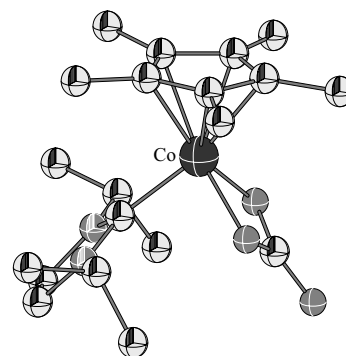
Neben Untersuchungen zur Darstellung NHC-stabilisierter Co(0)-Verbindungen wurden die Synthese und das Reaktionsverhalten von NHC-substituierten Halbsandwichverbindungen des Cobalt untersucht. Durch die Reaktion von  $\text{Im}^{i\text{Pr}}$  mit den entsprechenden Bisolefinkomplexen lassen sich die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  ( $\text{R} = \text{Me}$

**29**

**27**,  $\text{H}$  **28**) darstellen. Ausgehend von diesen Komplexen lassen sich die Fragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  auf organische und anorganische Substrate übertragen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden, neben allgemeinen Reaktivitätsuntersuchungen, die Komplexe **27** und **28** insbesondere auf ihre Reaktivität gegenüber ausgewählten Hauptgruppenelementen sowie perfluorierten Aromaten untersucht.

Die Reaktionen von **27** und **28** mit CO bzw.  $\text{CS}_2$  lieferten die Carbonylkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **29**,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **30** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-CS}_2)]$  **32**. Die Komplexe **29** und **30** sind äußerst oxidationsempfindlich. Während sich  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  bei der Reaktion mit Luftsauerstoff zersetzt, lässt sich aus der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  ein definiertes Reaktionsprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$  **31** isolieren. Kinetischen Untersuchungen zufolge tritt im Laufe der Reaktion ein detektierbares Intermediat auf, welches allerdings nicht charakterisiert werden konnte.

Aus den Umsetzungen von **27** und **28** mit Diphenylacetylen konnten die Alkinkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **33** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  **34** sowie ein Cyclobutadienkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$  **35** isoliert werden.

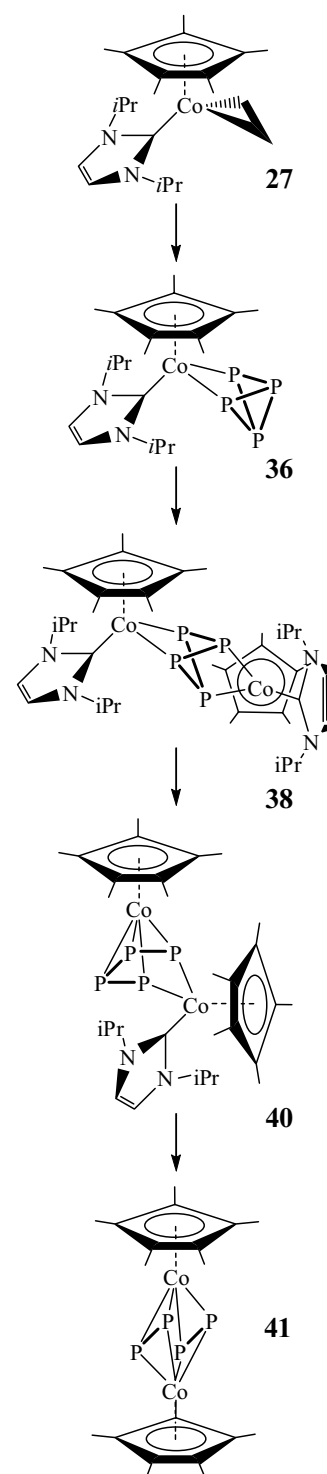
**31**

Als interessant erwiesen sich Untersuchungen zur Reaktivität von **27** und **28** gegenüber weißem Phosphor. Erstmals konnte der schrittweise Abbau des  $\text{P}_4$ -Tetraeders zu Übergangsmetall-stabilisierten  $\text{P}_2$ -Einheiten lückenlos dokumentiert werden. Im Laufe dieser Untersuchungen wurden die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  **36**,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$  **37**,  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$  **38**,  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$  **39**,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4, \eta^2\text{-P}_4)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  **40** und  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-P}_2)\}_2]$  **41** synthetisiert und teilweise auch strukturell charakterisiert. Ferner wurde ein effizienter

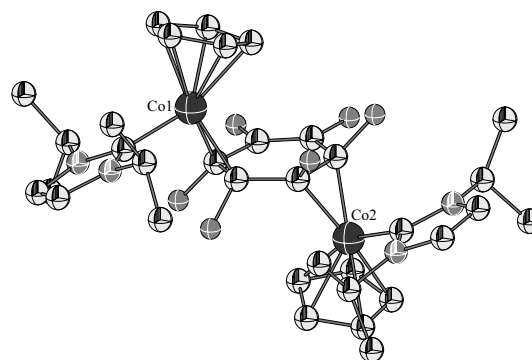
Syntheseweg zur Darstellung des Komplexes **41** direkt aus **27** und  $P_4$  entwickelt. Damit ist erstmalig ein Komplex mit Übergangsmetall-stabilisierten  $P_2$ -Einheiten in ausreichenden Mengen darstellbar, so dass in zukünftigen Arbeiten ein möglicher Transfer der  $P_2$ -Einheiten auf organische und anorganische Moleküle untersucht werden kann.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse zur  $P_4$ -Spaltung wurde das Reaktionsverhalten von **27** und **28** gegenüber den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur untersucht. Aus der Umsetzung von **27** bzw. **28** mit  $S_8$  bei Raumtemperatur konnten die Verbindungen  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(Im^{iPr})S_5]$  **42** sowie  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})S_5]$  **43** in guten Ausbeuten erhalten werden. Die Reaktion von  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-C_2H_4)]$  **27** mit grauem Selen lieferte den literaturbekannten Komplex  $\{[(\eta^5-C_5H_5)Co]_2(\mu, \kappa^2-Se_4)(\mu-Se)\}$  **44**, bei Einsatz des Cyclopentadienylkomplexes **28** ließ sich jedoch die monomere Verbindung  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-Se_2)]$  **45** isolieren. Aus den Reaktionen mit Tellur konnten ebenfalls Übergangsmetall-stabilisierte Abbauprodukte des Elements isoliert werden. Ein Problem hier war die Instabilität dieser Verbindungen, die sich häufig unter Ausbildung eines (Tellur-)Spiegels zersetzen. Dennoch gelang es die Komplexe  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-Te_2)]$  **46**,  $\{[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})]_2(\mu-Te_2)\}$  **47** und  $\{[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})]_2(\mu-Te)\}$  **48** nachzuweisen.

In der eigenen Gruppe wurde in den letzten Jahren erfolgreich an der Nickel-vermittelten C-F-Aktivierung polyfluorierter Aromaten gearbeitet. Solche C-F-Aktivierungsreaktionen sind für das Metall Cobalt nahezu unbekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste Untersuchungen zur Reaktivität des Olefinkomplexes  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})(\eta^2-C_2H_4)]$  **28** gegenüber perfluorierten Aromaten durchgeführt. Dabei wurden die Cobalt-Arenkomplexe  $\{[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})]_2(\eta^2, \eta^2-C_6F_6)\}$  **49**,  $\{[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})]_2(\eta^2, \eta^2-C_7F_8)\}$  **50** und  $\{[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})]_2(\eta^2, \eta^2-C_{10}F_8)\}$  **51** isoliert und strukturell charakterisiert. In diesen Verbindungen koordinieren je zwei Komplexfragmente  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(Im^{iPr})]$  an einen



Aromaten. Ein solches Motiv ist bislang in der Literatur für Fluoraromaten bzw. Cobaltverbindungen noch nicht strukturell belegt. Erste Untersuchungen weisen darauf hin, dass aus den Verbindungen **49** – **51** Produkte einer Aktivierung der Kohlenstoff–Fluor-Bindung erhalten werden können. So gelang beispielsweise die kristallographische Charakterisierung der Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}_6\text{F}_5)]$  **52** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})]$  **53**.

**49**

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag auf der Entwicklung der Chemie niedervalenter Cobaltkomplexe, die durch das N-heterocyclische Carben 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden stabilisiert werden. Mit der Synthese von  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  **17** und den Halbsandwichverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (R = Me **27**, H **28**) gelang die Synthese dreier interessanter Ausgangssubstanzen. Anschließende Untersuchungen zeigten jedoch, dass ausgehend von **17** eine Übertragung des  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2]$ -Komplexfragmentes auf Substrate nicht beobachtet werden konnte. Zur Darstellung geeigneter Edukte könnte für zukünftige Arbeiten der Einbau von Monoolefinen wie Cycloocten oder Ethen unter Bildung von Komplexen des Typs  $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^2\text{-Olefin})_2]$  zum Erfolg führen. Die Reaktivität von **27** und **28** wurde eingehend untersucht und erbrachte einige ungewöhnliche Ergebnisse. Zum einen reagiert der Carbonylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$  **29** in einer glatten Reaktion mit Disauerstoff zum Carbonatkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$  **31**. Ein solches Reaktionsverhalten von metallgebundenem CO war bis vor kurzem in der Literatur ohne Beispiel. Zum anderen gelang es, aus der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **27** mit weißem Phosphor erstmals den schrittweisen Abbau des P<sub>4</sub>-Tetraeders zu Übergangsmetall-stabilisierten P<sub>2</sub>-Einheiten lückenlos zu dokumentieren. Ferner gelang es, mit der Synthese von  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-P}_2)\}_2]$  **41** ein interessantes Ausgangsmaterial für zukünftige Untersuchungen zum P<sub>2</sub>-Transfer auf organische und anorganische Moleküle in hohen Ausbeuten darzustellen. Die Reaktionen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **28** mit perfluorierten Aromaten lieferten bislang nicht bekannte Arenkomplexe, in denen zwei Komplexfragmente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$  an einen Aromaten koordinieren. Diese Komplexe sollten interessante Ausgangsverbindungen für zukünftige Untersuchungen zur Cobaltvermittelten C–F-Aktivierung darstellen. Erste Untersuchungen weisen bereits darauf hin, dass aus solchen Komplexen Produkte einer Aktivierung der Kohlenstoff–Fluor-Bindung erhalten werden können.

## 7 Anhang

### 7.1 Nummerierung der Verbindungen

[V(NTol)Cl <sub>3</sub> ]	1
[V(MeCalix)Cl]	2
[{Li <sub>3</sub> (MeCalix)} <sub>2</sub> ]	3
[{Na <sub>3</sub> (MeCalix)} <sub>2</sub> ]	4
[V(MeCalix)(NPh)]	5
[V(MeCalix)(NTol)]	6
[V(MeCalix)(N <sup>t</sup> Bu)]	7
[Nb(Me <sub>2</sub> Calix)Cl <sub>2</sub> ]	8
[Nb(Me <sub>2</sub> Calix)(N <sup>t</sup> Bu)]	9
[Nb(Me <sub>2</sub> Calix)(NTol)]	10
[Nb(Me <sub>2</sub> Calix)(NMes)]	11
[Nb(Me <sub>2</sub> Calix)(NDipp)]	12
[Ta(Me <sub>2</sub> Calix)(N <sup>t</sup> Bu)]	13
[Ta(Me <sub>2</sub> Calix)(NTol)]	14
[Co(Im <sup>iPr</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	15
[Co(Im <sup>iPr</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	16
[Co(Im <sup>iPr</sup> ) <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> )]	17
[Co(Im <sup>iPr</sup> ) <sub>3</sub> (CO)][Co(CO) <sub>4</sub> ]	18
[Co(Im <sup>iPr,Me</sup> ) <sub>3</sub> (CO)][Co(CO) <sub>4</sub> ]	19
[{Rh(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ) <sub>2</sub> Cl} <sub>2</sub> ]	20
[Rh(Im <sup>iPr</sup> ) <sub>3</sub> Cl]	21
[Rh(Im <sup>iPr</sup> ) <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> )Cl]	22
[Rh(Im <sup>iPr</sup> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	23

[Rh(Im <sup>iPr</sup> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )Cl]	24
[Rh(Im <sup>iPr</sup> ) <sub>3</sub> CO] Cl	25
[{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )CoI <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	26
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(η <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )]	27
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(η <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )]	28
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(CO)]	29
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(CO)]	30
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(CO <sub>3</sub> )]	31
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(η <sup>2</sup> -CS <sub>2</sub> )]	32
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(η <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> )]	33
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(η <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> )]	34
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Co(η <sup>4</sup> -C <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> )]	35
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(η <sup>2</sup> -P <sub>4</sub> )]	36
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(η <sup>2</sup> -P <sub>4</sub> )]	37
[{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )} <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -P <sub>4</sub> )]	38
[{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )} <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -P <sub>4</sub> )]	39
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Co(η <sup>4</sup> ,η <sup>2</sup> -P <sub>4</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )]	40
[{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Co(μ <sub>2</sub> -η <sup>2</sup> -P <sub>2</sub> )} <sub>2</sub> ]	41
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )-S <sub>5</sub> ]	42
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )-S <sub>5</sub> ]	43
[{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Co} <sub>2</sub> (μ,κ <sup>2</sup> -Se <sub>4</sub> )(μ-Se)]	44
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(η <sup>2</sup> -Se <sub>2</sub> )]	45
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(η <sup>2</sup> -Te <sub>2</sub> )]	46
[{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )(μ-Te)} <sub>2</sub> ]	47
[{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )} <sub>2</sub> (μ-Te)]	48
[{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )} <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> ,η <sup>2</sup> -C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> )]	49
[{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )} <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> ,η <sup>2</sup> -C <sub>7</sub> F <sub>8</sub> )]	50
[{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(Im <sup>iPr</sup> )} <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> ,η <sup>2</sup> -C <sub>10</sub> F <sub>8</sub> )]	51

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}_6\text{F}_5)]$	52
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]$	53

## 7.2 Abkürzungsverzeichnis

Calix	<i>p-tert.</i> -Butylcalix[4]aren
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp''	[1,3-(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ]
COD	1,5- <i>cis,cis</i> -Cyclooctadien
COE	<i>cis</i> -Cycloocten
COSY	Korrelationsspektroskopie
diars	1,2-Bis(dimethylarsino)benzol
Dipp	2,6-Di-isopropylphenyl (2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
dmpp	1,3-bis-di-methyl-phosphino-propan
dmpe	1,3-bis-di-methyl-phosphino-ethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektroskopie
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
<i>i</i> Pr	<i>isopropyl</i>
Im <sup>Dipp</sup>	1,3-Bis-2,5-Di- <i>isopropylphenyl</i> -imidazol-2-yliden
Im <sup><i>i</i>Pr</sup>	1,3-Di- <i>isopropyl</i> -imidazol-2-yliden
Im <sup><i>i</i>Pr,Me</sup>	1-Methyl-3- <i>isopropyl</i> -imidazol-2-yliden
Im <sup>Me</sup>	1,3-Di-methyl-imidazol-2-yliden
Im <sup>Mes</sup>	1,3-Bis-(1,3,5-trimethylphenyl)-imidazol-2-yliden
Im <sup>Mes</sup> · HCl	1,3-Di-mesityl-imidazolium-chlorid
Im <sup><i>n</i>Pr</sup>	1,3-Di- <i>npropyl</i> -imidazol-2-yliden

IR	Infrarot
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium- <i>tert.</i> -Butylat
L	Ligand
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
NHC	allg. N-heterocyclisches Carben
M	Metall
Me	Methyl
MeCalix	<i>p-tert.</i> -Butylcalix[4]aren-methylether
Me <sub>2</sub> Calix	<i>p-tert.</i> -Butylcalix[4]aren-bismethylether
MeCN	Acetonitril
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenylrest
PhCN	Benzonitril
ppp	Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphan
R	Organischer Rest
RT	Raumtemperatur
salen	N,N'-Ethylenbis(salicylimin)
<sup>t</sup> Bu	<i>tert.</i> -Butyl
<i>tert.</i> -BuLi	<i>tert.</i> -Buthyllithium
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tolan	Diphenylacetylen
Tolyl	4-Methyl-phenyl
triphos	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan



Weitere Erläuterungen:

- Verbindungen werden durch fett gedruckte Zahlen symbolisiert. Nur Liganden die an das Metallatom koordinieren werden mit in die Formelbezeichnung aufgenommen, nicht aber *endohedral* gebundene Lösungsmittelmolekül wie Toluol.
- Koordinationsverbindungen werden in eckigen Klammern dargestellt.
- Literaturhinweise sind durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern <sup>[ ]</sup> gekennzeichnet.
- Die in dieser Arbeit einheitlich gewählte Formulierung einer [M=NR]-Doppelbindung schließt den typischerweise hohen Dreifachbindungsanteil [M≡NR] zu d-elektronenarmen Metallatomen mit ein.
- Die zur Auflistung der Spektren verwendeten Abkürzungen werden zu Beginn des Experimentalteils erläutert.
- In den Abbildungen der Molekülstrukturen sind Solvensmoleküle, Wasserstoffatome der Liganden sowie Fehlordnungen der *tert.*-Butylgruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] J.B. Dumas, E. Pèligot, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, 58, 5.
- [2] H.W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494.
- [3] D.M. Lemal, R.A. Lovald, K.I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2518-2519.
- [4] H.W. Wanzlick, H.J. Schoenherr, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141-142.
- [5] K. Oefele, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 950.
- [6] K. Oefele, *J. Organometal. Chem.* **1968**, 12, P42-P43.
- [7] F.E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Frohlich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 541-544.
- [8] Y. Liu, P.E. Lindner, D.M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10626-10627.
- [9] A.J. Arduengo, III, R.L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361-363.
- [10] A.J. Arduengo, III, H.V.R. Dias, R.L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530-5534.
- [11] A.J. Arduengo, III, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027-11028.
- [12] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J.H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1021-1023.
- [13] A.J. Arduengo, III, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, *Liebigs Ann./Recl.* **1997**, 365-374.
- [14] R.W. Alder, P.R. Allen, M. Murray, A.G. Orpen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1121-1123.
- [15] R. Alsfasser, C. Janiak, T.M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [16] K. Fukui, *Frontier orbitals - their significance in chemical reactions* **1982**, 94, 852-861.
- [17] A. Kausamo, M. Tuononen Heikki, E. Krahulic Kelly, R. Roesler, *Inorg Chem* **2008**, 47, 1145-1154.
- [18] S. Diez-Gonzalez, S.P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 874-883.
- [19] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Auflage., Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [20] E.O. Fischer, A. Maasboel, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645.
- [21] E.O. Fischer, F.R. Kreissl, E. Winkler, C.G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 588-598.
- [22] W.A. Herrmann, J.M. Huggins, B. Reiter, C. Bauer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 214, C19-C24.
- [23] W.A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 1077-1082.
- [24] M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 557-558.
- [25] A.W. Coleman, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.K. Maskell, J.H. Hueller, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, C9-C14.
- [26] A.J. Hartshorn, M.F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 348-356.
- [27] M.F. Lappert, P.L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2172-2180.
- [28] R. Frankel, U. Kernbach, M. Bakola-Christianopoulou, U. Plaia, M. Suter, W. Ponikwar, H. Noth, C. Moinet, W.P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 530-545.
- [29] U. Plaia, H. Stolzenberg, W.P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2171-2172.
- [30] E. Peris, R.H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2239-2246.
- [31] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13464-13473.
- [32] K. Meyer, X. Hu, *Terminal Cobalt(III) Imido Complexes Supported by Tris(Carbene) Ligands: Imido Insertion into the Cobalt-Carbene Bond* **2004**, 126, 16322-16323.

- [33] K. Meyer, X. Hu, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5474-5484.
- [34] S.E. Gibson, C. Johnstone, J.A. Loch, J.W. Steed, A. Stevenazzi, *Organometallics* **2003**, 22, 5374-5377.
- [35] H. Van Rensburg, R.P. Tooze, D.F. Foster, A.M.Z. Slawin, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2468-2470.
- [36] E. Fooladi, B. Dalhus, M. Tilset, *Dalton Trans.* **2004**, 3909-3917.
- [37] H. Someya, H. Ohmiya, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1565-1567.
- [38] T. Ikeno, I. Iwakura, T. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15152-15153.
- [39] N. Saino, D. Kogure, S. Okamoto, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3065-3067.
- [40] T.R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7879-7888.
- [41] T.R. Cundari, *Chem. Rev., Washington, D. C.* **2000**, 100, 807-818.
- [42] R.A. Eikey, M.M. Abu-Omar, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243, 83-124.
- [43] L.H. Gade, P. Mountford, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 65-97.
- [44] P. Mountford, *Chem. Commun.* **1997**, 2127-2134.
- [45] W.A. Nugent, J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds - The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Oxo, Nitrido, Imido, Alkylidene or Alkylidyne Ligands*, Wiley, New York, **1988**.
- [46] W.A. Nugent, B.L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 31, 123-175.
- [47] A.F.D. de Namor, R.M. Cleverley, M.L. Zapata-Ormachea, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1998**, 98, 2495-2525.
- [48] V. Bohmer, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 2019-2030.
- [49] S. Shinkai, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8933-8968.
- [50] C.D. Gutsche, *Aldrichim. Acta* **1995**, 28, 3-9.
- [51] V. Boehmer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 713-745.
- [52] A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1997**, 97, 1713-1734.
- [53] C.D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [54] J. Vicens, V. Boehmer, (Editors), *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.
- [55] J. Vicens, Z. Asfari, J.M. Harrowfield, (Editors), *Calixarenes 50th Anniversary: Commemorative Issue*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**.
- [56] C.D. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**.
- [57] G.J. Lumetta, R.D. Rogers, A.S. Gopalan, (Editors), *Calixarenes for Separations*, American Chemical Society, Washington, DC, **2000**.
- [58] L. Mandolini, R. Ungaro, (Editors), *Calixarenes in Action*, Imperial College, London, **2000**.
- [59] D.M. Roundhill, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 533-592.
- [60] C. Wieser, C.B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 93-161.
- [61] C. Floriani, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 19-23.
- [62] C. Floriani, R. Floriani-Moro, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 47, 167-233.
- [63] S.R. Dubberley, A. Friedrich, D.A. Willman, P. Mountford, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3634-3654.
- [64] U. Radius, A. Friedrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2154-2159.
- [65] U. Radius, J. Attner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 161-164.
- [66] U. Radius, J. Attner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2221-2231.
- [67] B. Castellano, E. Solari, C. Floriani, R. Scopelliti, N. Re, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3406-3413.
- [68] A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 437-438.
- [69] B. Castellano, A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1996**, 15, 4894-4896.

- [70] B. Castellano, E. Solari, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 722-737.
- [71] F. Preuss, E. Fuchslocher, E. Leber, W. Towae, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44*, 271-277.
- [72] F. Preuss, W. Towae, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36B*, 1130-1135.
- [73] D.D. Devore, J.D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E.A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7408-7416.
- [74] E.A. Maatta, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2560-2561.
- [75] B. Castellano, E. Solari, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1998**, *17*, 2328-2336.
- [76] E. Hoppe, C. Limberg, B. Ziemer, C. Muegge, *J. Mol. Cat. A* **2006**, *251*, 34-40.
- [77] A. Friedrich, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4300-4316.
- [78] J.R. Clark, A.L. Pulvirenti, P.E. Fanwick, M. Sigalas, O. Eisenstein, I.P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3623-3631.
- [79] T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030.
- [80] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [81] J. Louie, R.H. Grubbs, *Chem. Comm.* **2000**, 1479-1480.
- [82] W.A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* **1997**, *16*, 2209-2212.
- [83] R.J. Kern, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 1105-1109.
- [84] A. Winzer, E. Born, *Zeitschrift fuer Chemie* **1970**, *10*, 438-439.
- [85] R.L. Carlin, R.D. Chirico, E. Sinn, G. Mennenga, L.J. De Jongh, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2218-2222.
- [86] T.-J. Park, S. Huh, Y. Kim, M.-J. Jun, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1999**, *C55*, 848-850.
- [87] P. Braunstein, D.G. Kelly, Y. Dusauso, D. Bayeul, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 233-242.
- [88] R.W. Simms, M.J. Drewitt, M.C. Baird, *Organometallics* **2002**, *21*, 2958-2963.
- [89] B. Milani, E. Stabon, E. Zangrando, G. Mestroni, A. Sommazzi, C. Zannoni, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 209-216.
- [90] K. Yokoyama, K. Taniguchi, Y. Kiso, *Eur. Pat. Appl.* **1989**, *88-309411*, 314327, 10 pp.
- [91] V.V. Saraev, L.O. Nindakova, O.M. Reshetnikova, S.R. Grefenshtein, F.K. Shmidt, *Koord. Khim.* **1987**, *13*, 199-207.
- [92] S. Koda, A. Takenaka, T. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1293-1294.
- [93] J. Chatt, L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [94] M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C71-79.
- [95] A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1135-1137.
- [96] J.A. Ibers, *J. Organometal. Chem.* **1968**, *14*, 423-428.
- [97] M. Haumann, R. Meijboom, J.R. Moss, A. Roodt, *Dalton Trans.* **2004**, 1679-1686.
- [98] H. Van Rensburg, R.P. Tooze, D.F. Foster, S. Otto, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1963-1965.
- [99] J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1711-1732.
- [100] P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- [101] M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R.H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [102] R.H. Grubbs, T.M. Trnka, *Ruthenium Org. Synth.* **2004**, 153-177.
- [103] T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- [104] S.P. Nolan, N.M. Scott, R. Dorta, E.D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516-3526.
- [105] S.P. Nolan, R. Dorta, E.D. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5054-5055.
- [106] J. Huang, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Organometallics* **2000**, *19*, 1194-1197.
- [107] C.H. Leung, C.D. Incarvito, R.H. Crabtree, *Organometallics* **2006**, *25*, 6099-6107.

- [108] A.C. Chen, L. Ren, A. Decken, C.M. Crudden, *Organometallics* **2000**, *19*, 3459-3461.
- [109] G.A. Grasa, Z. Moore, K.L. Martin, E.D. Stevens, S.P. Nolan, V. Paquet, H. Lebel, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 126-131.
- [110] A.C. Chen, D.P. Allen, C.M. Crudden, R. Wang, A. Decken, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 943-957.
- [111] B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, D.B. Shaw, K. Spyropoulos, N.J.W. Warhurst, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 311-317.
- [112] A. Van der Ent, A.L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 90-92.
- [113] J.A. Ibers, R.G. Snyder, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 923-938.
- [114] K.A. Klanderman, *Dissertation Abstr., Univ. of Wisconsin, Madison* **1965**, 99 pp.
- [115] S.A. Frith, J.L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 273-280.
- [116] F. Montilla, V. Rosa, C. Prevett, T. Aviles, M. Nunes da Ponte, D. Masi, C. Mealli, *Dalton Trans.* **2003**, 2170-2176.
- [117] T. Aviles, A. Dinis, M.J. Calhorda, P. Pinto, V. Felix, M.G.B. Drew, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 186-194.
- [118] S. Gorter, W. Hinrichs, J. Reedijk, J. Rimbault, J.C. Pierrard, R.P. Hugel, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *105*, 181-186.
- [119] C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [120] M.R. Churchill, S.A. Julis, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2918-2920.
- [121] M.R. Churchill, S.A. Julis, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1215-1221.
- [122] C.G. Kreiter, K. Nist, H.G. Alt, *Chem. Ber* **1981**, *114*, 1845-1852.
- [123] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729.
- [124] K.P.C. Vollhardt, J.K. Cammack, S. Jalisatgi, A.J. Matzger, A. Negron, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4798-4800.
- [125] R.T. Kettenbach, W. Bonrath, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1657-1669.
- [126] A. Spencer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 219-228.
- [127] H.G. Visser, W. Purcell, S.S. Basson, *Polyhedron* **2001**, *20*, 185-190.
- [128] M.F. Gargallo, J.D. Mather, E.N. Duesler, R.E. Tapscott, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2888-2891.
- [129] J. Giusti, S. Chimichi, M. Ciampolini, M. Sabat, D. Masi, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *88*, 51-54.
- [130] E. Baraniak, H.C. Freeman, J.M. James, C.E. Nockolds, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2558-2566.
- [131] H.J. Lawson, J.D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6223-6227.
- [132] H.J. Lawson, J.D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3680-3682.
- [133] W.M. Rees, M.R. Churchill, Y.J. Li, J.D. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 1162-1167.
- [134] P.J. Hayward, D.M. Blake, G. Wilkinson, C.J. Nyman, *J. Amer. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5873-5878.
- [135] C.E. Ellul, O. Saker, M.F. Mahon, D.C. Apperley, M.K. Whittlesey, *Organometallics* **2008**, *27*, 100-108.
- [136] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Auflage., John Wiley & Sons, Inc., New York - Weinheim, **1999**.
- [137] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 3. Auflage., Teubner, Wiesbaden, **2004**.
- [138] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Wuertele, M.C. Holthausen, A.A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K.D. Karlin, *Angew. Chem* **2008**, *47*, 82-85.
- [139] M. Kubota, F.S. Rosenberg, M.J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4558-4559.
- [140] N.G. Connelly, W.E. Geiger, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1996**, *96*, 877-910.
- [141] D.T. Sawyer, J.S. Valentine, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 393-400.

- [142] G.R. Clark, K.R. Laing, W.R. Roper, A.H. Wright, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1767-1772.
- [143] M.D. Curtis, K.R. Han, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 378-382.
- [144] H. Werner, C. Burschka, K. Leonhard, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 464, 30-36.
- [145] H. Werner, K. Leonhard, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 291-298.
- [146] U. Rosenthal, G. Oehme, V.V. Burlakov, P.V. Petrovskii, V.B. Shur, M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 391, 119-122.
- [147] J. Foerstner, R. Kettenbach, R. Goddard, H. Butenschoen, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 319-325.
- [148] B. Capelle, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4662-4670.
- [149] P. Biagini, T. Funaioli, G. Fachinetti, F. Laschi, P.F. Zanazzi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 405-407.
- [150] R.B. King, A. Efraty, W.M. Douglas, *J. Organometal. Chem.* **1973**, 56, 345-355.
- [151] J.J. Schneider, U. Denninger, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 592-595.
- [152] R.G. Beevor, S.A. Frith, J.L. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, C25-C27.
- [153] H. Wang, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, T. Takahashi, *Chemistry Letters* **2002**, 578-579.
- [154] M.D. Rausch, G.F. Westover, E. Mintz, G.M. Reisner, I. Bernal, A. Clearfield, J.M. Troup, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2605-2615.
- [155] W. Buender, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 92, 65-68.
- [156] A.P. Ginsberg, W.E. Lindsell, *J. Amer. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2082-2084.
- [157] M. Ehses, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Top. Curr. Chem.* **2002**, 220, 107-140.
- [158] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 510.
- [159] C. Bianchini, D. Masi, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6411-6423.
- [160] C. Bianchini, C. Mealli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5905-5906.
- [161] H.J. Wasserman, G.J. Kubas, R.R. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2294-2301.
- [162] P. Bergamini, F. Fabrizi DeBiani, L. Marvelli, N. Mascellani, M. Peruzzini, R. Rossi, P. Zanello, *New J. Chem.* **1999**, 23, 207-218.
- [163] M. Peruzzini, S. Manas, A. Romerosa, A. Vacca, *Mendeleev Commun.* **2000**, 134-135.
- [164] M. Scheer, U. Becker, J. Magull, *Polyhedron* **1998**, 17, 1983-1989.
- [165] M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 721-724.
- [166] M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P.G. Jones, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 251-257.
- [167] M. Scheer, U. Becker, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 451-460.
- [168] M. Scheer, U. Becker, J.C. Huffman, M.H. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 461, C1-C3.
- [169] O.J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1989**, 8, 841-842.
- [170] O.J. Scherer, T. Volmecke, G. Wolmershäuser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 945-949.
- [171] O.J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 694-695.
- [172] Bruker, *WIN-Daisy / WIN-NMR 5.1*
- [173] M.E. Barr, L.F. Dahl, *Organometallics* **1991**, 10, 3991-3996.
- [174] N.A. Piro, J.S. Figueroa, J.T. McKellar, C.C. Cummins, *Science* **2006**, 313, 1276-1279.
- [175] H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, B. Nuber, M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367, 197-204.
- [176] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W.A. Herrmann, O. Serhadli, M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 237-252.

- [177] H. Brunner, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter, M.L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 907-908.
- [178] H. Werner, B. Juthani, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 211-218.
- [179] M. Herberhold, M. Kuhnlein, M.L. Ziegler, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 131-141.
- [180] G.E. Müller, J.L. Petersen, L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *111*, 91-112.
- [181] E.F. Epstein, I. Bernal, H. Koepf, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 229-245.
- [182] H.F. Klein, M. Gass, U. Koch, B. Eisenmann, H. Schaefer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, *43*, 830-838.
- [183] T. Suzuki, N. Tsuji, K. Kashiwabara, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3938-3941.
- [184] M.L. Steigerwald, T. Siegrist, S.M. Stuczynski, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4940-4945.
- [185] J.M. Fischer, W.E. Piers, T. Ziegler, L.R. MacGillivray, M.J. Zaworotko, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1221-1229.
- [186] J.H. Shin, D.G. Churchill, B.M. Bridgewater, K. Pang, G. Parkin, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2942-2955.
- [187] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 670-671.
- [188] L.R. Maxwell, V.M. Mosley, *Phys. Rev.* **1939**, *57*, 21-23.
- [189] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 955-956.
- [190] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [191] T. Hiyama, *Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications*, Springer, Berlin, **2000**.
- [192] G. Sandford, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 437-454.
- [193] D.M. Lemal, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1-11.
- [194] B.E. Smart, *Stud. Org. Mol.* **1986**, *3*, 141-191.
- [195] J.A. Kerr, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: Boca Raton, Florida, **1990**.
- [196] P.J. Albietz, Jr., J.F. Houllis, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2001-2003.
- [197] R.P. Hughes, J.M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6084-6085.
- [198] R.P. Hughes, D.C. Lindner, A.L. Rheingold, L.M. Liable-Sands, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11544-11545.
- [199] R.P. Hughes, R.B. Laritchev, L.N. Zakharov, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2308-2309.
- [200] R.P. Hughes, R.B. Laritchev, L.N. Zakharov, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6325-6334.
- [201] R.P. Hughes, D. Zhang, L.N. Zakharov, A.L. Rheingold, *Organometallics* **2002**, *21*, 4902-4904.
- [202] T.G. Richmond, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3241-3244.
- [203] J.W. Dankwardt, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 932-938.
- [204] M.M. Brezinski, J. Schneider, L.J. Radonovich, K.J. Klabunde, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2414-2419.
- [205] H.F. Klein, H.H. Karsch, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2438-2454.
- [206] V.P.W. Bohm, C.W.K. Gstottmayr, T. Weskamp, W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int.* **2001**, *40*, 3387-3389.
- [207] F. Mongin, L. Mojovic, B. Guillamet, F. Trecourt, G. Queguiner, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8991-8994.
- [208] L. Cronin, C.L. Higgitt, R. Karch, R.N. Perutz, *Organometallics* **1997**, *16*, 4920-4928.
- [209] R.P. Hughes, S.J. Doig, R.C. Hemond, W.L. Smith, R.E. Davis, S.M. Gadol, K.D. Holland, *Organometallics* **1990**, *9*, 2745-2753.
- [210] S.J. Doig, R.P. Hughes, R.E. Davis, S.M. Gadol, K.D. Holland, *Organometallics* **1984**, *3*, 1921-1922.

- [211] B.K. Bennett, R.G. Harrison, T.G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11165-11166.
- [212] J.L. Kiplinger, T.G. Richmond, C.E. Osterberg, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1994**, *94*, 373-431.
- [213] X. Li, H. Sun, F. Yu, U. Floerke, H.-F. Klein, *Organometallics* **2006**, *25*, 4695-4697.
- [214] R.P. Hughes, D.C. Lindner, A.L. Rheingold, G.P.A. Yap, *Organometallics* **1996**, *15*, 5678-5686.
- [215] R.P. Hughes, R.T. Carl, S.J. Doig, R.C. Hemond, D.E. Samkoff, W.L. Smith, L.C. Stewart, R.E. Davis, K.D. Holland, et al., *Organometallics* **1990**, *9*, 2732-2745.
- [216] T. Schaub, *Dissertation: Neuartige Nickel-Carbenkomplexe und deren Anwendung in Element-Element Aktivierungsreaktionen*, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2007**.
- [217] R.N. Perutz, S.T. Belt, S.B. Duckett, M. Helliwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 928-930.
- [218] R.N. Perutz, W.D. Jones, S.T. Belt, M. Helliwell, M.G. Partridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1429-1440.
- [219] R.N. Perutz, W.D. Jones, M.G. Partridge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 264-266.
- [220] I. Bach, K.-R. Poerschke, R. Goddard, C. Kopske, C. Krueger, A. Rufinska, K. Seevogel, *Organometallics* **1996**, *15*, 4959-4966.
- [221] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [222] Y.M. Badiel, T.H. Warren, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5989-6000.
- [223] T. Braun, L. Cronin, C.L. Higgitt, J.E. McGrady, R.N. Perutz, M. Reinhold, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 19-21.
- [224] R.M. Chin, L. Dong, S.B. Duckett, W.D. Jones, *Organometallics* **1992**, *11*, 871-876.
- [225] L. Cronin, C.L. Higgitt, R.N. Perutz, *Organometallics* **2000**, *19*, 672-683.
- [226] L.J. Radonovich, K.J. Klabunde, C.B. Behrens, D.P. McCollor, B.B. Anderson, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1221-1226.
- [227] S.L. Gipson, L.A. Bryson, K.K. Klausmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *340*, 221-224.
- [228] D. Noveski, T. Braun, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Dalton Trans.* **2004**, 4106-4119.
- [229] A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 298-311.
- [230] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [231] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [232] *SHELXTL, Version 6.14, Programmpaket zur Lösung von Kristallstrukturanalysen*, Bruker AXS, **2003**.
- [233] Diamond, *Visual Crystal Structure Information System, Crystal Impact GbR*, **1996-2007**.



An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Udo Radius danke ich für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung, die stetige Diskussionsbereitschaft und vor allem die mir gewährte Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Dieter Fenske danke ich für die freundliche Integration in seinen Arbeitskreis, die sehr guten Arbeitsmöglichkeiten und das in mich gesetzte Vertrauen, so dass ich einen der „heiligen“ Diffraktometer bedienen durfte.

Herrn Prof. Dr. Rudi van Eldik und Frau Dr. Ivana Ivanović-Burmazović danke ich für die Einladung an die Universität Erlangen und die Möglichkeit in ihrem Arbeitskreis kinetische Untersuchungen durchführen zu können. Ganz besonderer Dank gilt dabei Katharina und Hakan, die mir vor Ort alles Notwendige zur Verfügung stellten.

Bei Peter Fischer, Olga Lemke und Tanja Sanden bedanke ich mich herzlich für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreis Radius danke ich für den tollen Zusammenhalt, die gegenseitige Hilfe, die stets gute Stimmung in unserem Arbeitskreis und dafür dass wir nicht ohne Grund die „**Fabulous-Radius-Boys**“ waren und immer noch sind; Andre(a)s Friedrich für die aufopferungsvolle Hilfe bei lebensgefährlichen Umfüllarbeiten; Thomas Schaub für Feuerbälle und ähnliche waghalsige Aktionen in unserem Labor; Jürgen Zeller, Peter Fischer und Tanja Sanden dafür, dass sie Laborkollegen waren - so wie man sie sich wünscht; Thomas Linder für die soziale Kompetenz in Form von „was gerade reif ist“ Bio-Obst; Susi „Radio-“ Büschel für das Überlassen der kleinen Stereoanlage. Den Diplomanden Timo Ott und Christian Döring sowie unserem Azubi Marc Backes für die stets gute Zusammenarbeit. Bettina Bechlars danke ich, dass Sie mir während der Diplomarbeit nicht nur die „gelben Verbindungen“ sondern auch noch unzählige Schlenks unversehrt überlassen hat. Meinem aktuellen Laborkollegen Thomas Zell danke ich für den sprichwörtlichen Anruf „5 vor 12“. Dem guten, „alten Muschelschupser“ Jens Treptow danke ich für die Hilfe bei meinen EDV-Angelegenheiten und weiterhin für so vieles, dass es glatt ein noch Buch füllen würde.

Ich danke meinen Praktikanten bzw. Vertiefern Felix Armbruster, Marco Hartmann und Carolin Hartmann für das Interesse an meinem Forschungsgebiet, die tolle Arbeit und die ein oder andere wegweisende Verbindung.

Ich danke weiterhin allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Fenske (in alphabetischer Folge): Walter Bensmann, Robert Feuerhake, Matthias Fühl, Helmut Goesmann, Ibrahim Isaac, Robert Langer, Christian Nitschke, Claudia Persau, Lukasz Ponikiewski, Ben Reiser, Paloma Sevillano, Weifeng Shi, Stephan Wieber und Linda Wünsche sowie den Mitarbeitern der Arbeitskreise Schnöckel, Feldmann, Powell, Scheer, Dehnen, Schnepf und den Leuten vom INT für die stets große Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Meinem Mitstreiter an der Ex-Silber-Röhre Alex Okrut danke ich für die Hilfe, die vielen Tipps und die reibungslose Zusammenarbeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Frank Breher und seinen Mitarbeitern Istemi Kuzu, Ivo Krummenacher und Dominik Nied für die Durchführung von CV- und ESR-Messungen.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei Anette Baust und Klaus Maisch für die unkomplizierte Erledigung aller Verwaltungsangelegenheiten.

## Danksagung

---

Ganz herzlich möchte ich mich bei den vielen „Kellergeistern“ bedanken. Unserer Chemikalien-*Aus*Gabi Leichle (geb. Kuhne) und Sibylle Böcker für die freundliche Versorgung mit Chemikalien und dafür, dass sie im Notfall immer noch eine Flasche Argon hatten. Dank schulde ich außerdem den Mitarbeitern der Werkstatt Frank Rieß, Werner „Pumpen-Papst“ Kastner, Jens Schendzielorz und Bernd Schucker für die stets schnelle Erledigung aller Reparaturen sowie den tollen Schwenk-Grill. Christian Schlachter danke ich für das finale Ausschalten defekter aber auch intakter Elektrogeräte. Kalam „Keili“ Munshi (aka Keilhauer) danke ich für das Anfertigen unzähliger Glasgeräte, die vielen Reparaturen sowie die stete Versorgung mit NMR-Glasrohren, denn - selbst ist der Mann.

Helga Berberich danke ich für die vielen NMR-Messungen, Erfüllung von Sonderwünschen, Spontan-Messungen und dass ich auch nach 16:00 Uhr noch klopfen durfte... - eigentlich für jeden einzelnen Scan. Herrn Dr. Eberhard Matern danke ich für die Simulation von NMR-Spektren und die Fachberatung in NMR- und feuerwehrtechnischen Belangen. Herrn Dieter Müller danke ich für das gewissenhafte Anfertigen von Massenspektren. Sabine Lude danke ich für das „all-inclusive-Paket“ bei Elementaranalysen sowie die Versorgung mit krummen und geraden Boxen. Der Mutterschutz-Vertretung Manola Stay danke ich für das zwischenzeitige Anfertigen der Elementaranalysen.

Sigrid Maurer danke ich für den tollen „Kittelservice“, unser ganz spezielles Verhältnis sowie zahlreiche kulinarische Köstlichkeiten.

Olaf Fuhr und Andreas „Eichi“ Eichhöfer danke ich für die tolle Organisation des akademischen Flatrate-Saufens - ups natürlich des Skiseminars in Wildhaus.

Bei meinen „Assi-“Mitreitern im Quanti, insbesondere bei Heino Sommer, Patrick Henke und Jürgen Zeller bedanke ich mich für die tolle Zusammenarbeit in Labor 307 und das unkomplizierte Tauschen von Diensten. Ralf Köppe danke ich für die vielen Freiheiten, sodass man manchmal Sachen noch besser machen konnte als sie ohnehin schon waren.

Herrn Dr. Ewald Sattler danke ich für viele interessante Gespräche und die Einweisung in die Benutzung von Pumpen, die einfach noch mehr Power haben („HrrHrrHrr“).

Frau Heidrun Händel danke ich für das „kleine grüne Ding“ damit WinNMR auch auf meinem Rechner läuft sowie die umfangreiche Einführung in WinNMR.

Dem JCF-Karlsruhe und allen aktiven Mitgliedern danke ich für die interessanten Unternehmungen, die vielen Reisen quer durch Deutschland und die tolle Zeit mit euch.

Allen noblen Mitreisenden unserer preisgekrönten Stockholmtrips danke für die schönen Tage vor und hinter „schwedischen Gardinen“. Den vielen Schutzengeln danke ich, dass Jens und seine Mitfahrer trotz überhöhter Geschwindigkeit bei Temperaturen um 0 °C unversehrt und gerade noch rechtzeitig am Flughafen angekommen sind. (Wo war eigentlich der Andy?)

Allen (eventuell noch nicht genannten) Leuten Andreas, Ansgar, Ariane, Bastian, Christian K. und Z., Christoph, Daniel, David, Lord Hubschi, Jens, Julia, Kai, Markus, Nils, Oliver, Patrick, Ralf, Robert, Simone, Sonja, Sven, Tabea und Tom, die mit mir die Studien- und teilweise die Promotionszeit in Karlsruhe geteilt haben, danke ich für die vielen Unternehmungen, die schöne Zeit und die daraus entstandenen Freundschaften.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester Cornelia für die großartige Unterstützung während des Studiums und der Doktorarbeit.

Meiner Freundin Olga danke ich von ganzem Herzen für ihr Verständnis, die unermüdliche Unterstützung und dafür dass sie immer für mich da ist.



## **Lebenslauf**

Name	Simon Arne Dürr
Geburtsdatum	01. März 1976
Geburtsort	Neuenbürg (Württemberg)
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

### **Schule, Wehrdienst**

1982 – 1986	Grundschule Dobel
1986 – 1996	Gymnasium Neuenbürg
25.06.1996	Abitur
07.1996 – 04.1997	Grundwehrdienst

### **Hochschulausbildung**

10.1997 – 07.1998	Studium der Elektrotechnik an der Hochschule Pforzheim
10.1998	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Karlsruhe (TH)
04.2001	Diplom-Vorprüfung
10.2003	Diplom-Hauptprüfung
11.2003 – 04.2004	Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. U. Radius
05.2004 – 04.2008	Anfertigung der Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. U. Radius
seit 05.2004	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)



## Publikationen

- Simon Dürr, Bettina Bechlars, Udo Radius, Calix[4]arene supported group 5 imido complexes, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4215-4226.







