

**Indium- und Azavinylidenkomplexe der
6. Nebengruppe stabilisiert mit tripodalen
Sauerstoff- und Stickstoffliganden: Synthese,
Charakterisierung, Reaktivität und
katalytische Aktivität**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Norbert Liedtke
aus Düsseldorf

Düsseldorf 2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Univ.-Prof. Dr. phil. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Kläui

Korreferent: Univ.-Prof. Dr. Manfred Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Dez. 2001

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden in einer systematischen Untersuchung zur Beziehung zwischen dem Konzept der Chemischen Symbiose und dem Konzept der Harten und Weichen Säuren und Basen die heteroleptischen Komplexe $[\text{L}_R\text{InTp}][\text{X}]$ (**4**) synthetisiert ($\text{R} = \text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{X} = \text{InCl}_4, \text{PF}_6, \text{Cl}, \text{AgCl}_2$; $\text{L}_R = [\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)Co}\{\text{PR}_2(\text{O})\}_3]^-$, $\text{R} = \text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{Tp} = \text{Hydrotris(pyrazol-1-yl)borat}$). Indium hat aufgrund seiner Position im Periodensystem eine hohe Präferenz für eine N_3O_3 -Koordination gegenüber N_6 - bzw. O_6 -Koordinationspolyedern. Die Struktur der Komplexe **4** in Lösung wurde durch 2D- ^1H -NOESY- und 2D- ^1H -EXSY-NMR-Spektroskopie und im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. Sie sind die ersten strukturell charakterisierten Verbindungen, in denen der tripodale Sauerstoffligand L_R und der tripodale Stickstoffligand Tp an dasselbe Metall koordiniert sind.

Im zweiten Hauptteil dieser Arbeit wurden die Azavinylidenkomplexe $[\text{L}_R(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**19 - 21a, 54**, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) synthetisiert. Die Verbindungen sind in homogener Phase wirksame Modellsubstanzen für auf Oxidoberflächen geträgerte katalytisch aktive Spezies, welche in der ringöffnenden, metathetischen Polymerisation (ROMP) von Cycloolefinen eingesetzt werden. Sie gehören zu den seltenen Vertretern hexakoordinierter, fluktuierender Spezies und lassen sich durch oxidierende Chlorierung in die *Schrock*-Komplexe $[\text{L}_R\text{Cl}_2\text{M}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**55 - 57**, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) überführen.

Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{R}'}\text{Co}(\text{acac})(\text{thf})][\text{BF}_4]$ (**27, 41**, $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) mit $\text{MP}(\text{O})(\text{OR})_2$ ($\text{M} = \text{Na Li}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) gelangt man in einem einzigen Schritt zu den sterisch anspruchsvollen tripodalen Sauerstoffliganden $\text{ML}^{\text{R}'\text{OR}}$ (**33, 51 - 53**), die u.a. zur Stabilisierung von Azavinylidenkomplexen eingesetzt werden konnten, um deren Löslichkeitsverhalten lipophilen Medien anzupassen. Der sterische Bedarf dieser neuen Sauerstoffliganden wurde durch die Berechnung der Ligan­denprofile quantifiziert. In wässriger Lösung bilden sich ausgehend von **27** die Komplexe $[\text{Cp}^*\text{CoL}_R][\text{BF}_4]$ (**35 - 37**), welche als gute Modelle für die labile, starke Kationsäure $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OH}_2)_3]^{2+}$ angesehen werden können.

QVI PAVET VANOS METVS VEROS MERETVR.

(Horaz, Lebensmotto des Autors)

Für ★!

Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits in Zeitschriften veröffentlicht:

- ▶ W. Kläui, S. Trofimenko, N. Liedtke, W. Peters, A.L. Rheingold, R.D. Sommer, *Eur. J. Inorg. Chem.* 693 (2001)
- ▶ W. Kläui, N. Liedtke, W. Peters, *Mag. Res. Chem.* **37**, 867 (1999)

Zwei weitere Publikationen sind vorbereitet. Ein Teil dieser Arbeit wurde in Postern oder Vorträgen auf internationalen Kongressen präsentiert:

- ▶ N. Liedtke, W. Kläui, A.C. Filippou, „*New Fischer and Schrock Type Alkylidyne Complexes with Tripodal Oxygen Ligands: Fluxional Molecules*“, The XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Munich 1998
- ▶ N. Liedtke, M. Kämper, W. Kläui, J.M. Manriquez, U. Englert, „*Much More Than a Beautiful Blue Ink: The Chemistry of Pentamethylcyclopentadienyl Substituted Cobalt(III) Complexes – A German-Chilean Cooperation*“, Workshop der GDCh (Junge Chemiker) in Paderborn 1999

0. Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	2
Danke!	
Liste der verwendeten Abkürzungen	
1. Hauptteil I	10
1.1. Einleitung und Problemstellung	10
1.2. Ergebnisse und Diskussion I	13
1.2.1. Neue Indiumkomplexe stabilisiert durch tripodale Sauerstoff- und Stickstoffliganden.	13
1.2.2. Heteroleptische Bleikomplexe stabilisiert durch tripodale Sauerstoff- und Stickstoffliganden?	25
1.2.3. Struktur und Chemie von Indium- <i>Polypyrazol-1-yl</i> -Komplexen mit labilen Liganden in Lösung: Hexakoordinierte fluktuierende Systeme.	28
1.3. Schlußbetrachtung I	36
2. Hauptteil II	39
2.1. Einleitung und Problemstellung	39
2.2. Ergebnisse und Diskussion II	41
2.2.1. Neue <i>Fischer</i> -Aminoalkylidinkomplexe stabilisiert durch tripodale Sauerstoffliganden.	41
2.2.2. Neue <i>Fischer</i> -Tripod(aminoalkylidin)metallkomplexe: Alkylidin- oder Azavinylidenkomplexe?	44
2.2.3. Neue <i>Fischer</i> -Tripod(azavinyliden)metallkomplexe: Hexakoordinierte fluktuierende Moleküle.	49
2.2.4. Neue sterisch anspruchsvolle Halbsandwichkomplexe von Cobalt mit peralkylierten und perarylierten Cyclopentadienyl-Liganden.	65
2.2.5. Eine neue Synthese für sterisch anspruchsvolle Sauerstoffliganden L^*_R mit Cp^* -Liganden.	73
2.2.6. Die Umsetzung des $[Cp^*Co(acac)(OH_2)]^+$ -Fragments in Wasser.	79
2.2.7. Halbsandwichkomplexe von Cobalt mit perarylierten Cyclopentadienyl-Liganden.	82
2.2.8. Substitutionen an Halbsandwichkomplexen von Cobalt mit Cp^* - und Cp^{Bz} -Liganden.	86
2.2.9. Neue <i>Fischer</i> - und <i>Schrock</i> -(Azavinyliden)metallkomplexe stabilisiert mit L_R - und L^*_R -Liganden.	91
2.2.10. Neue <i>Fischer</i> - und <i>Schrock</i> -(Azavinyliden)metallkomplexe stabilisiert mit L_R - und L^*_R -Liganden: Hochaktive <i>ROMP</i> -Katalysatoren.	98
2.2.11. Neue <i>Fischer</i> -(Arylalkylidin)metallkomplexe stabilisiert mit tripodalen Sauerstoffliganden.	103
2.3. Schlußbetrachtung II	107
3. Experimenteller Teil	109
3.1. Allgemeines	109
3.2. Silanisierung von Kieselgel 60 [®]	116
3.3. Neue Darstellung der Sauerstofftripodliganden vom Typ L_R .	117
3.4. Darstellung der neuen Indiumkomplexe.	120
3.5. Darstellung der neuen Tripod(dicarbonyl)metall(aminoalkylidin)komplexe vom <i>Fischer</i> -Typ.	124
3.6. Darstellung der neuen Tripod(dicarbonyl)metall(arylalkylidin)komplexe und Carbonylalkyliden und -alkylidinkomplexe vom <i>Fischer</i> -Typ.	129
3.7. Darstellung der neuen Tripod(dichloro)metall(aminoalkylidin)komplexe vom <i>Schrock</i> -Typ.	132

3.8. Darstellung der neuen Pentaalkyl(aryl)cyclopentadienyl-substituierten Halbsandwichkomplexe von Cobalt.	135
3.9. Darstellung der neuen sterisch anspruchsvollen, Cp-Ring-substituierten tripodalen Sauerstoffliganden vom Typ $[L_R^X]$.	146
3. Literatur und Noten	149
<i>Der Autor</i>	159

Danke!

Die vorliegende Dissertation wurde von Juli 1997 bis Dezember 2000 im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der *HEINRICH-HEINE-Universität Düsseldorf* unter der Leitung von Herrn **Prof. Dr. phil. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Kläui** angefertigt. Für die Vergabe des interessanten und perspektivenreichen Themas, seine Ratschläge und Anregungen und vor allem für den mir gewährten Freiraum bedanke ich mich sehr herzlich. Herrn **Prof. Dr. Manfred Braun** danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Besonders dankbar bin ich Herrn **Prof. Dr. Juan M. Manriquez** (Chile), mit dem ich die Freude hatte, für zwei Monate zusammen arbeiten zu dürfen. Neben einer Einführung in die Cp*-Chemie gab er entscheidende Anregungen bei der Entwicklung der neuen Synthese für tripodale Sauerstoffliganden. Er ist ein begnadeter Experimentator. An dieser Stelle danke ich sehr herzlich meiner geliebten **Martina**, die auf diesem Gebiet ihr Forschungspraktikum und ihre Diplomarbeit absolvierte. Beides bildete für weiterführende Forschungen eine exzellente Grundlage.

Ich danke Herrn **Prof. Dr. Alexandros C. Filippou** für dessen Anregungen zu den Arbeiten über Aminoalkylidinkomplexe. Für Diskussionsbeiträge zum Gebiet der heteroleptischen Indiumkomplexe danke ich Herrn **Dr. Swiatoslaw Trofimenko**. Den Herren **Dr. Ullrich Englert**, **Prof. Dr. Walter Frank** und **Prof. Dr. Arnold L. Rheingold** danke ich für die Analysen der Kristallstrukturen. Für die freundschaftliche und fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der NMR-Spektroskopie danke ich Herrn **Dr. Wilfried Peters** äußerst herzlich. Bei der Bearbeitung IR-spektroskopischer Fragestellungen, insbesondere auf dem Gebiet der Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, war mir Frau **Dr. Tamara Tschenskaya** eine sehr kompetente Ratgeberin, wofür ihr mein großer Dank gilt.

Meinen lieben Kolleginnen und Kollegen danke ich für die freundschaftliche und sehr gute Arbeitsatmosphäre sowie für jede mir gewährte Hilfestellung und Unterstützung. Weiterhin danke ich besonders unserer Laborantin Frau **Birgit Tommes** für präparative Unterstützung, unserem Chemotechniker Herrn **Dietmar Frunzke** für die tatkräftige Unterstützung bei der Realisation von Schüler- und Fortgeschrittenenpraktika, sowie Herrn **H.-Peter Behm** für die Erfüllung zahlloser NMR-Sonderwünsche.

Liste der verwendeten Abkürzungen

ber.	berechnet
bez.	bezogen
br	breit (broad)
C ₃ H ₇	<i>iso</i> -propyl (<i>i</i> -Pr)
Cp	<i>Cyclopentadienylligand</i> (C ₅ H ₅ ⁻)
Cp*	<i>Pentamethylcyclopentadienylligand</i> [C ₅ (CH ₃) ₅ ⁻]
Cp ^φ	<i>Pentaphenylcyclopentadienylligand</i> [C ₅ (C ₆ H ₅) ₅ ⁻]
Cp ^{Bz}	<i>Pentabenzylcyclopentadienylligand</i> [C ₅ (CH ₂ C ₆ H ₅) ₅ ⁻]
Cy	cyclohexyl
CV	Cyclovoltamogramm (Dreieckspannungsmethode)
d	Dublett
d-	<i>deutero</i> -
dmsO	Dimethylsulfoxid
EI	Electron-Impact
Et	ethyl
EXSY	<u>Exchange Spectroscopy</u>
[eV]	Elektronenvolt
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferricinium ⁺
FAB	Fast Atom Bombardement
HSAB	<u>H</u> ard and <u>S</u> oft <u>A</u> cids and <u>B</u> ases Concept
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -propyl
<i>J</i>	Betrag der Kopplungskonstante (NMR)
m	Multipllett (NMR) bzw. medium (IR)
[L _{OR}] ⁻	[(η ⁵ -C ₅ H ₅)Co{P(O)OR ₂ } ₃] ⁻
[L [*] OR] ⁻	[(η ⁵ -C ₅ (CH ₃) ₅)Co{P(O)OR ₂ } ₃] ⁻
MAO	<u>Methylaluminoxan</u>
MS	Massenspektrum
NBA	<i>p</i> -Nitrobenzylalkohol
NOESY	<u>N</u> uclear <u>O</u> verhauser <u>E</u> ffect <u>S</u> pectroscopy
PhICl ₂	<i>Iodbenzol-I,I-dichlorid</i>
pic	<i>Picolin, 4-Methylpyridin</i>
ppm	parts per million
ps	pseudo

q	Quartett
R	Alkylrest
ROMP	ringöffnende metathische Polymerisation
s	Singulett (NMR) bzw. strong (IR)
sep	Septett
sh	shoulder
t	Triplett
thf	Tetrahydrofuran
Tp	<i>Hydrotris(pyrazol-1-yl)borat</i>
Tp*	<i>Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat</i>
tr-	<i>trans-</i>
U_{pa}	Potenzial U bei anodischem Durchlauf (CV)
U_{pk}	Potenzial U bei kathodischem Durchlauf (CV)
U_{ua}	anodisches Umkehrpotenzial U (CV)
U_{uk}	kathodisches Umkehrpotenzial U (CV)
VE	Valenz Elektron
vs	very strong
VT	Variable Temperatur
w	weak
X	Halogenid

1. Hauptteil I

1.1. Einleitung und Problemstellung

Wird eine harte Base, wie ein Ligand mit Donorzentren hoher Elektronegativität, an ein gegebenes Zentralmetallatom addiert, so wird dessen Valenzelektronendichte durch den negativen induktiven Effekt des Liganden verringert, seine effektive positive Ladung wird erhöht; es wird härter. Weiche Basen, wie Liganden mit Donorzentren niedriger Elektronegativität, reduzieren hingegen am selben Zentralmetallatom durch ihren positiven induktiven Effekt dessen effektive positive Ladung. Sie erhöhen die Valenzelektronendichte und machen das Metall zu einer weicheren Lewis-Säure. *Jørgensen* führte dieses Phänomen als das Konzept der Chemischen Symbiose in die Literatur ein ^[1]. *Pearson* zeigte andererseits, dass Metallionen der Klasse b sich sehr oft antisymbiotisch verhalten ^[2]. Bringt man eine weiche Base an eine bereits weiche Lewis-Säure, so wird die Affinität für eine weitere weiche Base erniedrigt. Ein erstes, prominentes Beispiel hierfür war die Synthese von *tr*-[Ir(PPh₃)₂(CO)NCS] ^[3], wobei ausschließlich jenes Isomer entsteht, in welchem der Thiocyanatoligand N-gebunden, und nicht etwa, wie nach dem Symbiosekonzept für das weiche Ir(I)-Zentrum vorausgesagt worden wäre, S-gebunden vorliegt. Antisymbiose kann mit Hilfe des Trans-Effektes oder eines Trans-Einflusses erklärt werden und ist bei quadratisch-planaren 4d⁸- und 5d⁸-Komplexen häufig; Symbiose hingegen scheint das bevorzugte Verhalten von Metallionen der Klasse a, i.e. also von harten Metallionen, zu sein.

Die tridentalen Sauerstoff- (1) und Stickstoffliganden (2) (vgl. Abbildung 1) sind tripodale, facial koordinierende, monoanionische 6-e-Donorliganden. Die Stickstoffliganden Tp zeigen eine Koordinationschemie, die eher an die von Cyclopentadienyl- (Cp) bzw. Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (Cp*) erinnert, wohingegen die Sauerstoffliganden L_R äußerst schwache und harte Liganden sind. Sie sind in der Spektrochemischen Reihe schwächer als Aquoliganden und in der Nephelauxetischen Reihe ähnlich hart wie Fluoridliganden einzuordnen, gleichwohl sie neben ihrer klassischen Koordinationschemie, welche jener der Oxidionen ähnelt, ebenso als isovalente Fragmente zu Cp-Liganden fungieren können.

Beide Liganden bilden eine große Variationsbreite von 2:1-Komplexen von Haupt- und Nebengruppenmetallen M^{2+} und M^{3+} . Eine ausführliche Übersicht über die Chemie und vielfältigen Anwendungen dieser Liganden findet sich in der Literatur [4,5].

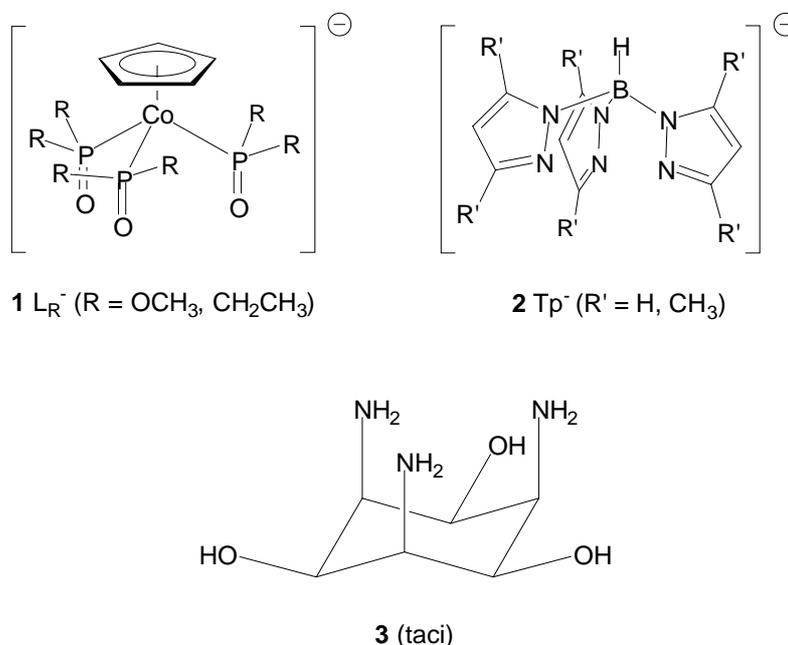


Abbildung 1: Tripodale Sauerstoff- und Stickstoffliganden.

Alle Versuche, ausgehend von binären Metallsalzen bzw. vorgeformten Precursor-Komplexen, welche bereits einen der beiden Liganden enthielten, und Alkalimetallsalzen beider Liganden heteroleptische „Hart-Weich“-2:1-Komplexe vom Typ „ $[L_RMTp]$ “ zu synthetisieren, sind über Jahre fehlgeschlagen. Es bildeten sich stets homoleptische 2:1-Komplexe. War dies eine Konsequenz streng gültiger Symbiose?

Um eine systematischere Untersuchung durchführen, bzw. heteroleptische 2:1-Komplexe gezielt synthetisieren zu können, wählte ich mit Indium ein Metall aus, welches aufgrund seiner ausgezeichneten Position im Periodensystem der Elemente gemäß dem Konzept der Harten und Weichen Säuren und Basen (HSAB) in der Lage sein sollte, eine N_3O_3 -Koordination gegenüber N_6 - bzw. O_6 -Koordinationspolyedern zu favorisieren. Die beiden letztgenannten Permutationen würde man innerhalb der dritten Hauptgruppe für Aluminium bzw. Thallium

postulieren. Treffen sich also *Trofimenko* und *Kläui*? Letztlich vermittelt ein Satz eines Entwurfs, der es nicht in die Publikation geschafft hat, einen Eindruck von einem zwischen beiden Arbeitskreisen über Jahre dauernden Wettrennen: „>*Kläui meets Trofimenko*< is a story from the borderline between friendly competition and scientific interest.“

1.2. Ergebnisse und Diskussion I

1.2.1. Neue Indiumkomplexe stabilisiert durch tripodale Sauerstoff- und Stickstoffliganden.

1.2.1.1. Präparative Ergebnisse

Die Reaktionen der Silber- und Thalliumsalze des Sauerstoffliganden AgLOMe (**1a**) und TlLEt (**1b**) mit dem Indiumkomplex $[\text{Tp}^*\text{InCl}_2(\text{NCCH}_3)]$ ^[6] (**7**), auf welchen im weiteren Verlauf (Kap. 1.2.3.) noch näher einzugehen ist, führen zu den Verbindungen $[\text{LOMeInTp}^*][\text{AgCl}_2]$ (**4d**) und $[\text{LEtInTp}^*]\text{Cl}$ (**4c**) (vgl. Abbildung 2). Die Reaktion der Silber- und Thalliumsalze ist sehr schnell und vollständig, was mutmaßlich an der höheren Gitterenergie der ausfallenden Silber- und Thalliumhalogenide im Vergleich zu den Alkalimetallhalogeniden liegt. Löslichkeitsunterschiede dieser Halogenide in unpolaren, organischen Lösemitteln können nicht die Ursache dafür sein, dass die entsprechenden Reaktionen mit den Alkalimetallsalzen des Liganden **1** nur unvollständig verlaufen. Die ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der freien Liganden **1** und der Komplexe vom Typ **4** machen eine Isolierung sehr schwierig.

Diese Reaktion liefert jedoch keine Erkenntnis darüber, ob die erfolgreiche Synthese der heteroleptischen Indiumkomplexe $[\text{LOMeInTp}^*]^+$ und $[\text{LEtInTp}^*]^+$ kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert ist. Um zu zeigen, dass Indium aus einer gegebenen Mischung der Liganden **1** und **2** tatsächlich gemäß dem HSAB-Konzept selektiv eine N_3O_3 -Koordination gegenüber einer N_6 - oder O_6 -Koordination favorisiert, wurde in einem zweiten Experiment Indium(III)-chlorid mit AgLOMe (**1a**) und TlTp (**2a**) in einem Lösemittelgemisch aus Dichlormethan, Aceton und Methanol in homogener Phase umgesetzt. Der vorausgesagte heteroleptische Komplex $[\text{LOMeInTp}][\text{InCl}_4]$ (**4a**) wurde in quantitativer Ausbeute isoliert (vgl. Abbildung 2). Die homoleptischen Komplexe $[\text{In}(\text{LOMe})_2]^+$ und $[\text{In}(\text{Tp})_2]^+$ ließen sich im Reaktionsansatz nicht nachweisen.

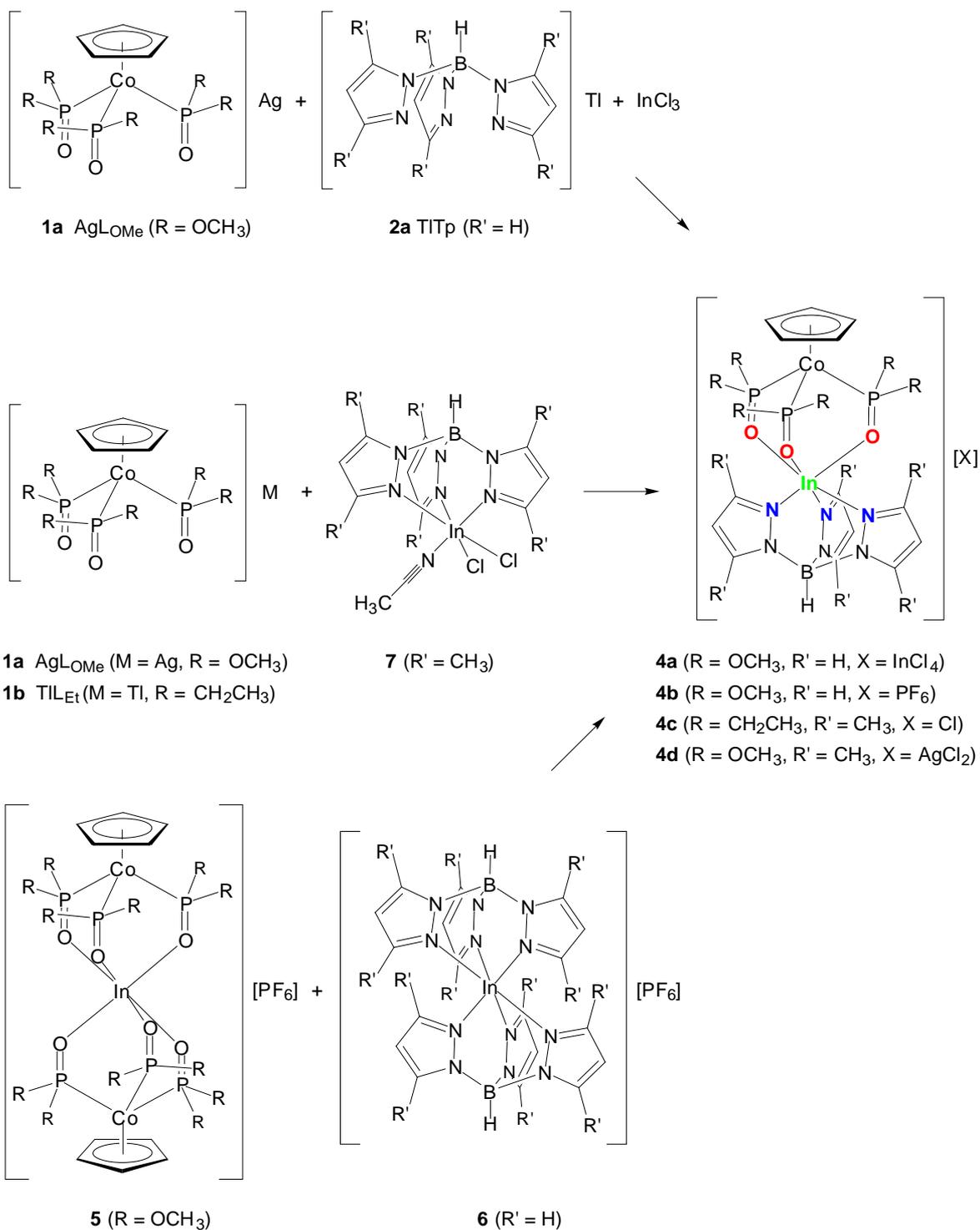


Abbildung 2: Synthese der heteroleptischen Indiumkomplexe **4**.

Schließlich wurde in einem dritten Experiment versucht, die homoleptischen Komplexe [In(L_{OMe})₂][PF₆] (**5**) und [In(Tp)₂][PF₆] (**6**) in einem Gemisch aus Methanol und Wasser (1/1) zu äquilibrieren. Bei Raumtemperatur beobachtet man nur sehr wenig Ligandentausch.

Erhitzt man die Reaktionslösung für zwei Tage zum Rückfluß, so kann man den heteroleptischen Komplex $[\text{LOMeInTp}][\text{PF}_6]$ (**4b**) (vgl. Abbildung 2!) vergesellschaftet mit noch unumgesetzten homoleptischen Komplexen **5** und **6** isolieren. Da die Löslichkeitseigenschaften der Verbindungen **4b**, **5**, und **6** sehr ähnlich sind, war es bislang nicht möglich, die Komponenten voneinander zu trennen. Die eindeutige Identifizierung von **4b**, **5**, und **6** gelang durch ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Eine vollständige Äquilibrierung war nicht möglich, da der Tp-Ligand unter den gegebenen Bedingungen langsam hydrolysiert.

Die Komplexe vom Typ **4** fallen als leuchtend gelbe Kristalle an, die für Röntgenstrukturanalysen geeignet sind. Sie sind stabil gegen Luft und Feuchtigkeit und sind gut löslich in Aceton, Dichlormethan und Nitromethan, mäßig löslich in Chloroform, Diethylether und Methanol/Wasser und unlöslich in Kohlenwasserstoffen.

Nimmt man die FAB-MS der Komplexe **4** in einer Nitrobenzylalkohol-Matrix auf, so erhält man Spektren, deren Basispeaks die Signale der Molekülionen $[\text{L}_R\text{InTp}^*]^+$ und $[\text{L}_R\text{InTp}]^+$ sind. Sie können anhand ihres charakteristischen Isotopenmusters eindeutig identifiziert werden. Die einzigen weiteren intensitätsstarken Signale sind jene Peaks, die zu dem Fragment $[\text{L}_R\text{In} + \text{H}]^+$ gehören, welches entsteht, wenn ein Tp- bzw. Tp*-Ligand abgespalten wird.

Die IR-Spektren der Komplexe **4a-4d** werden durch die typischen Absorptionsbanden der Liganden **1** [7] und **2** [5] dominiert. Leitfähigkeitsmessungen [8] an 10^{-3} M Nitromethanlösungen von **4a** und **4b** haben gezeigt, dass sich diese Komplexe wie 1:1-Elektrolyte verhalten.

1.2.1.3. *1D-NMR-Spektroskopische Untersuchungen*

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **4a-4d** enthalten nur einige wenige Linien, welche Strukturelementen der Liganden **1** und **2** zugeordnet werden können (vgl. Tabelle 1, 2). Die *Pyrazol-1-yl*-Protonen in den Komplexen **4a** und **4b** bilden, wie in den freien Liganden auch, ein AMX-Spinsystem. Die Protonen in den Positionen 3 und 5 zeigen Dublett-Aufspaltungen und die 4-Protonen Triplet-

Muster im Intensitätsverhältnis 1/1/1 und indizieren somit lokale C_{3v} -Symmetrie für die Liganden. Die beiden Tieffeld-Dubletts können auf Basis der 1D- ^1H -NMR-Spektren den Positionen 3 und 5 nicht eindeutig zugewiesen werden [9]. In den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **4c** und **4d** sieht man sowohl für die Methylgruppen als auch für die 4-Protonen Singulett-Resonanzen im Intensitätsverhältnis 3/3/1, ebenfalls ein Indikator für lokale C_{3v} -Symmetrie des Liganden. Auch hier ist die Zuordnung der beiden Hochfeldresonanzen der Methylgruppen in den Positionen 3 und 5 aufgrund der 1D- ^1H -NMR-Spektren nicht möglich [9].

Die *Phosphito*- und *Phosphinito*-Gruppen der tripodalen Sauerstoffliganden **1** zeigen in den $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Singuletts um 110 ppm, die durch Quadrupolrelaxation (^{59}Co , $I = 7/2$) stark verbreitert sind. Die Koordination der Liganden an Indium(III) schwächt die elektronische Abschirmung und die $\delta^{31}\text{P}$ -Resonanzen werden konsequent um etwa 10 ppm nach ungefähr 120 ppm zu tieferem Feld verschoben (vgl. Tabelle 1, 2). Der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen der *Phosphito*-Gruppen in **5** und **4a** (2 ppm) ist nicht signifikant.

Das ^1H -NMR-Spektrum des freien Liganden **1a** zeigt ein virtuelles Quartett für die Methoxy-Gruppen von L_{OMe}^- (OCH_3 , $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3]_2]_3$ -Spinsystem, $^3J_{\text{H-P}} = 11.1$ Hz). Verglichen mit **1** werden diese Resonanzen in den Komplexen **4a**, **4b** und **4d** um durchschnittlich 0.2 – 0.3 ppm zu tieferem Feld verschoben (vgl. Tabelle 1, 2!).

Das ^1H -NMR-Spektrum des freien Liganden **1b** zeigt schlecht aufgelöste Multiplett-Strukturen für die Methylgruppen (CH_2CH_3 , $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3\underline{\text{YZ}}]_2]_3$ -Spinsystem) und die Methylengruppen (CH_2CH_3 , $[\text{A}[\text{X}_3\underline{\text{YZ}}]_2]_3$ -Spinsystem), welche in **4c** zu tieferem Feld verschoben werden. Die Resonanzfrequenzen der Cyclopentadienylliganden in den Komplexen **4a-4d** erfahren Tieffeldverschiebungen um etwa 0.3 ppm. Ähnliche Größenordnungen wurden auch schon in der Literatur beschrieben [26]. Diesem Trend folgen sowohl die Signale der Methylgruppen als auch jene der Protonen der *Pyrazol-1-yl*-Ringe in den Verbindungen **4a-4d**, **5** und **6** (vgl. Tabelle 1, 2).

Tabelle 1: Chemische Verschiebungen der heteroleptischen Komplexe **4a** und **4b** und der freien Liganden.

Verbindung		¹ H-NMR								³¹ P-{ ¹ H}-NMR	
		δ/ppm								δ/ppm	
		3- <u>H</u> -pz	4- <u>H</u> -pz	5- <u>H</u> -pz	C ₅ <u>H</u> ₅ (LOMe ⁻)	O <u>C</u> H ₃ (LOMe ⁻)	³ J ₄₅ /Hz	³ J ₃₄ /Hz	⁴ J ₃₅ /Hz	P (LR)	[PF ₆] ⁻
NaLOMe	(1c) ^a	-	-	-	5.06	3.62	-	-	-	110.0	-
NaTp	(2b) ^b	7.64	6.22	7.81	-	-	2.2	2.3	< 0.2	-	-
[Tp ₂ In][PF ₆]	(6) ^b	7.72	6.58	8.32	-	-	2.3	2.3	< 0.2	-	- 143.0
[(LOMe) ₂ In][PF ₆]	(5) ^a	-	-	-	5.20	3.72	-	-	-	119.2	- 143.2
[LOMeInTp][PF ₆]	(4b) ^b	7.94	6.49	8.12	5.51	3.92	2.2	2.3	< 0.2	121.2	- 142.9
[LOMeInTp][InCl ₄]	(4a) ^a	7.75	6.42	7.84	5.38	3.85	2.2	2.3	< 0.2	120.9	-

^aChloroform-*d*₁, ^bAceton-*d*₆

J = ± 0.1 Hz

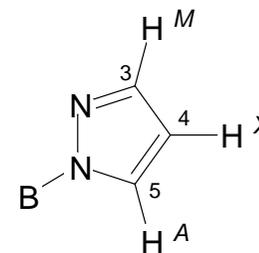
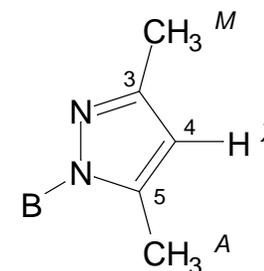


Tabelle 2: Chemische Verschiebungen der heteroleptischen Komplexe **4c** und **4d** und der freien Liganden.

Verbindung	¹ H-NMR							³¹ P-{ ¹ H}-NMR
	δ/ppm							δ/ppm
	3-CH ₃ -pz (Tp ^{*-})	4-H-pz (Tp ^{*-})	5-CH ₃ -pz (Tp ^{*-})	C ₅ H ₅ (L _R ⁻)	OCH ₃ (LOMe ⁻)	CH ₂ CH ₃ (LEt ⁻)	CH ₂ CH ₃ (LEt ⁻)	P (L _R ⁻)
NaLOMe (1c) ^a	-	-	-	5.06	3.61			110.0
TILEt (1b) ^a	-	-	-	4.88	-	1.22	2.10 2.30	108.5
KTp ^{* b}	2.05 ^c	5.58	2.21 ^c	-	-	-	-	-
[LOMeInTp [*]][AgCl ₂] (4d) ^a	2.46	5.88	2.40	5.46	3.84	-	-	117.8
[LEtInTp [*]]Cl (4c) ^a	2.36	5.81	2.35	5.47	-	1.31	2.5	119.7

^aChloroform-*d*₁, ^bAceton-*d*₆

^cPositionen 3 und 5 der *Pyrazol-1-y*-Ringe wurden nicht bestimmt.



Alle 1D-NMR-Daten der Verbindungen **4** sind im Einklang mit der Formulierung als heteroleptische Komplexe $[\text{L}_R\text{InTp}]^+$ bzw. $[\text{L}_R\text{InTp}^*]^+$ in Lösung. Dennoch sind die Unterschiede zwischen den chemischen Verschiebungen der homoleptischen und heteroleptischen Komplexe sehr klein bzw. nicht hinreichend, um bspw. $[\text{L}_{\text{Et}}\text{InTp}^*]^+$ von einer äquimolaren Mischung aus $[\text{In}(\text{L}_{\text{Et}})_2]^+$ und $[\text{In}(\text{Tp}^*)_2]^+$ zu unterscheiden. Ein Strukturbeweis in Lösung kann jedoch sehr elegant via 2D-NMR-Spektroskopie geführt werden.

1.2.1.4. 2D-NOESY/EXSY-NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Das 2D- ^1H -NOESY-NMR-Spektrum von Komplex **4b** zeigt einerseits Korrelationsignale zwischen dem Cyclopentadienylring und den Methoxygruppen des Sauerstoffliganden und andererseits zwischen dem 4-*Pyrazol-1-yl*-Ringproton und jenen in 3- und 5-Position. Zusätzlich wird ein starkes Kreuzsignal zwischen den Methoxygruppen des Sauerstoffliganden und *nur einem* (!) der *Pyrazol-1-yl*-Ringprotonen beobachtet (vgl. Abbildung 3, Tabelle 3); ein Befund, welcher nur erhalten werden kann, wenn beide Liganden dasselbe Metallatom koordinieren. Dieses Kreuzsignal gestattet ferner eine zweifelsfreie Zuordnung der Positionen 3 und 5: Das Dublett bei $\delta = 7.94$ ppm wird H-3, jenes bei tieferem Feld ($\delta = 8.12$ ppm) H-5 zugeordnet. Weitere NMR-Experimente zeigten, dass die Zuordnung der *Pyrazol-1-yl*-Ringprotonen in Tp-Systemen bei hinreichender Probenkonzentration ebenfalls eindeutig durch Auswertung der Kreuzsignale zwischen den Ringprotonen und dem Bor-gebundenen Proton gelingt. Dieses Proton erzeugt ein Quartett, das durch Quadrupolrelaxation (^{11}B , $I = 3/2$) stark verbreitert ist.

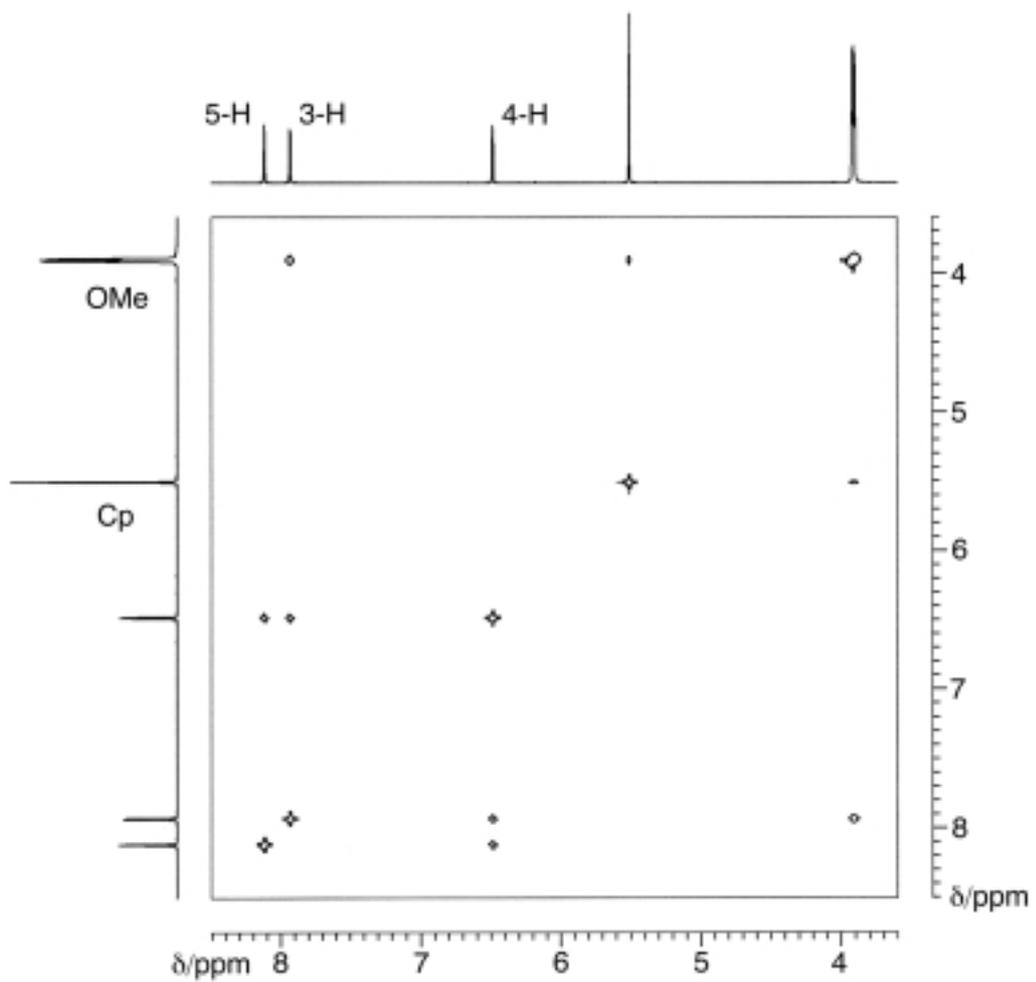


Abbildung 3: Ausschnitt des 2D-¹H-NOESY-NMR-Spektrum von Komplex **4b**, welches ein Kreuzsignal zwischen den Methoxygruppen des Sauerstoffliganden und *nur einem* der *Pyrazol-1-yl*-Ringprotonen zeigt.

Tabelle 3: Kreuzsignale in den 2D-¹H-NOESY-NMR-Spektren von [L_{OMe}InTp][InCl₄] (**4a**) und [L_{OMe}InTp][PF₆] (**4b**).

NOE Korrelation	
von H-	mit H-
OCH ₃ (L _{OMe} ⁻)	C ₅ H ₅ (L _{OMe} ⁻), 3-H-pz
C ₅ H ₅ (L _{OMe} ⁻)	OCH ₃ (L _{OMe} ⁻)
4-H-pz	3-H-pz, 5-H-pz
3-H-pz	4-H-pz, OCH ₃ (L _{OMe} ⁻)
5-H-pz	4-H-pz

Das 2D-¹H-NOESY-NMR-Spektrum von Komplex **4d** zeigt Korrelationssignale zwischen dem Cyclopentadienylring und den Methoxygruppen des Sauerstoffliganden und andererseits Repulsion zwischen dem 4-Pyrazol-1-yl-Ringproton und den Methylgruppen in 3- und 5-Position. Zusätzlich wird ein starkes Kreuzsignal zwischen den Methoxygruppen des Sauerstoffliganden und *nur einer* (!) der Methylgruppen beobachtet (vgl. Abbildung 4, Tabelle 4); auch dies ist ein Befund, welcher nur erhalten werden kann, wenn beide Liganden räumlich so angeordnet sind, wie es in Abbildung 2 gezeigt ist. Auch dieses Kreuzsignal gestattet eine zweifelsfreie Zuordnung der Ringpositionen 3 und 5.

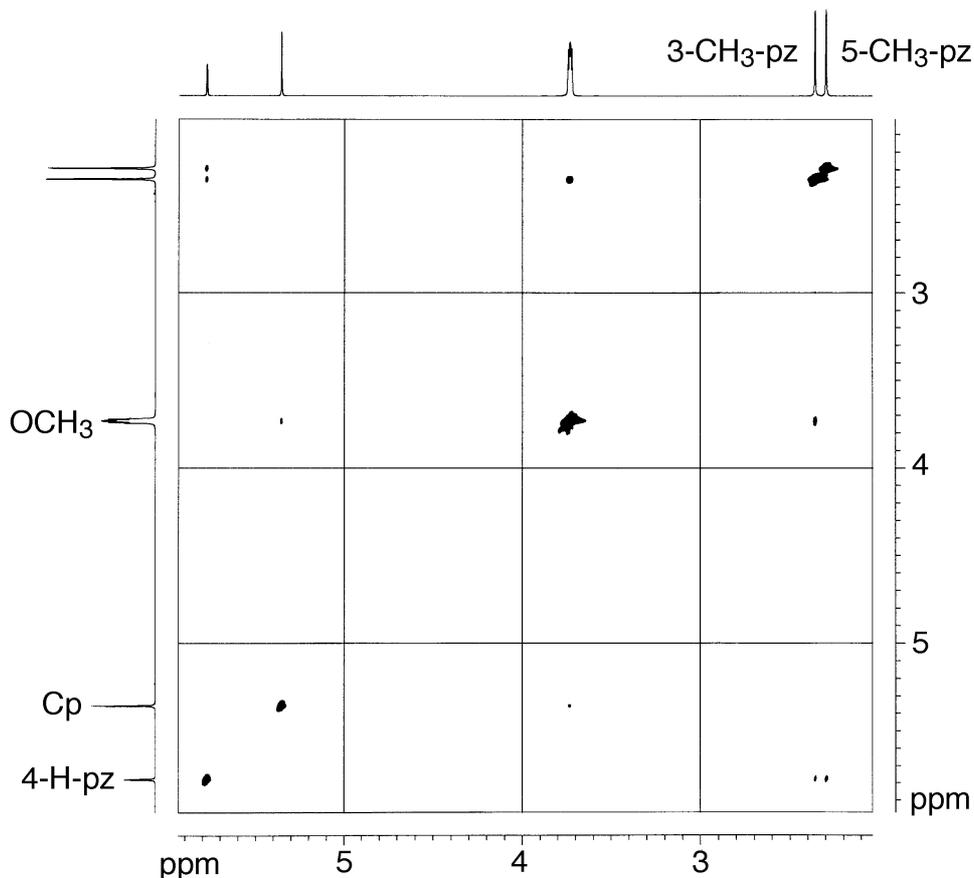


Abbildung 4: 2D- ^1H -NOESY-NMR-Spektrum von Komplex **4d**, welches ein Kreuzsignal zwischen den Methoxygruppen des Sauerstoffliganden und *nur einer* der Methylgruppen des *Pyrazol-1-yl*-Rings zeigt.

Um sicher zu sein, dass bspw. die Kreuzsignale zwischen den Methoxygruppen und 3-H-pz in **4a** und **4b** nicht durch einen auf der NMR-Zeitskala raschen Ligandenaustausch entstehen, wurde ein 1D- ^1H -NMR-Spektrum einer Mischung aus **4a**, **5** und **6** sowie ein 2D- ^1H -EXSY-NMR-Spektrum einer Mischung aus **4a** und **6** aufgenommen (300 K, Chloroform- d_1). Das 1D- ^1H -NMR-Spektrum zeigt wohl separierte Resonanzliniensätze für die Verbindungen **4a**, **5** und **6** und das 2D- ^1H -EXSY-NMR-Spektrum zeigt keine Austauschsignale zwischen den Methoxygruppen der Sauerstoffliganden in **4a** und **6**. Dies zeigt eindeutig, dass **4a** nicht im Gleichgewicht mit **5** und **6** steht. Analoges gilt für **4b**.

Tabelle 4: Kreuzsignale im 2D-¹H-NOESY-NMR-Spektrum von [LOMeInTp][AgCl₂] (**4d**).

NOE Korrelation	
von H-	mit H-
OCH ₃ (LOMe ⁻)	C ₅ H ₅ (LOMe ⁻), 3-CH ₃ -pz
C ₅ H ₅ (LOMe ⁻)	OCH ₃ (LOMe ⁻)
4-H-pz	3- CH ₃ -pz, 5- CH ₃ -pz
3- CH ₃ -pz	4-H-pz, OCH ₃ (LOMe ⁻)
5- CH ₃ -pz	4-H-pz

Es lag nahe anzunehmen, dass die heteroleptischen Indiumkomplexe **4** auch im Festkörper jene Struktur haben, die bereits in Lösung bewiesen werden konnte. Eine Röntgenstrukturanalyse an einkristallinem Material bestätigte diese Hypothese.

1.2.1.5. Kristallstrukturanalyse von [LOMeInTp][InCl₄] (**4a**)

In Abbildung 5 sieht man die Festkörperstruktur des Kations [LOMeInTp]⁺. Die Wasserstoffatome sowie das Anion wurden der Übersichtlichkeit halber weglassen. Beide Ionen sind im Festkörper entlang einer dreizähligen Achse angeordnet. Der Cp-Ring des Sauerstoffliganden steht senkrecht zur dreizähligen kristallographischen Achse. Als Folge davon findet man bei dem fünfgliedrigen Ring die dreizählige Symmetrie gestört. In der asymmetrischen Einheit werden zwei ausgezeichnete Positionen für die Kohlenstoffatome des Ringsystems gefunden. Die Besetzung jeder Position wurde zu 0.83325 gewählt, so dass die Atome C(4) und C(5) gerade 1/3 des Cyclopentadienylrings repräsentieren. Die Distanz von Co(1) zum Zentrum des berechneten Rings beträgt 1.69 Å. Die Wasserstoffatome an C(4) und C(5) wurden nicht berücksichtigt. Das Kation [LOMeInTp]⁺ ist idealisiert regulär oktaedrisch gebaut.

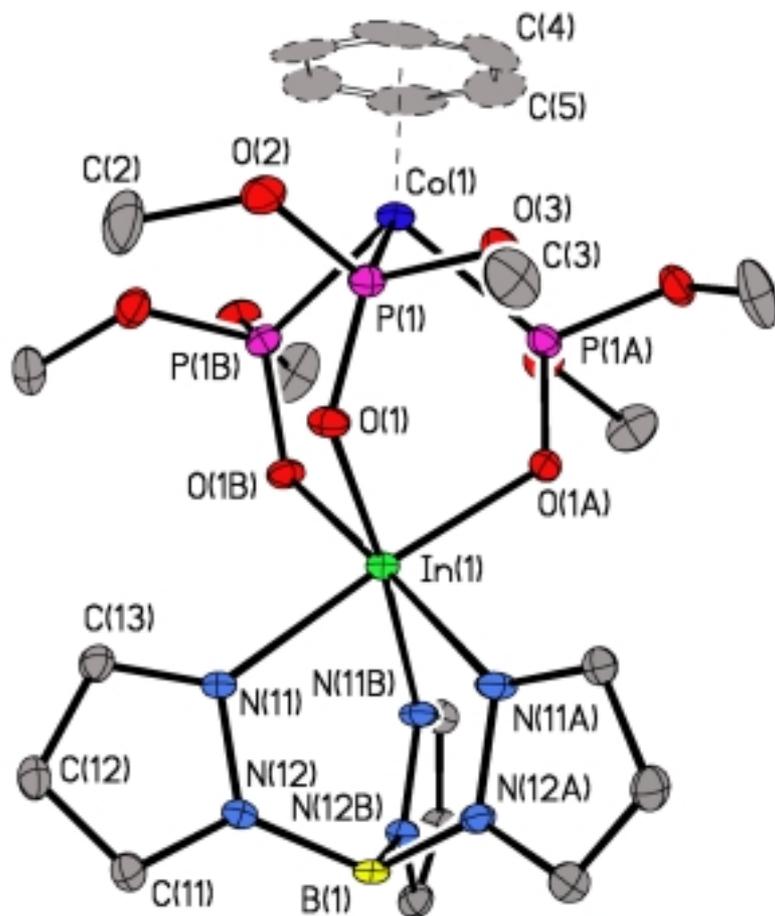


Abbildung 5: Kristallstruktur des Kations $[\text{LOMeInTp}]^+$ in **4a**.

1.2.2. Heteroleptische Bleikomplexe stabilisiert durch tripodale Sauerstoff- und Stickstoffliganden?

1.2.2.1. Präparative Ergebnisse und Spektroskopische Untersuchungen

Schon einige Jahre bevor ich diese Untersuchungen durchführte, wurde die Synthese heteroleptischer Blei- bzw. Zinnkomplexe $[L_RMTp]$ ($M = Pb, Sn$; $R = OCH_2CH_3$) publiziert ^[10]. Die Autoren führten jedoch zur Charakterisierung dieser Verbindungen nicht mehr als ein 1D-¹H-NMR-Spektrum und eine Elementaranalyse ins Feld. Beides sind hier, wie die eigenen Untersuchungen gezeigt haben, bestenfalls Anhaltspunkte.

Die Verbindung $[L_{OEt}PbTp]$ (**8**) wurde durch Umsetzung von **2b** mit **1d** und $PbCl_2$ nach Literaturvorschriften ^[10] synthetisiert (vgl. Abbildung 6). Das bei 328 K aufgenommene 1D-¹H-NMR-Spektrum zeigte zwei Sätze von Signalen, die mit denen in der Literatur übereinstimmen und den beiden Liganden mit jeweils lokaler C_{3v} -Symmetrie zuzuordnen sind. Bei 223 K wird jeder Signalsatz verdoppelt; 223 K ist jene Temperatur, bei welcher auch Reger ^[10] sämtliche weitere NMR-Messungen durchführte. Diese voneinander wohl separierten Resonanzliniensätze indizieren das simultane Auftreten dreier Spezies, wobei es sich um den heteroleptischen Komplex $[L_{OEt}PbTp]$ (**8**) und die homoleptischen Komplexe $[(L_{OEt})_2Pb]$ (**9**) und $[Tp_2Pb]$ (**10**) handelt. Diese Hypothese wird durch die Intensitätsverhältnisse der Signale gestützt. Die Existenz von **8** kann durch die Aufnahme eines 2D-¹H-NOESY-NMR-Spektrum (223 K) bewiesen werden, welches ein Kreuzsignal zwischen den OCH_2CH_3 -Gruppen des Sauerstoffliganden und nur einer Sorte der *Pyrazol-1-yl*-Ringprotonen zeigt. Darüberhinaus zeigt ein 2D-¹H-EXSY-NMR-Spektrum (223 K) deutliche Austauschsignale sowohl zwischen den *Pyrazol-1-yl*-Ringprotonen in den Positionen 3 und 5 als auch zwischen beiden Cyclopentadienylsignalen der Sauerstoffliganden und indiziert damit unübersehbar ein Gleichgewicht zwischen **8**, **9** und **10** in Lösung (vgl. Abbildung 6). Bei Raumtemperatur ist dieses Gleichgewicht schnell auf der NMR-Zeitskala.

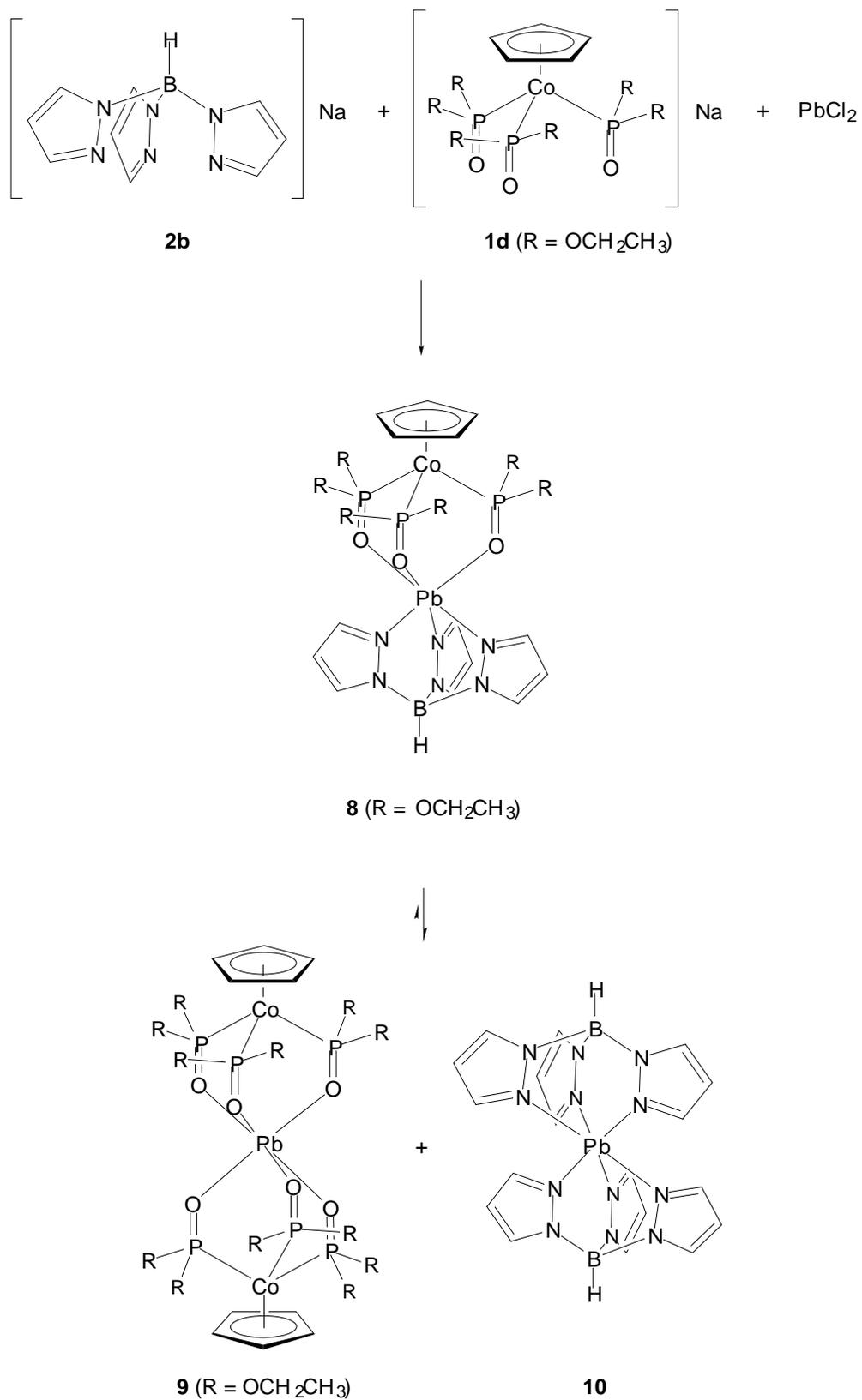


Abbildung 6: Gleichgewicht zwischen heteroleptischen und homoleptischen Blei(II)-Komplexen.

Das ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei 223 K ebenfalls zwei gut voneinander getrennte Signale, welche den Verbindungen **8** und **9** zugeordnet werden können. Das ^{207}Pb -NMR-Spektrum (223 K, vgl. Tabelle 5) zeigt die Resonanzen der homoleptischen Komplexe **9** und **10** neben einem dritten Signal, welches höchstwahrscheinlich durch die heteroleptische Spezies **8** hervorgerufen wird. Dies ist ein anderer Befund als in der Literatur ^[10]. Es sei erwähnt, dass ^{207}Pb -NMR-Resonanzen empfindlich gegen Konzentrations- und Temperaturschwankungen sind.

Tabelle 5: ^{207}Pb -NMR chemische Verschiebungen von heteroleptischen und homoleptischen Blei(II)-Komplexen.

Verbindung	^{207}Pb -NMR δ/ppm ($\nu_{1/2}/\text{Hz}$)		
	223 K (Lit. [10])	303 K	223 K
1/1-Mischung aus 9/10	-	-	-2037 -1614 ⁽¹²⁰⁾ -1309 ⁽⁹⁶⁾
“ $[\text{TpPbLOEt}]$ ” (8)	-1613 ⁽¹¹⁰⁾	-	-2032 ⁽³⁶²⁾ -1615 ⁽¹⁹³⁾ -1311 ⁽¹⁶⁹⁾
$[(\text{LOEt})_2\text{Pb}]$ (9)	-2034 ⁽³²⁰⁾	-2056 ⁽⁵⁵⁾ sep, $^2J_{\text{PbP}} = 72 \text{ Hz}$	-2005 ⁽³³⁵⁾
$[(\text{Tp})_2\text{Pb}]$ (10)	-895 ⁽⁶⁰⁰⁾	-1244 ⁽⁷²⁾	-1312 ⁽⁹⁹⁾

0.05 M Lösungen in CDCl_3

Eine Lösung einer Mischung aus **9** und **10** im molaren Verhältnis 1/1 hat dieselben spektroskopischen Eigenschaften und ergibt dieselbe Elementaranalyse wie jene in der Literatur beschriebene. Sowohl die sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften der Komplexe **8**, **9** und **10** als auch das rasche chemische Gleichgewicht zwischen ihnen machen eine Isolierung von **8** als Reinsubstanz unmöglich.

1.2.3. Struktur und Chemie von Indium-Polypyrazol-1-yl-Komplexen mit labilen Liganden in Lösung: Hexakoordinierte fluktuierende Systeme.

1.2.3.1. Präparative Ergebnisse und Spektroskopische Untersuchungen

Präpariert man den schon zu Beginn von Kapitel 1.2.1.1. erwähnten Komplex $[\text{Tp}^*\text{InCl}_2(\text{NCCH}_3)]$ (**7**) nach Literaturvorschriften ^[6], so fällt bei der Überprüfung der analytischen Daten ^[11] auf, dass die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gefundene lokale C_{3v} -Symmetrie für den Liganden gemessen an der C_5 -Symmetrie des Komplexes zu hoch ist. Ferner sind die natürlichen Halbwertslinienbreiten der Resonanzlinien mit $\nu_{1/2} > 0.7$ Hz deutlich breiter als erwartet, was auf einen dynamischen Prozeß hinweist, welcher für die Symmetrieäquilibrierung auf der NMR-Zeitskala verantwortlich sein könnte. Dynamische hexakoordinierte Komplexe von Hauptgruppen- wie Übergangsmetallen sind äußerst selten; noch seltener gelingt es, den zugehörigen Fluktuationsmechanismus experimentell aufzuklären. Dieses Phänomen wird ausführlich Gegenstand des Hauptteils II dieser Arbeit sein.

Bei Raumtemperatur findet man im 1D- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, Aceton- d_6) von Komplex **7** für den Liganden ein $[[A_3]M[X_3]]_3$ -Spinsystem, welches lokale C_{3v} -Symmetrie für den Liganden indiziert. Im Temperaturintervall $T \in [300 \text{ K}; 220 \text{ K}]$ wird der symmetrieäquilibrierende Prozeß mit fallender Temperatur langsamer auf der NMR-Zeitskala und man findet bei 220 K ein $[[A_3]M[X_3]]_2[B_3]N[Y_3]$ -Spinsystem und damit die erwartete C_5 -Symmetrie; für das 4-pz-Proton findet man bspw. zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 2/1. Der symmetrieäquilibrierende Prozeß ist ein *Turnstile*-Mechanismus und hängt somit erwartungsgemäß stark vom Lösemittel ab. Der labile σ -Donorligand Acetonitril wird leicht durch das stärker koordinierende Dimethylsulfoxid- d_6 verdrängt. Der resultierende Komplex $[\text{Tp}^*\text{InCl}_2(\text{dms})]$ ist C_5 -symmetrisch und starr auf der NMR-Zeitskala.

Ferner ist der Austausch von koordiniertem gegen freies Acetonitril über einen großen Temperaturbereich schnell auf der NMR-Zeitskala, was durch Aufstokkungsexperimente eindeutig nachgewiesen werden konnte. Für die chemische

Verschiebung des Acetonitrilsignals im System [7/ Aceton- d_6] findet man dieselbe Temperaturabhängigkeit wie in [7/ Aceton- d_6 /CH₃CN] und [Aceton- d_6 /CH₃CN].

Unmittelbar nach Unterschreiten der Koaleszenztemperatur wird der dissoziative *Turnstile*-Mechanismus von einem weiteren Prozeß überlagert: Im Temperaturintervall $T \in [250 \text{ K}; 200 \text{ K}]$ beobachtet man das Auftreten eines weiteren Signalsatzes, welchem ein $[[A_3]M[X_3]]_2[B_3]N[Y_3]$ -Spinsystem zugeordnet werden kann. Dieser korrespondiert mit einer zweiten C_S -symmetrischen Spezies. Die Intensitäten dieses zweiten Signalsatzes werden mit fallender Temperatur höher, die natürlichen Halbwertslinienbreiten der Resonanzlinien geringer. Im selben Maß nimmt die Intensität der Signale des C_S -symmetrischen Komplexes **7** ab. Bei 200 K findet man im 1D-¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, Aceton- d_6) von Komplex **7** bei tiefem Feld für das 4-pz-Proton vier Linien bestehend aus zwei Signalsätzen zu je zwei Linien im Intensitätsverhältnis 2/1 und bei hohem Feld für die Methylgruppen in den Positionen 3 und 5 insgesamt acht Linien bestehend aus zwei Signalsätzen zu je vier Linien im Intensitätsverhältnis 2/2/1/1. Dieses chemische Gleichgewicht ist vollständig reversibel. Plausibel erscheint die Bildung einer dimeren Spezies **14** (vgl. Abbildung 8) unter Abspaltung von Acetonitril.

Um genauere mechanistische Aussagen treffen zu können, wurde als Modell für den *Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat*-Liganden ein *Tetrakis(3-methylpyrazol-1-yl)borat*-Ligand $[B(pz^{3-Me})_4]K$ (**11**)^[12] synthetisiert. Die Literatur weist das entsprechende *Tetrakis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat* aufgrund sterischer Repulsion als nicht existent aus^[12]. Durch Umsetzung von **11** mit InCl₃ und CH₃CN erhält man $[B(pz^{3-Me})_4InCl_2(NCCH_3)]$ (**12**) als farblosen kristallinen Feststoff. Die Verbindung **12** ist genau wie **7** empfindlich gegen Feuchtigkeit und gut löslich in Acetonitril, Aceton, dmsO und Chlorkohlenwasserstoffen, in denen jedoch langsam Zersetzung eintritt, und mäßig bis schlecht löslich in Diethylether, thf und Kohlenwasserstoffen (vgl. Abbildung 7).

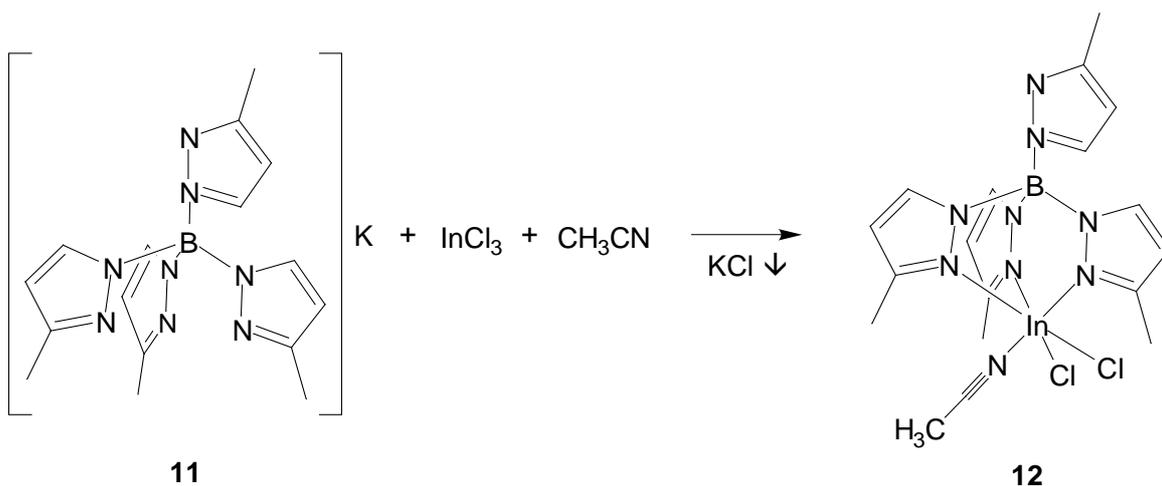


Abbildung 7: Synthese von $[\text{B}(\text{pz}^{3\text{-Me}})_4\text{InCl}_2(\text{NCCH}_3)]$ (**12**).

Bei Raumtemperatur findet man im 1D- ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, Aceton- d_6) von Komplex **12** für den Liganden ein $[[\text{A}_3]\text{MX}]_3[\text{B}_3]\text{NY}$ -Spinsystem, welches lokale C_{3v} -Symmetrie für den Liganden in diesem C_5 -symmetrischen Komplex induziert. Bei hohem Feld findet man für die Methylgruppen zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 3/1 und bei tiefem Feld findet man für die 4- bzw. 5-pz-Protonen jeweils Dubletts in den Intensitätsverhältnissen 3/1. Wenngleich die Signale bei Raumtemperatur separiert sind, kann durch die Aufnahme eines 2D- ^1H -EXSY-NMR-Spektrums (300 K, 200 MHz, Aceton- d_6) zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass der symmetrieäquilibrierende Prozeß ein dissoziativer Austauschmechanismus nach *Turnstile* ist: Man findet sowohl deutliche Kreuzsignale zwischen den Signalen der Methylgruppen als auch zwischen den Protonen in den Positionen 4 und 5 der *Pyrazol-1-yl*-Ringe; ein Befund, der bei einem nicht-dissoziativen Trigonal-Twist-Mechanismus nicht beobachtbar wäre. Gegen jeden nicht-dissoziativen Mechanismus spricht auch die starke Lösemittelabhängigkeit. In Dimethylsulfoxid- d_6 findet man die C_5 -symmetrische Spezies $[\text{B}(\text{pz}^{3\text{-Me}})_4\text{InCl}_2(\text{dms})]$, welche starr auf der NMR-Zeitskala ist ($[[\text{A}_3]\text{MX}]_2[\text{B}_3]\text{NY}[\text{C}_3]\text{OZ}$ -Spinsystem).

Ferner ist der Austausch von koordiniertem gegen freies Acetonitril über einen großen Temperaturbereich schnell auf der NMR-Zeitskala, was durch Aufstokkungsexperimente eindeutig nachgewiesen werden konnte. Der Wechsel des Lösemittels von Aceton- d_6 zu Acetonitril- d_6 läßt den Habitus der NMR-Spektren inva-

riant. Somit kann bei tiefer Temperatur nicht die Konkurrenz des Lösemittels mit Acetonitril um die sechste Koordinationsstelle am Indium die Ursache für das Auftreten eines zweiten, durch eine C_s -symmetrische Spezies hervorgerufenen Signalsatzes sein.

Auch bei **12** wird unmittelbar nach Unterschreiten der Koaleszenztemperatur der dissoziative Austausch-Mechanismus von einem weiteren Prozeß überlagert: Im Temperaturintervall $T \in [250 \text{ K}; 200 \text{ K}]$ beobachtet man das Auftreten eines weiteren Signalsatzes, welchem ein $[[A_3]MX]_2[B_3]NY[C_3]OZ$ -Spinsystem zugeordnet werden kann. Dieser korrespondiert mit einer zweiten C_s -symmetrischen Spezies. Die Intensitäten dieses zweiten Signalsatzes steigen mit fallender Temperatur, simultan nimmt die Intensität der Signale des C_s -symmetrischen Komplex **12** ab. Bei 200 K findet man im 1D- ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, Aceton- d_6) von Komplex **12** bspw. bei hohem Feld für die Methylgruppen in den Position 3 insgesamt sechs Linien bestehend aus zwei Signalsätzen zu je drei Linien im Intensitätsverhältnis 2/1/1. Auch dieses chemische Gleichgewicht ist vollständig reversibel. Plausibel erscheint die Bildung einer dimeren Spezies **13** (vgl. Abbildung 8) unter Abspaltung von Acetonitril.

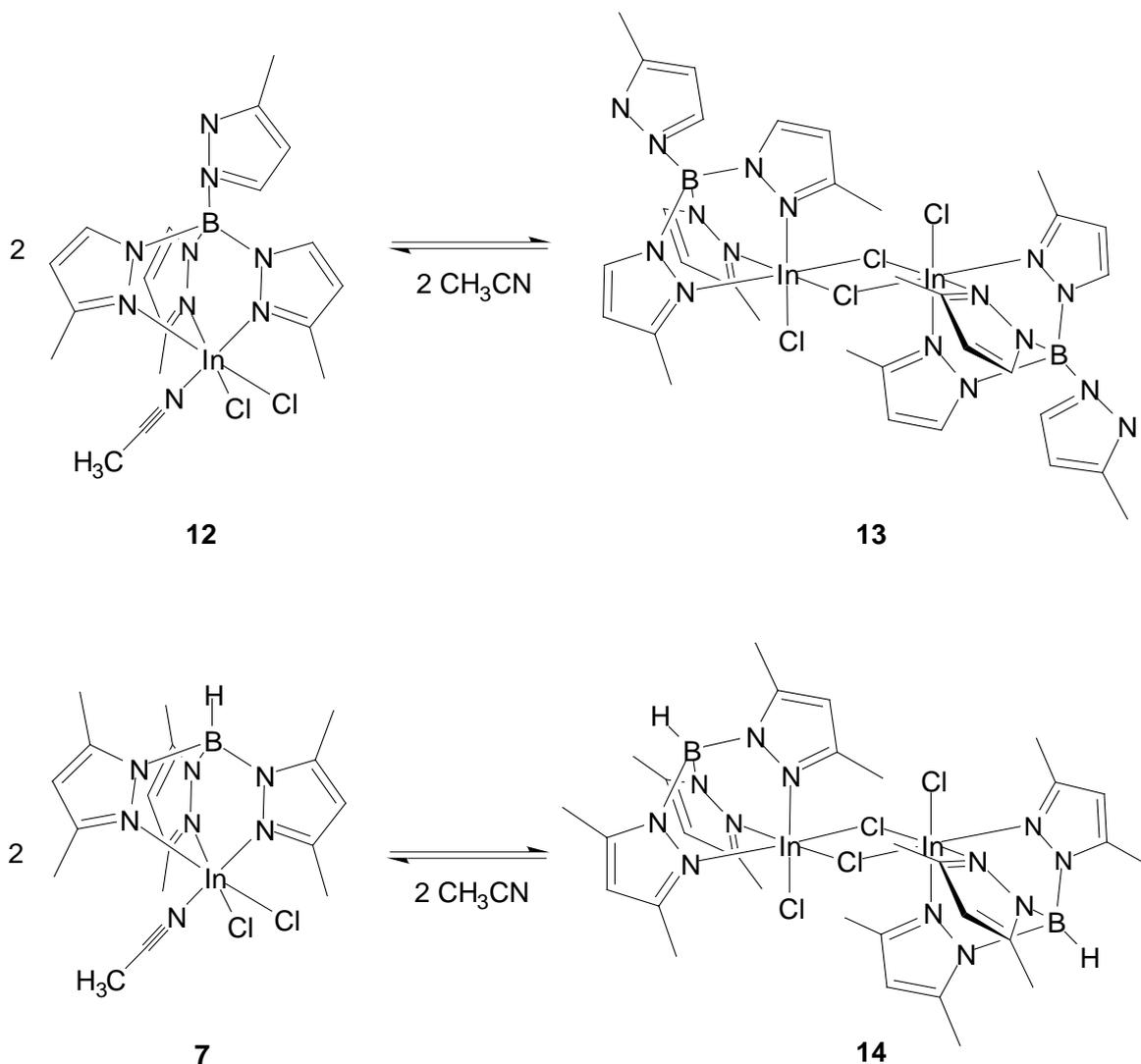


Abbildung 8: Dimerenbildung bei tiefer Temperatur.

Die Signale der *Pyrazol-1-yl*-Ringprotonen bei hohem Feld sind hinreichend voneinander separiert, dass man die Intensitätsabnahme eines Monomerensignals bzw. die Intensitätszunahme eines Dimerensignals mit fallender Temperatur via Signalintegration verfolgen kann. Über diese „elektronische Cut-and-Weigh-Methode“ (das Integral des Dimerensignals wird halbiert) bietet sich die Möglichkeit, das System thermodynamisch und kinetisch zu beschreiben. Für die Gleichgewichtskonstante K eines in Abbildung 8 beschriebenen Gleichgewichts ergibt sich in einem von Acetonitril verschiedenen Lösemittel (M = Monomer, D = Dimer):

$$K = \frac{[D][CH_3CN]^2}{[M]^2} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Mit $[CH_3CN] = 2 [D]$ folgt aus Gleichung 1:

$$K = \frac{4[D]^3}{[M]^2} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Mit den integrierten Lorentzfunktionen aus den 1D-¹H-NMR-Spektren kann man nach Gleichung 2 die Gleichgewichtskonstante K und somit nach der *van 't Hoffschen Gleichung* $\Delta G = -RT \ln K$ ($R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) die freie Enthalpie ΔG berechnen (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6: K und ΔG in Abhängigkeit der Temperatur.

Fläche D	Fläche D/2	Fläche M	K	ln K	T/K	$\Delta G/\text{Jmol}^{-1}$
0.7773	0.3887	0.7570	0.4098	-0.8921	243	1802
0.9435	0.4718	0.8825	0.5392	-0.6176	233	1196
0.8882	0.4441	0.8039	0.5421	-0.6123	228	1160
0.9253	0.4627	0.7022	0.8033	-0.2189	223	406
0.9545	0.4773	0.4794	1.8919	-0.6376	218	-1155
0.9162	0.4581	0.4200	2.1799	-0.7793	212	-1373

Trägt man nun ΔG vs T auf (vgl. Abbildung 9), so erhält man gemäß der *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ aus dem Ordinatenabschnitt die Enthalpie ΔH und aus der Steigung $T\Delta S$ die Entropie. Man ermittelt für die Enthalpie $\Delta H = -31 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für die Entropie $\Delta S = -141 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($r = 0.9339$). Somit lässt sich die Dimerenbildung (vgl. Abbildung 8) als ein exothermer Vorgang mit Entropieabnahme beschreiben, was die Begünstigung der Dimerenbildung bei tiefer Temperatur erklärt.

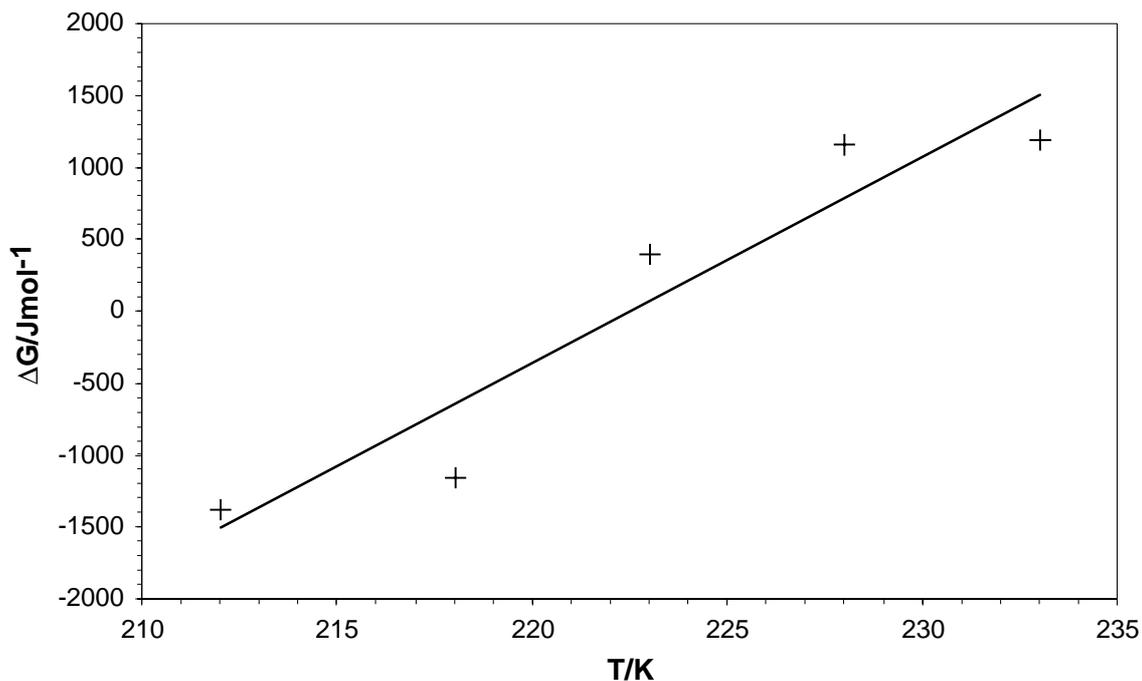


Abbildung 9: $\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S$ für die Bildung von **13** in $T \in [210 \text{ K}; 250 \text{ K}]$.

Für das 1D-¹H-NMR-Spektrum (210 K, 200 MHz, Aceton-*d*₆) einer Mischung aus **7** und **12** im molaren Verhältnis 1/1 erwartete man die intensitätsschwachen Signale der Monomeren **7** und **12** und intensive Signale sowohl der homoleptischen Dimeren **13** und **14** als auch des heteroleptischen Dimeren **15**, welches nach Abbildung 10 ebenfalls aus den Monomeren **7** und **12** gebildet wird. Da die Bildung der Dimeren **13**, **14** und **15** statistisch verteilt sein sollte, erwartet man die Signale von **15** bei halber Intensität jener von **13** und **14**. Tatsächlich findet man bei tiefer Temperatur eine entsprechend erhöhte Signalzahl in den postulierten Intensitätsverhältnissen, jedoch lassen sich weder bei hohem noch bei tiefem Feld die Signale wegen Überlagerung hinreichend genau auszählen. Eine Erhöhung der Magnetfeldstärke auf 500 MHz verbessert die Situation nur geringfügig, da die dipolaren Wechselwirkungen bei tiefer Temperatur zusätzlich die Ursache für eine deutliche Halbwertslinienverbreiterung sind.

Abschließend sei erwähnt, dass eine Molmassenbestimmung in Lösung sehr wünschenswert gewesen wäre, jedoch bei den entsprechenden Temperaturen weder Kryoskopie noch Dampfdruckosmometrie technisch realisierbar sind.

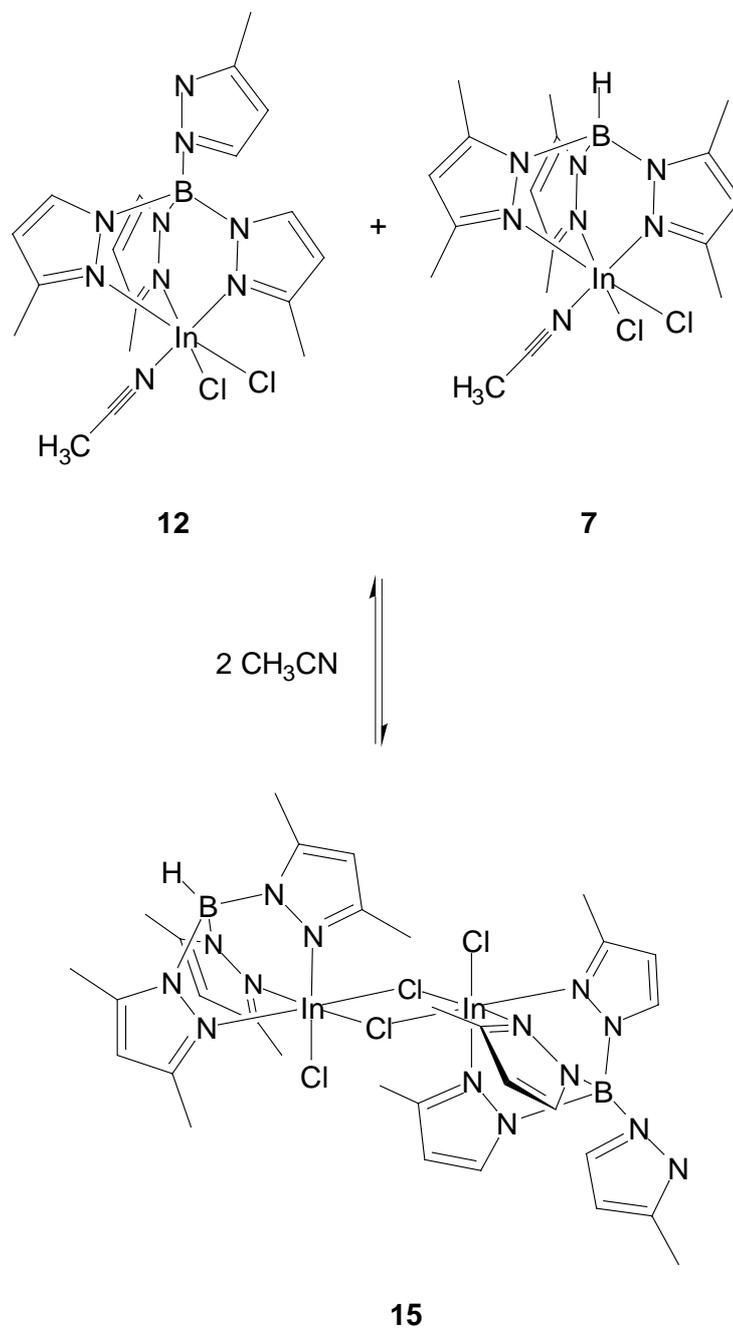


Abbildung 10: Bildung eines heteroleptischen Dimeren 15.

1.3. Schlußbetrachtung I

Diese Arbeit zeigt, dass Indium als In^{3+} -Ion, nach dem HSAB-Konzept ein hartes Ion der Klasse a, sich chemisch antisymbiotisch verhält. Es bilden sich mit hoher Selektivität die heteroleptischen Komplexe $[\text{L}_R\text{InTp}]^+$ bzw. $[\text{L}_R\text{InTp}^*]^+$. Die Präferenz für eine N_3O_3 -Koordination ist enorm. Dabei spielen die unterschiedlichen sterischen Eigenschaften der Liganden Tp und Tp* keine Rolle.

Es gibt in der Literatur keine detaillierten Untersuchungen zur Präferenz für Chemische Symbiose oder Antisymbiose harter Metallionen. Hegetschweiler ^[13] untersuchte die Koordinationschemie von *1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol* (taci (3), vgl. Abbildung 1) im Hinblick auf die Metallionen der dritten Hauptgruppe Al^{3+} , Ga^{3+} und Tl^{3+} . Taci kann als Ligand auf vier verschiedene Arten Koordinationspolyeder bilden (O_3 , O_2N , ON_2 und N_3 , vgl. Abbildung 11). Die Röntgenstrukturanalysen ergaben AlO_6^- , GaN_3O_3^- und TlN_6 -Koordinationsphären in den entsprechenden $[\text{M}(\text{taci})_2]^{3+}$ -Komplexen ^[13].

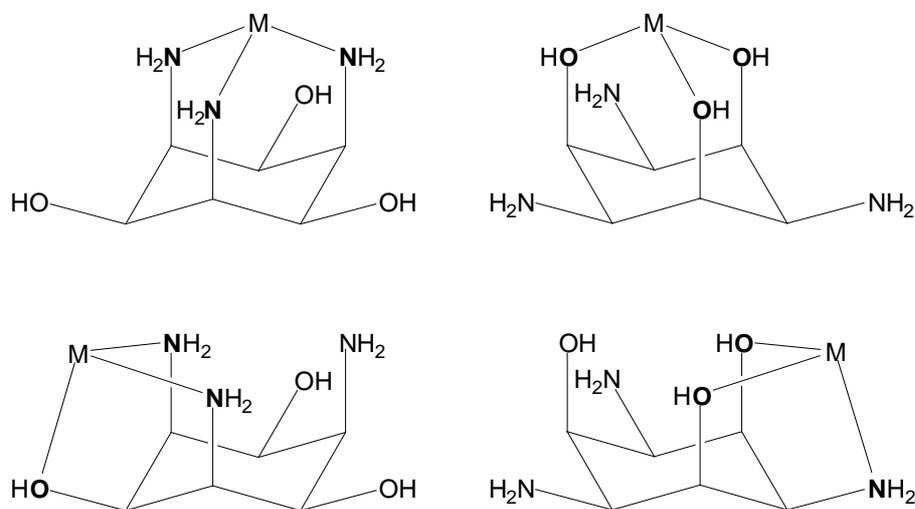


Abbildung 11: Durch 3 gebildete Koordinationspolyeder (O_3 , O_2N , ON_2 , N_3).

Diese Ergebnisse korrespondieren gut mit jenen, welche in dieser Arbeit vorgestellt worden sind, i.e. mit der in 4 gefundenen InN_3O_3 -Koordinationsphäre für $[\text{L}_R\text{InTp}]^+$ und $[\text{L}_R\text{InTp}^*]^+$. Es scheint jedoch nicht ohne weiteres möglich zu sein, generell vorherzusagen, ob harte Metallionen der Klasse a eine symbiotisch oder

antisymbiotisch aufgebaute Ligandensphäre bevorzugen. Vertiefende Reihenuntersuchungen gäben hier tiefere Einsicht in die Beziehung zwischen HSAB-Eigenschaften und symbiotisch-antisymbiotischem Verhalten.

2. Hauptteil II

2.1. Einleitung und Problemstellung

Alkylidin- oder Carbinkomplexe sind Organometallverbindungen, welche eine diskrete Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung ^[14] als strukturprägendes Merkmal enthalten. Die zufällige Entdeckung und systematische Erforschung von Alkyliden- und Alkylidinkomplexen war eine herausragende Leistung, welche für die Anorganische Chemie richtungsweisend gewesen ist und ein bis heute aktuelles Forschungsgebiet erschlossen hat. Im Jahr 1973 wurde der Entdecker *E.O. Fischer* zusammen mit *Sir G. Wilkinson* für seine wegbereitenden Arbeiten auf dem Gebiet der Organometallchemie mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Einen Überblick über die ersten Experimente mit Komplexen mit Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen sowie einen Eindruck von der damals geleisteten Pionierarbeit vermittelt *Fischer's Nobelvortrag* ^[15]. Neuere Arbeiten sind kürzlich in einem ausgezeichneten Übersichtsartikel ^[16] zusammengefaßt worden.

Die Chemie der Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen erfreut sich hoher Aktualität, da Alkyliden- bzw. Alkylidinkomplexe als homogenkatalytisch aktive Spezies in der Alken- bzw. Alkinmetathese einsetzbar sind ^[17]. Der *Werner-Preis* der *Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* wurde 1996 für die Untersuchung von Alkylidenkomplexen früher Übergangsmetalle als Katalysatoren in der ringöffnenden metathetischen Polymerisation (ROMP) und der photoinduzierten ROMP (PROMP) an *Hafner* ^[18] verliehen. Alkylidin- bzw. Alkylidenkomplexe sind auch in der organischen Synthese von Interesse, da letztere als Carbenüberträger fungieren können. Die *Wittig*-analoge Esterolefinierung nach *Tebbe* und *Grubbs* ist als ein prominentes Beispiel hierfür in die Lehrbücher eingegangen ^[19]. Im Gegensatz zu freien Carbenen, bei denen es sich meist um kinetisch labile Teilchen handelt, welche lediglich indirekt als Intermediate durch Abfangreaktionen ^[20] nachweisbar sind und von denen bislang nur wenige stabilisierte Derivate isoliert und Raman- bzw. IR-spektroskopischen Untersuchungen in Argonmatrices ^[21] zugänglich gemacht werden konnten, handelt es sich bei mit sterisch anspruchsvollen +I-

Substituenten versehenen Carbenen [22] und Übergangsmetallalkyliden- bzw. Alkylidinkomplexen um stabilere und besser zu charakterisierende Verbindungen.

Da in dieser Arbeit noch häufiger im Zusammenhang mit der Oxidationsstufe der Zentralmetallatome von Alkylidinkomplexen von *Fischer*- bzw. *Schrock*-Komplexen die Rede sein wird, sollen hier wenige Bemerkungen zum besseren Verständnis dieser Nomenklatur gemacht werden: Liegt in einem Alkylidinkomplex das Zentralmetallatom in seiner niedrigsten Oxidationsstufe vor und enthält der Komplex neben dem Alkylidinligand weitere starke π -Akzeptorliganden wie bspw. Carbonylliganden, so nennt man die Verbindung einen *Fischer*-Komplex. In diesen Komplexen betrachtet man den Alkylidinligand als einen monokationischen $2e^-$ - σ -Donor- $4e^-$ - π -Akzeptorligand; man erkennt hier dem Alkylidinkohlenstoffatom allgemein eine elektrophile Reaktivität zu. Man spricht von *Schrock*-Komplexen, wenn in Abwesenheit starker π -Akzeptorliganden das Zentralmetall eines Alkylidinkomplexes in seiner formal höchsten Oxidationsstufe vorliegt; das Alkylidinkohlenstoffatom ist nun nucleophil. Hierbei wird der Alkylidinligand wie ein trianionischer $6e^-$ -Donorligand gezählt. Die Chemie von *Fischer*- und *Schrock*-Komplexen ist ob dieser unterschiedlichen Eigenschaften sicher voneinander verschieden. Man kann jedoch feststellen, daß formale, theoretische Betrachtungen allein, die elektronische Struktur bzw. die Elektronendichteverteilung von Alkylidinkomplexen nicht notwendigerweise richtig wiedergeben und dass daraus abgeleitete Reaktivitäten nicht immer den experimentellen Befunden entsprechen. Die Zuweisung formaler Oxidationsstufen ist, wie oben gezeigt, an einen Elektronenzählmechanismus gebunden. Dieser Formalismus ist lediglich eine Konvention und an Elektronenzahlkonsistenz gebunden. In einem Standardwerk über Alkylidinkomplexe findet man zu dieser Frage den Satz: „*The assignment of high (VI) oxidation states to the metals (...) is the outcome of an electron counting formalism which, to large extent, is a matter of taste.*“ [23].

Die Chemie von Alkyl- bzw. Arylalkylidinkomplexen ist seit einigen Jahren in unserem Arbeitskreis untersucht worden [24,25,26]. Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Frage, ob Aminoalkylidinkomplexe mit Metallen der sechsten Nebengruppe durch tripodale Sauerstoffliganden (**1**) (vgl. Abbildung 1) stabilisiert

werden können. Neben einer sorgfältigen molekülspektroskopischen Charakterisierung ist die Reaktivität und katalytische Aktivität von Tripod(aminoalkylidin)komplexen des *Fischer*-Typs, mithin einer neuen Substanzklasse, in dieser Arbeit von zentralem Interesse. Da *Kläui*'sche Liganden sehr harte π -Donoren sind, welche dem Oxidion ähneln und dadurch im Gegensatz zu isovalenten Cp-Systemen besonders hohe Oxidationsstufen ^[27,28] gut stabilisieren können, sollte ferner untersucht werden, ob sich *Fischer*-Tripod(aminoalkylidin)komplexe unter Erhalt der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung in die entsprechenden *Schrock*-Tripod(aminoalkylidin)komplexe überführen lassen und welche Eigenschaften bzw. katalytische Aktivität diese Verbindungen haben.

In Fortführung früherer Arbeiten ^[24,25,26] sollte auch der Frage nachgegangen werden, ob man zu *Fischer*-Tripod(arylalkylidin)komplexen von Chrom gelangen kann, deren Synthese bislang nicht geglückt ist. Über die Chemie und katalytische Aktivität solcher Verbindungen ist zum Teil auch wegen ihrer hohen Labilität nur wenig bekannt. Hier kam es vorrangig darauf an, geeignete Precursor-Komplexe zu synthetisieren. Die zentrale Frage ist auch hier, inwieweit die zur Stabilisierung verwendeten tripodalen Sauerstoffliganden die Eigenschaften der Verbindungen determinieren können. Für die Tripod(aminoalkylidin)komplexe heißt das konkret: *Aminoalkylidin oder Azavinyliden, i.e. Carbin oder Carben?*

2.2. Ergebnisse und Diskussion II

2.2.1. Neue Fischer-Aminoalkylidinkomplexe stabilisiert durch tripodale Sauerstoffliganden.

2.2.1.1. Präparative Ergebnisse

Setzt man ein Metallhexacarbonyl $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit frisch bereitetem Lithium-*N,N*-diisopropylamid (LDA) um, so bilden sich via nucleophiler Addition an das Carbonyl-Kohlenstoffatom die entsprechenden *Lithiumpentacarbonyl[(N,N-diisopropylamino)alkyliden]metallate* $\text{Li}[(\text{CO})_5M=\text{C}(\text{O})\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ ($M = \text{Cr}$ [29], Mo, W [31]). Diese Verbindungen können via Acyl-Sauerstoff-Abstraktion durch Trifluoressigsäureanhydrid oder Oxalsäuredihalogenide in die entsprechenden *tr-Halogeno(tetracarbonyl)[(N,N-diisopropylamino)alkylidin]metall(0)-Komplexe* $tr\text{-}[X(\text{CO})_4M\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}; M = \text{Cr}$ [29], Mo [30], W [31]) überführt werden. Diese äußerst labilen Spezies fängt man mit einem Überschuß an labilen σ -Donor-Liganden wie Pyridin oder Picolin ab, wobei zwei der vier CO-Liganden via Decarbonylierung verdrängt werden. Nach Chromatographie an silanisierendem Kieselgel bei etwa -20°C gelangt man in guten Ausbeuten zu den entsprechenden *tr-Halogeno(dicarbonyl)bis(4-methylpyridin)[(N,N-diisopropylamino)alkylidin]metall(0)-Komplexen* $tr\text{-}[\text{Br}(\gamma\text{-pic})_2(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**16**) [31], $tr\text{-}[\text{Br}(\gamma\text{-pic})_2(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**17**) [32] und $tr\text{-}[\text{Br}(\gamma\text{-pic})_2(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**18**) [29].

Zählt man den Alkylidinligand als einen monokationischen $2e\text{-}\sigma\text{-Donor-}4e\text{-}\pi\text{-Akzeptorligand}$ CR^+ , so ist in diesen Precursor-Komplexen durch die leicht zu abstrahierenden σ -Donoren bzw. Halogenoliganden das $12\text{-VE-d}^6\text{-ML}_3\text{-Fragment}$ $[(\text{CO})_2M\equiv\text{CR}]^+$ vorgeformt. Wegen der hier gültigen *18-VE-Regel* ist der Sauerstoffligand **1** zur Stabilisierung dieses Fragments gut geeignet. Andererseits darf das koordinierte Metallfragment nicht mehr als 16 Elektronen besitzen, um die beiden σ -Elektronen des Alkylidinfragments noch aufnehmen zu können. Für die Rückbindung zum Alkylidinligand müssen vier d_π -Elektronen (L_R) in Orbitalen geeigneter Symmetrie vorhanden sein. Das $16\text{-VE-d}^6\text{-ML}_5\text{-Fragment}$ $[\text{L}_R(\text{CO})_2M]^-$ (vgl. Abbildung 12) erfüllt diese Voraussetzungen.

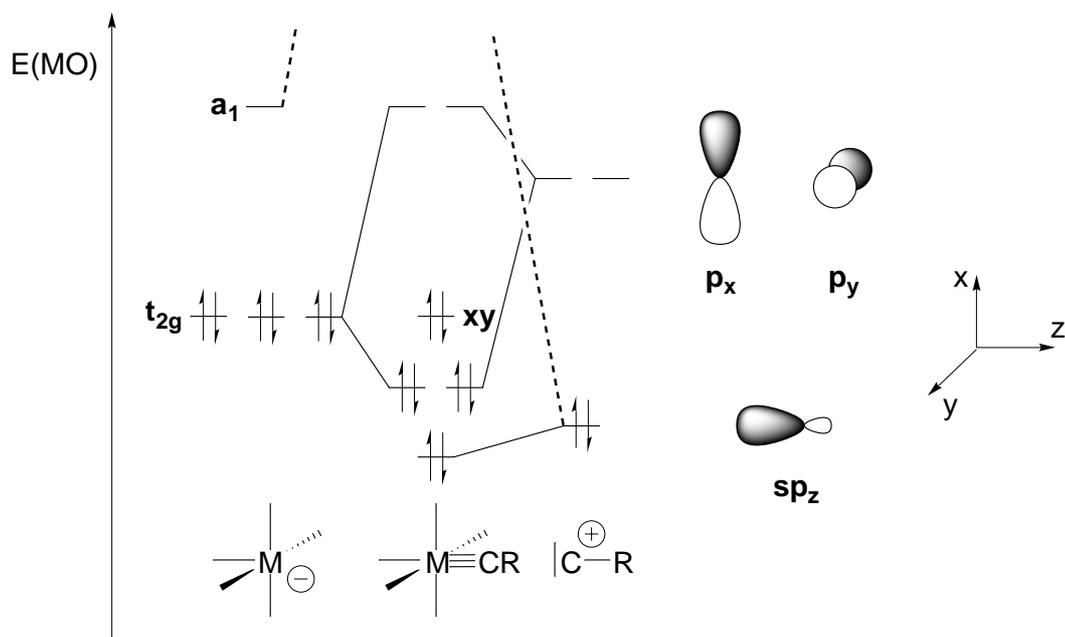


Abbildung 12: Ausschnitt aus einem qualitativen MO-Diagramm für die Koordination des Alkylidinliganden CR^+ an ein 16-VE- d^6 - ML_5 -Fragment [23].

Setzt man eine Dichlormethanolösung von Komplex **16** mit AgLOMe (**1a**) oder NaLOMe (**1c**) um und erhitzt zum Rückfluß, so bildet sich der Tripod(aminoalkylidin)komplex $[\text{LOMe}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**19**). Der Fortgang der Reaktion kann IR-spektroskopisch verfolgt werden: Die (CO)-Banden des Eduktes $tr\text{-}[\text{Br}(\gamma\text{-pic})_2(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**16**) [31] bei $\tilde{\nu} = 1947 \text{ cm}^{-1}$ (s) und $\tilde{\nu} = 1845 \text{ cm}^{-1}$ (s) werden durch die (CO)-Banden des Produktes bei $\tilde{\nu} = 1917 \text{ cm}^{-1}$ (vs) und $\tilde{\nu} = 1804 \text{ cm}^{-1}$ (vs) ersetzt. Man isoliert die tiefrote kristalline Verbindung nach Chromatographie an Kieselgel in etwa 75 % Ausbeute. Analog hierzu erhält man durch Umsetzung von **17** mit **1a** bzw. **1c** orange Kristalle von Komplex $[\text{LOMe}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**20**) in nahezu quantitativer Ausbeute (vgl. Abbildung 13). Auch hier kann die Reaktion IR-spektroskopisch verfolgt werden: Die (CO)-Banden des Eduktes $tr\text{-}[\text{Br}(\gamma\text{-pic})_2(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ [32] (**17**) bei $\tilde{\nu} = 1962 \text{ cm}^{-1}$ (s) und $\tilde{\nu} = 1866 \text{ cm}^{-1}$ (s) werden durch die (CO)-Banden des Produktes bei $\tilde{\nu} = 1930 \text{ cm}^{-1}$ (vs) und $\tilde{\nu} = 1820 \text{ cm}^{-1}$ (vs) ersetzt.

Löst man bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ Komplex **18** in Dichlormethan und initiiert die Decarbonylierung in Gegenwart von AgLOMe (**1a**), AgLOEt (**1e**), NaLOMe (**1c**) oder NaLOEt (**1d**) durch rasches Erhitzen (vgl. Abbildung 13), so bilden sich die Komplexe

[L_{OMe}(CO)₂Cr≡C-N(*i*-Pr)₂] (**21a**) und [L_{OEt}(CO)₂Cr≡C-N(*i*-Pr)₂] (**21b**). Das Fortschreiten der Reaktion lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen: Die (CO)-Banden des Eduktes *tr*-[Br(γ-pic)₂(CO)₂Cr≡C-N(*i*-Pr)₂] [²⁹] (**18**) bei $\tilde{\nu} = 1958 \text{ cm}^{-1}$ (s) und $\tilde{\nu} = 1866 \text{ cm}^{-1}$ (s) werden durch die (CO)-Banden des Produktes bei $\tilde{\nu} = 1940 \text{ cm}^{-1}$ (vs) und $\tilde{\nu} = 1832 \text{ cm}^{-1}$ (vs) (**21a**) bzw. 1940 (vs) und 1834 (vs) (**21b**) ersetzt. Man isoliert **21a** und **21b** nach Chromatographie an silanisiertem Kieselgel bei - 35 °C in 60 - 70 % Ausbeute als rote kristalline Verbindungen. Die Ausbeuten sind bei Verwendung der Silbersalze von **1** signifikant höher als bei den Alkalimetallsalzen (vgl. Kap. 1.2.1.1.).

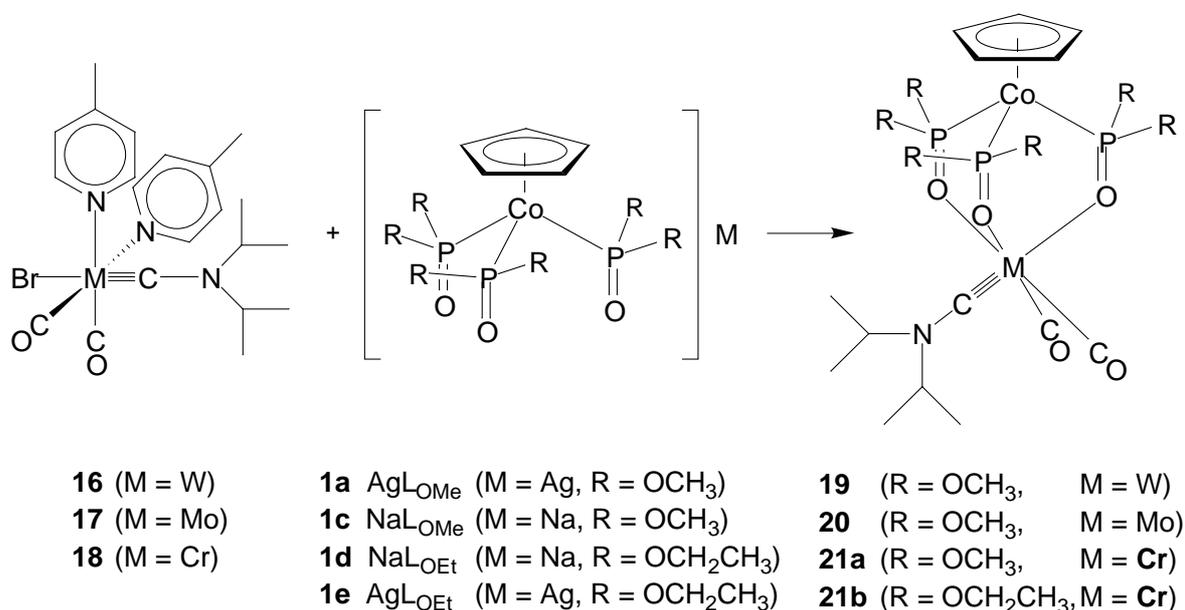


Abbildung 13: Synthese der *Fischer*-Tripod-Aminoalkylidinkomplexe.

Die Verbindungen **21a** und **21b** sind die ersten *Fischer*-Alkylidinkomplexe von Chrom (!) mit tripodalen Sauerstoffliganden. Die Verbindungen **19**, **20**, **21a** und **21b** lösen sich gut in Dichlormethan und Aceton, mäßig in Diethylether, aromatischen Kohlenwasserstoffen und thf und schlecht in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Lösungen von **19** und **20** sind bei Raumtemperatur einige Tage stabil, Lösungen von **21a** und **21b** nur bei Temperaturen unterhalb von -20 °C. Die Verbindungen sind empfindlich gegen Feuchtigkeit und Oxidation durch Luftsauerstoff. Aufgrund spektroskopischer Untersuchungen bilden sich neben Diisopropylamin

intensiv gefärbte Feststoffe (**19**: blau, **20**: braun, **21a** und **21b**: grün). Die Verbindungen schmelzen unter Zersetzung (Decarbonylierung).

2.2.2. Neue *Fischer*-Tripod(aminoalkylidin)metallkomplexe: Alkylidin- oder Azavinylidenkomplexe?

2.2.2.1. IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der isosteren Verbindungen **19**, **20**, **21a** und **21b** sind im Hinblick auf Bandenzahl und Intensitätsverhältnis einander ähnlich und relativ bandenarm: außerhalb des Fingerprint-Bereichs findet man C-H-Valenzschwingungen, die Absorptionsbanden der Carbonylliganden, die Schwingungsbanden des *N,N*-(Diisopropylamino)alkylidinliganden sowie Absorptionen im Bereich der Valenzschwingungen von Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen. Unterhalb von 1200 cm^{-1} werden die Spektren erwartungsgemäß ^[7] vom Bandenmuster der Tripodliganden dominiert.

Unterhalb von 1940 cm^{-1} zeigen alle Verbindungen, wie für oktaedrische, C_s -symmetrische Komplexe mit zwei *cis*-ständigen Carbonylliganden typisch, zwei sehr intensive Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität. Dies entspricht zwei enantiotopen CO-Liganden. Tiefere IR-C≡O-Valenzschwingungsfrequenzen als die der hier vorgestellten *Fischer*-Komplexe sind in der Literatur nicht beschrieben. Diese liegen sämtlich um durchschnittlich 20 bis 40 Wellenzahlen tiefer als die vergleichbarer Aminoalkylidinkomplexe, welche mit zu *Kläui*'schen Liganden isovalenten, monoanionischen 6-e-Donorliganden (Cp, Cp*, Tp*) stabilisiert sind. Keiner dieser Liganden erhöht die Elektronendichte am Metall so stark wie die dreizähligen Sauerstoffliganden. Die hier erstmals beschriebenen, mit tripodalen Sauerstoffliganden stabilisierten *Chrom*komplexe **21a** und **21b** weisen im Vergleich zu analogen Tripod(dicarbonyl)(arylalkylidin)wolframkomplexen um durchschnittlich 25 cm^{-1} (vgl. Tabelle 7) langwellig verschobene C≡O-Valenzschwingungsfrequenzen auf. Die π -Donorwechselwirkung mit dem Metall erhöht die Energie der t_{2g} -Orbitale und verkleinert deren energetischen Abstand zu den π^* -Orbitalen [$p_{\pi^*}(2\pi)$ -MO] der Carbonylliganden. Ein hieraus resultieren-

der, erhöhter Anteil der $M(d_{\pi}) \rightarrow CO(2\pi)$ - π -Akzeptorwechselwirkung ($d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ -Rückbindung) führt sowohl zu einer Zunahme der Metall-Carbonylkohlenstoff-Bindungsordnung in der Reihe $Cr < Mo < W$ und gleichzeitig zu einer Abnahme der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsordnung. Die $C \equiv O$ -Valenzschwingungsfrequenzen werden also langwellig verschoben. Entsprechend nehmen die Frequenzen $\nu_s(C \equiv O)$ und $\nu_{as}(C \equiv O)$ und die Kraftkonstanten $K(C \equiv O)$ ^[33] in der Reihe $Cr > Mo > W$ ab. Aus dem Intensitätsverhältnis ^[34,35] beider Banden kann man den Winkel zwischen beiden CO-Liganden abschätzen (vgl. Tabelle 8). Diese so ermittelten Werte weichen von denen der Festkörperstruktur deutlich ab. Die Ursache für den Fehler ist die hier verwendete Methode, welche lediglich Intensitäten statt Flächenintegralen berücksichtigt. Unterhalb von 490 cm^{-1} kann man zwei Banden den Schwingungen $\nu_s(M-CO)$ und $\nu_{as}(M-CO)$ zuordnen ^[36]. Die Schwingungsfrequenzen ändern sich kaum, obschon die Metallmasse und mithin die Kraftkonstanten $K(M-CO)$ in der Reihe $Cr < Mo < W$ stark zunehmen.

Tabelle 8: IR-spektroskopisch ermittelte Parameter [37].

Verbindung	K/mdyn Å ⁻¹			α/°
	K(M≡C)	K(C≡O)	K _i	(OC-M-CO)
[L _{OMe} (CO) ₂ W≡C-N(<i>i</i> -Pr) ₂] (19)	11.59	13.99	0.82	99.8
[L _{OMe} (CO) ₂ Mo≡C-N(<i>i</i> -Pr) ₂] (20)	10.86	14.22	0.83	99.0
[L _{OMe} (CO) ₂ Mo≡C- <i>p</i> -tol] [24]	11.40	14.82	0.77	86.1
[L _{OMe} (CO) ₂ Cr≡C-N(<i>i</i> -Pr) ₂] (21a)	9.91	14.38	0.82	99.7
[L _{OEt} (CO) ₂ Cr≡C-N(<i>i</i> -Pr) ₂] (21b)	10.00	14.40	0.81	95.2
[L* _{OMe} (CO) ₂ W≡C-N(<i>i</i> -Pr) ₂] (54)	11.40	14.16	0.82	95.4

Es gilt [34,35]:

$$\lambda_s = \mu(K + K_i), \quad K = 0.2019(v_s^2 + v_{as}^2),$$

$$\lambda_{as} = \mu(K - K_i), \quad K_i = 0.2019(v_s^2 - v_{as}^2),$$

$$\operatorname{tg}^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{I_{as}}{I_s}$$

Über die Absorptionsbandlagen der Valenzschwingungen von Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen ist in der Literatur wenig beschrieben. Man kann den Erwartungsbereich aus dem Ansatz für den harmonischen Oszillator abschätzen (Gleichung 3).

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (\text{Gleichung 3})$$

Bildet man den Quotienten $v(\text{C}\equiv\text{O})/v(\text{C}\equiv\text{W})$ mit $K(\text{C}\equiv\text{O}) = 17 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ und $K(\text{C}\equiv\text{W}) = 7 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ [38] und löst dann nach $v(\text{C}\equiv\text{W})$ auf, so erhält man einen Wert von ungefähr 1100 cm^{-1} . Hierbei muß man jedoch beachten, dass es sich um das Modell für einen isolierten, zweiatomigen Oszillator handelt. Tatsächlich handelt es sich in einem Alkylinliganden $\text{M}\equiv\text{C}-\text{N}$ bei $v(\text{C}\equiv\text{M})$ und $v(\text{C}-\text{N})$ um stark gekoppelte Oszillatoren [38]. In den IR-Spektren der Verbindungen **19**, **20**, **21a** und **21b** findet man um 1300 cm^{-1} relativ intensive Banden, welche in den Ligandenspektren fehlen und in Übereinstimmung mit Literaturwerten [39] der $v(\text{C}\equiv\text{M})$ -

Valenzschwingung zugeordnet werden können (vgl. Tabelle 7). Um die $C\equiv M$ -Bindungsordnung abzuschätzen, vergleicht man nicht $\nu(C\equiv M)$ sondern $K(C\equiv M)$ miteinander, da die Änderung der Frequenz mit der Änderung der Metallmasse korrespondiert. Man kann bei den isosteren Verbindungen **19**, **20**, **21a** und **21b** das Modell des isolierten, zweiatomigen Oszillators anwenden, obschon es sich um gekoppelte Oszillatoren handelt ^[38,40]. Man macht hier, ohne den absoluten Werten Bedeutung beizumessen, lediglich einen systematischen Fehler. Aus Tabelle 8 ersieht man, dass $K(C\equiv M)$ in der Reihe $Cr < Mo < W$ zunimmt. Dieser Befund bestätigt Literaturdaten ^[40] und korrespondiert mit der in dieser Reihe wachsenden $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ -Donorfähigkeit der Metalle.

Im Vergleich zum Alkyldinkomplex $[L_{OMe}(CO)_2Mo\equiv C-p\text{-tol}]$ mit einer diskreten Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung liegt der $\nu(C\equiv M)$ -Wert von **20** um etwa 30 cm^{-1} (vgl. Tabelle 7) tiefer, was die Formulierung als Azavinylidenkomplexe legitimiert. Dies korrespondiert auch mit den sehr niedrigen $\nu(C\equiv O)$ -Frequenzen, da es bekannt ist ^[38,41], dass diese in Alkyldin- deutlich höher liegen als in Alkyldinkomplexen. Eine Normalkoordinatenanalyse gäbe hier letzte Sicherheit. Für ein hohes Gewicht der Grenzstruktur **B** (vgl. Abbildung 14) sprechen jedoch auch die Lagen der $\nu(C_{\text{Alkyldin-N}})$ -Valenzschwingungen um 1530 cm^{-1} . Diese Banden kann man sicher $\nu(C\equiv N)$ -Valenzschwingungen zuordnen. Sie liegen etwas tiefer als jene in Oximen (ca. 1650 cm^{-1}), Alkyldinkomplexen (1600 cm^{-1} ^[40]) und Immoniumkationen $[R_2C=NR'_2]^+$ ($1640 - 1690\text{ cm}^{-1}$ ^[42]) und deutlich höher als $\nu(C-N)$ -Valenzschwingungen ($\approx 1280\text{ cm}^{-1}$) ^[43].

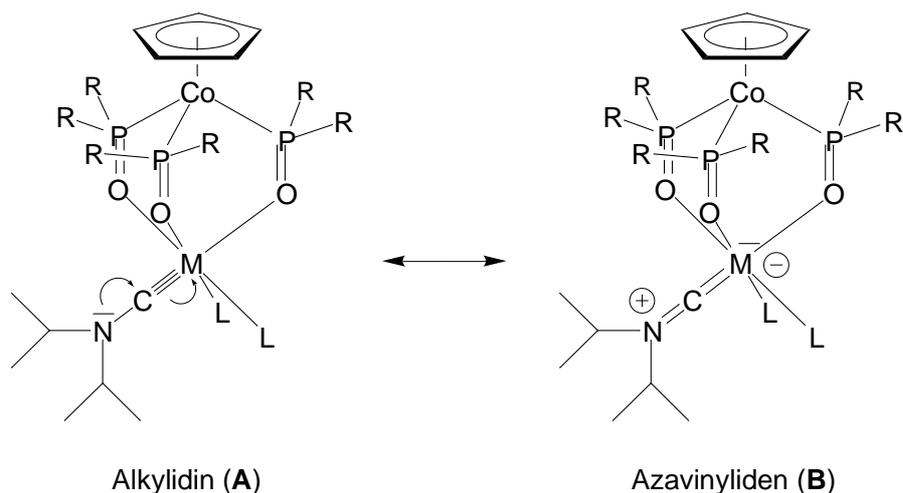


Abbildung 14: Alkylydin-Alkylyden-Mesomerie in **19**, **20**, **21a** und **21b**.

In den Komplexen **19**, **20**, **21a** und **21b** liegt die CN-Bindungsordnung zwischen C=N und C-N, jedoch offenbar nahe bei zwei, genau wie die MC-Bindungsordnung, welche zwischen M≡C und M=C liegt. Letztendlich resultieren diese Eigenschaften aus einem additiven Effekt aus dem hohen π -Donorvermögen des Tripodliganden und dem positivem induktivem Effekt des Aminoalkylydinliganden. Diese Eigenschaften werden erheblich durch die Sauerstoffliganden geprägt. Man erwartet für **19**, **20**, **21a** und **21b** planar konfigurierte, sp^2 -ähnliche CNR₂-Einheiten mit einer niedrigen Inversionsbarriere der Konfiguration^[44], da aufgrund der Konjugation des einsamen Elektronenpaars am Stickstoff eine Abflachung der Pyramide ($sp^3 \rightarrow sp^2$) erzwungen wird.

2.2.3. Neue Fischer-Tripod(azavinylyden)metallkomplexe: Hexakoordinierte fluktuierende Moleküle.

2.2.3.1. ¹H-NMR- und ¹H-VT-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **19**, **20**, **21a** und **21b** zeigen unabhängig von der Temperatur für die Isopropylgruppen des Azavinylydenliganden ein A₆X-Spinsystem und damit eine Symmetrie, welche, gemessen an der C_s-Symmetrie (A₃B₃X-Spinsystem) der Komplexe, zu hoch ist. Die Ursache dieser Äquilibrierung kann nicht allein eine rasche Inversion der Konfiguration am

Stickstoffatom zu sein, deren Aktivierungsenergie wegen der planaren, sp^2 -ähnlichen CNR_2 -Einheit sehr niedrig liegen sollte. Eine mögliche Erklärung ist die zufällige Isochronie der diastereotopen Kerne. Eine Alternative hierzu stellt die Symmetrieäquilibrierung durch Rotation um die $C_{\text{Alkyldin}}-N$ -Bindung dar. Dagegen spricht, dass Rotationen sterisch anspruchsvoller Gruppen bei tiefen Temperaturen meist langsam auf der NMR-Zeitskala sind. Der Habitus der hier beschriebenen 1H -NMR-Spektren bleibt jedoch in $T \in [180 \text{ K}; 360 \text{ K}]$ invariant. Man erwartet überdies bei einem starken Beitrag der Resonanzform **B** (vgl. Abbildung 14) signifikant erhöhte Rotationsbarrieren entlang der $M=C=N$ -Achse.

Nach dem Symmetriekriterium ^[43] können diastereotope Gruppen in direkter Nachbarschaft eines chiralen bzw. prochiralen Zentrums *nicht* durch Rotation in enantiotope Gruppen überführt werden. Diastereotope Gruppen sind immer chemisch inäquivalent und können nur zufällig isochron sein. Gleichwohl sind in der Literatur Verbindungen beschrieben, bei denen man durch VT-NMR-Messungen temperaturabhängige Rotationsbarrieren um CN-Bindungen beobachtet hat. Hierzu zählen neben *N,N*-Dialkylacetamiden ^[20,45,46] auch Aminoalkyliden ^[47] - und Alkyldinkomplexe ^[31]. Die Autoren berechnen die Energie diskreter Rotamere der Modellverbindung „ $[Cp(Br)_2(CO)M \equiv CNH_2]$ “ ^[48], die Modellverbindung jedoch keine diastereotopen *N*-Alkylsubstituenten enthält.

Die Rolle der Inversion bei der Symmetrieäquilibrierung wurde versucht näher zu beleuchten, indem das Stickstoffatom gegen ein Analogon mit signifikant höherer Inversionsbarriere ausgetauscht wurde. Über η^1 -Phosphinoalkylidenkomplexe ist in der Literatur jedoch wenig bekannt. In den meisten Komplexen liegen Phosphinoalkylidenliganden η^2 -gebunden mit einer zusätzlichen Metall-P-Bindung vor ^[49]. Hier wurde versucht, durch Umsetzung von $[L_{O-i-Pr}Re(CO)_3]$ (**22**) mit Kaliumdiphenylphosphid in Toluol zu $[L_{O-i-Pr}(CO)_2Re=C(O)(\eta^1-PPh_2)]$ (**23**) zu gelangen (vgl. Abbildung 15).

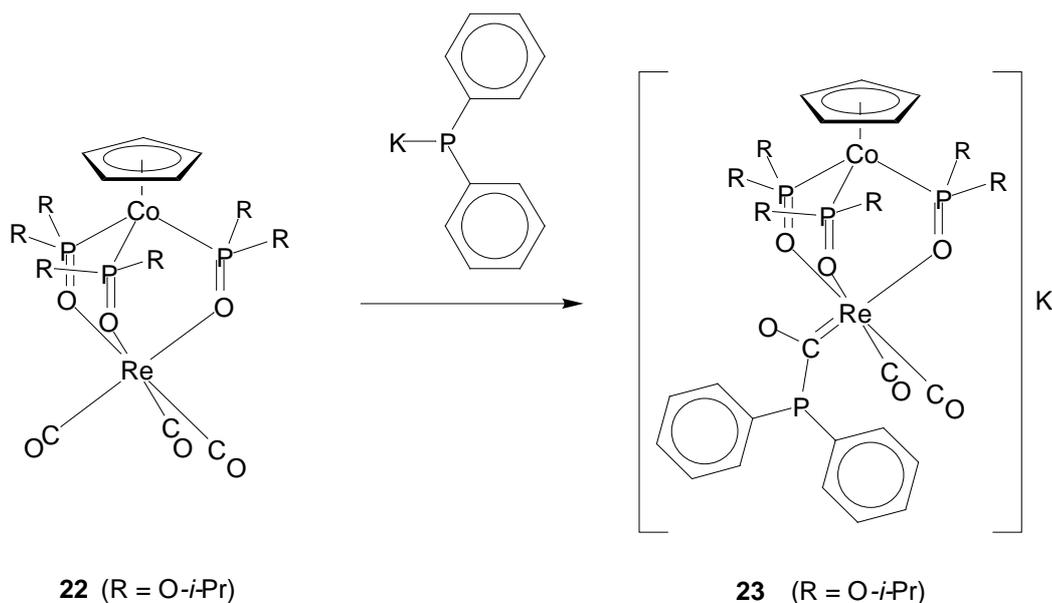


Abbildung 15: Versuch der Synthese von $[\text{LO-}i\text{-Pr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}(\text{O})(\eta^1\text{-PPh}_2)]$ (**23**).

Man isoliert nach aufwendigen Reinigungsoperationen durch Extraktion und Waschen und Diffusionskristallisation aus Toluol/Diethylether einen hochempfindlichen blassen Feststoff in Ausbeuten von unter 3 % d. Th., dessen $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in Signanzahl, Multiplizität und Intensitätsverhältnissen mit der in Abbildung 15 gezeigten Struktur für **23** vereinbar sind. Der $\delta^{31}\text{P}$ -Wert für den Phosphinoalkylidenligand liegt jedoch mit -13.5 ppm nur um ungefähr 1 ppm gegenüber dem Edukt $\text{K}[\text{PPh}_2]$ (-12.7 ppm) ^[50,51] zu höherem Feld verschoben. Fischer et. al. beschreiben die Isolierung der Komplexe $\{(\text{CO})_4\text{M}=\{\text{C}(\text{O})\{\eta^1\text{-P}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\}_2\}$ (M = W, Cr, Ausbeuten: 1.5 % d. Th.) ^[52], geben zur Charakterisierung jedoch keine $\delta^{31}\text{P}$ -Werte an. Die Struktur von **23** muß somit als nicht zweifelsfrei bewiesen angenommen werden.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) der Komplexe **19**, **20** und **21a** findet man bei Raumtemperatur für die Methylprotonen von LOMe virtuelle Quartetts (OCH_3 , $[\text{A}[\text{X}_3]_2]_3$ -Spinsystem, $^3J_{\text{H-P}} \approx 11$ Hz), was lokale C_{3v} -Symmetrie für den Liganden in einem C_s -symmetrischen Komplex indiziert. Nimmt man in 10 K Schritten abwärts $^1\text{H-NMR-VT}$ -Spektren Spektrum (200 MHz, Aceton- d_6) auf, so werden die virtuellen Quartetts breiter bis hin zu einem Singulett. Unterhalb der Koaleszenztemperatur bis hin zu 190 K findet man gut aufgelöste Multipliktstrukturen – eine Signalgruppe aus einem Dublett und zwei Triplets mit einer

Kopplungskonstante ${}^3J_{\text{H-P}}$ -Kopplungskonstanten von jeweils etwa 11 Hz ($\text{AB}_2[\text{X}_3]_2[\text{Y}_3]_2[\text{Z}_3]_2$ -Spinsystem) -, wie für eine C_s -symmetrische Spezies erwartet [53]. Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz, Aceton- d_6) von **21b** findet man bei Raumtemperatur für die Methylprotonen von LOEt in $T \in [180 \text{ K}; 360 \text{ K}]$ ein Triplett um 1.3 ppm mit einer ${}^3J_{\text{H-H}} \approx 7 \text{ Hz}$. Dieses Signal bleibt Temperaturänderungen gegenüber invariant, da die C_{3v} -symmetrische Methylgruppe auch in Nachbarschaft prochiraler Zentren durch Rotation meist symmetrieäquilibriert wird. Für die Ethylenprotonen des Tripodliganden findet man bei Raumtemperatur ein sehr breites Singulett, dessen Linienform sich sowohl zu tieferen als auch zu höheren Temperaturen hin nicht verändert. Die Komplexe **19**, **20** und **21a** zeigen thermochromes Verhalten: die Lösungen sind bei Raumtemperatur intensiv rot gefärbt und bei tiefer Temperatur noch blaß orange.

2.2.3.2. ${}^{31}\text{P}\{-{}^1\text{H}\}$ -NMR- und ${}^{31}\text{P}\{-{}^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Spektroskopie

Die ${}^{31}\text{P}\{-{}^1\text{H}\}$ -NMR- und ${}^{31}\text{P}\{-{}^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) bestätigen und ergänzen die ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Befunde. Die ${}^{31}\text{P}\{-{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **19**, **20**, **21a** und **21b** zeigen bei Raumtemperatur Singulett um 113 ppm mit natürlichen Halbwertslinienbreiten von etwa 140 Hz, die auf die Quadrupolrelaxation (${}^{59}\text{Co}$, $I = 7/2$) zurückzuführen sind. Dieser Befund indiziert ebenfalls lokale C_{3v} -Symmetrie für den Tripodligand (A_3 -Spinsystem). Nimmt man in 10 K Schritten abwärts ${}^{31}\text{P}\{-{}^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) auf, so gehen die bei Raumtemperatur beobachteten Singulett unterhalb von 230 K in breitere, feinstrukturierte Signale über. Bei 190 K findet man ein AB_2 -Spinsystem (vgl. Abbildung 16), welches für einen C_s -symmetrischen Komplex erwartet wird. Die Resonanzlinien liegen um $\delta_{\text{A}} \approx 115 \text{ ppm}$ und $\delta_{\text{B}} \approx 113 \text{ ppm}$. Die ${}^3J_{\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}}$ -Kopplungskonstanten betragen etwa 150 Hz. Die natürlichen Halbwertslinienbreiten der Resonanzlinien nehmen mit fallender Temperatur durch steigende Abkopplung von der Quadrupolrelaxation ab.

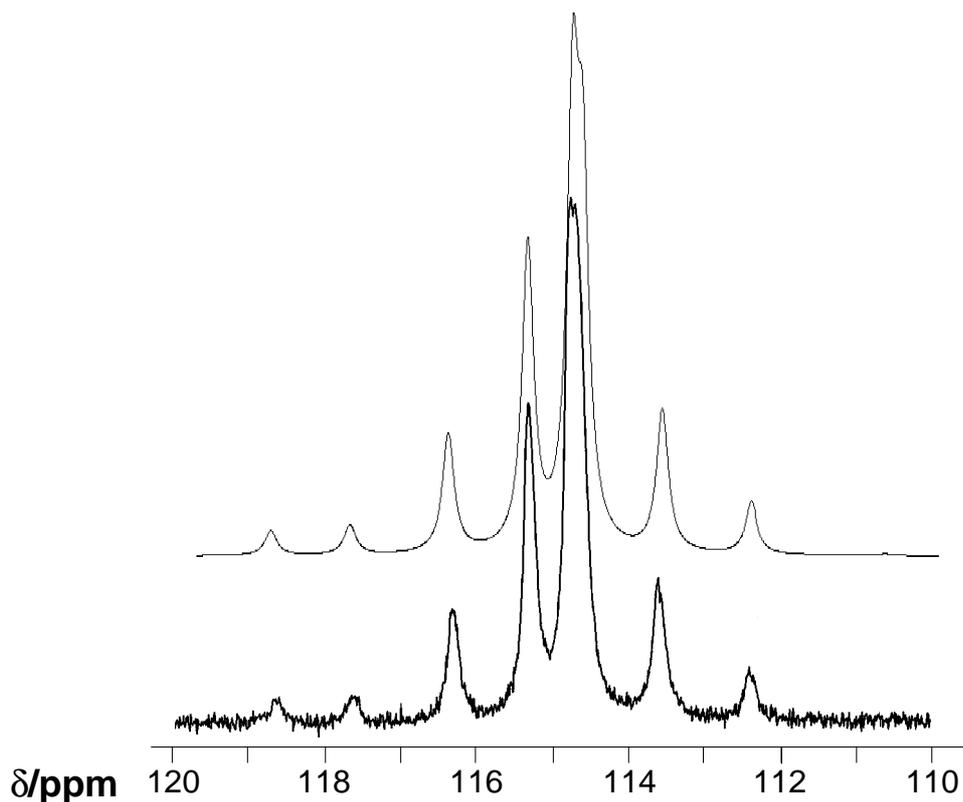


Abbildung 16: Gemessenes und simuliertes ^[54] ³¹P-^{{1}H}-NMR-Spektrum von [LOMe(CO)₂W≡C-N(*i*-Pr)₂] (**19**) bei 190 K.

2.2.3.3. *Fluktuationsmechanismen*

Fluktuierende, hexakoordinierte Moleküle, insbesondere kinetisch inerte d⁶-Is-Komplexe schwerer Übergangsmetalle mit hohen Δ_O-Werten, sind äußerst selten. Fluktuierende penta- bzw. heptakoordinierte Komplexe, bei denen die Energiebarrieren für intramolekulare dynamische Prozesse tiefer liegen, sind weitaus verbreiteter und besser untersucht ^[55]. Der allgemein akzeptierte Mechanismus für intramolekulare Umordnungen in nicht-komplexen, pentakoordinierten Phosphorverbindungen ist als *Berry-Pseudorotation* ^[56] in Standardlehrbücher ^[57] für Allgemeine und Anorganische Chemie eingegangen.

Intramolekulare Umordnungsreaktionen von Tris-Chelatkomplexen des Typs *Tris(5-methylhexan-2,4-dionato)cobalt(III)* waren Gegenstand ausführlicher kinetischer und mechanistischer Studien ^[58,59,60]. Generell werden bei solchen oktaedrischen Komplexen folgende Umlagerungsmechanismen diskutiert: Ein Trigonal-

Twist-Mechanismus *ohne* Bindungsbruch mit einem trigonal-prismatischen Übergangszustand sowie zwei Mechanismen *mit* Bindungsbruch, die entweder einen trigonal-bipyramidalen (*Turnstile-Rotation*, TBP) oder einen quadratisch-pyramidalen (SP) Übergangszustand mit je einem abgelösten Liganden („*dangling ligand*“) in äquatorialer (TBP-eq, SP-eq) bzw. axialer Position (TBP-ax, SP-ax) beinhalten. Für den *Tris(5-methylhexan-2,4-dionato)cobalt(III)*-Komplex ^[58] wurden für jeden Mechanismus-Typ topologische Korrelationsdiagramme erstellt und die Verhältnisse von Isomerisierung zu Racemisierung anhand dieser vorausberechnet. Der Vergleich gemessener und berechneter Isomerisierungs/Racemisierungs-Verhältnisse und die Untersuchung der Stereoselektivität simultaner Isomerisierung und Racemisierung ergab als Mechanismus, welcher mit kinetischen Daten konform ist, einen Bindungsbruch mit TBP-ax-Übergangszustand mit geringeren Anteilen von TBP-eq und SP-ax ^[58].

Der symmetrieäquilibrierende Prozeß in den Verbindungen **19**, **20**, **21a** und **21b**, welcher vom Lösemittel unabhängig ist, ist höchstwahrscheinlich ein intramolekularer Trigonal-Twist-Mechanismus *ohne* Bindungsbruch mit einem trigonal-prismatischen Übergangszustand. Hierbei dreht sich der Tripodligand entlang der *ps*-C₃-Achse, welche durch das Cobaltatom, den Mittelpunkt einer Oktaederfläche und das Metall des Komplexes verläuft. In Abbildung 17 sind die Sauerstoffatome des facial koordinierenden Tripodliganden fortlaufend nummeriert. Für eine beliebige P(O)-Gruppe des Tripodliganden ist bei einer Drehung um 60 ° um die *ps*-C₃-Achse die Veränderung der chemischen Umgebung mit jener identisch, welche durch eine Drehung um den gleichen Betrag in die andere Richtung erfolgte.

Mechanismen mit Bindungsbruch scheinen hier nicht plausibel zu sein. In einen TBP-Mechanismus können entweder der Tripodligand oder die Carbonylliganden involviert sein. Der Alkylidinligand ist wegen der $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ -Rückbindung nicht für einen raschen, dissoziativen Mechanismus geeignet. Auch die Involvierung der CO-Liganden in einen dissoziativen Mechanismen scheint zweifelhaft zu sein, da die *hier* gültige 18-VE-Regel verletzt würde. Bei Abdissoziation eines der drei starken π -Akzeptorliganden resultierte ein hoher Verlust an Molekülorbitalstabilisierungsenergie.

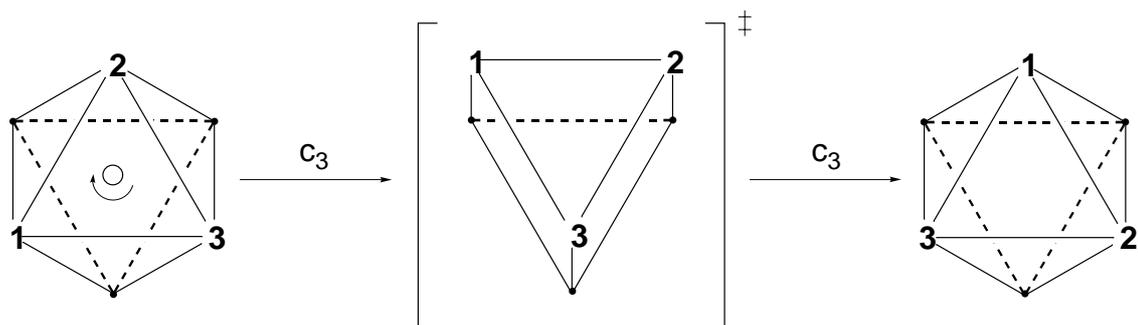


Abbildung 17: Intramolekularer Trigonal-Twist-Mechanismus *ohne* Bindungsbruch mit einem trigonal-prismatischen Übergangszustand.

Der Mechanismus konnte durch Aufnahme von $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -VT-NMR-Spektren exemplarisch an $[\text{LOMe}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ **21a** untersucht werden. Der Vorteil von $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ - gegenüber ^1H -NMR-Spektren ist das resultierende erheblich vereinfachte Spinsystem, so dass dieses mit Win-Kubo ^[61] simuliert werden konnte. Nimmt man in $T \in [250 \text{ K}; 313 \text{ K}]$, bei 250 K beginnend, in 2-K-Schritten aufwärts $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -VT-NMR-Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) auf, findet man für die OCH_3 -Protonen im Bereich des langsamen Austauschs auf der NMR-Zeitskala ein $[\text{X}_3]_2[\text{Y}_3]_2[\text{Z}_3]_2$ -Spinsystem, welches deutlich C_s -Symmetrie anzeigt. Die natürlichen Halbwertslinienbreiten der drei gleich intensiven Singulets nehmen mit steigender Temperatur zu; die Signalgruppe läuft am Koaleszenzpunkt (288 K) zu einem breiten Singulett zusammen, dessen Linienbreite mit steigender Temperatur schmaler wird. Bei 290 K, im Bereich des raschen Austauschs, beobachtet man ein $[[\text{X}_3]_2]_3$ -Spinsystem, was C_{3v} -Symmetrie indiziert (vgl. Abbildung 18).

Bei der Simulation wird für das Spinsystem des langsamen Austauschs gemäß Abbildung 17 eine Austauschmatrix für einen Trigonal-Twist aufgestellt. Ferner wurden die Differenzen der chemischen Verschiebungen und die natürlichen Halbwertslinienbreiten der Resonanzlinien ermittelt und als Startwerte benutzt. Die Simulation der $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -VT-NMR-Spektren wurde sukzessive optimiert und mit den experimentellen Daten verglichen. Abbildung 19 zeigt die sehr gute Übereinstimmung eines gemessenen mit einem berechneten $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum für den langsamen Austausch unterhalb des Koaleszenzpunktes.

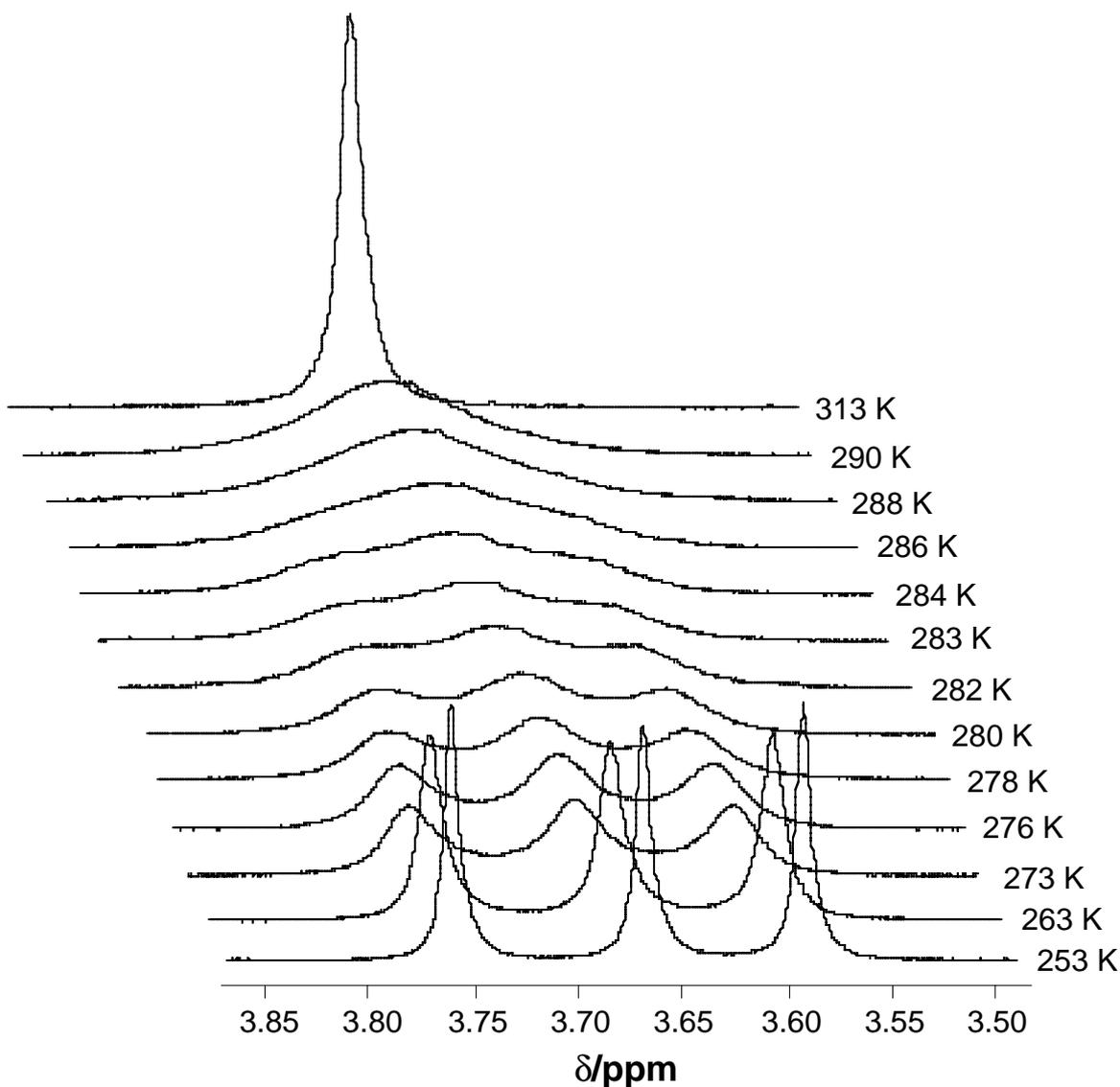


Abbildung 18: ^1H - $\{^{31}\text{P}\}$ -VT-NMR-Spektren (200 MHz, Aceton- d_6)
in $T \in [250 \text{ K}; 313 \text{ K}]$ von $[\text{LOMe}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**21a**), OMe-Region.

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wird die *Eyring-Gleichung* ^[62] (Gleichung 4) herangezogen (Theorie des Übergangszustands). Sie bietet gegenüber anderen Methoden, wie bspw. der *Arrhenius-Gleichung*, den Vorteil, dass die gewonnenen Aktivierungsparameter temperaturunabhängig sind.

$$k = \kappa \frac{k_b T}{h} e^{\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right)} \quad (\text{Gleichung 4})$$

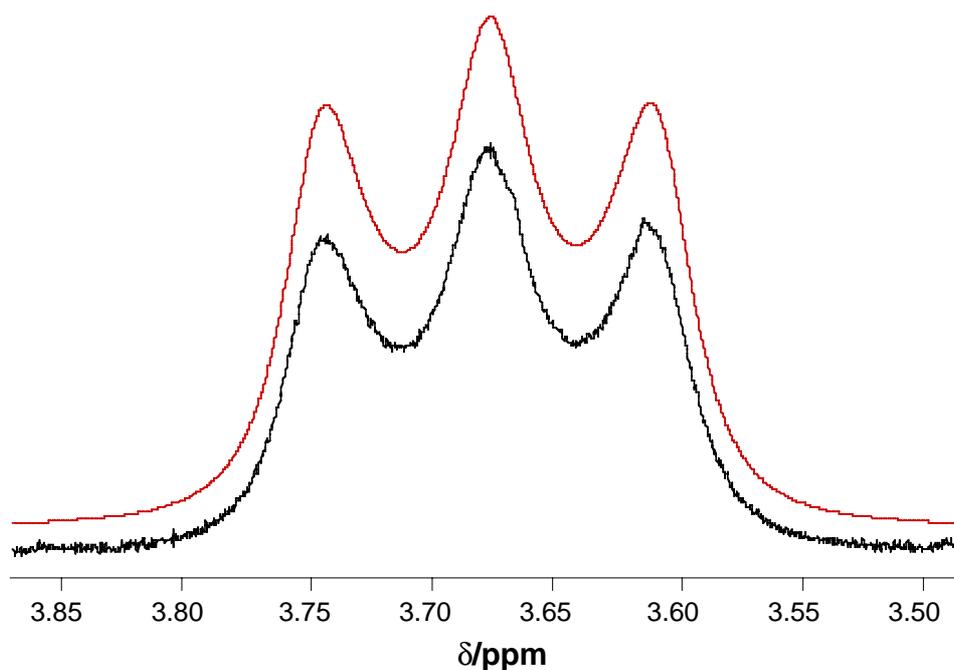


Abbildung 19: Gemessenes und berechnetes $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von **21b** im Bereich des langsamen Austauschs (OMe-Region).

Hierin bedeuten T die absolute Temperatur, R die ideale Gaskonstante ($R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), k_b die Boltzmann-Konstante ($1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h das Plancksche Wirkungsquantum ($6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$) und κ der Durchlässigkeitsfaktor, der üblicherweise gleich eins gesetzt wird. Somit gelten mit der *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

$$\Delta G^\# = RT \left(23.76 - \ln \frac{k}{T} \right) \quad (\text{Gleichung 5})$$

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = 23.76 - \left(\frac{\Delta H^\#}{R} \right) \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S^\#}{R} \right) \quad (\text{Gleichung 6})$$

Trägt man gemäß Gleichung 6 $\ln(k/T)$ vs. $1/T$ auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Steigung ($-\Delta H^\#/R$) und Ordinatenabschnitt ($23.76 + \Delta S^\#/R$) die Aktivierungsparameter $\Delta H^\#$ und $\Delta S^\#$ ermitteln werden können.

Aus dem *Eyring-Plot* (vgl. Abbildung 20) ermittelt man die Aktivierungsparameter $\Delta H^\# = 76 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\# = 65 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($r = 0.9978$). $\Delta H^\#$ liegt in der gleichen Größenordnung, welche auch für $[n\text{-BuB}(\text{pz})_3\text{Zr}(\text{O-}t\text{-Bu})\text{Cl}_2]$ ($\Delta H^\# = 48 \text{ kJ}$

mol⁻¹, $\Delta G^{\#}_{298\text{ K}} = 56\text{ kJ mol}^{-1}$) ermittelt wurde [63]. Dieser Zirconiumkomplex war der erste nicht-starre diskrete hexakoordinierte Übergangsmetallkomplex, in dem der tripodale Stickstoffligand einen nicht-dissoziativen Trigonal-Twist-Mechanismus vollführt ($\Delta G^{\#}_{298\text{ K}} = 57\text{ kJ mol}^{-1}$). Die hier gemessenen Aktivierungsparameter sind auch in Übereinstimmung mit Aktivierungsbarrieren, die für Trigonal-Twists polydentaler Stickstoffliganden in pentakoordinierten Komplexen wie [B(pz)₄Pt(CO)(CH₃)] ($\Delta G^{\#}_{298\text{ K}} = 44\text{ kJ mol}^{-1}$) [64] bzw. heptakoordinierten Komplexen wie [B(pz)₄Mo(CO)₂(η^3 -allyl)] ($\Delta G^{\#}_{298\text{ K}} = 59\text{ kJ mol}^{-1}$) [65] bestimmt wurden.

Tabelle 9: Werte für k und ΔG in Abhängigkeit der Temperatur.

T/K	$1/T$	k	$\ln(k/T)$	$\Delta G/\text{J mol}^{-1}$
263	0.00380	10.70	- 3.201	58926
273	0.00366	40.80	- 1.900	58214
276	0.00362	52.70	- 1.658	58292
278	0.00359	70.60	- 1.371	58056
280	0.00357	87.50	- 1.163	57991
282	0.00355	110.50	- 0.937	57875
286	0.00349	186.80	- 0.430	57481
288	0.00347	242.00	- 0.174	57280
290	0.00345	308.20	0.060	57112

Man muß zur Aussagekraft dieser thermodynamischen Werte anmerken, dass diese umso zuverlässiger werden, je mehr quantenmechanische Effekte höherer Ordnung, also 2nd-Order-Effekte, in die Simulation eingehen [66]. Dies können die meisten Programme zur Linienformanalyse für die komplizierten Spinsysteme der Liganden **1** heute, zumindest nicht ohne den Einsatz von Großrechnern, noch nicht leisten. Der inhärente Fehler der Rechnung läßt sich indirekt an der Aktivierungsentropie $\Delta S^{\#}$ ablesen, die für einen nicht-dissoziativen Mechanismus idealerweise gleich Null sein sollte.

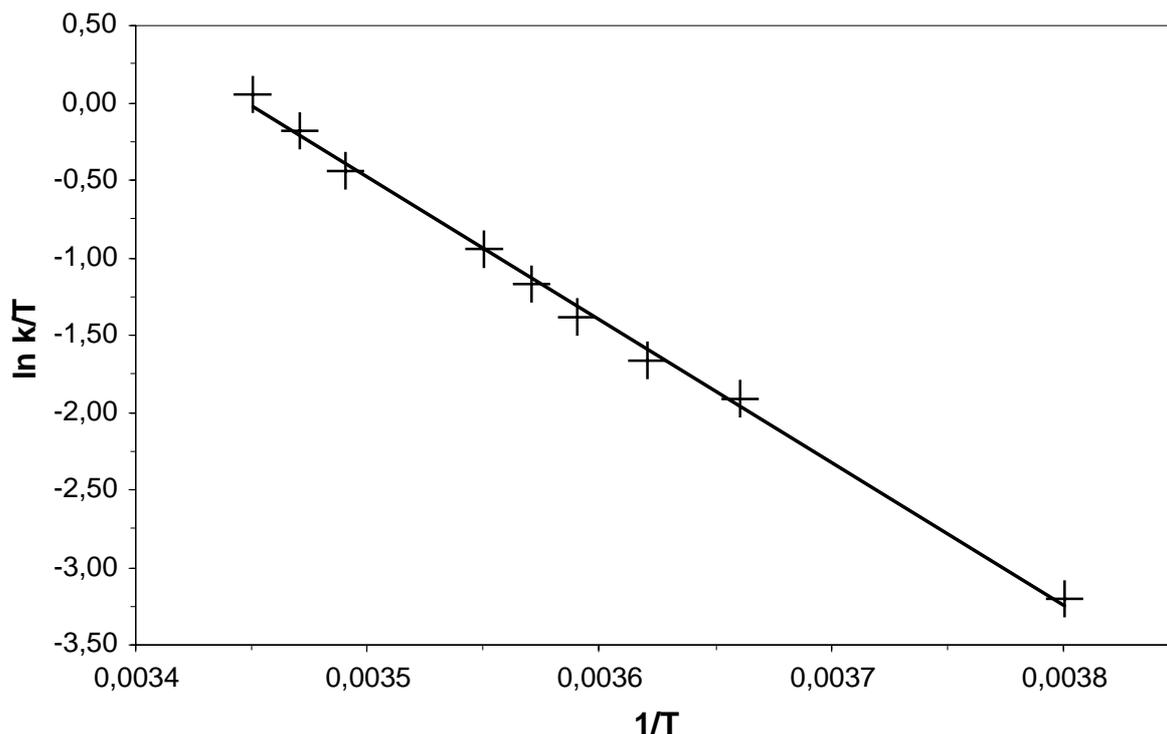


Abbildung 20: $\ln(k/T) = f(1/T)$.

Aufgrund aller spektroskopischen und analytischen Daten ist jedoch keine Aussage über Koordinationsgeometrie **19**, **20**, **21a** und **21b** im Festkörper möglich. Ist das Oktaeder tatsächlich gegenüber dem trigonalen Prisma favorisiert? Diese Frage ist nur durch eine Röntgenstrukturanalyse beantwortbar.

2.2.3.4. *Koordinationsgeometrie*

Die Koordinationsgeometrie von d^0 - ML_6 -Komplexen war Gegenstand zahlreicher theoretischer Studien. *Haaland* ^[67] beschrieb erstmals Ergebnisse aus Elektronenbeugungsexperimenten an gasförmigem Hexamethylwolfram. Er fand für $W(CH_3)_6$ in der Gasphase eine trigonal-prismatische Koordinationsgeometrie mit leicht C_{3v} verzerrter D_{3h} -Symmetrie. Ab-initio-Rechnungen sagen für $W(CH_3)_6$ ^[68] ein trigonales verzerrtes, C_3 -symmetrisches Prisma mit lokaler C_{3v} -Symmetrie des WC_6 -Gerüsts voraus. Bei den beschriebenen d^6 - ML_6 -Azavinylidenkomplexen nimmt auch die Koaleszenztemperatur in der Reihe $Cr < Mo < W$ leicht zu. Mithin nimmt die Defavorisierung des Oktaeders in der Reihe **19** < **20** < **21a** \approx **21b** leicht zu. Diesen Trend findet man ebenfalls bei d^0 - ML_6 -Komplexen des Typs MF_6 (M

= W, Mo, Cr). Während WF_6 und MoF_6 oktaedrisch gebaut sind, sagen theoretische Rechnungen für das labile CrF_6 eine trigonal-prismatische Struktur voraus [69]. Dieser Sachverhalt wird mit der *Pseudo-Jahn-Teller-Näherung* [70,71] erklärt, welche besagt, dass bei hinreichend kleinem HOMO-LUMO-Abstand eine Abweichung der Koordinationsgeometrie von jener analoger Komplexe auftreten kann, insofern die Symmetriegruppe der abweichenden Geometrie in der Darstellung des direkten Produktes aus HOMO und LUMO enthalten ist. Rechnungen ermitteln für CrF_6 tatsächlich einen geringeren HOMO-LUMO-Abstand als bei MoF_6 [69]. Die Absenkung der Chrom-3d-AO (t_{2g} -LUMO) wird übrigens als Ursache der stark oxidierenden Eigenschaften von Cr(VI)-Verbindungen vermutet.

2.2.3.5. Kristallstrukturanalyse von $[\text{LOMe}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**21a**)

Kristallstrukturen ähnlicher Verbindungen sind in der Literatur bislang nicht beschrieben worden. Die Struktur von **21a** sowie das Numerierungsschema sind in Abbildung 21 gezeigt. Die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 10 aufgelistet. Die Koordinationsgeometrie am Chrom kann idealisiert als oktaedrisch angesehen werden, die Symmetrie der Verbindung ist C_s .

Der Tripodligand LOMe besetzt drei faciale Positionen; die drei übrigen Positionen nehmen die beiden Carbonylliganden bzw. der Azavinylidenligand ein. Der Azavinylidenligand und die CO-Liganden bilden mit dem Chromatom Winkel von durchschnittlich 87° und die drei P=O-Funktionen mit Cr1 Winkel von durchschnittlich 84° (vgl. Tabelle 10). Das Oktaeder ist also leicht trigonal verzerrt. Die Achse $\text{Cr1}\equiv\text{C6-N1}$ ist mit 176° nahezu linear (vgl. Tabelle 10). Die Ursache für die sehr geringe Abweichung von der Linearität können Packungseffekte im Festkörper sein. Die Linearität ist hier besser realisiert als im analogen Tripod(aryllalkylidin)komplex $[\text{LOMe}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ (171°) [24].

An den thermischen Ellipsoiden der Methyl-Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen erkennt man longitudinale Elongation in Folge pyramidaler Konfigurationsinversion an N1. Der Abstand C6-N1 liegt mit $1.30(2) \text{ \AA}$ im Bereich von C(sp²)-N(sp²)-Bindungsabständen in organischen Molekülen ($1.32 - 1.39 \text{ \AA}$) [42]. Die Win-

kelsumme Σ^φ am Stickstoffatom N1 beträgt $\Sigma^\varphi(\text{N}) = 360^\circ$. Der kurze Metall-Kohlenstoff-Abstand von 1.74(0) Å spricht für eine Bindungsordnung der MC-Einheit von zwei bis drei. Man kann die Struktur von **21a** bedingt mit zwei verwandten Spezies vergleichen: $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ ($d(\text{Cr}\equiv\text{C}) = 1.73 \text{ \AA}$, $\varphi(\text{Cr}\equiv\text{C-N}) = 176^\circ$, $\Sigma^\varphi(\text{N}) = 336^\circ$) and $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-N}(\text{Et})_2]$ ($d(\text{W}\equiv\text{C}) = 1.84 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{W}\equiv\text{C-N}) = 177^\circ$, $\Sigma^\varphi(\text{N}) = 360^\circ$).

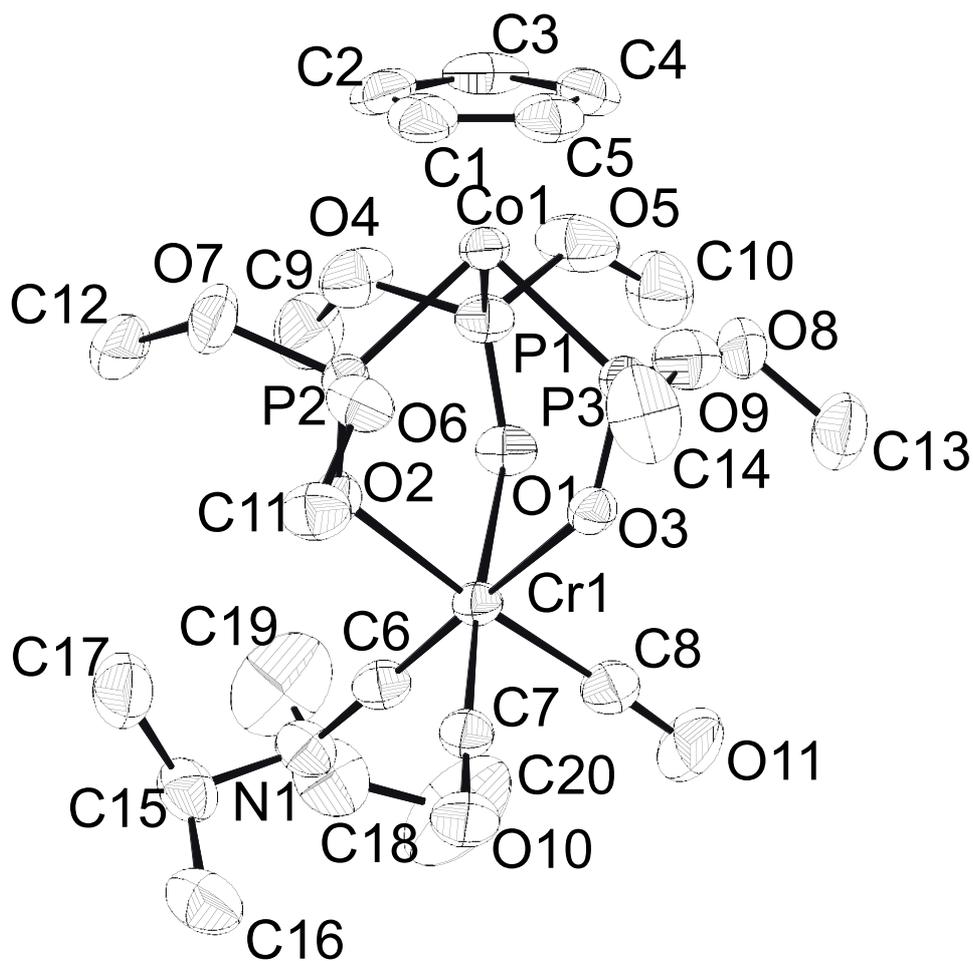


Abbildung 21: ORTEP-Plot ^[72] von $[\text{LOMe}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**21a**). Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungsabstände mit deren Standardabweichungen.

Atom 1-2-3	Winkel/°	Atom 1-2	Abstand/Å
P1-Co1-P2	89.55(8)	Co1-P1	2.15(7)
P1-Co1-P3	88.17(1)	Co1-P2	2.15(3)
P2-Co1-P3	89.82(2)	Co1-P3	2.15(5)
Co1-P1-O1	119.65(5)	P1-O1	1.48(6)
Co1-P2-O2	119.75(7)	P2-O2	1.49(1)
Co1-P3-O3	117.86(0)	P3-O3	1.48(9)
Cr1-O1-P1	132.21(0)		
Cr1-O2-P2	130.36(9)		
Cr1-O3-P3	130.78(1)		
O1-Cr1-O2	84.27(9)	Cr1-O1	2.10(1)
O1-Cr1-O3	83.42(8)	Cr1-O2	2.10(2)
O2-Cr1-O3	83.76(5)	Cr1-O3	2.14(5)
O1-Cr1-C6	98.89(0)		
O2-Cr1-C7	98.12(2)		
O1-Cr1-C8	90.72(1)		
C6-Cr1-C7	86.78(8)	Cr1-C6	1.74(0)
C6-Cr1-C8	89.85(9)	Cr1-C7	1.83(7)
C7-Cr1-C8	83.46(4)	Cr1-C8	1.84(6)
Cr1-C6-N1	176.02(1)	C6-N1	1.30(2)
Cr1-C7-O10	175.10(5)	O10-C7	1.15(1)
Cr1-C8-O11	176.59(1)	O11-C8	1.14(4)

Die Koordination des Sauerstoffliganden an das $[(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-NR}_2]^+$ -Fragment führt im Vergleich zu $tr\text{-}[\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{C-N}(\text{Et}_2)]$, $d(\text{Cr-CO}) = 1.92 \text{ \AA}$ [73], zu einer drastischen Verkürzung des Cr-CO-Abstands; im Vergleich zu $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ [29] werden jedoch keine signifikanten Veränderungen des $\text{Cr}\equiv\text{C}$ - bzw. der Cr-CO-Abstände beobachtet.

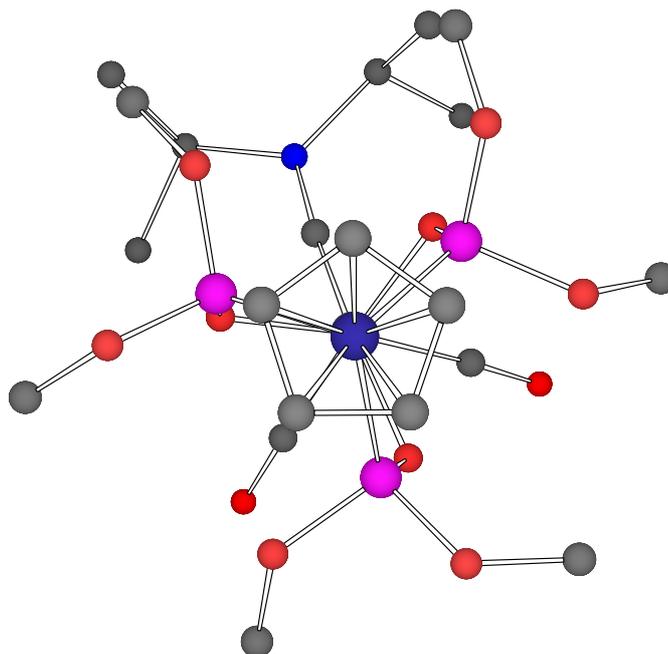


Abbildung 22: CS Chem3D Pro[®]-Plot ^[74] von $[\text{LOMe}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**21a**) entlang der Cp-Co-Cr-Achse. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen; das Cobaltatom verdeckt das Chromatom.

Abbildung 22 zeigt die Projektion von **21a** entlang der Cp-Co-Cr-Achse. Das Zentrum des Cp-Rings bildet mit dem Cobalt- und dem Chromatom eine Gerade. Das $[(\text{CO})_2\text{O}_3\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ -Fragment zeigt gegenüber dem $[\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_2\}_3]$ -Fragment Torsion. Man ermittelt für die Dihedralwinkel Co-P-O-Cr jeweils 13° , 26° und 33° . Diese Flexibilität ist typisch für L_R und Bicyclo[2.2.2]octan, welches das organische Analogon zum $\text{Co-(P=O)}_3\text{-Cr}$ -Gerüst darstellt ^[75]. Der „Biß“ des Sauerstoffliganden, i.e. die Abstände der Donorzentren zueinander, beträgt durchschnittlich 2.80 \AA . Alle übrigen Winkel und Abstände liegen im erwarteten Bereich ^[76].

2.2.3.6. ¹³C-¹H-NMR-Spektren

In den ¹³C-¹H-NMR-Spektren (200 MHz, Dichlormethan-*d*₂, Aceton-*d*₆) der Verbindungen **19**, **20**, **21a** und **21b** findet man für die Methyl- bzw. Methinkohlenstoffatome der Isopropylgruppen am Stickstoff zwei Singulets. Für die OCH₃-Kohlenstoffatome (LOMe) findet man wegen der Äquilibration durch Fluktuation

breite Singulett um 50 ppm. Die chemischen Verschiebungen des Signals der enantiotopen CO-Liganden sowie des Azavinyliden-C-Atoms sind empfindliche Sonden für die Elektronendichte am Zentralmetall. Durch besonders starke $M(d_\pi) \rightarrow CO(2\pi)\text{-}\pi$ -Rückbindung werden die Carbonylkohlenstoffatome entschirmt^[77] und deren Resonanzfrequenzen im Vergleich zu verwandten Verbindungen zu tieferem Feld verschoben (vgl. Tabelle 11).

Tabelle 11: $\delta^{13}\text{C}$ chemische Verschiebungen für strukturell verwandte Alkyldinkomplexe (Dichloromethan- d_2 ^a, Aceton- d_6 ^b, Benzol- d_6 ^c).

Verbindung	$^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	
	$\delta(\text{M-C}\equiv\text{O})/\text{ppm}$	$\delta(\text{M}\equiv\text{C})/\text{ppm}$
$[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^a$ (19)	235.1	258.0
$[\text{Tp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-N}(\text{Et})_2]^b$ [31]	225.6	248.6
$[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ [24]	229.4	279.1
$[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^a$ (20)	235.1	261.5
$[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]^a$ [11]	229.8	288.2
$[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^a$ (21a)	243.3	271.1
$[\text{L}_{\text{OEt}}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^c$ (21b)	242.7	272.1
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^b$ [29]	245.7	281.7
$[\text{Tp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^c$ [9]	239.2	256.4
$[\text{L}^*_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^a$ (54)	236.1	257.0
$[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^a$ (55)	-	271.0
$[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{Mo}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^b$ (56)	-	k. A.
$[\text{L}^*_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^a$ (57)	-	272.3
$[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$	-	318.6

Das Azavinyliden-C-Atom hingegen wird durch die starke $M(d_\pi) \rightarrow C(p_\pi)\text{-}\pi$ -Rückbindung abgeschirmt und dessen Resonanzfrequenzen zu höherem Feld verschoben. Somit wandern die Azavinyliden-C-Resonanzfrequenzen in der Reihe **21a** \approx **21b** < **20** < **19** zu immer tieferem Feld (vgl. Tabelle 11).

2.2.3.7. *Massenspektrometrie*

Die EI-Massenspektren der Verbindungen **19** und **20** sind untereinander einheitlich. $[M]^+$ liegt beim höchsten m/z -Wert des Spektrums. Den Fragmentierungen bzw. den m/z -Werten der Fragmentionen $[M - CO]^+$, $[M - 2 CO]^+$ und $[M - CH(CH_3)_2]^+$ lassen sich Peaks mittlerer bis schwacher Intensität zuordnen, deren Isotopenmuster in Lage und Intensitätsverhältnissen den berechneten Isotopenmustern entsprechen. Die Fragmentierung $[M - CH(CH_3)_2 - CO - (C_5H_5) + 2 H]^+$ führt zum Basispeak des Spektrums. Die EI-Massenspektren der Verbindungen **21a** und **21b** sind ebenfalls untereinander ähnlich. Beim höchsten m/z -Wert des Spektrums findet man die Fragmentierung $[M - 2 CO]^+$. Die Basispeaks beider Massenspektren gehen auf die Abspaltung des Azavinyliden- und der CO-Liganden $[M - 2 CO - CN\{CH(CH_3)_2\}_2]^+$ zurück.

2.2.4. **Neue sterisch anspruchsvolle Halbsandwichkomplexe von Cobalt mit peralkylierten und perarylierten Cyclopentadienyl-Liganden.**

2.2.4.1. *Einleitung und Problemstellung*

Die Substitution aller Wasserstoffatome eines Cp-Liganden gegen Methylgruppen verändert sowohl dessen sterische als auch elektronische Eigenschaften. Die Erhöhung des sterischen Anspruchs und der π -Donorfähigkeit verändert die Reaktivität, die spektralen Eigenschaften, die Löslichkeit in organischen Lösemitteln und die thermische Stabilität der Metallkomplexe erheblich [19]. Beispiele verdeutlichen, daß der Austausch von Cp*- gegen Cp-Liganden mehr als bloße Substituentenpermutation ist. Die Standardreduktionspotentiale der Cobaltocene betragen für $[Co(\eta^5-C_5H_5)_2]$: $U^0 = -1.25$ V und für $[Co(\eta^5-C_5Me_5)_2]$: $U^0 = -1.88$ V [78] (Lösemittel: Dichlormethan, Leitsalz: 0.1 M $[N(n-Bu)_4][BF_4]$, Referenzelektrode: Ag/AgCl, 3 M NaCl). Hier deutet sich die Regel an, dass die Substitution eines Wasserstoffatoms des Cp-Liganden gegen eine Methylgruppe das Standardreduktionspotential eines Metallocens oder Halbsandwichkomplexes um 50 bis 100 mV erniedrigt. Manganocen $[Mn(\eta^5-C_5H_5)_2]$ (d^5 -hs) besitzt eine polymere Ketten-

struktur ohne einzeln identifizierbare Sandwich-Einheiten, während $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ($d^5\text{-ls}$) eine normale Metallocenstruktur zeigt ^[79]. Durch Peralkylierung bzw. Perarylierung von Cp-Systemen prägt deren sterischer Anspruch deutlich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der resultierenden Metallkomplexe und dominiert die elektronischen Eigenschaften ^[80]. *Ruble et al.* ^[81] zeigten kürzlich, dass so ebenfalls die Stereoselektivität in asymmetrischen Katalysen erhöht werden kann. Die Stabilisierung labiler Organometallfragmente durch Induktion höherer kinetischer Inertheit ist für den Chemiker eine große Herausforderung. Viele Cp*-Verbindungen finden in der Cp-Chemie kein Analogon. Die Ursache hierfür ist die hohe Labilität bzw. Instabilität solcher Cp-Komplexe.

Im Hinblick auf die vorgestellten Azavinylidenkomplexe $[\text{L}_R(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-NR}_2]$ **19**, **20**, **21a** und **21b** ist von Interesse, wie die chemischen Eigenschaften solcher Verbindungen durch Stabilisierung des $[(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-NR}_2]^+$ -Fragments mit Cp*-substituierten tripodalen Sauerstoffliganden geprägt werden. Durch den größeren sterischen Anspruch gegenüber den Cp-Analoga sollte in bezug auf den symmetriäquilibrierenden Trigonal-Twist eine meßbare Erniedrigung der Koaleszenztemperatur resultieren. Die Beständigkeit solcher Verbindungen sollte höher und die Löslichkeit in lipophilen Medien besser sein. Dies ist besonders für die Anwendung solcher *Fischer*-Komplexe und deren *Schrock*-Analoga als ROMP-Katalysatoren von Interesse. Von hier aus stellt sich die Aufgabe, eine geeignete Synthese für sterisch anspruchsvolle Sauerstoffliganden zu entwerfen. Die Primärprodukte solcher Synthesen sind einerseits $[\text{Co}(\text{L}_R)_2]$ -Spezies, aus denen die freien Liganden L_R (**1**) entweder via Umsetzung mit Cyaniden und Sauerstoff oder durch Spaltung mit H_2S -Gas in ammoniakalischer ethanolischer Lösung gewonnen werden können ^[4]. Die Limitierung dieser Methode besteht darin, dass thermisch labile Phosphorverbindungen $\text{HP}(\text{O})\text{R}_2$ nicht mit Cobaltocen zur Reaktion gebracht werden können, da diese erst bei Temperaturen zwischen 70 und 150 °C abläuft. Saure Phosphorverbindungen $\text{HP}(\text{O})\text{R}_2$ sind ebenfalls nicht als Substrate einsetzbar, da die bevorzugte Reaktion die Oxidation von Cobaltocen zu Cobaltinciniumverbindungen ist ^[28]. Die permethylierten Liganden **1** sind überdies nicht via $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ darstellbar, da Decamethylcobaltocen ein sehr negatives Stan-

dardreduktionspotential ^[78] besitzt und mit Oxidationsmitteln augenblicklich zu $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]^+$ -Spezies abreagiert ^[82].

$[\text{Co}(\text{L}^*_\text{R})_2]$ -Bisligandkomplexe lassen sich wohl aber via $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})]$ (**26**) ^[83] synthetisieren ^[84]. Der Nachteil dieser Methode ist, dass bei der Spaltung ein Äquivalent der aufwendig herzustellenden π -Perimeter verloren geht. Dies wiegt umso schwerer, je höher bzw. aufwendiger ein Cp-System alkyliert bzw. aryliert ist. Der Precursor **26** muß demnach so modifiziert werden, dass von dort ausgehend eine Direktsynthese der Sauerstoffliganden **1** möglich wird.

2.2.4.2. Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung der gegen Spuren von Luft und Feuchtigkeit hochlabilen Verbindung (d^7 -hs) $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})]$ (**26**) mit einem geeigneten Oxidationsmittel, sollte sich diese in eine kinetisch inere und thermodynamisch stabilere Co(III)- d^6 -ls Spezies umwandeln lassen. Hierbei ist es besonders wichtig, das Substrat möglichst quantitativ umzusetzen, so dass nicht durch unspezifische Oxidation (Luftsauerstoff) von verbliebenem Edukt weitere Co(III)-Komplexe gebildet werden, die aufgrund ähnlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften nicht mehr vom gewünschten Produkt abtrennbar sind. Dies ist ein großer Nachteil präparativer gegenüber elektrochemischen Redoxreaktionen ^[85]. Eine reversible Oxidation (Gleichung 7) läßt sich gemäß der *Nernst'schen Gleichung* durch die Gleichungen 9 und 10 beschreiben:



$$\text{mit: } K_{eq} = \frac{[A^+][\text{Red}]}{[A][\text{Ox}]} \quad (\text{Gleichung 8})$$

$$U^0(\text{Ox} / \text{Red}) = U^{00}(\text{Ox} / \text{Red}) + 0.059 \text{V} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (\text{Gleichung 9})$$

$$U^0(A^+ / A) = U^{00}(A^+ / A) + 0.059 \text{V} \lg \frac{[A^+]}{[A]} \quad (\text{Gleichung 10})$$

Da am stöchiometrischen Äquivalenzpunkt $U^0(Ox/Red) = U^0(A^+/A)$ gilt, läßt sich mit $\Delta U^{00} = U^0(Ox/Red) - U^0(A^+/A)$ formulieren:

$$\Delta U^{00} = 0.059V \left(\lg \frac{[Red]}{[Ox]} + \lg \frac{[A^+]}{[A]} \right) \quad \text{(Gleichung 11)}$$

$$\Delta U^{00} = 0.118V 2 \lg \frac{[A^+]}{[A]} \quad \text{(Gleichung 12)}$$

$$8.47 \Delta U^{00} = \lg \frac{[A^+]}{[A]} \quad \text{[85]} \quad \text{(Gleichung 13)}$$

Tabelle 12: $[A^+]/[A] = f(\Delta U^{00})$ nach Gleichung 13.

$[A^+]/[A]$	10/1	100/1	1000/1
$\Delta U^{00}/mV$	118	236	354

Man kann sich nach leicht davon überzeugen (vgl. Tabelle 12), dass das Oxidationsmittel, verglichen mit dem Edukt, ein schon um 354 mV positiveres Standardreduktionspotential haben muß, um eine Produkt/Edukt-Verteilung von nur 1000/1 zu erzielen. Neben Ferriciniumsalzen und „Magic Blue“^[85] (*Tris-p-bromphenylamminium-hexahalogenoantimonate*, $[N(p-C_6H_4Br)_3][SbX_6]$, $X = Cl$ ^[85], F^[86,87]) kommt für die Oxidation von **26** auch noch HBF_4 in Diethylether/*p*-Benzochinon in Frage; HBF_4 zersetzt jedoch **26** bzw. **27**, **28** und **29** partiell zu paramagnetischen Verbindungen. Ferriciniumsalze sind hier die Oxidationsmittel der Wahl. Die literaturbeschriebene Vorschrift zur Darstellung von $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2][BF_4]$ ^[85] (**25**) gemäß Abbildung 23 wurde überarbeitet und im Hinblick auf die Ausbeute optimiert.

Setzt man den braunen Komplex **26** mit **25** in thf um, so fällt nach wenigen Augenblicken der tiefblaue Komplex $[Cp^*Co(acac)(thf)][BF_4]$ (**27**) in quantitativer Ausbeute aus (vgl. Abbildung 24). Das Oxidationsmittel wird in leichtem stöchiometrischen Überschuß zugegeben, um ausschließlich spezifische Oxidation zu gewährleisten.

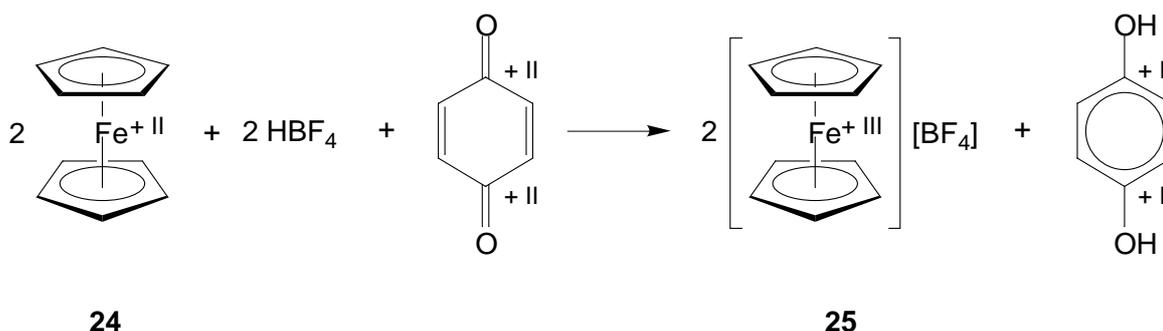


Abbildung 23: Synthese von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{BF}_4]$ (**25**).

Ein weiterer Vorteil ist, dass das gebildete Ferrocen nach der Reaktion in Lösung bleibt und so vom Produkt durch Filtration und Waschen rückstandsfrei abgetrennt werden kann. Die hohe Triebkraft der Reaktion erklärt sich einerseits aus der hohen Oxidationslabilität von **26** und andererseits daraus, dass aus den kinetisch labilen Edukten **26** ($d^7\text{-hs}$) und **25** ($d^5\text{-hs}$) die thermodynamisch stabilen und kinetisch inerten Produkte **24** und **27** ($d^6\text{-ls}$) entstehen. Eine Cp-/Cp*-Ringmetathese wird erwartungsgemäß nicht beobachtet.

Der Komplex **27** löst sich unzersetzt in Wasser; dabei wird der thf-Ligand sehr rasch gegen einen Aquo-Ligand ausgetauscht und man erhält eine tiefblaue wässrige Lösung von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{OH}_2)][\text{BF}_4]$ (**28**). Setzt man zu dieser Lösung solange eine gesättigte wässrige Lösung von $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ zu, bis man einen Farbumschlag von blau nach farblos beobachtet, so ist der Komplex $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{OH}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (**29**) in quantitativer Ausbeute ausgefallen (vgl. Abbildung 24). Die Komplexe **27** und **28** lösen sich gut in Aceton, thf und Wasser, mäßig in dmsu, unter Zersetzung in Acetonitril und Chlorkohlenwasserstoffen und sind unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Der Komplex **29** verhält sich analog, ist jedoch unlöslich in Wasser.

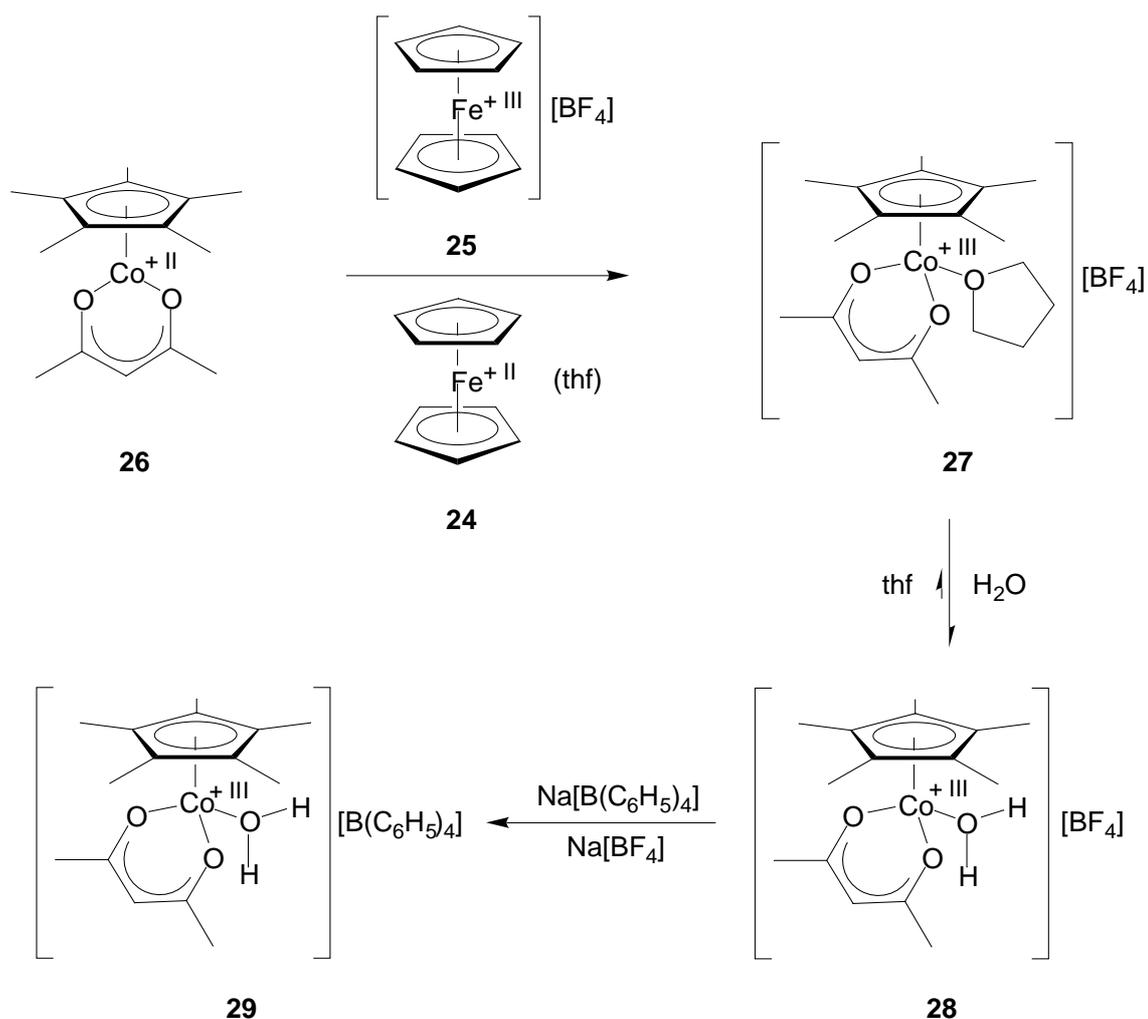


Abbildung 24: Synthese der Cp*-Halbsandwichkomplexe **27**, **28** und **29**.

2.2.4.3. Spektroskopische Untersuchungen

Die ¹H-NMR-Spektren (200 MHz, Wasser-*d*₂, Aceton-*d*₆) der Komplexe **27**, **28** und **29** sind untereinander ähnlich. Sie werden von den Singulett-Signalen des 2,4-Pentandionato- und des Cp*-Liganden sowie von den Multipletts des koordinierten thf-Liganden ([AX]₄-Spinsystem) dominiert. Im ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, Aceton-*d*₆) von **29** findet man außerdem ein Signal, das in bezug auf seine chemische Verschiebung und das Intensitätsverhältnis zu anderen Signalen koordiniertem Wasser zugeordnet werden kann.

Die IR-Spektren der Verbindungen **27**, **28** und **29** sind ebenfalls untereinander einheitlich und werden von den Gerüstschwingungen des Cp*-Liganden [$\nu(\text{C}^{\text{Cp}^*}$ -

C_{Cp^*}), $\gamma(C_{Cp^*}-C_{Cp^*})$] sowie von den Carbonylabsorptionen des acac-Liganden dominiert [$\nu(C-O)$]. Im IR-Spektrum von **29** findet man außerdem die Absorptionsbanden der symmetrischen und antisymmetrischen O-H-Valenzschwingung [3494 (m) $\nu_{as}(H-O)$, 3422 (m) $\nu_s(H-O)$] eines koordinierten Aquo-Liganden. In den FAB⁺-Massenspektren (NBA-Matrix) der Komplexe **27**, **28** und **29** ist das $[Cp^*Co(acac)]^+$ -Fragment der Basispeak mit zugleich höchster Intensität.

Die Verbindung **27** ist elektrochemisch aktiv, Abbildung 25 zeigt das CV. Man beobachtet zwei reversible Redoxprozesse. Die Peaflächenverhältnisse beider Redoxvorgänge sind für $U_{pa}/U_{pk} \approx 1$, die Abstände zwischen U_{pa} und U_{pk} betragen 70 bzw. 90 mV; dies spricht für Ein-Elektronen-Übertragungen [88], da in diesem Fall jener Abstand gemäß der *Nernst'schen Gleichung* bei 298 K gerade 59 mV betragen sollte. Man ermittelt demnach für die Elektrodenprozesse, beginnend mit dem anodischen Rücklauf, folgende Werte: $U(27^{0/-1}) = 1.12\text{ V}$, $U(27^{-1/-2}) = 0.34\text{ V}$.

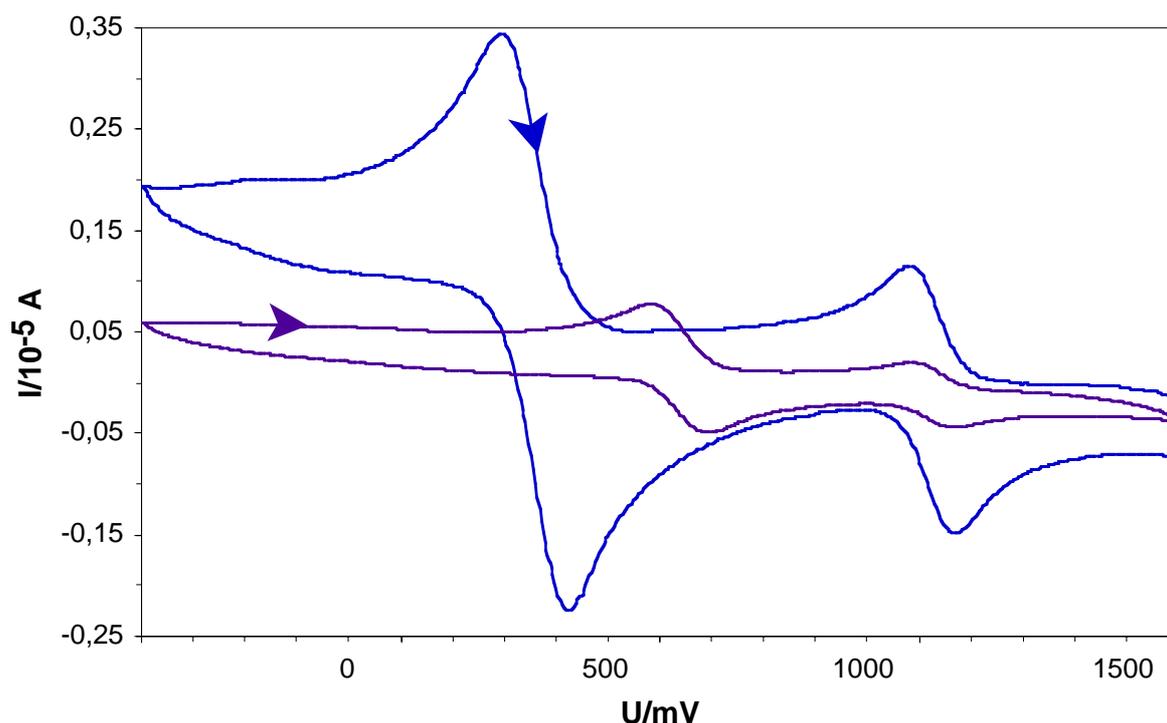


Abbildung 25: CV für $[Cp^*Co(acac)(thf)][BF_4]$ (**27**) (blaue Kurve) und $[Cp^{Bz}Co(acac)(thf)][BF_4]$ (**41**) (violette Kurve), 10^{-3} M in Aceton (Leitelektrolyt: $[N(n-Bu)_4][PF_6]$, 10^{-3} M , Potentialänderung: 50 mV s^{-1} , 298 K , $U_{ua} = -1\text{ V}$, $U_{uk} = 1\text{ V}$ ($Fc/Fc^+ = 0.00\text{ V}$))

2.2.4.4. Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{OH}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (**29**)

Durch kontrollierte Verdampfung einer Lösung von **29** in einem Wasser/Aceton-1/1-Gemisch erhält man nadelförmige tiefdunkelblaue Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{OH}_2)]$ (**29**) ist der erste Cobaltkomplex, der zugleich von einem cyclischen π -Perimeter und einem Aquoliganden koordiniert wird. Abbildung 26 zeigt die Struktur des Kations $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{OH}_2)]^+$ sowie das Numerierungsschema.

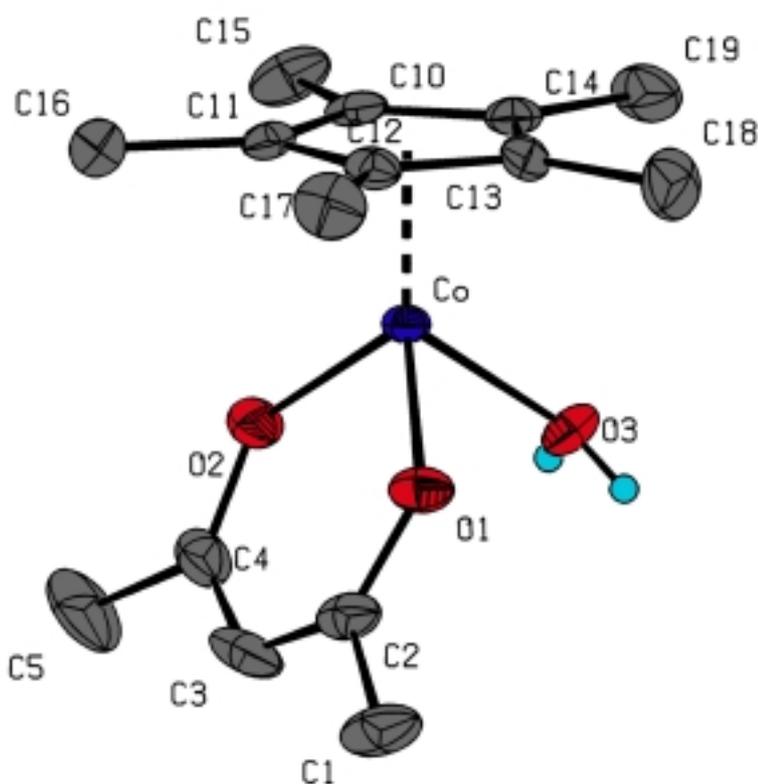


Abbildung 26: ORTEP-Plot ^[72] von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{OH}_2)]^+$ in **29**. Die Wasserstoffatome des Kohlenstoffgerüsts sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 13 aufgelistet. Die Koordinationsgeometrie am Cobalt kann idealisiert als oktaedrisch angesehen werden, die Symmetrie der Verbindung ist C_s . Der Cp^* -Ligand besetzt formal drei faciale Positionen; die drei übrigen Positionen nehmen die Sauerstoffatome des 2,4-Pentandionato- bzw. des Aquoliganden ein.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungsabstände mit deren Standardabweichungen.

Atom 1-2-3	Winkel/°	Atom 1-2	Abstand/Å
O1-Co-O2	94.7(1)	Co-O1	1.908(3)
O1-Co-O3	87.5(1)	Co-O2	1.906(2)
O2-Co-O3	88.7(1)	Co-O3	2.010(3)

2.2.5. Eine neue Synthese für sterisch anspruchsvolle Sauerstoffliganden L^*_R mit Cp^* -Liganden.

2.2.5.1. Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Setzt man unterhalb von 190 K Phosphorigsäuredialkylester mit *n*-Lithiumbutanid oder Natriumhydrid in thf um, so bilden sich die Spezies $M[P(O)(RO)_2]$ (**30**: $M = Na$, $R = CH_3$ und **30a**: $M = Li$, $R = CH_3$, vgl. Abbildung 27). Solche Verbindungen sind in der Literatur nur für höher alkylierte bzw. arylierte Phosphite (**31**: $M = Na$, $R = C_6H_5$) als isolierbar beschrieben. Setzt man einer solchen Lösung tropfenweise eine thf-Lösung von $[Cp^*Co(acac)(thf)][BF_4]$ (**27**) zu, so bilden sich nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur die gelben Lösungen der Komplexe $\{\eta^5-[C_5(CH_3)_5]Co[PR_2(O)]_3\}M$ (ML^*_{OR} , **32**: $M = Na$, $R = OCH_3$, **32a**: $M = Li$, $R = OCH_3$, **33**: $M = Na$, $R = OC_6H_5$) in Ausbeuten zwischen 70 und 80 %.

Die hier vorgestellte Synthese verzichtet auf die verlustreiche Isolierung der Bisligandkomplexe und spart somit im Gegensatz zu den bekannten Syntheserouten ^[84] ein Äquivalent der wertvollen π -Perimeter Cp^* . Die Reaktionen laufen teilweise nahezu quantitativ und in einem Schritt ohne Bildung schwer abtrennbarer Nebenprodukte ab und sind mechanistisch plausibel, da es sich um einen einfachen Ligandentausch handelt. Die sehr komplizierte und verlustreiche Redoxchemie ausgehend von Cobaltocenen oder $[Cp^*Co(acac)]$ (**26**) wird durch die effektive Oxidation von **26** zu der gut handhabbaren Verbindung **27** obsolet. Sie ge-

stattet ferner die Darstellung des neuen, sterisch sehr anspruchsvollen Liganden $\text{NaL}^*_{\text{OPh}}$.

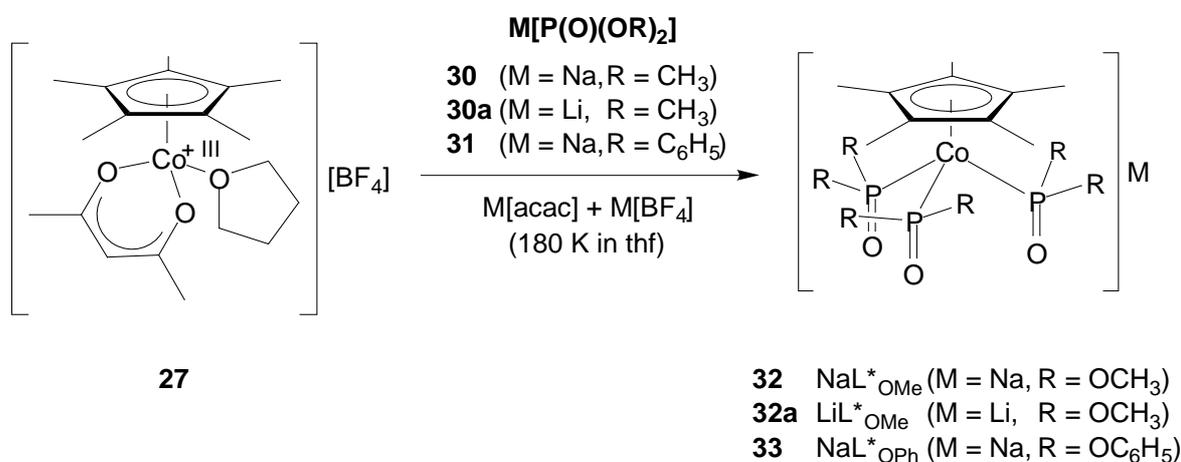


Abbildung 27: Synthese der sterisch anspruchsvollen Sauerstoffliganden ML^*_{OR} (**32**, **32a** und **33**).

Die ermittelten spektroskopischen Parameter der Verbindungen ML^*_{OR} (**32**, **32a** und **33**) zeigen keine Auffälligkeiten und liegen im erwarteten Bereich ^[84]. Bemerkenswert ist, dass man in den ¹H-NMR-Spektren (200 MHz, Chloroform-*d*₁, Aceton-*d*₆) der Komplexe **32** und **32a** für die Methylgruppen des Cp*-Liganden ein 1st-Order-Quartett mit Kopplungskonstanten von durchschnittlich ⁴J_{H-P} ≈ 2.0 Hz findet, wohingegen die ³J_{H-P}-Kopplung bei Cp-substituierten Sauerstoffliganden Werte in der Größenordnung der natürlichen Halbwertslinienbreite besitzt und nur selten aufgelöst wird.

2.2.5.2. Kristallstruktur und Ligandenprofil von $\text{NaL}^*_{\text{OPh}}$ (**33**)

Um den sterischen Bedarf des phenoxy-substituierten Liganden $[\text{Cp}^*\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OPh}_2)\}_3]^-$ ($\text{L}^*_{\text{OPh}}^-$) wurde Kristallstruktur des Natriumsalzes **33** bestimmt. Ein DIAMOND-Plot ^[89] von **33** ist in Abbildung 28 gezeigt. Tabelle 14 listet die wichtigsten Bindungslängen und -winkel und die dazugehörigen Standardabweichungen auf. Die Elementarzelle enthält vier dimere asymmetrische Einheiten $[\text{Cp}^*\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OPh}_2)\}_3]_2\text{Na}_2$, wo jedes Natriumion von vier P=O-Gruppen koordiniert wird. Die Geometrie am Na kann als idealisiert oktaedrisch beschrie-

ben werden. Die Phenylringe schirmen sterisch zwei unbesetzte, *cis*-ständige Koordinationsstellen ab. Die Abstände zwischen Natrium und den Mitteln der Phenylringe (C^{Ph}) betragen ungefähr 3 bis 4 Å, während die kürzesten $C^{Ph}\cdots Na$ Abstände durchschnittlich 4 Å lang sind. Dies weist lediglich auf schwache Wechselwirkungen zwischen Na und den aromatischen Ringen hin.

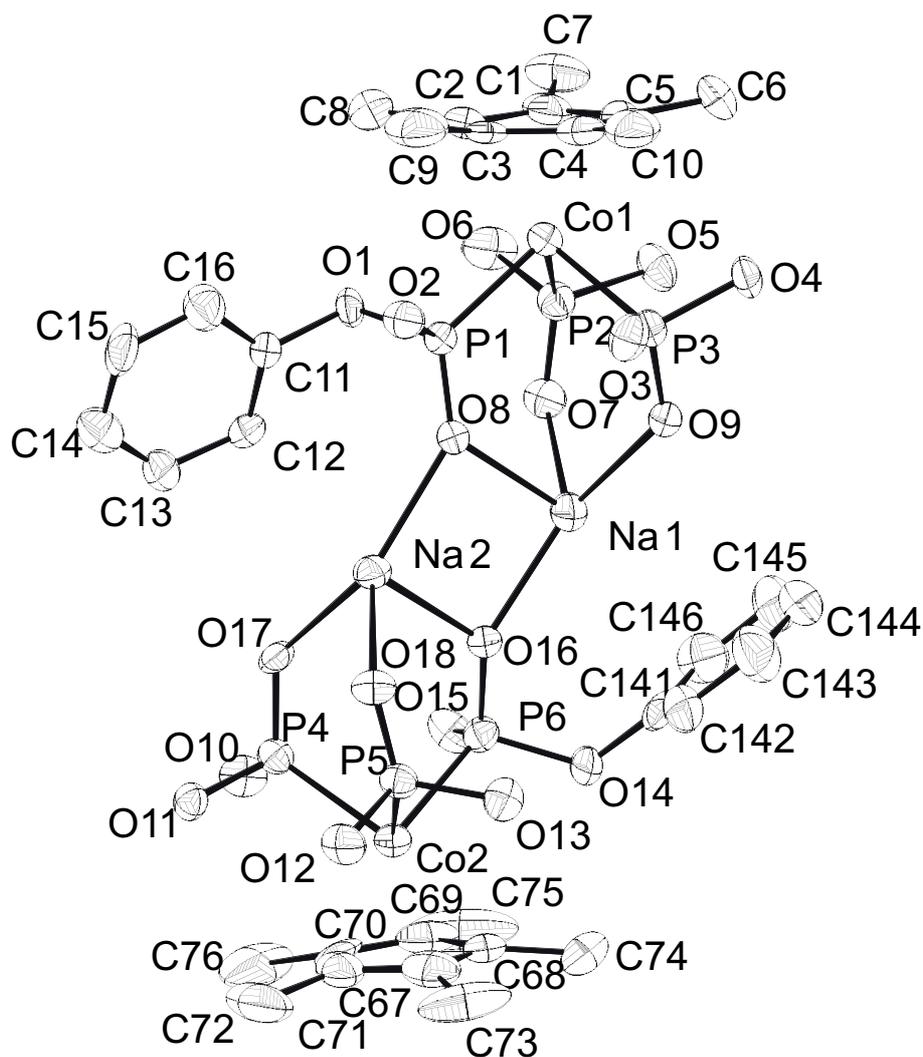


Abbildung 28: Kristallstruktur von $Na[Cp^*Co\{P(O)(OPh)_2\}_3]$ (**33**: NaL^*_{OPh}).

DIAMOND ^[89]-Plot (Thermische Ellipsoide bei 60 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sowie fünf der sechs Phenylringe wurden der besseren Übersicht halber weggelassen.

Das NaO_3 Fragment zeigt relativ zur CoP_3 Einheit Torsion. Die Dihedralwinkel Co-P-O-Na sind im Bereich 12 - 28 °. Diese Flexibilität ist typisch für L_R -Liganden und lässt sich höchstwahrscheinlich auf Festkörpereffekte zurückführen. Der „Biß“ des Liganden beträgt ungefähr 3 Å.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel und die dazugehörigen Standardabweichungen in **33**.

Atom 1-2-3	Winkel/°	Atom 1-2	Abstand/Å
P1-Co1-P2	90.02(3)	Co1-P1	2.20(3)
P1-Co1-P3	89.33(2)	Co1-P2	2.18(3)
P2-Co1-P3	90.75(2)	Co1-P3	2.19(3)
P4-Co2-P5	90.29(2)	Co2-P4	2.18(5)
P4-Co2-P6	87.86(2)	Co2-P5	2.19(4)
P5-Co2-P5	92.04(3)	Co2-P6	2.20(1)
Co1-P1-O8-Na1	12.97(7)	Na1-O7	2.23(2)
Co1-P2-O7-Na1	26.44(7)	Na1-O8	2.36(5)
Co1-P3-O9-Na1	27.55(7)	Na1-O9	2.22(3)
Co2-P4-O17-Na2	16.07(7)	Na2-O16	2.29(4)
Co2-P5-O18-Na2	23.65(7)	Na2-O17	2.26(4)
Co2-P6-O16-Na2	24.90(6)	Na2-O18	2.21(2)
O9-Na1-O8	86.17(2)	O9...O7	3.04(5)
O9-Na1-O7	86.04(2)	O9...O8	3.13(4)
O8-Na1-O7	82.29(2)	O8...O7	3.02(2)
O18-Na2-O16	88.43(2)	O18...O16	3.13(3)
O18-Na2-O17	84.78(2)	O17...O18	3.01(5)
O17-Na2-O16	84.89(2)	O16...O17	3.06(4)
Na1-O18-Na2	87.64(2)	Na1-Na2	3.24(4)
Na1-O16-Na2	90.12(2)		

Der Raumbedarf der beiden asymmetrischen Hälften von L^*_{OPh} 1 und 2, die in Abbildung 28 gezeigt sind, lässt sich durch die Berechnung des Kegelwinkels Θ ($\Theta_1 = 194^\circ$, $\Theta_2 = 198^\circ$) und des durchschnittlichen Öffnungswinkels α° ($\alpha^\circ_1 = 97^\circ$, α°_2

= 99 °) quantifizieren. Diese Daten zeigen, dass der sterische Bedarf von L^*_{OPh} jenem von L^*_{OMe} [84] sehr ähnelt ($\Theta_1 = 197^\circ$, $\alpha^\circ = 99^\circ$). Abbildung 29 zeigt ein Raumerfüllungsmodell von **33**.

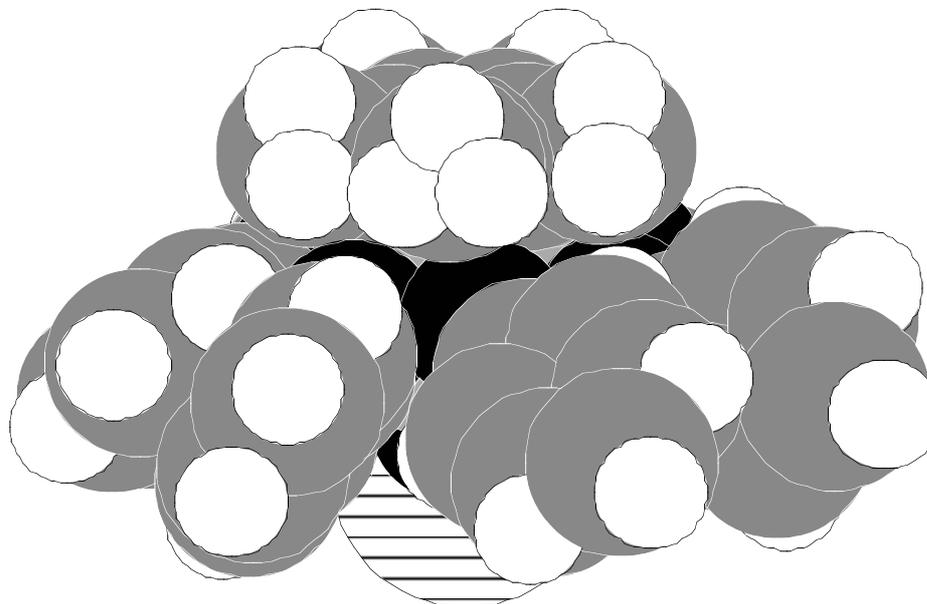


Abbildung 29: DIAMOND [89] Raumerfüllungsmodell von $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2\}_3]$ (**33**: $\text{NaL}^*_{\text{OPh}}$). Die Sauerstoffatome sind als schwarze Kugeln dargestellt, das Natriumatom ist schraffiert.

Informativer ist das Liganden-Profil-Konzept nach *Ferguson* [90,91]. Um das Profil analog zu *Tolmans* Regeln zur Berechnung von Kegelwinkeln zu standardisieren, werden die Atomkoordinaten von **33** übernommen. Die Position des Natriums wird jedoch so gewählt, dass die Metall-Ligand-Abstände, i.e. die drei Na-O-Bindungen, je 2.10 Å betragen. Die Wasserstoffatompositionen und der Wasserstoff *van der Waals* Radius gehen in die Berechnungen ein. Abbildung 30 zeigt *Oliver*-Diagramme [92] der beiden nicht-identischen Hälften von **33** in Polarkoordinaten.

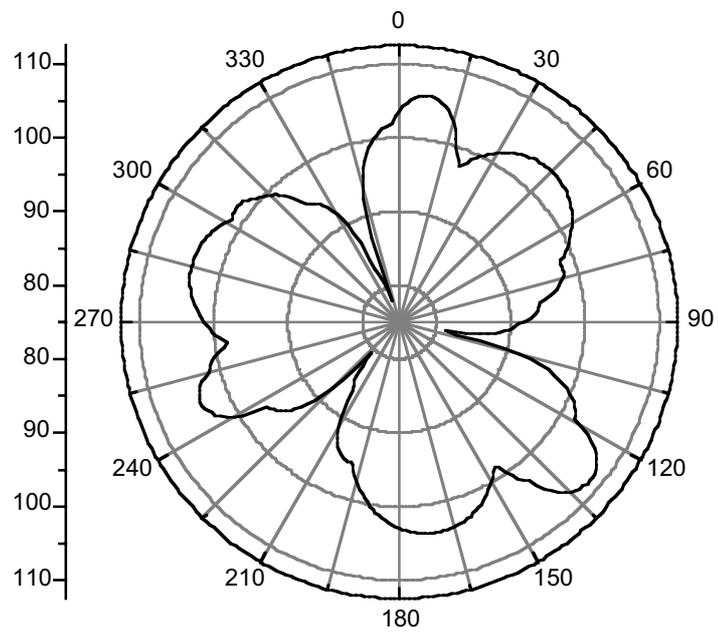
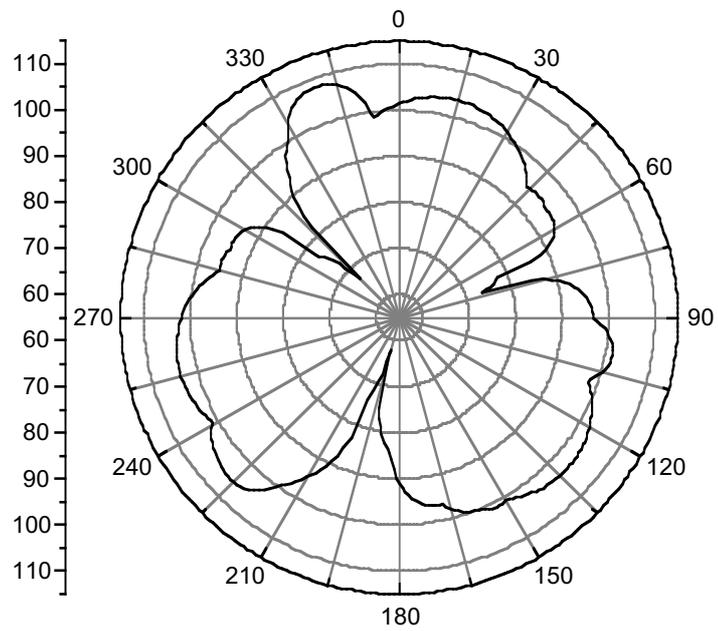


Abbildung 30: *Oliver* Zirculardiagramme ^[92] der beiden nicht-identischen Hälften von $[\text{NaL}^*_{\text{OPh}}]_2$ (Rotationswinkel ϕ vs. Öffnungswinkel α). **1:** $\Theta_1 = 194^\circ$, $\alpha^{\phi_1} = 97^\circ$. **2:** $\Theta_2 = 198^\circ$, $\alpha^{\phi_2} = 99^\circ$.

Jedes $\alpha = f(\phi)$ Diagramm zeigt sechs lokale Minima. Drei Minima mit Öffnungswinkel im Bereich $\alpha \in [60; 75^\circ]$ kann man den Phenylgruppen zuordnen, die nahezu parallel zur Co-Na-Achse stehen. Die anderen drei Minima werden durch jene Phenylringe erzeugt, die gegenüber der Co-Na-Achse verdreht sind. Ihr sterischer Anspruch ist nicht signifikant größer als derer in L^*_{OMe} [84].

2.2.6. Die Umsetzung des $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{OH}_2)]^+$ -Fragments in Wasser.

2.2.6.1. Präparative Ergebnisse

Setzt man eine tiefblaue wässrige Lösung von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{OH}_2)][\text{BF}_4]$ (**28**) mit HCl um, so bildet sich der türkisgrüne zweikernige Komplex $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu_2\text{-Cl})_3][\text{BF}_4]$ (**34**) (vgl. Abbildung 31) mit verbrückenden Chloroliganden, welcher ein Cobaltanalogon zu Cp^*Rh - und Cp^*Ir -Verbindungen ist [93]. Die Umsetzung von **28** mit Säuren, die über keine koordinierenden Anionen verfügen, wie bspw. HBF_4 , führt genau wie die Umsetzung mit Hydroxidionen zu Zersetzung des Edukts. Man beobachtet zunächst eine Farbvertiefung, gefolgt von einer deutlichen Aufhellung der Lösung und die Bildung blaßrosa gefärbter, paramagnetischer Niederschläge. Der türkisgrüne Komplex **34** löst sich unzersetzt in Aceton und in Wasser zu einer intensiv blauen Lösung, welche nach wenigen Minuten unter Abscheidung eines farblosen Feststoffs die blaßrosa Farbe der Aquocobalt(II)-Ionen annimmt. Ähnliches Verhalten beobachtet Kölle [93] an $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu_2\text{-Cl})_3][\text{FeCl}_4]$, dargestellt aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ und Cp^*Li und in-situ Oxidation durch FeCl_3 [94]. Die Zersetzung von **34** in wässriger Lösung läuft wahrscheinlich via $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OH}_2)_n\text{Cl}_{3-n}]^{(n-1)+}$ bis hin zur labilen, starken Kationsäure $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OH}_2)_3]^{2+}$. In gesättigter wässriger NaCl-Lösung oder salzsaurer Lösung bleibt die blaue Farbe einer wässrigen Lösung von **34** bestehen.

Setzt man eine Acetonlösung von **34** mit Mischungen $\text{Ag}[\text{BF}_4]/\text{AgL}_{OMe}$ (**1a**), $\text{Tl}[\text{BF}_4]/\text{TlL}_{Et}$ (**1b**) und $\text{Tl}[\text{BF}_4]/\text{TlL}_{Fu}$ (**1f**) im molaren Verhältnis 1/2 um, so bilden sich in guten Ausbeuten (um 80 % d. Th.) die Komplexe $[\text{Cp}^*\text{CoL}_{OMe}][\text{BF}_4]$ (**35**), $[\text{Cp}^*\text{CoL}_{Et}][\text{BF}_4]$ (**36**) und $[\text{Cp}^*\text{CoL}_{Fu}][\text{BF}_4]$ (**37**) (vgl. Abbildung 31).

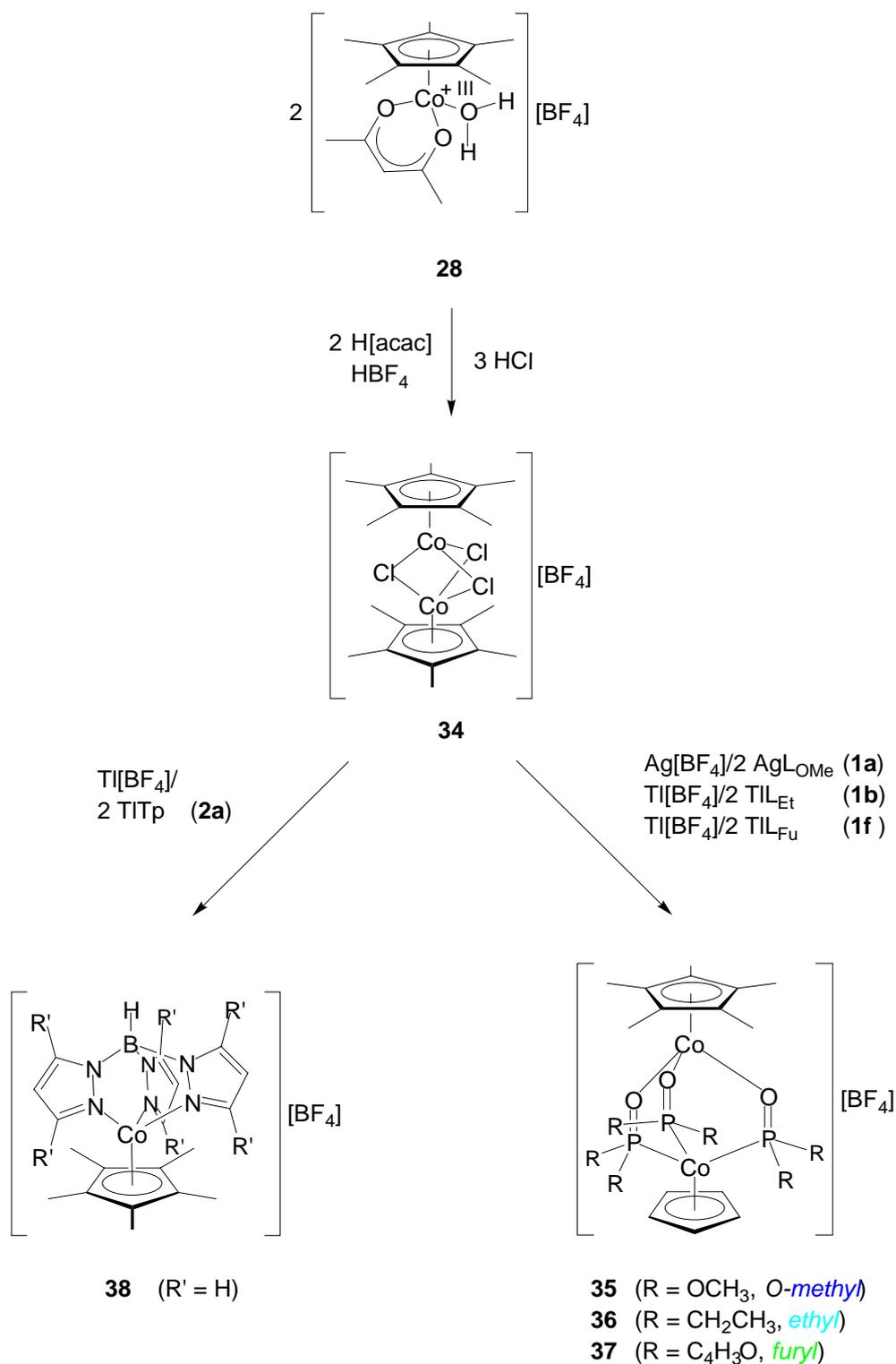


Abbildung 31: Reaktionen von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{OH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$ (**28**).

Kölle beschreibt die Synthese von $[\text{Cp}^*\text{CoL}_{\text{OEt}}][\text{PF}_6]$ ^[93] ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{bipy})(\text{OH}_2)]^+[\text{PF}_6]_2^-$ und NaL_{OEt} . Die Komplexe **35**, **36** und **37** können als Modelle für den labilen Aquokomplex $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OH}_2)_3]^{2+}$ angesehen werden, da der

tripodale Sauerstoffligand ein ähnlich harter π -Donor wie Wasser ist und eine vergleichbar starke Ligandenfeldaufspaltung verursacht wie eine O_3 -Koordination durch 3 mol Wasser. Sie fallen als blaue (**35**), türkise (**36**), und grüne (**37**) kristalline Feststoffe an, die sich gut in Aceton, mäßig in thf und Diethylether, schlecht in Kohlenwasserstoffen und unter allmählicher Zersetzung in Chlorkohlenwasserstoffen lösen. Die Löslichkeit in Wasser nimmt in der Reihe **35** > **36** > **37** mit der Polarität der Tripodliganden ab. Versetzt man eine Acetonlösung von **34** mit einem Äquivalent $Tl[BF_4]$ und zwei Äquivalenten $TlTp$ (**2a**), so bildet sich der Komplex $[Cp^*CoTp][BF_4]$ (**38**).

2.2.6.2. Spektroskopische Untersuchungen

Die 1H -NMR-Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) der Komplexe **34**, **35**, **36**, **37** und **38** werden vom Singulett-Signal des Cp^* -Liganden dominiert. In den 1H -NMR-Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) von **35**, **36**, **37** und **38** zeigen die Signalgruppen und Spinsysteme der tripodalen Liganden (**35**: $[A[X_3]_2]_3$, $^3J_{H-P} = 11.0$ Hz, L_{OMe} ; **36**: $[A[X_3YZ]_2]_3$, L_{Et} ; **37**: $[X[ABC]_2]_3$, L_{Fu} ; **38**: $[AMX]_3$, Tp) deutlich die C_{3v} -Symmetrie der Komplexe an. Aufgrund der Koordination der Liganden an $Co(III)$ wird die elektronische Abschirmung geschwächt und die δ^{31P} -Resonanzen (**35**: 127.4 ppm, L_{OMe} ; **36**: 131.0 ppm, L_{Et} ; **37**: 69.0 ppm, L_{Fu}) werden im Vergleich zu den freien Liganden um etwa 10 – 20 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Die IR-Spektren der Verbindungen **34**, **35**, **36**, **37** und **38** ähneln einander und werden von den Gerüstschwingungen des Cp^* -Liganden [$\nu(C^{Cp^*}-C^{Cp^*})$, $\gamma(C^{Cp^*}-C^{Cp^*})$] bzw. von den typischen Bandenmustern der tripodalen Liganden dominiert ($\nu(P=O)$, $\nu(B-H)$).

In den FAB^+ -Massenspektren (NBA-Matrix) der Komplexe **35**, **36** und **37** ist das $[Cp^*CoL_R]^+$ -Fragment der Basispeak mit zugleich höchster Intensität. Die einzige Fragmentierung dieser sehr einfachen Massenspektren findet man für den Prozeß $[M - BF_4 - Cp^*]$. Die Verbindung **34** kann auch durch ihr Massenspektrum identifiziert werden: $[34 - BF_4]^+$ erscheint als Basispeak mit zugleich höchster Intensität

mit einem charakteristischen Isotopenmuster, welches mit dem berechneten übereinstimmt.

Die UV/VIS-Spektren ($c = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, 298 K, $d = 10 \text{ mm}$, Dichlormethan) der Komplexe **35**, **36** und **37** zeigen eine breite Bande ν_1 im sichtbaren Bereich. [Cp*Co(III)]-Komplexe kann man wie oktaedrische bzw. schwach gestörte oktaedrische Komplexe behandeln [93]. Das HOMO-LUMO-Schema für die Punktgruppen C_{nv} entspricht in der Orbitalreihenfolge dem der Metallocene: $2E (d_{xy}, d_{yz}) \gg A_1 (d_{z^2}) \approx 1E (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ [95,19]. Der erste spin- und symmetrieeerlaubte Übergang entspricht dem $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ -Übergang oktaedrischer d^6 -Komplexe bzw. dem $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1(2)g}$ -Übergang in d^6 -Metallocenen [95]. Im Gegensatz zu klassischen Co(III)-Komplexen hat die ν_1 -Bande hier höhere Extinktionskoeffizienten und ist für die Verbindung farbgebend. Die Ursache ist der hohe kovalente Anteil der $2E (d_{xy}, d_{yz})$ -MO ($p_\pi \rightarrow d_\pi$ -Wechselwirkung). Damit bekommen die $M_{d\sigma} \rightarrow M_{d\pi}$ -Übergänge ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$, $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1(2)g}$) den Charakter von *Charge-Transfer-Übergängen* ($M_{d\pi} \rightarrow L_{\pi^*}$ -Übergänge) [93] und werden intensiver. Man findet für die ν_1 -Bande der Modellkomplexe **35**, **36** und **37** in Abhängigkeit der Ligandenfeldaufspaltung durch den tripodalen Liganden: (**35**: $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ nm}$; **36**: $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ nm}$; **37**: $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$). Für die starke Kationsäure [Cp*Co(OH₂)₃]²⁺ findet man in der Literatur einen Wert für ν_1 ($\lambda_{\text{max}} \approx 600 \text{ nm}$ [93] (pH = 6.0).

2.2.7. Halbsandwichkomplexe von Cobalt mit perarylierten Cyclopentadienyl-Liganden.

2.2.7.1. Präparative Ergebnisse

Setzt man analog zu HCp* HCp^φ bzw. HCp^{Bz} mit *n*-Lithiumbutanid in thf um, so bilden sich LiCp^φ bzw. LiCp^{Bz}, welche bei Umsetzung mit [Co(acac)₂]₄ die braunen, oxidationsempfindlichen [26]-Analoge [Cp^φCo(acac)] (**39**) und [Cp^{Bz}Co(acac)] (**40**) in guten Ausbeuten liefern (vgl. Abbildung 32) [96]. Während sich **40** analog zu **26** in leichtem stöchiometrischen Unterschuß mit [Fe(η⁵-C₅H₅)₂][BF₄] (**25**) oder „Magic Blue“ [85], [N(*p*-C₆H₄Br)₃][SbX₆], (X = Cl [85], F [86]) in nahezu quantitativer Ausbeute zu [Cp^{Bz}Co(acac)(thf)]⁺ oxidieren läßt, ist bei **39** die

hohe thermodynamische Stabilität des Cp^o-Radikals ^[97] der limitierende Faktor. Sowohl die geeignet erscheinenden Innersphären-Oxidationsmittel **25**, CO/**25** und [N(*p*-C₆H₄Br)₃]₃[SbF₆] als auch nach Außersphären-Mechanismen reagierenden Substrate I₂, Br₂ und [NO][BF₄] führen stets zur Bildung des violetten Cp^o-Radikals ^[96]. Bei Verbindung **40** ist die Stabilisierung eines Cp-Radikals via delokalisiertem π-Elektronensystem durch die Einführung einer Methylengruppe als sp³-hybridisierter Kohlenstoff-Spacer unmöglich. Geht man andererseits von Verbindungen wie *Tris(2,4-pentandionato)cobalt(III)* aus, so muß man gegen die kinetische Substitutionsinertheit von 18-VE-Co(III)-d⁶-ls-Komplexen ankämpfen, zumal ein Äquivalent LiCp^o formal nur 1.5 Äquivalente des zweizähligen Chelatliganden substituieren kann. *Natriumhexafluorocobaltat(III)* wiederum ist in organischen Lösemitteln unlöslich.

Die Komplexe **39** und **40** lösen sich sehr gut in Toluol, Benzol und thf und sind nahezu unlöslich in *n*-Hexan und *n*-Pentan. Bei Luftzutritt zum Feststoff beobachtet man nach etwa einer halben Stunde die Bildung eines schwarzen öligen Zersetzungsprodukts, das bislang nicht charakterisiert werden konnte ^[96]. Hier dokumentiert sich im Vergleich zu **26** die durch die höher substituierten Cp-Systeme induzierte höhere Inertheit aufgrund sterischer Abschirmung des Metallzentrums und veränderter elektronischer Eigenschaften.

Lösungen von **39** zersetzen sich in thf rasch unter Bildung des beständigen Cp^o-Radikals. Der Komplex **41** löst sich sehr gut in Aceton und thf, nur schlecht in Wasser und ist in Kohlenwasserstoffen unlöslich ^[96]. Die Komplexe **27** und **41** verhalten sich, auch bei hohen Drucken, inert gegenüber der Substitution gegen Kohlenmonoxid und Ethen.

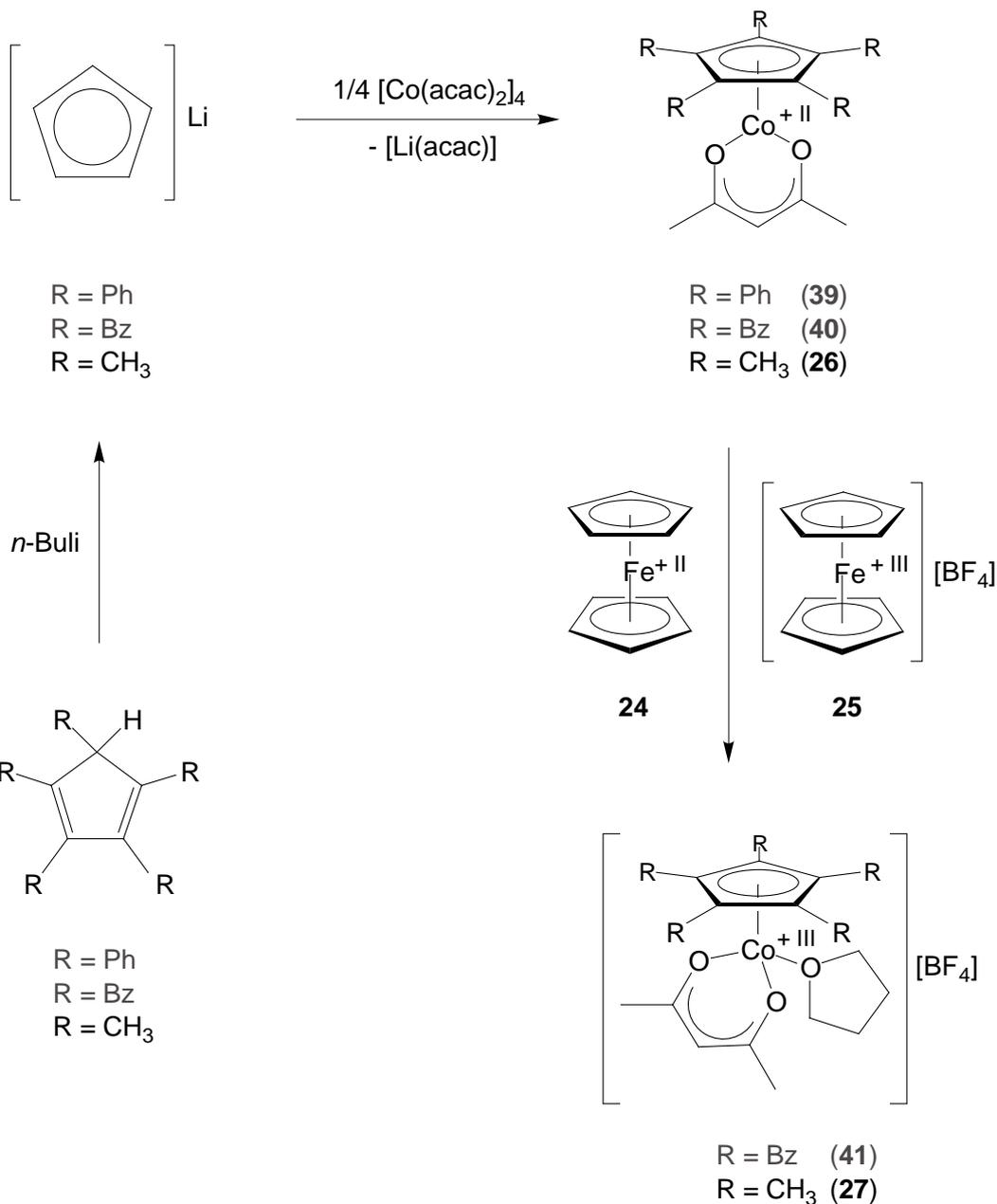


Abbildung 32: Synthese der Komplexe $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co}(\text{acac})(\text{thf})]^+$.

2.2.7.2. Spektroskopische Untersuchungen

Die Komplexe **39**, **40** und **41** können anhand ihrer untereinander ähnlichen IR-Spektren identifiziert werden: Neben den Gerüstschwingungen des Cp^o- bzw. Cp^{Bz}-Liganden $[\nu(\text{C}^{\text{Cp}}-\text{C}^{\text{Cp}}), \gamma(\text{C}^{\text{Cp}}-\text{C}^{\text{Cp}}), \nu(\text{C}^{\text{Cp}}-\text{C}^{\text{Ph}})]$ findet man die intensiven Carbonylabsorptionen des acac-Liganden $[\nu(\text{C}-\text{O})]$. In den EI-Massenspektren (70 eV, 200 °C, SEV: 1.7 kV) der Komplexe **39** und **40** findet man die Molekülionen als

$[\text{Cp}^{\text{q}}\text{Co}(\text{acac})]^+$ - bzw. $[\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{Co}(\text{acac})]^+$ -Fragmente mit geringen Auftrittspotentialen. Der Basispeak im EI-MS von **39** ist das Radikalkation $[\text{Cp}^{\text{q}}]^+$. Das FAB⁺-MS (NBA-Matrix) der Verbindung **41** zeigt das $[\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{Co}(\text{acac})]^+$ -Fragment als Basispeak mit zugleich höchster Intensität.

Das ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, Aceton-d₆) der Verbindung **41** zeigt neben den Singulett-Signalen des 2,4-Pentandionato- und den Methylengruppen des CpBz-Liganden sowie den Multipletts des koordinierten thf-Liganden ($[\text{AX}]_4$ -Spinsystem) noch ein Dublett und zwei ps-Tripletts ($[\text{A}]_2[\text{M}]_2\text{X}]_5$ -Spinsystem) im Intensitätsverhältnis 2/2/1 für die Ringprotonen des CpBz-Liganden.

Die Verbindung **41** ist elektrochemisch aktiv, Abbildung 25 zeigt das CV. Man beobachtet zwei reversible Redoxprozesse. Die Peaflächenverhältnisse beider Redoxvorgänge sind für $U_{\text{pa}}/U_{\text{pk}} \approx 1$, die Abstände zwischen U_{pa} und U_{pk} betragen 71 bzw. 34 mV; dies spricht für Ein-Elektronen-Übertragungen [88]. Man ermittelt demnach für die Elektrodenprozesse, beginnend mit dem anodischen Rücklauf, folgende Werte: $U(\mathbf{41}^{0/-1}) = 1.12 \text{ V}$, and $U(\mathbf{41}^{-1/-2}) = 0.61 \text{ V}$. Die Reduktionspotentiale von **41** sind etwas positiver als jene von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{thf})][\text{BF}_4]$ (**27**) (vgl. Abbildung 25). Dies korrespondiert mit dem Befund, dass die Standardreduktionspotentiale der Cobaltocene beim Wechsel von Cp nach Cp* stark negativ und beim Wechsel von Cp* nach Cp^q wieder positiver werden [98].

Man kann leicht die *pK*-Werte ($\ln K = \frac{zF}{RT}U$; $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$) für die Gleichgewichte $\mathbf{27}^0 + e^- \rightarrow \mathbf{27}^{-1}$ und $\mathbf{41}^0 + e^- \rightarrow \mathbf{41}^{-1}$ (*pK* = 18.9) ermitteln. Höchstwahrscheinlich dominiert die kinetische Inertheit die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen **27** und **41** dominiert. Die zweite reversible Reduktion kann den Prozessen $\mathbf{27}^{-1} + e^- \rightarrow \mathbf{27}^{-2}$ bzw. $\mathbf{41}^{-1} + e^- \rightarrow \mathbf{41}^{-2}$ zugeordnet werden. Diese Potentiale unterscheiden sich um 270 mV. Die bedeutet, daß U^0 um 27 mV ansteigt, wenn eine Methylgruppe des Cp*-Rings durch eine Benzylgruppe ersetzt wird. Dieser Unterschied verglichen mit der Potenzialdifferenz zwischen $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ($U^0 = -1.88 \text{ V}$) and $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)_2]$ ($U^0 = -0.88 \text{ V}$; beide gemessen in CH₂Cl₂ vs. Fc/Fc⁺ (= 0.00 V), 0.1 M $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{BF}_4]$, Referenz: Ag/AgCl, 3 M NaCl) weniger signifikant. Dort wird U^0 um 100

mV/Phenylgruppe positiver, was mit dem mesomeren Effekt der aromatischen Systeme zusammenhängt.

2.2.8. Substitutionen an Halbsandwichkomplexen von Cobalt mit Cp*- und Cp^{Bz}-Liganden.

2.2.8.1. Präparative Ergebnisse

Löst man [Cp^{Bz}Co(acac)(thf)][BF₄] (**41**) in Wasser, so beobachtet man im Gegensatz zu [Cp*Co(acac)(thf)][BF₄] (**27**) nicht die Bildung einer [Cp^{Bz}Co(acac)(OH₂)]⁺-Spezies (vgl. Abbildung 33). Nach einiger Zeit beobachtet man die Abscheidung eines farblosen Feststoffs; die Lösung bleibt blaßrosa gefärbt. Bei Umsetzung von **41** mit Trimethylphosphin in thf bildet sich der rote [Cp^{Bz}Co(acac){P(CH₃)₃][BF₄]-Komplex (**42**)^[96] (vgl. Abbildung 33). Dieser ist sehr gut löslich in Aceton und thf, mäßig löslich in Diethylether, unter Zersetzung löslich in Wasser und chlorierten Kohlenwasserstoffen und unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Bei Umsetzung mit Triphenylphosphin findet aufgrund des großen sterischen Anspruchs des Cp^{Bz}-Liganden keine Reaktion statt; lediglich das violette Cp*-Analogon [Cp*Co(acac){P(C₆H₅)₃][BF₄] (**45**) (vgl. Abbildung 33) ist darstellbar, welches sehr gut löslich ist in Aceton und thf, mäßig löslich in Diethylether, unter Zersetzung löslich in Chlorkohlenwasserstoffen und unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Löst man die Komplexe **27** und **41** in 4-Methylpyridin (γ -Picolin), so werden die thf-Liganden durch den labilen σ -Donor verdrängt und man isoliert die intensiv violetten Verbindungen [Cp^{Bz}Co(acac)(γ -pic)][BF₄] (**43**)^[96] und [Cp*Co(acac)(γ -pic)][BF₄] (**44**). Diese lösen sich sehr gut in Aceton und thf, mäßig in Diethylether, unter Zersetzung in Chlorkohlenwasserstoffen und nicht in Kohlenwasserstoffen.

Versetzt man eine tiefblaue wässrige Lösung von [Cp*Co(acac)(OH₂)][BF₄] (**28**) je mit einem stöchiometrischen Überschuß an KI, KCN, KSCN und NaOCN, so lassen sich die Neutralkomplexe [Cp*Co(acac)OCN] (dunkelblau, **47**), [Cp*Co(acac)NCS] (türkis, **48**), [Cp*Co(acac)CN] (magentafarben, **49**) und [Cp*Co(acac)I] (grün, **50**) nach Extraktion als mikrokristalline Feststoffe isolieren (vgl. Abbildung 33). Diese lösen sich sehr gut in Aceton, gut in Diethylether und

thf, unter langsamer Zersetzung in Chlorkohlenwasserstoffen und mäßig in Kohlenwasserstoffen. Bei Umsetzung von **41** in einem Aceton/Wasser-(2/1)-Gemisch und wenig konzentrierter Schwefelsäure mit NaCN beobachtet man augenblicklich die Präzipitation eines magentafarbenen Feststoffes $[\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{Co}(\text{acac})\text{CN}]$ (**46**)^[96]. Es ist bislang nicht gelungen, diesen von Substratresten **41** zu isolieren, mit denen er etwa zur Hälfte verunreinigt ist.

Setzt man $[\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{Co}(\text{acac})(\text{thf})][\text{BF}_4]$ (**41**) analog zu **27** unterhalb von 190 K mit $\text{Li}[\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3\text{O})_2]$ (**30a**, vgl. Abbildung 27) um, so bildet sich nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur eine gelbe Lösung, welche die Komplexe $[\eta^5\text{-}\{\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5\}\text{Co}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_2(\text{O})\}_3\text{Li}(\text{LiL}^{\text{Bz}}_{\text{OMe}}, \mathbf{51})$ und $[\text{Co}(\text{L}^{\text{Bz}}_{\text{OMe}})_2]$, (**52**)^[99] im Verhältnis 5/1 nebeneinander enthält. Der Bisligandkomplex **52** kann mit NaCN und O_2 in Methanol in die freien Liganden $\text{NaL}^{\text{Bz}}_{\text{OMe}}$ (**53**) gespalten werden (vgl. Abbildung 34)^[96].

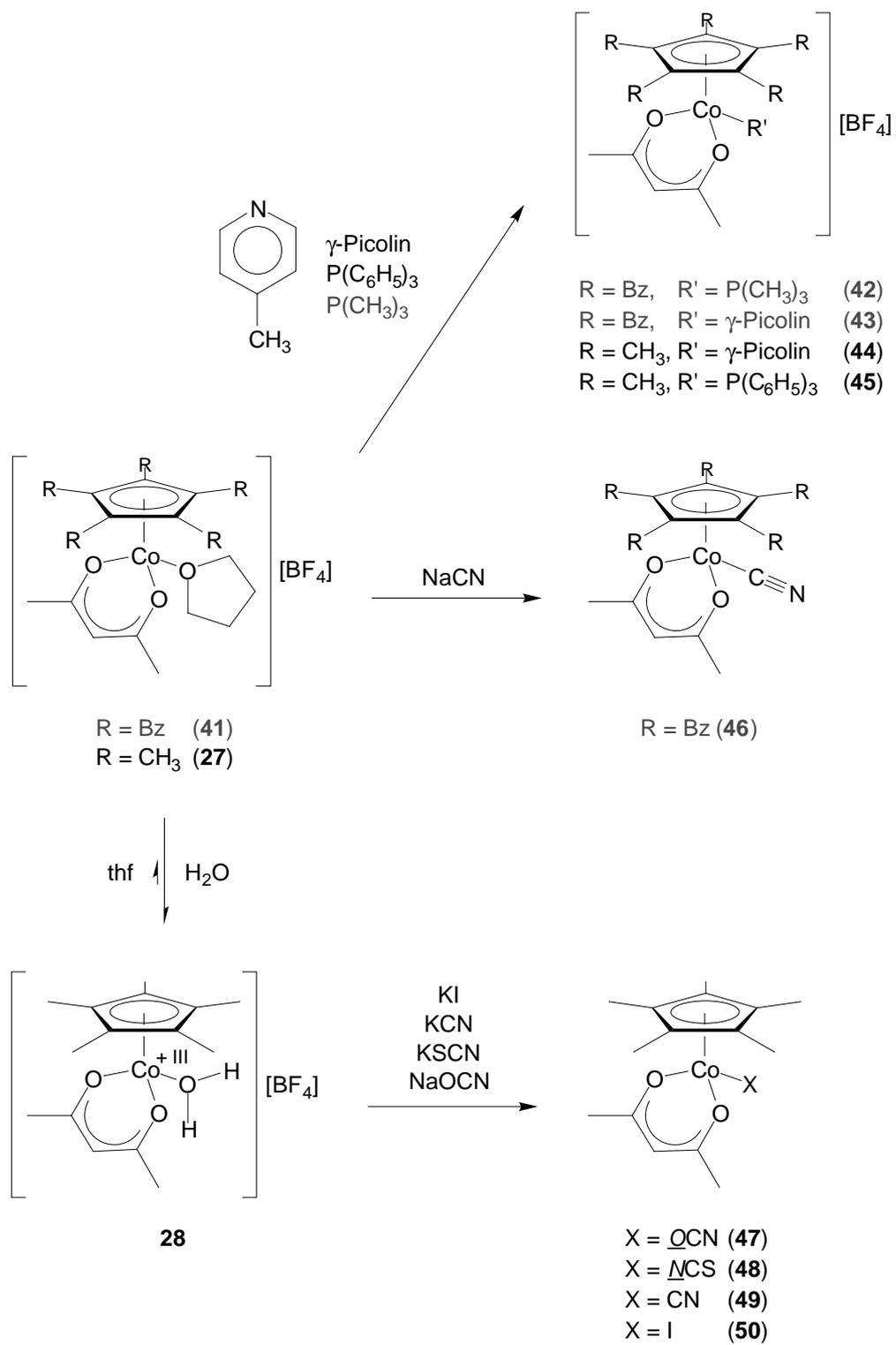


Abbildung 33: Substitutionsreaktionen an $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co}(\text{acac})(\text{thf})]^+$.

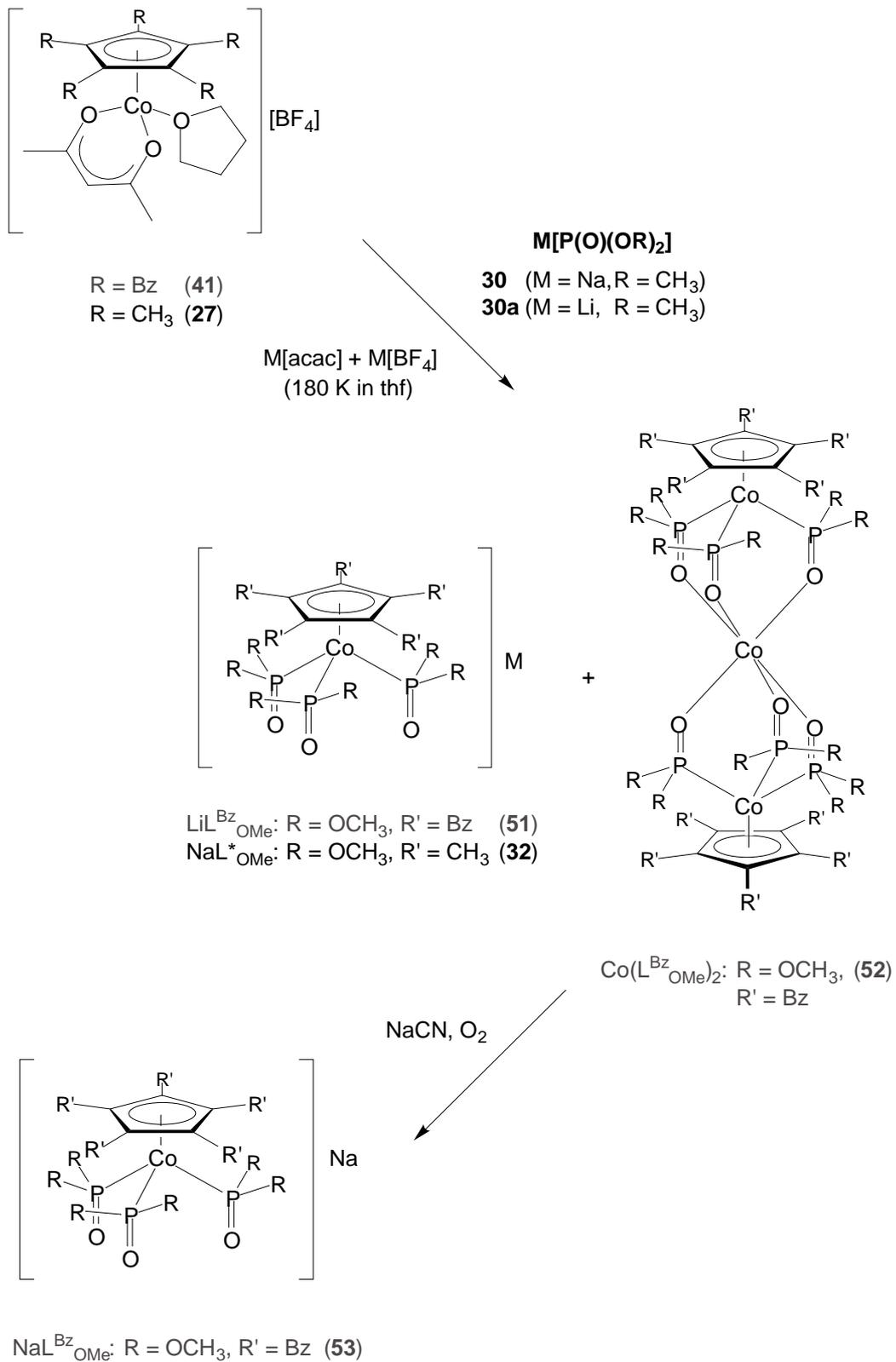


Abbildung 34: Synthese der sterisch anspruchsvollen Sauerstoffiganden ML^{ROR} (32 und 53).

2.2.8.2. Spektroskopische Untersuchungen

Die ^1H -NMR-Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) der Komplexe **44**, **45**, **47**, **48**, **49** und **50** sind untereinander ähnlich. Sie werden von den Singulett-Signalen des 2,4-Pentandionato- und des Cp^* -Liganden sowie von den Signalen des Phosphins (**45**: $[[\text{A}]_2[\text{M}]_2\text{X}]_3$ -Spinsystem) bzw. des γ -Picolins (**44**: $[\text{AB}]_2$ -Spinsystem, $^3J_{\text{A-B}} \approx 6.0$ Hz) dominiert.

Die IR-Spektren der Verbindungen Komplexe **44**, **45**, **47**, **48**, **49** und **50** werden von den Gerüstschwingungen des Cp^* -Liganden [$\nu(\text{C}^{\text{Cp}^*}-\text{C}^{\text{Cp}^*})$, $\gamma(\text{C}^{\text{Cp}^*}-\text{C}^{\text{Cp}^*})$] sowie von den Carbonylabsorptionen des acac-Liganden dominiert [$\nu(\text{C}-\text{O})$]. Die IR-Spektren der Verbindungen Komplexe **48** und **49** zeigen typische Banden ^[36,93] (**48**: 2106 (vs) $\nu(\underline{\text{NCS}}$), **49**: 2120 (m) $\nu(\underline{\text{CN}})$), die Hinweise auf die Struktur geben. In den FAB⁺-Massenspektren (NBA-Matrix) ist das $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})]^+$ -Fragment der Basispeak mit zugleich höchster Intensität.

Die Farbigkeit der vorgestellten $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co}(\text{acac})]^+$ -Komplexe geht, wie auch schon bei den Verbindungen **35**, **36** und **37**, auf die ν_1 -Bande zurück, welche hier gegenüber klassischen Co(III)-Komplexen höhere Extinktionskoeffizienten hat. Hält man die auxochrome Cp^{R} -Gruppe konstant und variiert die übrigen Substituenten am Co(III), so ist die Farbe des Komplexes nahezu unmittelbar von der Stellung des variablen Liganden in der Spektrochemischen Reihe abhängig.

Die ^1H -NMR-Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) der Verbindungen **42** und **43** zeigen neben den Singulett-Signalen des 2,4-Pentandionato- und den Methylengruppen des Cp^{Bz} -Liganden noch ein Dublett und zwei ps-Tripletts ($[[\text{A}]_2[\text{M}]_2\text{X}]_5$ -Spinsystem) im Intensitätsverhältnis 2/2/1 für die Ringprotonen des Cp^{Bz} -Liganden ($^3J_{\text{HA-HM}} \approx ^3J_{\text{HM-HX}} \approx 8.0$ Hz). Außerdem beobachtet man die Signale des Phosphins (**42**: $[\text{AX}_3]_3$ -Spinsystem, $^2J_{\text{H-P}} = 12.1$ Hz) bzw. des γ -Picolins (**44**: $[\text{AB}]_2$ -Spinsystem, $^3J_{\text{A-B}} \approx 6.0$ Hz). Die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) der Verbindungen **42** und **45** zeigen $\delta^{31}\text{P}$ -Resonanzen für die koordinierten Phosphine (**42**: 25.5 ppm, **45**: 33.3 ppm).

Die IR-Spektren der Verbindungen Komplexe **42** und **43** werden von den Gerüstschwingungen des Cp^{Bz}-Liganden [$\nu(\text{C}^{\text{Cp}}-\text{C}^{\text{Cp}})$, $\gamma(\text{C}^{\text{Cp}}-\text{C}^{\text{Cp}})$, $[\nu(\text{C}^{\text{Cp}}-\text{C}^{\text{Ph}})]$] und den intensiven Carbonylabsorptionen des acac-Liganden [$\nu(\text{C}=\text{O})$] dominiert. In den FAB⁺-Massenspektren (NBA-Matrix) ist das [Cp*Co(acac)]⁺-Fragment der Basispeak mit zugleich höchster Intensität.

Das ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, Aceton-*d*₆) von NaL^{Bz}OMe (**53**)^[96] zeigt neben einem Dublett und zwei ps-Tripletts ([[A]₂[M]₂X]₅-Spinsystem) im Intensitätsverhältnis von 2/2/1 für die Ringprotonen des Cp^{Bz}-Liganden (³J_{HA-HM} ≈ ³J_{HM-HX} ≈ 8.0 Hz) das typische virtuelle Quartett ([A][X₃]₂]₃-Spinsystem, ³J_{H-P} = 10.1 Hz) für die Methoxy-Gruppen von L^{Bz}OMe. Im IR-Spektrum findet man neben den typischen Absorptionsbanden $\nu(\text{P}=\text{O})$, $\delta(\text{P}=\text{O})$ auch Schwingungsbanden des Cp^{Bz}-Liganden. Im FAB⁺-MS findet man das Fragment [L^{Bz}OMe]⁺. Man kann durch Diffusionskristallisation oder Verdampfungskristallisation von **53** zwar Kristalle ziehen, jedoch fächert das Material auf, beim Versuch es auf einen Goniometerkopf zu präparieren. Die Ursache kann eine durch den sperrigen Cp^{Bz}-Liganden hervorgerufene hohe Fehlordnung im Festkörper sein^[100]. Solche sterisch anspruchsvollen Sauerstoffliganden sind nicht via [Co(η^5 -CH₂C₆H₅)₂] darstellbar; Decabenzylcobaltocen ist in der Literatur nicht beschrieben. Die Ursachen können sowohl der hohe sterische Anspruch des Cp^{Bz}-Liganden sein, welcher die Bildung von Bisligand-Komplexen verhindert, als auch ein sehr negatives Standardreduktionspotential sein.

2.2.9. Neue Fischer- und Schrock-(Azavinyliden)metallkomplexe stabilisiert mit L_R- und L*_R-Liganden.

2.2.9.1. Präparative Ergebnisse

Setzt man eine Dichlormethanolösung von Komplex **16** mit NaL*_{OMe} (**32**) um und erhitzt zum Rückfluß, so bildet sich der Tripod(azavinyliden)komplex [L*_{OMe}(CO)₂W≡C-N(*i*-Pr)₂] (**54**). Der Fortgang der Reaktion kann IR-spektroskopisch verfolgt werden: Die (CO)-Banden des Eduktes *tr*-[Br(γ -pic)₂(CO)₂W≡C-N(*i*-Pr)₂] (**16**)^[31] bei $\tilde{\nu} = 1947 \text{ cm}^{-1}$ (s) und $\tilde{\nu} = 1845 \text{ cm}^{-1}$ (s) werden

durch die CO-Banden des Produktes bei $\tilde{\nu} = 1916 \text{ cm}^{-1}$ (vs) und $\tilde{\nu} = 1796 \text{ cm}^{-1}$ (vs) ersetzt. Man isoliert die tiefrote kristalline Verbindung nach Chromatographie an Kieselgel in etwa 65 % Ausbeute (vgl. Abbildung 35).

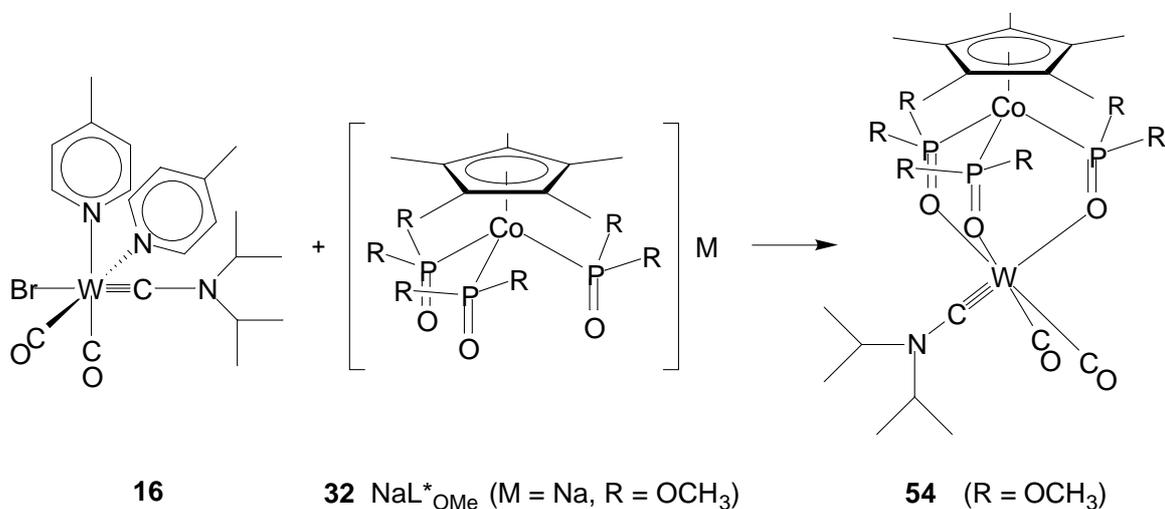


Abbildung 35: Synthese von $[\text{L}^*_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**54**).

Die Fischer-(Azavinyliden)metallkomplexe $[\text{L}^*(\text{R})(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ **19**, **20** und **54** lassen sich durch oxidierende Chlorierung mit Iodbenzoldichlorid in der Kälte oder mit Hexachlorethan unter Erwärmen in die Schrock-Komplexe $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**55**), $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{Mo}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**56**) und $[\text{L}^*_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**57**) überführen. Dies sind die ersten Schrock-(Azavinyliden)metallkomplexe mit tripodalen Sauerstoffliganden. Man isoliert die tiefvioletten (**55**, **57**) bzw. braunen (**56**) nach Chromatographie an - silanisiertem (**56**) - Kieselgel bei Raumtemperatur als mikrokristalline Feststoffe in Ausbeuten um 70 % d. Th. (vgl. Abbildung 36).

$[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{Mo}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**56**) ist der erste Schrock-Alkylidinkomplex von Molybdän mit tripodalen Sauerstoffliganden. Sowohl das elektronenreiche Metallzentrum als auch die gute sterische Abschirmung der Molybdän-Kohlenstoff-Mehrfachbindung durch den hoch alkylierten Azavinylidenliganden ermöglichen die Bildung von **56**. Setzt man hingegen Arylalkylidinkomplexe vom Typ $[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ mit stöchiometrischen Mengen Iodbenzoldichlorid oder Hexachlorethan um, so bilden sich zweikernige Molybdänkomplexe vom Typ $[\{\text{L}_{\text{OMe}}\text{MoCl}_2\}_2]$ [26]. Ändert man das Molverhältnis $[\text{L}_{\text{OR}}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ (R = Me, *i*-Pr)/Iodbenzoldichlorid auf 1/2, so erhält man Molybdänkomplexe des Typs

[L_{OR}MoCl₄] (R = Me, *i*-Pr) [26,101]. Die Verbindungen **55**, **56** und **57** verhalten sich gegenüber der Substitutionsreaktion mit Aminen und Alkoholen bzw. Alkoholaten inert. Bei den letztgenannten Reagenzien beobachtet man jedoch teilweise Zersetzung der Substrate.

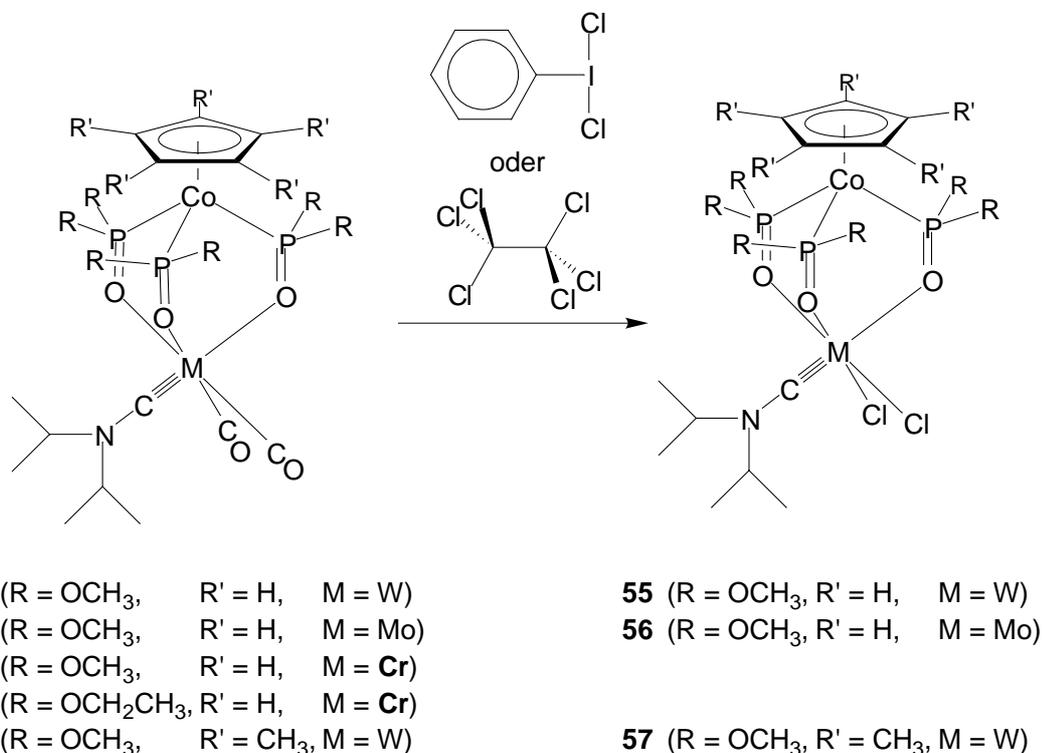


Abbildung 36: Synthese der *Schrock*-(Azavinyliden)metallkomplexe.

Die Verbindungen **55** und **56** lösen sich sehr gut in Dichlormethan, gut bis mäßig in Toluol, Benzol und Diethylether und sind in *n*-Pentan nahezu unlöslich. Der L_R-substituierte Komplex **57** löst sich sehr gut in Dichlormethan, Toluol und Benzol, gut in thf und Diethylether und noch mäßig in *n*-Pentan. Die Verbindungen sind kurzzeitig bequem an Luft handhabbar und zeigen in 90 °C warmen Toluol erst über mehrere Stunden Zersetzung.

Setzt man die *Fischer*-Komplexe **21a** und **21b** bei 190 K in Dichlormethan mit Iodbenzoldichlorid um, so verläuft die Reaktion zunächst analog zu **19**, **20** und **54**. Lässt man das Reaktionsgemisch erwärmen, beobachtet man unterhalb von 233 K erwartungsgemäß einen Farbumschlag von nahezu farblos nach violett und bei geringfügiger weiterer Erwärmung einen Farbumschlag von violett nach intensiv

grün. Diese paramagnetische grüne Verbindung ähnelt jener, die bereits im Kapitel 2.2.1.1. beschrieben worden ist.

Die Verbindungen **21a** und **21b** sind elektrochemisch aktiv, Abbildung 37 zeigt das CV von **21a**. Man beobachtet einen irreversiblen Redoxprozeß. Das Peaflächenverhältnis ist für $U_{pa}/U_{pk} \neq 1$, der Abstand zwischen U_{pa} und U_{pk} beträgt 100 mV; letzteres liegt auch an der hohen Potenzialänderung von 150 mV s^{-1} . Man kann den kathodischen Elektrodenprozeß wahrscheinlich einer Ein-Elektronen-Übertragung zuschreiben [88]. Verringert man die Potenzialänderung unter 100 mV s^{-1} , so beobachtet man nur noch irreversible kathodische Elektrodenprozesse. Möglicherweise kann man der ersten Oxidation die Bildung eines 17-VE-d⁵-Komplexes zuschreiben, der sukzessive weiter zersetzt wird. Man ermittelt für den Elektrodenprozeß $U(\mathbf{21a}^{0/-1}) = -0.84 \text{ V}$.

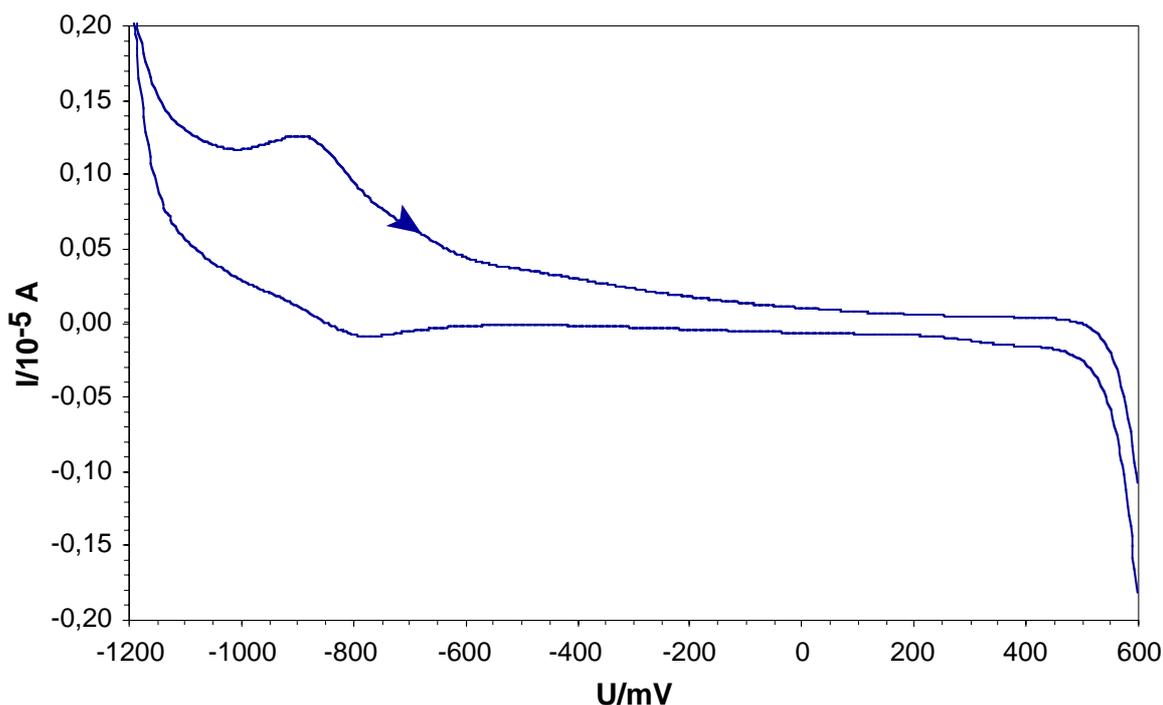


Abbildung 37: CV von $[\text{LOMe}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**21a**), 10^{-3} M in Aceton (Leitelektrolyt: $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{PF}_6]$, 10^{-3} M , Potentialänderung: 150 mV s^{-1} , 298 K , $U_{ua} = -1.8 \text{ V}$, $U_{uk} = 0.0 \text{ V}$) ($\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 0.00 \text{ V}$).

2.2.9.2. $^1\text{H-NMR-}$ und $^1\text{H-VT-NMR-Spektroskopie}$

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ (200 MHz, Aceton- d_6) der Verbindungen **54**, **55**, **56** und **57** zeigen, genau wie die Komplexe **19**, **20**, **21a** und **21b** unabhängig von der Temperatur für die Isopropylgruppen des Azavinylidenliganden ein A_6X -Spinsystem. Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (200 MHz, Aceton- d_6) von **54** findet man wie bei **19**, **20** und **21a** bei Raumtemperatur für die Methylprotonen von L_{OMe} ein virtuelles Quartett (OCH_3 , $[\text{A}[\text{X}_3]_2]_3$ -Spinsystem, $^3J_{\text{H-P}} \approx 11$ Hz), was lokale C_{3v} -Symmetrie für den Liganden in einem C_s -symmetrischen Komplex indiziert. Nimmt man in 10 K Schritten abwärts $^1\text{H-NMR-VT-Spektren}$ Spektrum (200 MHz, Aceton- d_6) auf, so wird das virtuelle Quartett breiter bis hin zu einem Singulett. Unterhalb der Koaleszenztemperatur bis hin zu 190 K findet man gut aufgelöste Multipllett-Strukturen – eine Signalgruppe aus einem Dublett und zwei Triplets mit $^3J_{\text{H-P}}$ -Kopplungskonstanten von jeweils etwa 11 Hz ($\text{AB}_2[\text{X}_3]_2[\text{Y}_3]_2[\text{Z}_3]_2$ -Spinsystem) –, wie für eine C_s -symmetrische Spezies erwartet. Die Koaleszenztemperatur liegt bei **54** gegenüber **19** um einige K tiefer. Die Ursache ist höchstwahrscheinlich, dass aufgrund des größeren sterischen Anspruch des L^*_{OMe} - gegenüber dem L_{OMe} -Liganden die Aktivierungsenergie für das Durchlaufen des trigonal-prismatischen Übergangszustands beim symmetrieäquilibrierenden Trigonal-Twist-Mechanismus erhöht ist.

In der Literatur wird über den Komplex $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-NEt}_2]$ ^[102] als Nebenprodukt einer Synthese berichtet. Das Molekül verhält sich dynamisch auf der NMR-Zeitskala. Löst man bei -50 °C Komplex $tr\text{-}[\text{Br}(\gamma\text{-pic})_2(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**16**) in Dichlormethan und initiiert die Decarbonylierung in Gegenwart von NaTp (**2b**), so bildet sich der Komplex $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**58**), welchen man nach Chromatographie an silanisierendem Kieselgel bei -35 °C in sehr geringer Ausbeute als hellroten Feststoff isoliert. Spektroskopische Untersuchungen weisen den Komplex **58** als starr auf der NMR-Zeitskala aus. Man findet unabhängig von der Temperatur für den Tp-Liganden einen Signalsatz aus zwei Triplets und je zwei Signalsätze aus zwei Dubletts jeweils im Intensitätsverhältnis 2/1, was deutlich C_s -Symmetrie indiziert. Dieser Befund ist konform mit Literaturdaten über analoge Tp^* -Komplexe ^[29].

Die ^1H -NMR-Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) der Verbindungen **55**, **56** und **57** zeigen für die Methylprotonen des Tripodliganden eine Signalgruppe aus einem Dublett und zwei Triplets mit $^3J_{\text{H-P}}$ -Kopplungskonstanten von jeweils etwa 11 Hz ($\text{AB}_2[\text{X}_3]_2[\text{Y}_3]_2[\text{Z}_3]_2$ -Spinsystem), wie für eine C_s -symmetrische Spezies erwartet. Die *Schrock*-Komplexe sind gegenüber den *Fischer*-Komplexen starr auf der NMR-Zeitskala. Eine empfindliche Sonde für die Erhöhung der Oxidationsstufe des Zentralmetalls ist die Resonanzfrequenz des Septetts der Methinprotonen der Isopropylgruppen. Die drastisch verringerte Elektronendichte am Metall wirkt sich über das Vinyliden-Kohlenstoffatom und das Stickstoffatom bis hin zu den Isopropylgruppen durch eine deutlich Entschirmung aus. Die Tieffeldverschiebung beträgt durchschnittlich 1 bis 3 ppm gegenüber der entsprechenden chemischen Verschiebung im *Fischer*-Komplex. Dies korrespondiert deutlich mit einer noch verstärkten Involvierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in die $\text{C}_{\text{Alkyldin}}\text{-N}$ -Bindung im Sinn einer erheblich schwächeren $\text{M}(\text{d}_\pi) \rightarrow \text{C}_{\text{Alkyldin}}(\text{p}_\pi)\text{-}\pi$ -Rückbindung als im *Fischer*-Komplex. Die Signale der Cyclopentadienylprotonen (**56** und **57**) des Tripodliganden erfahren ebenfalls eine mit der Oxidation des Zentralmetalls verbundene Entschirmung und eine Tieffeldverschiebung von etwa 0.2 ppm.

2.2.9.3. $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}\text{-Spektroskopie}$

Das $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, Aceton- d_6) der Verbindung **54** zeigt bei Raumtemperatur ein Singulett bei 112.0 ppm mit hoher natürlicher Halbwertslinienbreite, die durch Quadrupolrelaxation (^{59}Co , $I = 7/2$) verursacht wird. Dieser Befund indiziert ebenfalls lokale C_{3v} -Symmetrie für den Tripodligand (A_3 -Spinsystem). Nimmt man in 10 K Schritten $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-VT-NMR}$ -Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) auf, so geht das bei Raumtemperatur beobachtete Singulett unterhalb von 230 K in ein breiteres, feinstrukturiertes Signal über. Bei 190 K findet man ein AB_2 -Spinsystem (vgl. Abbildung 16), welches für einen C_s -symmetrischen Komplex erwartet wird. Die natürlichen Halbwertslinienbreiten der Resonanzlinien nehmen mit fallender Temperatur durch steigende Abkopplung von der Quadrupolrelaxation ab. Die $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) der Verbin-

dungen **55**, **56** und **57** korrespondieren mit den ^1H -NMR-Spektren und zeigen ebenfalls den Einfluß der Oxidation des Metalls. Man findet bei Raumtemperatur AX_2 -Spinsysteme, i.e. je ein Triplett um 105 ppm und ein Dublett um 130 ppm. Die Kopplungskonstanten betragen etwa $^3J_{\text{PA-PX}} \approx 140$ Hz.

2.2.9.4. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-Spektroskopie

Die Resonanzlinie des $\text{C}_{\text{Alkylidid}}$ -Kohlenstoffatoms wird aufgrund der Oxidation des Metalls deutlich tieffeldverschoben, bedingt durch die schwache $\text{M}(\text{d}_\pi) \rightarrow \text{C}(\text{p}_\pi)\text{-}\pi$ -Rückbindung. Vergleicht man **55** und **57** (vgl. Tabelle 11) mit Tripod(dichloro)metall(arylalkylidin)komplexen des *Schrock*-Typs, z. B. $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-}i\text{-Pr}]$ ^[26] ($\delta(\text{W}\equiv\text{C}) = 318.6$ ppm), findet man auch hier den generellen Trend bestätigt: Die Azavinylidenkomplexe **55**, **56** und **57** besitzen aufgrund der additiven Wirkung von positivem induktivem Effekt des *N,N*-(Diisopropylamino)azavinylidenliganden mit dem π -Donorvermögen des Tripodliganden überdurchschnittlich elektronenreiche Metalle.

Tabelle 15: IR-spektroskopische Daten von *Fischer*- und *Schrock*-Komplexen.

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{P}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$
$[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (19)	1554	1125
$[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (55)	1513	1118
$[\text{L}^*_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (54)	1539	1118
$[\text{L}^*_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (57)	1591	1120
$[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (20)	1539	1131
$[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cl}_2\text{Mo}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (56)	1529	1121

Die $\nu(\text{C}_{\text{Alkylidid}}\text{-N})$ -Valenzschwingungen (**55** und **56**) werden im Vergleich zu den *Fischer*-Komplexen **19** und **20** langwellig verschoben (vgl. Tabelle 15), was ebenfalls für eine noch erhöhte Konjugation des einsamen Elektronepaars am Stickstoff über die $\text{C}_{\text{Alkylidid}}\text{-N}$ -Bindung im Sinn einer schwächeren $\text{M}(\text{d}_\pi) \rightarrow \text{C}(\text{p}_\pi)\text{-}\pi$ -Rückbindung als im *Fischer*-Komplex und damit für ein großes Gewicht der Resonanzform **B** (vgl. Abbildung 14) spricht. Die langwellige Verschiebung der $\text{P}(\text{O})$ -

Valenzschwingungsfrequenzen des Tripodliganden indiziert eine Abnahme der Bindungsordnung der P=O-Doppelbindung und weist darauf hin, daß in diesen Metall(VI)-Komplexen mehr π -Elektronendichte aus dem Tripodsystem abgezogen wird, als dies in den *Fischer*-Komplexen der Fall ist. Dies führt bei **55** und **56** zu einer erkennbaren Schwächung der P(O)-Bindungen.

2.2.9.5. *Massenspektrometrie*

Das FAB⁺-MS von **54** zeigt m/z-Werte der Fragmentationen [M - CO]⁺ und [M - C₅(CH₃)₅]⁺ (100 %), denen sich Peaks mittlerer bis schwacher Intensität zuordnen lassen. Die Isotopenmuster entsprechen in Lage und Intensitätsverhältnissen den berechneten. Die EI-Massenspektren der Verbindungen **55**, **56** und **57** sind einheitlich. Der höchste m/z-Wert des Spektrums läßt sich jeweils dem Molekülion [M]⁺ zuordnen. Den Fragmentierungsprozessen bzw. den m/z-Werten der Fragmentationen [M - CH(CH₃)₂]⁺ sowie [M - CN{CH(CH₃)₂}]⁺ lassen sich Peaks mittlerer Intensität zuordnen, deren Isotopenmuster in Lage und Intensitätsverhältnissen den berechneten entsprechen. Man beobachtet demnach für die Komplexe die Abspaltung des gesamten Alkylidineliganden. Bei einem m/z-Wert von 43 beobachtet man in beiden Massenspektren die Detektion von [CH(CH₃)₂]⁺ mit einer relativen Intensität von etwa 35 %.

2.2.10. **Neue *Fischer*- und *Schrock*-(Azavinyliden)metallkomplexe stabilisiert mit L_R- und L*_R-Liganden: Hochaktive ROMP-Katalysatoren.**

2.2.10.1. *Einleitung und Allgemeines*

Alkyliden- und Alkylidinkomplexe sind sowohl von wissenschaftlichem als auch von kommerziellem Interesse, da viele Vertreter dieser Stoffklasse die Alken- bzw. Alkinmetathese katalysieren können. In der Literatur wurde kürzlich der Tripod(arylalkyliden)komplex [L_{O-i-Pr}Cl(O)W=CH-*p*-tol] [26] als Katalysator für die Alkenmetathese vorgestellt. Diese läuft wahrscheinlich nach dem heute allgemein

akzeptierten *Chauvin*-Mechanismus ab ^[103]. Hierbei wird nach Insertion in die C=C-Doppelbindung ein Metallacyclobutan gebildet (vgl. Abbildung 38). Die Metathese cyclischer Alkene liefert Polyalkene; diesen Prozeß bezeichnet man als ROMP. Voraussetzung ist eine „freie Koordinationsstelle“ am Metall, die bei koordinativ gesättigten Systemen durch einen Cokatalysator geschaffen werden muß. Als solche finden heute heterogene Systeme wie Mo(CO)₆ auf Al₂O₃, AlCl₃, VCl₄, WCl₆, SnCl₄, und homogene Systeme wie TiCl₄/Et₃Al und WCl₆/Ethanol/Et₂AlCl verbreitet Anwendung.

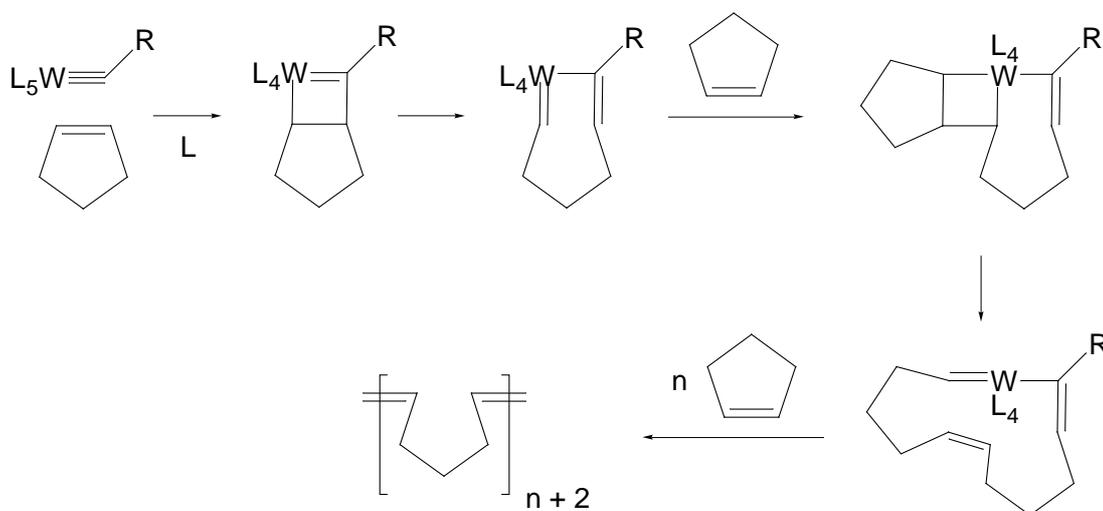


Abbildung 38: *Chauvin*-Mechanismus.

2.2.10.2. Präparative Ergebnisse und Diskussion

Die beschriebenen *Fischer*- und *Schrock*-Azavinylidenkomplexe **19**, **20**, **21a**, **21b**, **54**, **55**, **56** und **57** sollten aufgrund ihres Strukturelements [M=C=N] in der Lage sein, die Alkenmetathese zu katalysieren. Weiterhin favorisiert die hohe thermische Stabilität und kurzfristige Belastbarkeit durch Luft und Feuchtigkeit diese Komplexe als (Prä)katalysatoren. Da die Systeme koordinativ gesättigte d⁶-ls-18-VE-ML₆- bzw. d⁰-16-VE-ML₆-Komplexe sind, werden geeignete Cokatalysatoren benötigt. Hierfür kommen sich AlCl₃ und MAO in Frage. In einem typischen Katalyseversuch wurden zwischen 3 und 5 μmol Katalysator in einer Lösung aus 0.05 – 0.01 mol Cycloalken bzw. *Cyclopent-2-en-1-on* in Benzol ([Kat]/[Monomer] ≈ 1/20000) bzw. direkt im Monomer gelöst. Die Monomere können in technischer

Qualität eingesetzt werden. Als Cokatalysatoren gibt man zu der schnell gerührten Lösung einen 20- bis 100-fachen stöchiometrischen Überschuß an MAO ($[Al] = 1.538 \text{ mmol l}^{-1}$ in Toluol) bzw. ein stöchiometrisches Äquivalent $AlCl_3$ als Suspension in Toluol. Den polymeren Rückstand trägt man nach spätestens 2 h in etwa 200 ml schnell gerührtes Methanol ein, filtriert den Rückstand ab und trocknet diesen im Feinvakuum.

Die katalytische Aktivität der *Fischer*-Azavinylidenkomplexe **19**, **20** und **21a** gegenüber der ROMP von Cyclopenten und Norbornen nimmt mit $AlCl_3$ oder MAO als Cokatalysator in der Reihe **19** < **20** < **21a** deutlich zu. Nennenswerte Aktivität besitzt **21a**. Die Verbindungen **19**, **20** und **21a** sind die ersten katalytisch aktiven *Fischer*-Komplexe mit tripodalen Sauerstoffliganden. Dies ist besonders in bezug auf $[L_{OMe}(CO)_2Cr\equiv C-N(i-Pr)_2]$ (**21a**) überraschend, da in einem Standardwerk über Alkyldinkomplexe zu lesen steht: „*The corresponding chromium carbyne complexes gave no metathesis products. Similary chromium carbene complexes do not catalyze metathesis reactions.*“^[104]. Oft katalysieren Komplexe zwar die ROMP von Cycloalkenen, selten jedoch gleichzeitig die ROMP von Cycloalkenonen wie bspw. Cyclopentenon, da eine Insertion in die C=O-Doppelbindung zur oxidativen Deaktivierung des Katalysators führen kann. Chrom ist zwar oxophil, hier jedoch als elektronenreiches, weiches Cr(0) für den Sauerstoff kein idealer Reaktionspartner. Nur *Schrocks* – mittlerweile auch technisch eingesetzte – tetrakoordinierte Alkyldidenkomplexe vom Typ $[M(=CHCMe_2Ph)(=NAr)(OR)_2]$ (M = Mo, W)^[16] zeigen sogar gegenüber der riesigen Palette an Rutheniumalkyldidenkomplexen eine konkurrenzfähige Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Löst man **21a** unter Zugabe von wenig Toluol in *Cyclopent-2-en-1-on* und gibt MAO als Cokatalysator ($1/30 < [21a]/[MAO] < 1/100$) hinzu, so beobachtet man einen deutlichen Farbumschlag von blaßrot nach farblos. Einen Augenblick später wird das Reaktionsgemisch unter Wärmeentwicklung fest.

Die katalytische Aktivität der *Schrock*-Azavinylidenkomplexe **55**, **56** und **57** gegenüber der ROMP von Cyclopenten und Norbornen nimmt mit $AlCl_3$ oder MAO als Cokatalysator in der Reihe **56** < **55** \approx **57** zu. Besonders geeignet ist $[L^*_{OMe}Cl_2W\equiv C-N(i-Pr)_2]$ (**57**) aufgrund seiner guten Löslichkeit in lipophilen Me-

dien. Löst man **57** in Norbornen oder Cyclopenten und gibt AlCl_3 oder MAO als Cokatalysatoren ($1/20 < [\mathbf{57}]/[\text{MAO}] < 1/60$; $[\mathbf{57}]/[\text{AlCl}_3] < 1/5$) hinzu, so beobachtet man einen deutlichen Farbumschlag von blaßviolett nach farblos. Wenig später wird das Reaktionsgemisch unter leichter Wärmeentwicklung fest. Ebenso gut katalysiert **57**/MAO die ROMP von Cyclopentenon ($1/20 < [\mathbf{57}]/[\text{MAO}] < 1/60$). Die katalytische Aktivität aller *Fischer*- und *Schrock*-Azavinylidenkomplexe **19**, **20**, **21a**, **21b**, **54**, **55**, **56** und **57** gegenüber *cis*-Cycloolefinen ist eher als schwach einzustufen.

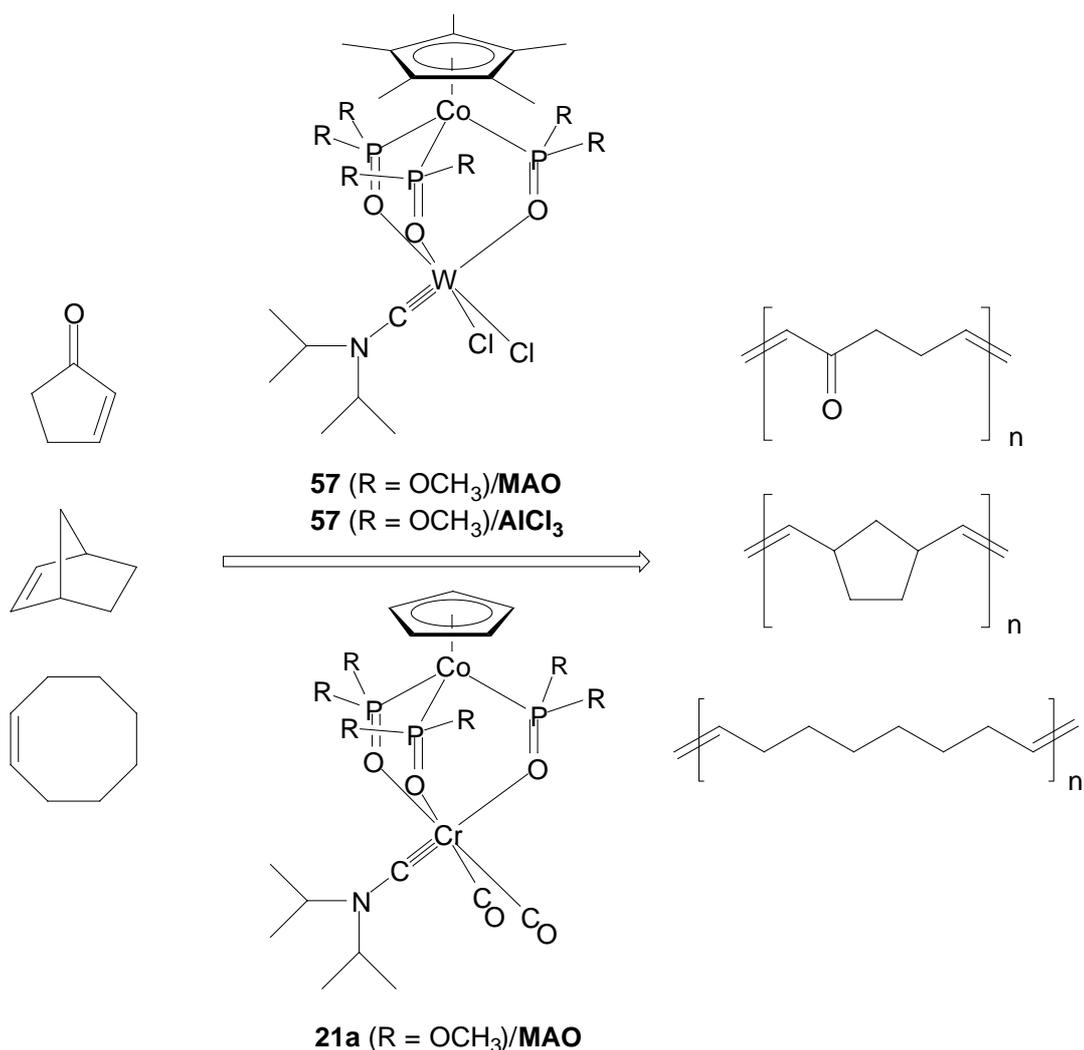


Abbildung 39: ROMP-Katalyse mit *Fischer*- und *Schrock*-Komplexen

$[\text{L}^*\text{OMe}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C}-\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ (**21a**) und $[\text{L}^*\text{OMeCl}_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ (**57**).

Über die genaue Wirkung der Cokatalysatoren läßt sich keine endgültige Aussage treffen. Umsetzungen von **21a** und **57** mit AlCl_3 und MAO im präparativen

Maßstab führen zu keinen charakterisierbaren Produkten. Es entstehen farblose, äußerst empfindliche Öle. Setzt man **57** mit halogenabstrahierenden Reagenzien wie TlNO_3 oder AgNO_3 in Benzol um, so beobachtet man dieselbe Farbaufhellung wie bei Zugabe von AlCl_3 oder MAO während der Katalyse. Die Systeme **57**/ TlNO_3 bzw. **57**/ AgNO_3 sind jedoch katalytisch völlig inaktiv. Dies schafft zumindest hier berechnete Zweifel an der weit verbreiteten Meinung, die katalytische Aktivität solcher *Schrock*-Komplexe beruhe auf der Abstraktion eines Chloroliganden durch AlCl_3 unter Bildung eines $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ions. Abbildung 40 zeigt ein struktur- und energieoptimiertes Modell einer solchen „ $[\text{LOMeCIW}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^+$ -Spezies“ in der ersten Solvathülle.

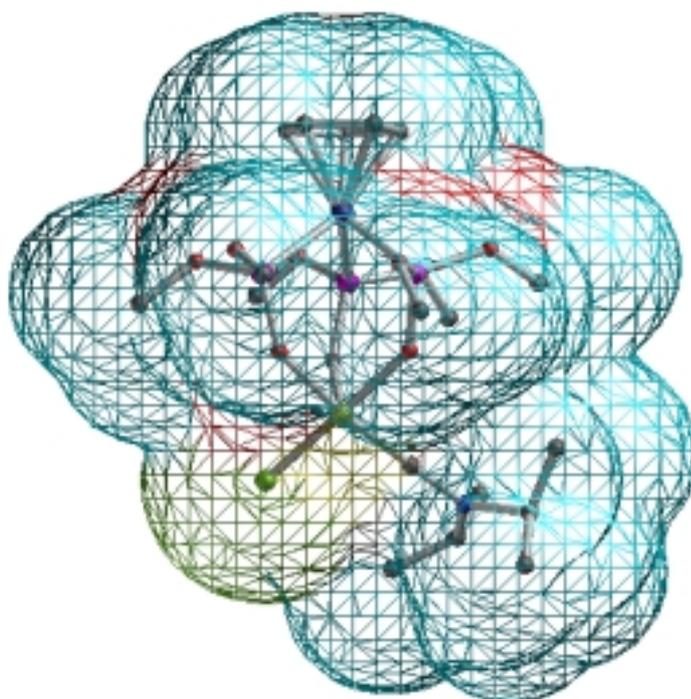


Abbildung 40: CS Chem3D Pro[®]-Plot ^[74] von „ $[\text{LOMeCIW}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^+$ “. Struktur- und energieoptimierte Modellrechnung.

Am Modell erkennt man, dass „ $[\text{LOMeCIW}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]^+$ “, umgeben mit einer vollständigen, ersten Solvathülle, noch den Kontakt des Monomeren zum katalytisch aktiven Metallzentrum (gelb dargestellt) gestattet. Dies scheint jedoch nicht die einzige plausible Möglichkeit der Wechselwirkung zu sein. Die Alkyliden-

komplexe $\{\text{Tp}(\text{CF}_3\text{SO}_3)[\text{N}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2]\text{W}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}\}$ ^[105] und $\{\text{Tp}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}](\text{NPh})\text{W}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{R}\}$ (R = Ph, CH₃) ^[106] sind ebenfalls mit AlCl₃ wirksame Metathesekatalysatoren, obschon sie keine Halogenoliganden enthalten. $[(\text{CH}_2\text{-}t\text{-Bu})_3\text{Cl}(\text{O})\text{W}]$ reagiert mit AlCl₃ zu einem Addukt, in welchem das lewis-acide AlCl₃ über den Oxoliganden gebunden wird ^[107]. Eine ähnliche Wechselwirkung wäre auch zwischen den Carbonylsauerstoffatomen bzw. den P=O-Gruppen des Sauerstoffliganden und AlCl₃ in den *Fischer*-Komplexen denkbar.

Bei den erhaltenen Polyalkenen handelt es sich um weiße, wenig elastische und kaum quellbare Feststoffe. Die bandenarmen IR-Spektren (KBr-Matrix) zeigen C-H-Valenzschwingungen $[2940 - 2860 \text{ cm}^{-1} (\text{s}) \nu(\text{C-H})]$ und C-C-Valenzschwingungen $[\text{um } 1000 \text{ cm}^{-1} (\text{m}) \nu(\text{C-C})]$. Die schwache C=C-Valenzschwingung (um 1640 cm^{-1}) wird selten beobachtet. Man beobachtet jedoch C-H-Deformationsschwingungen der RHC=CHR-Gruppe $[\text{um } 970 \text{ cm}^{-1} (\text{m}) \delta_{\text{oop}}(\text{C-H})]$. Die bandenarmen IR-Spektren (KBr-Matrix) der Polyalkenone zeigen C-H-Valenzschwingungen $[2940 - 2860 \text{ cm}^{-1} (\text{s}) \nu(\text{C-H})]$, C=C-Valenzschwingungen $[\text{um } 1640 \text{ cm}^{-1} (\text{m}) \nu(\text{C=C})]$, C-C-Valenzschwingungen $[\text{um } 1030 \text{ cm}^{-1} (\text{m}) \nu(\text{C-C})]$ sowie eine intensive Carbonylabsorption $[\text{um } 1730 \text{ cm}^{-1} (\text{vs}) \nu(\text{C=O})]$.

2.2.11. Neue *Fischer*-(Arylalkylidin)metallkomplexe stabilisiert mit tripodalen Sauerstoffliganden.

2.2.11.1. Präparative Ergebnisse

Setzt man ein Metallhexacarbonyl $\text{M}(\text{CO})_6$ (M = Cr, W) mit frisch vorbereitetem *p*-Tolylolithium um, so bilden sich via nucleophiler Addition an das Carbonyl-Kohlenstoffatom die entsprechenden *Lithiumpentacarbonyl[(4-methylphenyl-1-methoxyalkyliden)]metallate* $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{O})\text{-}p\text{-tol}]$ (M = Cr, W ^[108]). Diese kann man aus wässriger Lösung als $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{O})\text{-}p\text{-tol}]$ -Komplexe fällen (M = Cr (**59**), W (**60**) ^[108]). Diese Verbindungen können via Acyl-Sauerstoff-Abstraktion durch Trifluoressigsäureanhydrid oder Oxalsäuredihalogenide in die entsprechenden *tr*-Halogeno(*tetracarbonyl*)[(4-methylphenyl-1-alkylidin)]metall(0)-Komplexe

tr -[Br(CO)₄M≡C-*p*-tol] (M = Cr (**62**), W (**61**) [109]) überführt werden. Diese äußerst labilen Spezies fängt man mit einem Überschuß an labilen σ -Donor-Liganden wie Pyridin oder Picolin ab, wobei zwei der vier CO-Liganden via Decarbonylierung verdrängt werden (vgl. Abbildung 41). Nach Flash-Chromatographie an silanisiertem Kieselgel bei etwa - 40 °C (**64**) isoliert man in guten Ausbeuten die entsprechenden *tr*-Bromo(dicarbonyl)bis(4-methylpyridin)[(4-methylphenyl-1-alkylidid)metall(0)-Komplexe tr -[Br(γ -pic)₂(CO)₂M≡C-*p*-tol] (M = Cr (**64**), W (**63**) [110]).

Löst man bei Raumtemperatur tr -[Br(γ -pic)₂(CO)₂W≡C-*p*-tol] (**63**) in Dichlormethan und initiiert die Decarbonylierung in Gegenwart von NaL_{OPh} (**1g**) durch Erhitzen, so bildet sich der Komplexe [L_{OPh}(CO)₂W≡C-*p*-tol] (**65**). Man isoliert diesen nach Chromatographie an Kieselgel in 70 %-iger Ausbeute als roten Feststoff.

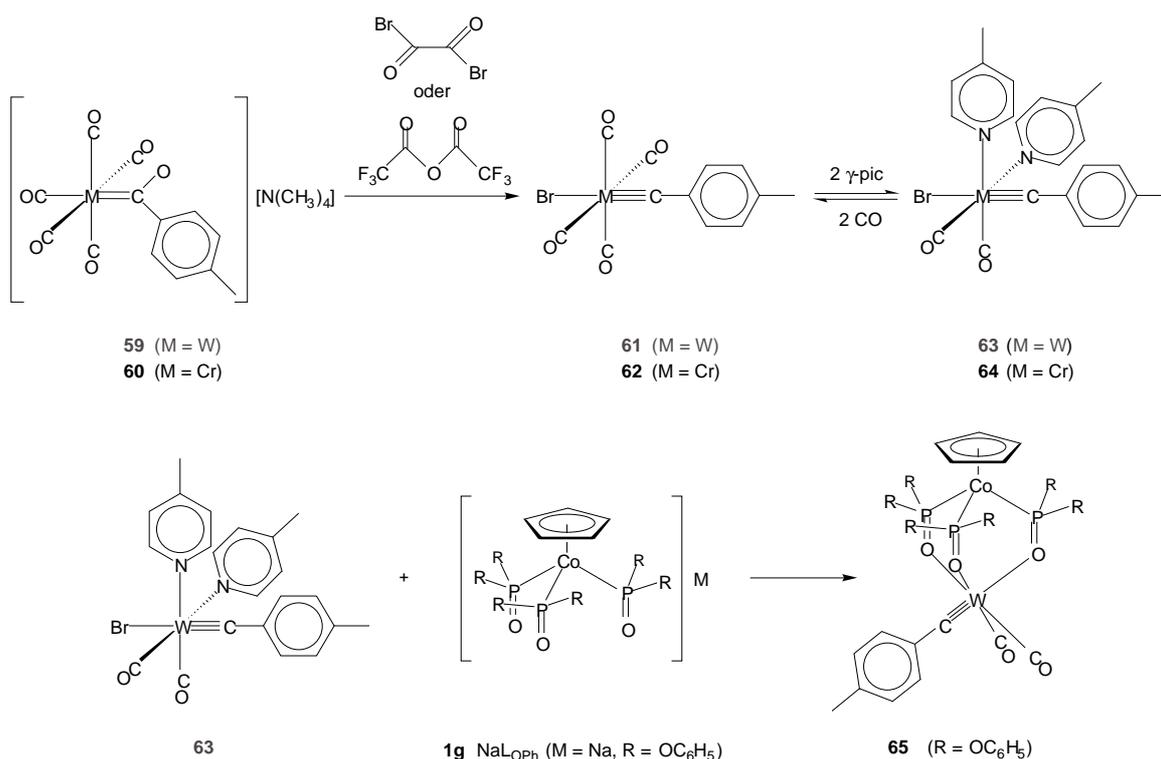


Abbildung 41: Synthese der Fischer-(Arylalkylidene)metallkomplexe.

Die analoge Umsetzung von tr -[Br(γ -pic)₂(CO)₂Cr≡C-*p*-tol] (**64**) mit AgL_{OMe} (**1a**), AgL_{OEt} (**1e**), NaL_{OMe} (**1c**), oder NaL_{OEt} (**1d**) in verschiedenen Lösemitteln unter verschiedenen Reaktionsbedingungen lieferte nach Chromatographie an silani-

siertem Kieselgel bei verschiedenen Temperaturen einen roten Feststoff, dessen ^1H -NMR-, ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-spektroskopischen Daten die Struktur $[\text{L}_R(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ plausibel machen. Die Verbindung ist jedoch stets mit einer weiteren, paramagnetischen Komponente verunreinigt, welche durch Kristallisation oder neuerliche Chromatographie nicht abtrennbar ist. Der mit **64** vorgeformte Precursor scheint für diese Art von Reaktion prädestiniert zu sein: Dieser bzw. dessen Folgeprodukte sind spektroskopisch einfach zu identifizieren. Die Decarbonylierung läuft in Dichlormethan, welches für diese Reaktionen das bevorzugte Lösemittel ist, hinreichend langsam, wie zeitabhängige IR-Untersuchungen gezeigt haben (vgl. Abbildung 42). Der Sauerstoffligand muß bei der Substitution keine starken π -Akzeptorliganden verdrängen.

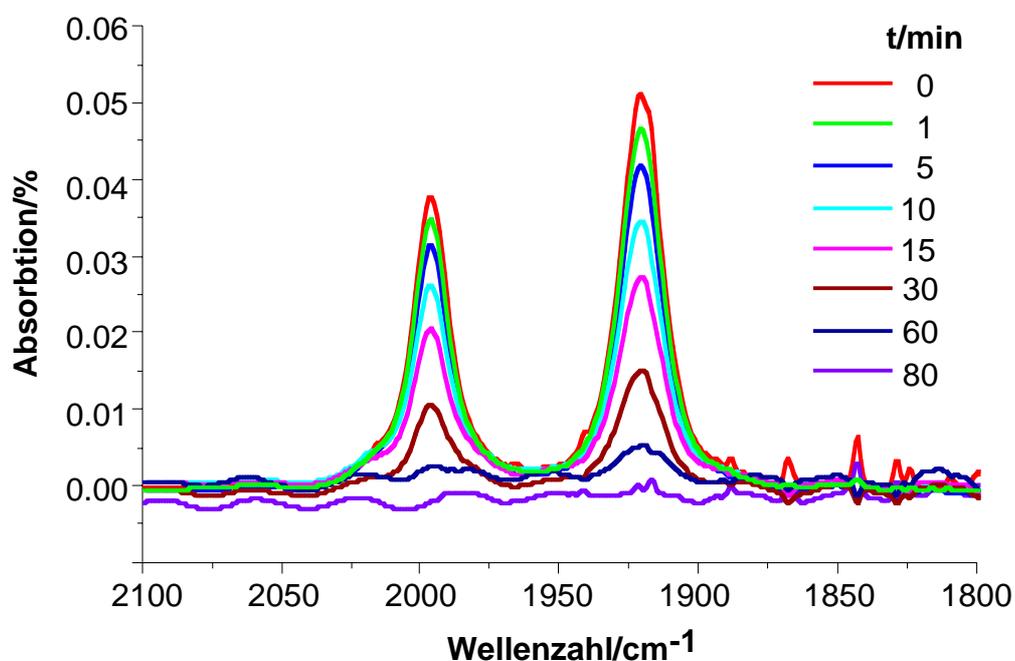


Abbildung 42: Zeitabhängige IR-Spektren einer Dichlormethanolösung von $tr\text{-}[\text{Br}(\gamma\text{-pic})_2(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C}-p\text{-tol}]$ (**64**) (Carbonylbereich).

2.2.11.2. Spektroskopische Untersuchungen

Die ^1H -NMR-Spektren (200 MHz, Aceton- d_6) der Verbindungen **60**, **64** und **65** zeigen ein Singulett für die Methylgruppe und das typische Signalmuster eines $[\text{AB}]_2$ -Spinsystems mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{A-B}} \approx 7.8$ Hz für die Ringprotonen des p -Tolyl-Liganden. Das ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, Aceton- d_6) der Ver-

bindung **64** zeigt darüberhinaus ein weiteres Singulett für die Methylgruppen der enantiotopen γ -Picolin-Liganden sowie Multipletts für die Ringprotonen ($[AB]_2$ -Spinsystem, $^3J_{A-B} \approx 5.5$ Hz). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, Chloroform- d_1) von Komplex **65** findet man für die Ringprotonen der OPh-Gruppen des Sauerstoffliganden ein breites Multiplett ($AB_2[[XY]_2Z]_3$ -Spinsystem).

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{O})-p\text{-tol}]$ (**59**) lässt sich problemlos IR-spektroskopisch identifizieren: Zieht man von dem bandenarmen Spektrum jenes von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ ab, so bleibt außer den Carbonylbanden nur eine intensive $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionsbande im Acylbereich bei 1123 cm^{-1} . Die Resonanz des Alkyliidenkohlenstoffatoms findet man im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 289 ppm. Die IR-Spektrum von **64** und **65** zeigen, wie für oktaedrische, C_s -symmetrische Komplexe mit zwei *cis*-ständigen Carbonylliganden typisch, zwei sehr intensive Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität. Dies entspricht zwei enantiotopen CO-Liganden [**64**: 1985 (vs) ν_s ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1916 (vs) ν_{as} ($\text{C}\equiv\text{O}$); **65**: 1956 (vs) ν_s ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1855 (vs) ν_{as} ($\text{C}\equiv\text{O}$)]. Diese Werte liegen deutlich höher als jene der Azavinylidenkomplexe **19**, **20**, **21a** und **21b** (vgl. Tabelle 7) und für Komplexe mit diskreten $\text{M}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen im erwarteten Bereich.

2.3. Schlußbetrachtung II

Die beschriebenen *Fischer*- und *Schrock*-Azavinylidenkomplexe **19**, **20**, **21a**, **21b**, **54**, **55**, **56** und **57** sind die ersten Verbindungen dieser Art mit tripodalen Sauerstoffliganden. Sie erweisen sich zusammen mit einem geeigneten Cokatalysator als hochaktive ROMP-Katalysatoren für die Metathese cyclischer Alkene und Alkenone. Die Polyalkene und Polyalkenone sollten auf deren Molmassenverteilung und physikalischen Eigenschaften hin untersucht werden. Durch Upscaling bzw. ROMP in verdünnter Monomerenlösung könnte der Einschluß (Einknäuelung) des katalytisch aktiven Zentrums als limitierender Faktor minimiert werden.

Die außergewöhnlich elektronenreichen Metallzentren scheinen dabei eine große Rolle zu spielen. Die Wahl des Sauerstoffliganden gestattet es, die Löslichkeit der Komplexe auf bestimmte Anforderungen zuzuschneiden. Die Synthese von zu **21a** und **21b** analogen *Fischer*-Arylalkylidinkomplexen von Chrom, welche mit tripodalen Sauerstoffliganden stabilisiert sind, scheiterte abermals [24,25,26]. Angesichts der hohen Labilität, i.e. Aktivität solcher Spezies und der leichten kommerziellen Verfügbarkeit von Chrom, bleibt die Synthese von $[L_R(CO)_2Cr\equiv C-Ar]$ -Komplexen eine Herausforderung, da jene im Gegensatz zu Azavinylidenverbindungen deutlich hydrolysestabiler sein dürften.

Mit Halbsandwichkomplexen vom Typ $[Cp^RCo(acac)]^+$ konnten vielseitige Precursor für die Chemie in wässriger und nicht-wässriger Lösung synthetisiert werden. Über solche Verbindungen kann man in einer eleganten Synthese zu sterisch anspruchsvollen, tripodalen Sauerstoffliganden gelangen, welche bspw. geeignet sind, um Alkyliden- und Alkylidinkomplexe zu stabilisieren. Darüberhinaus sind die katalytischen Eigenschaften von $[Cp^*Co(acac)(OH_2)][BF_4]$ (**28**) von Interesse. Es sollte ausgelotet werden, ob solche Komplexe die Hydrolyse von Phosphorsäureestern in wässriger Lösung katalysieren können. Komplexe, die unter physiologischen Bedingungen stabil sind und hinreichende katalytische Aktivität besitzen, kämen möglicherweise als Abbaureagenzien für Nervengase auf Basis von Phosphorsäureestern [111] in Betracht. Um dies auszuloten, kann eine Lösung der Modellverbindung *p*-Nitrophenylphosphat (NP) mit einem Puffer (pH

= 7) und katalytischen Mengen von **28** umgesetzt werden und die Bildung von *p*-Nitrophenol im UV/VIS-Spektrum zeitabhängig verfolgt werden.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

3.1.1. Arbeitsweise

Alle Arbeiten, Synthesen und Probenvorbereitungen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft in einer Inertgasatmosphäre aus trockenem Stickstoff in vakuumdichten sekurierten Apparaturen mit der üblichen *SCHLENK*-Technik ausgeführt. Erforderlichenfalls wurden Edukte oder Lösemittel über Vakuumlinien einkondensiert. Die für sämtliche Operationen verwendeten Lösemittel wurden nach den üblichen Standardmethoden ^[112,113] gereinigt und getrocknet und zur Aufbewahrung mit Stickstoff gesättigt. Die Lösemittel Aceton p.a. und *n*-Heptan p.a. der Firma *E. MERCK* (Darmstadt) wurden deoxygeniert und über 4-Å-Molekularsieb unter Stickstoff aufbewahrt.

Säulenchromatographie wurde inert in vollständig thermostatisierbaren Säulen von 40 cm Länge und einem Durchmesser von 3.5 cm betrieben. Zur Thermostatisierung der Glasapparaturen wurde ein Kryostat der Firma *COLORA MESSTECHNIK GMBH* (Lorch/Württ.) verwendet. Kühlmittel war technisches *i*-Propanol. Das als stationäre Phase verwendete Kieselgel 60[®] (0.06 – 0.20 mm) der Firma *E. MERCK* (Darmstadt) wurde vor Gebrauch erst für einige Stunden im Membranpumpenvakuum bei 70 °C getrocknet und anschließend solange bei Temperaturen von nicht über 100 °C im Hochvakuum ausgeheizt, bis kein Ausgasen von Wasser mehr beobachtbar war. Das so vorbereitete Kieselgel wurde zur Verwendung als stationäre Phase in der schonenden, inertem Tieftemperaturchromatographie nach einer modifizierten Literaturvorschrift ^[114] silanisiert (s.u.). Zur Chromatographie verwendetes Kieselgel wurde zur Aufbewahrung von längstens sechs Monaten mit Stickstoff beladen.

3.1.2. Spektroskopische Aufnahmebedingungen

Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösemitteln, welche sorgfältig deoxygeniert und unter Stickstoff über 4-Å-Molekularsieb aufbewahrt wurden, in Glasröhrchen von 5 mm Durchmesser aufgenommen. Die Lösungskonzentrationen betragen 0.05 M. Die gemessene chemische Verschiebung, nach der δ -Konvention (positiv tieffeld) in ppm angegeben, ist auf die Resonanzlinienlage unvollständig deuterierter Lösemittelanteile intern referenziert (Aceton- d_6 : $\delta_{\text{H}} = 2.08$ ppm, Benzol- d_6 : $\delta_{\text{H}} = 7.21$ ppm, Dichlormethan- d_2 : $\delta_{\text{H}} = 5.31$ ppm und Chloroform- d_1 : $\delta_{\text{H}} = 7.24$ ppm). Zur Charakterisierung der NMR-Signale werden folgende Abkürzungen benutzt: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, q für Quartett, quin für Quintett, sep für Septett, m für Multiplett, *v(irt.)* für virtuell und br für breit. ^1H -NMR-Spektren (200 bzw. 500 MHz Meßfrequenz), ^{207}Pb -NMR-Spektren, 2D- ^1H -NOESY-NMR-Spektren, 2D- ^1H -EXSY-NMR-Spektren, ^{31}P -NMR-Spektren, ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (81 MHz Meßfrequenz, extern gegen 85 %-ige Phosphorsäure referenziert) sowie die entsprechenden VT-NMR-Messungen wurden mit den Spektrometern der Firma *BRUKER Analytische Meßtechnik*, Modell AM 200 SY bzw. Modell DRX 500 gemessen. Die ^{13}C -NMR-Spektren bzw. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern *VARIAN*, Modell XL 200 (50 MHz Meßfrequenz) sowie *BRUKER Analytische Meßtechnik*, Modell DRX 500 (125 MHz Meßfrequenz) aufgenommen. Die aus dem Hz/Punkt-Verhältnis abgeschätzten Genauigkeiten betragen ± 0.01 ppm für $\delta^1\text{H}$, ± 0.1 ppm für $\delta^{31}\text{P}$ und ± 1 ppm für $\delta^{207}\text{Pb}$. Für die ^{207}Pb -NMR-Spektren wurden folgende Parameter verwendet: Pulsfenster 10^4 Hz, 4 k Datenpunkte, 90° -Puls. $\delta^{207}\text{Pb}$ wurde tieffeld verschoben zu Tetramethylblei unter Verwendung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($\delta^{207}\text{Pb} = -2961$ ppm; 1 M wässrige Lösung) als externem Standard angegeben.

Die phasensensitiven NOESY- und EXSY-Spektren ^[115] wurden mit 512 t_1 Inkrementen und 2048 Datenpunkten in der t_2 -Domäne erzeugt. 16 FID wurden für jeden Wert von t_1 aquiriert. Nach zerofilling und Multiplikation beider Dimensionen mit einer quadratischen Sinusfunktion wurden die Daten durch Fourier-Transformation in eine 1024×1024 Matrix überführt. Die Mischzeiten betragen zwischen 0.6 und 0.9 s.

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma *BRUKER Analytische Meßtechnik*, Modell IFS 66 nach den üblichen Methoden (Feststoffe in einer KBr- oder Paraffinöl-Matrix, Lösungen in einer 0,1 mm KBr-Küvette) aufgenommen. Zur Charakterisierung der Absorptionsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet: vs für very strong, s für strong, m für medium, w für weak, sh für shoulder und br für broad.

UV/VIS-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma *PERKIN ELMER*, Modell Lambda 5 aufgenommen (Lösungen in einer 0,1 mm NaCl-Küvette).

EI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer der Firma *VARIAN*, Modell MAT 311 A ($M < 10^3 \text{ g mol}^{-1}$) gemessen, FAB[±]-Massenspektren wurden mit einem Gerät der Firma *FINNIGAN*, Modell MAT 8200 aufgenommen. Elementar-Analysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf sowie vom *Mikroanalytischen Labor PASCHER*, Remagen ausgeführt.

Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Gerät der Firma *SCHOTT*, Modell CG 851 ausgeführt. Cyclovoltamogramme wurden mit einem Gerät der Firma *METROHM* (Herisau), Modell E 505 unter Stickstoffatmosphäre von frisch bereiteten Lösungen mit einem Volumen von 20 ml aufgenommen. Platinbleche von 25 mm² Fläche und 0.1 mm Dicke dienten als Arbeits- und Gegenelektrode. Referenzelektrode war eine Ag/AgCl-Elektrode (3 M KCl). Als externer Standard diente Fc/Fc⁺ (10^{-3} M in Aceton, $U^0 = 586 \text{ mV}$), auf den alle gemessenen Potentiale bezogen wurden ($Fc/Fc^+ = 0.00 \text{ V}$). Als Potentiostat diente das Modell 526 der Firma *EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH*. Der Lösungswiderstand wurde nicht kompensiert. Die Potentialänderung betrug, soweit nicht anders erwähnt, 50 mV s^{-1} . Als Leitsalz diente *Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat* der Firma *E. Merck* (Darmstadt), welches vor Gebrauch umkristallisiert und unter Stickstoff gelagert wurde.

3.1.3. Chemikalien

Die Verbindungen NaLO_{Me} (**1c**)^[131], NaLO_{Et} (**1d**)^[131], AgLO_{Et} (**1e**)^[116], TlL_{Fu} (**1f**)^[117], NaLO_{Ph} (**1g**)^[84], [HB(pz)₃]Na (**2b**)^[5], [(LO_{Me})₂In][PF₆] (**5**)^[118], [HB(pz^{3,5-Me})₃(NCCH₃)InCl₂] (**7**)^[6], [(LO_{Me})₂Pb] (**9**)^[119], {[HB(pz)₃]₂Pb} (**10**)^[10], [B(pz^{3-Me})₄]K (**11**)^[12], *tr*-[Br(γ-pic)₂(CO)₂W≡C-N(i-Pr)₂] (**16**)^[31], *tr*-[Br(γ-pic)₂(CO)₂Mo≡C-N(i-Pr)₂] (**17**)^[32], *tr*-[Br(γ-pic)₂(CO)₂Cr≡C-N(i-Pr)₂] (**18**)^[29], [L_{O-i-Pr}Re(CO)₃] (**22**)^[120], [Cp*Co(acac)] (**26**)^[121], [N(CH₃)₄][[(CO)₅W=C(O)-*p*-tol] (**59**)^[108], *tr*-[Br(CO)₄W≡C-*p*-tol] (**61**)^[109], *tr*-[Br(γ-pic)₂(CO)₂W≡C-*p*-tol] (**63**)^[110], HCp^φ^[122], HCp^{Bz}^[123] und Iodbenzoldichlorid^[124] wurden nach veröffentlichten Vorschriften dargestellt. Das Thalliumsalz **2a** wurde aus KTp und Tl₂CO₃ nach Vorschriften für analoge TlTp-Verbindungen^[125] synthetisiert. Das Oxalsäuredibromid (*FLUKA*) wurde vor Verwendung zur Abtrennung von Oxalsäure und HBr in einer Vakuumlinie umkondensiert. Pyridin und 4-Methylpyridin wurden vor Verwendung über eine 30-cm-*VIGREUX*-Kolonne destilliert und über 4-Å-Molekularsieb unter Stickstoff aufbewahrt. Alle anderen Chemikalien waren Handelsware.

3.1.4. Kristallstrukturanalyse von [LO_{Me}InTp][InCl₄] (**4a**)

Die Beugungsdaten wurden mit einem Diffraktometer der Firma *SIEMENS*, Modell P4 mit CCD Flächenzähler aquiriert. Durch Reflexe, die aus drei Serien zu 15 Bildern in ausgezeichneten Raumrichtungen aufgenommen wurden, konnte die Elementarzelle bestimmt werden. Die Elementarzelle wurde durch „least-squares fitting“ von 6886 Reflexen verfeinert. Die systematischen Auslöschungsbedingungen stimmten mit den Raumgruppen *P*₂₁₃ und *P*₄₂₃₂ überein. Die Lauegruppensymmetrie sprach für die erste Raumgruppe. Auch die Verteilungsstatistik mit einem Wert von 0.687 unterstützte diese Wahl. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und die übrigen Atompositionen wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden berechnet und als isotrope Beiträge mit festgesetzten Temperaturfaktoren von B(H) = 1.2 - 1.5 * B(C) in idealisierten Posi-

tionen in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Die Software und die Quellen der Streufaktoren sind in der SHELXTL ^[126] Programmbibliothek enthalten.

3.1.5. Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{OH}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (**29**)

Ein Kristall von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{OH}_2)][\text{B}(\text{Ph})_4]$ (**28**) mit ungefährender Abmessung von 0.46 x 0.26 x 0.20 mm wurde auf einem ENRAF-Nonius CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K- α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gemessen. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nummer 2) mit den Zelldaten: $a = 10.356(2) \text{ \AA}$, $b = 10.619(4) \text{ \AA}$, $c = 16.413(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 95.28(4)^\circ$, $\beta = 106.41(3)^\circ$, $\gamma = 98.42(2)^\circ$, Volumen = $1696.(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2.00$, berechnete Dichte $\rho = 1.239 \text{ g/cm}^3$, linearer Absorptionskoeffizient: $5.391/\text{cm}$, $F(000) = 668$. Die Intensitätsmessung bei -70°C mit OMEGA-scan im Beugungswinkelbereich $2.0 < \theta < 26.0^\circ$ umfaßte 7995 Reflexe. Es wurde keine Zerfallskorrektur durchgeführt. Es verblieben 5162 unabhängige Reflexintensitäten mit $I > 1.0 \sigma(I)$. Die Wasserstoffatome wurden berechnet und mit festgesetzten Temperaturfaktoren von $B(\text{H}) = 1.3 * B(\text{C})$ in idealisierten Positionen (C-H-Abstand: 0.98 \AA) in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Während der Verfeinerung wurden diese Atome als "riding" behandelt. Die Verfeinerung konvergierte mit 405 Parametern für 5162 Reflexe unter Zugrundlegung eines statistischen Gewichtungsschemas $w = 1/[\sigma^2(F_o)]$ bei Gütefaktoren von $R = 0.072$ bzw. $R_w = 0.060$ (GOF = 1.246). Es wurde keine Extinktionskorrektur durchgeführt.

3.1.6. Kristallstrukturanalyse von $[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**21a**)

Ein Kristall von $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{CrCoNO}_{11}\text{P}_3$ (**21a**) mit den ungefähren Abmessungen 0.33 mm x 0.42 mm x 0.44 mm wurde unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, unter Inertgas in einer Glaskapillare verankert und bei 20°C auf einem Imaging-Plate-Diffraktometer der Fa. STOE untersucht, wobei graphitmonochromatisierte MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) zur Anwendung kam. **21a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Bestimmung der Gitterkonstanten anhand der Positionen von 1363 unzentrierten Reflexen ergab: $a = 19.742(2) \text{ \AA}$, $b =$

10.182(2) Å, $c = 15.189(3)$ Å, $\beta = 99.75(3)$, $V = 3009.1(10)$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.482$ g cm⁻³, $\mu = 1.123$ mm⁻¹. Bei der Intensitätsdatensammlung wurden mit 277 je 1.3° weiten ϕ -scans bei einem Plattenabstand von 70 mm 29515 Reflexe im Beugungswinkelbereich $2.09^\circ < \theta < 25.00^\circ$ erfasst. Nach Mittelung der Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.039$) verblieben 5068 unabhängige Reflexintensitäten, davon 4095 mit $I > 2\sigma(I)$. Es erfolgte lediglich eine Lp-Korrektur. Das Gerüst der Moleküle im Kristall von **21a** wurde über Direkte Methoden [127] und eine anschließende Differenz-Fouriersynthese entwickelt. Im Anschluß an eine Verfeinerung gegen F^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme mit vollständiger Matrix lieferte eine weitere ΔF -Synthese die ungefähren Lagen aller Wasserstoffatome. Bei der Endverfeinerung der Struktur [128], bei der ein starker Reflex mit $F_o^2 \ll F_c^2$ unberücksichtigt blieb, hatten die Wasserstoffatome der Methylgruppen die Freiheit, sich bei gegebenem C-H-Abstand von 0.96 Å in koordinierter Bewegung um die jeweils benachbarte C-C-Bindungsachse zu drehen, die restlichen H-Atome wurden in korrigierter, idealisierter Anordnung über das "Reitermodell" einbezogen. Der U_{iso} -Wert wurde für die H-Atome der Methylgruppen beim 1.5-fachen, für die anderen H-Atome beim 1.2-fachen des U_{eq} -Wertes des benachbarten C-Atoms gehalten. Das Ergebnis der Verfeinerung wird durch die folgenden Indikatoren charakterisiert: $R_1[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)] = 0.048$, $wR_2 = 0.129$ (alle Daten), $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.09 P)^2 + 0.5 P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S = 1.051$ [129], maximaler positiver und negativer Werte der Differenzelektronendichteverteilung: 0.803 e/Å² und - 0.385 e/Å². Atomformfaktoren für neutrale Atome, Dispersionskorrekturen und Absorptionskoeffizienten wurden den *International Tables for Crystallography* (1992, **Vol. C**, Tabellen 6.1.1.4, 4.2.6.8 und 4.2.4.2) entnommen.

3.1.7. Kristallstrukturanalyse von NaL*_{OPh} (**33**)

Ein Kristall von C₉₅H₉₆Cl₆Co₂Na₂O₁₈P₆ (**33**) wurde unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, unter Inertgas in einer Glaskapillare verankert und bei - 40 °C auf einem Imaging-Plate-Diffraktometer der Fa. *STOE* untersucht, wobei graphitmonochromatisierte MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) zur Anwendung kam. **33** kristallisiert in der Raumgruppe *P-1*. Die Bestimmung der Gitterkonstanten an-

hand der Positionen der unzentrierten Reflexe ergab: $a = 14.650(3) \text{ \AA}$, $b = 16.920(3) \text{ \AA}$, $c = 20.840(4) \text{ \AA}$, $V = 4759.0(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D = 1.457 \text{ g cm}^{-3}$. Bei der Intensitätsdatensammlung wurden 22409 Reflexe erfaßt. Das Gerüst der Moleküle im Kristall von **33** wurde über Direkte Methoden ^[127] und eine anschließende Differenz-Fouriersynthese entwickelt. Im Anschluß an eine Verfeinerung gegen F^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme mit vollständiger Matrix lieferte eine weitere ΔF -Synthese die ungefähren Lagen aller Wasserstoffatome. Bei der Endverfeinerung der Struktur ^[128], bei der ein starker Reflex mit $F_o^2 \ll F_c^2$ unberücksichtigt blieb, hatten die Wasserstoffatome der Methylgruppen die Freiheit, sich bei gegebenem C-H-Abstand von 0.96 \AA in koordinierter Bewegung um die jeweils benachbarte C-C-Bindungsachse zu drehen, die restlichen H-Atome wurden in korrigierter, idealisierter Anordnung über das "Reitermodell" einbezogen. Der U_{iso} -Wert wurde für die H-Atome der Methylgruppen beim 1.5-fachen, für die anderen H-Atome beim 1.2-fachen des U_{eq} -Wertes des benachbarten C-Atoms gehalten. Das Ergebnis der Verfeinerung wird durch die folgenden Indikatoren charakterisiert: $R_1[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)] = X$, $wR_2 = X$ (alle Daten), $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.09 P)^2 + 0.5 P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S = 1.051$ ^[129], maximaler positiver und negativer Werte der Differenzelektronendichteverteilung: 0.803 e/\AA^2 und -0.385 e/\AA^2 . Atomformfaktoren für neutrale Atome, Dispersionskorrekturen und Absorptionskoeffizienten wurden den *International Tables for Crystallography* (1992, **Vol. C**, Tabellen 6.1.1.4, 4.2.6.8 und 4.2.4.2) entnommen. Während der Kristallisationsversuche von **33** bildete sich eine zusätzliche Phase, die nur ein Äquivalent Dichlormethan in der dimeren $[\text{NaL}^*_{\text{OPh}}]_2$ -Einheit enthält. Die Strukturanalyse ergab folgende Daten: Raumgruppe $P21/n$, $a = 13.301(1)$, $b = 33.575(3)$, $c = 20.711(2)$, $V = 98.44(1) \text{ \AA}^3$. Die Kristalle verlieren langsam Dichlormethan. Von einer Diskussion der Struktur wird wegen der hohen R-Werte abgesehen.

3.1.8. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Katalyse der ROMP

In einem typischen Versuch zur katalytischen Aktivität der dargestellten Azavinylydenkomplexe vom *Fischer*- und *Schrock*-Typ wurden zwischen 3 und 5 μmol Katalysator in einer Lösung aus 0.05 – 0.01 mol Cycloalken bzw. Cyclopent-2-en-1-on in Benzol ($[\text{Kat}]/[\text{Monomer}] \approx 1/20000$) bzw. direkt im Monomer gelöst. Als Cokatalysatoren gibt man zu der schnell gerührten Lösung einen 20- bis 100-fachen stöchiometrischen Überschuß an MAO ($[\text{Al}] = 1.538 \text{ mmol l}^{-1}$ in Toluol) bzw. ein stöchiometrisches Äquivalent AlCl_3 als Suspension in Toluol. Den polymeren Rückstand trägt man nach spätestens 2 h in etwa 200 ml schnell gerührtes Methanol ein, filtriert den Rückstand ab und trocknet diesen im Feinvakuum.

3.2. Silanisierung von Kieselgel 60[®] [114]

In einem 4-l-PYREX-Halbtechnikumsreaktor mit Schaufelrührer, aufgesetztem Rückflußkühler und 500-ml-Tropftrichter mit Druckausgleich, Überdruckventil und Abgasleitung wird in einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff 1 l wie unter 3.1.1. beschrieben getrocknetes Kieselgel in 2 l absolutem Toluol suspendiert und unter heftigem Rühren tropfenweise mit Dichlordimethylsilan versetzt. Man beendet die Zugabe, wenn kein HCl-Gas mehr entweicht (insgesamt etwa 150 ml). Ein leichter Dichlordimethylsilan-Überschuß wird bei Zugabe von wenig unsilanisiertem bzw. frischem Kieselgel durch spontan einsetzende HCl-Gasentwicklung angezeigt. Das Gel wird nach beendeter Zugabe für 30 h kräftig gerührt, wonach mit einem schwachen Stickstoffstrom HCl aus der Suspension ausgetrieben wird.

Das Suspendiermittel wird im Membranpumpenvakuum über einen Büchnertrichter vom Gel abgesaugt und das zurückbleibende, silanisierte Kieselgel wird zur Reinigung in einer Säule ($l = 80 \text{ cm}$, $\varnothing = 15 \text{ cm}$) mit 2 l absolutem Toluol und danach mit 2 l absolutem Methanol vollständig säurefrei gewaschen. Das so erhaltene strahlend weiße, silanisierte Kieselgel wird für 16 h im Membranpumpenvakuum bei 70 °C getrocknet und anschließend solange (ca. 3 d) bei Temperaturen von nicht über 70 °C im Hochvakuum ausgeheizt, bis kein Ausga-

sen von Lösemittelresten mehr beobachtbar ist. Zur längeren Aufbewahrung wird das Gel wöchentlich einmal sekuriert und neu mit Stickstoff beladen.

3.3. Neue Darstellung der Sauerstofftripodliganden vom Typ L_R.

3.3.1. Silber-(cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobaltat(III)

AgL_{OMe} (1a)

7.07 g (14.9 mmol) NaL_{OMe} (1c) werden in einer Mischung aus 0.86 g (8.90 mmol) H₂SO₄ p.a. (95%) ^[130] und 150 ml Aceton gelöst und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Na₂SO₄-Niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit Aceton gewaschen. Die gelbe Lösung wird mit 2.25 g (9.70 mmol) Ag₂O versetzt und für 2 h gerührt. Ein Überschuß von Ag₂O wird durch Filtration über Celite® entfernt. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt und der ölige gelbe Rückstand wird in 100 ml Dichlormethan gelöst. Die rasch gerührte Lösung wird solange mit *n*-Hexan versetzt, bis ein gelber Feststoff ausfällt und die Lösung farblos bleibt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet. Das gelbe Pulver wird bei -30 °C im Dunkeln aufbewahrt. Ausbeute: 7.74 g (93 % d. Th.); ¹H-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm: 3.70, *vs*, 18 H (OCH₃, [A[X₃]₂]₃, ³J_{H-P} = 10.7 Hz, L_{OMe}), 5.10, *s*, 5 H (C₅H₅, L_{OMe}); ³¹P-{¹H}-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm: 111.6, *s*, (P(O)OCH₃, [A[X₃]₂]₃); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1110 (*vs*), 1085 (*vs*) ν (P=O), 597 (*m*), 566 (*s*) δ (P=O); C₁₁H₂₃O₉P₃CoAg, M = 559.02 g mol⁻¹, EI-MS (70 eV, 180 °C, SEV: 1.7 kV) (*m/z*): 452 [HL_{OMe}]⁺; CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (23.63), H (4.15), N (0.00), anal. gef.: C (23.87), H (4.23), N (0.02).

3.3.2. Thallium-(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphinito-P)cobaltat(III)

TlL_{Et} (1b)

Man löst 2.13 g (4.84 mmol) HL_{Et} (1i) und 1.35 g (2.88 mmol) Thalliumcarbonat in einem Gemisch aus je 100 ml Ethanol und destilliertem Wasser (1/1) und erhitzt die orange Lösung für fünf Stunden zum Rückfluß. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht abkühlen und entfernt das Lösemittelgemisch am Rotationsver-

dampfer. Der orange Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und das ausfallende Thalliumcarbonat abfiltriert. Man versetzt die orange Dichlormethanlösung mit wenig *n*-Heptan zur Kristallisation in einer Petrischale. **1b** bildet große, schuppenförmige Kristalle. Ausbeute: 2.60 g, 95 % d. Th.). $^1\text{H-NMR}$ (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm : ; $^1\text{H-NMR}$ (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm : 1.21 (m, $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3\underline{\text{Y}}\underline{\text{Z}}]_2]_3$, 18 H, $\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$); 2.10 (m, $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3\underline{\text{Y}}\underline{\text{Z}}]_2]_3$, 6 H, $\text{P}(\text{O})\text{C}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 2.29 (m, $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3\underline{\text{Y}}\underline{\text{Z}}]_2]_3$, 6 H, $\text{P}(\text{O})\text{C}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 4.88 (s, 5 H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm = 108.5 (s, $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3\underline{\text{Y}}\underline{\text{Z}}]_2]_3$, $\underline{\text{P}}(\text{O})\text{OCH}_3$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1075 (s), 1062 (vs) $\nu(\text{P}=\text{O})$, 597 (m), 591 (m) $\delta(\text{P}=\text{O})$; $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{P}_3\text{CoTl}$, $M = 644.21 \text{ g mol}^{-1}$; CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (31.72), H (5.48), N (0.00), anal. gef.: C (32.53), H (5.63), N (0.36).

3.3.3. (Cyclopentadienyl)bis(dimethylphosphito-P)(dimethylphosphit-P)-cobaltat(III) HL_{OMe} (**1h**)

1.627 g (3.430 mmol) NaL_{OMe} (**1c**) werden in einer Mischung aus 0.177 g (1.720 mmol) H_2SO_4 p.a. (95%) [130] und 40 ml Aceton gelöst und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Na_2SO_4 -Niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit Aceton gewaschen. Die gelbe Lösung wird im Feinvakuum zur Trockene gebracht und der ölige gelbe Rückstand für mehrere h getrocknet, wobei dieser langsam fest wird. Zur Reinigung nimmt man den Rückstand in wenig Dichlormethan auf und versetzt die rasch gerührte Lösung solange mit *n*-Hexan/Diethylether, bis ein gelber Feststoff ausfällt und die Lösung nahezu farblos bleibt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.48 g (95 % d. Th.); $^1\text{H-NMR}$ (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm : 3.73, *vtq*, 18 H (OCH_3 , $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3]_2]_3\underline{\text{Y}}$, $^3J_{\text{H-P}} = 11.1$ Hz), 5.24, s, 5 H ($\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$), 10.19, s 1 H ($[\text{A}[\underline{\text{X}}_3]_2]_3\underline{\text{Y}}$); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm : 117.9, s, ($\underline{\text{P}}(\text{O})\text{OCH}_3$, $[\underline{\text{A}}[\underline{\text{X}}_3]_2]_3\underline{\text{Y}}$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1084 (vs, **br**), $\nu(\text{P}=\text{O})$, 566 (s) $\delta(\text{P}=\text{O})$; $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{P}_3\text{Co}$, $M = 452.16 \text{ g mol}^{-1}$, EI MS (70 eV, 180 °C, SEV: 1.7 kV) (m/z): 452 [HL_{OMe}] $^+$ (2 %, unspezf.); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (29.22), H (5.35), N (0.00), anal. gef.: C (29.37), H (5.35), N (0.01).

3.3.4. (Cyclopentadienyl)bis(diethylphosphinito-P)(diethylphosphinito-P)-cobaltat(III) HL_{Et} (**1i**)

Man löst 4.60 g (4.72 mmol) Co(L_{Et})₂ [131,132] in einem 0 °C kaltem Gemisch aus 50 ml Ethanol, 30 ml VE-Wasser und 20 ml konzentriertem Ammoniak. Man läßt für die Dauer von 2 h bei 0 °C unter Rühren einen schwachen H₂S-Gasstrom durch die Lösung perlen. Danach verschließt man den Reaktionskolben und läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht stehen. Im Anschluß erhitzt man das Reaktionsgemisch unter Zugabe von grobporigen Filterpapierschnitzeln für 3 h zum Rückfluß. Anschließend wird die schwarze Suspension über mit Ethanol benetzte Celite® filtriert. Der Rückstand wird mehrfach mit Ethanol gewaschen. Das klare orange Filtrat wird zur Trockne gebracht, der Rückstand wird mit etwa 100 ml Diethylether gerührt, dekantiert und getrocknet. Man nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf, filtriert gegebenenfalls erneut über Celite® und versetzt das Filtrat mit etwa 50 ml n-Heptan. Das Filtrat wird solange am Rotationsverdampfer eingeeengt, bis die Präzipitation beginnt. Diese wird über Nacht bei -30 °C vervollständigt. Der erhaltene orange Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Langsame Diffusion von n-Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung von **1i** liefert orange Kristalle. Ausbeute: 1.87 g (90 % d. Th.). ¹H-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm: 1.18 (m, [A[X₃YZ]₂]₃, 18 H, P(O)CH₂CH₃); 2.05 (m, [A[X₃YZ]₂]₃, 6 H, P(O)CH₂CH₃); 2.21 (m, [A[X₃YZ]₂]₃, 6 H, P(O)CH₂CH₃); 5.03 (s, 5 H, C₅H₅); ³¹P-{¹H}-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm: 116.2 (s, [A[X₃YZ]₂]₃, P(O)OCH₃); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1086 (vs), ν(P=O), 593 (m), 557 (m) δ(P=O); C₁₇H₃₆O₃P₃Co, M = 440.82 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 441 [HL_{Et}]⁺ (10 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (46.37), H (8.24), N (0.00), anal. gef.: C (46.27), H (8.29), N (0.01).

3.4. Darstellung der neuen Indiumkomplexe.

3.4.1. *{{(Cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''}}* *{hydrotris(pyrazol-1-yl)borato-N,N',N''}indium-tetrachloroindat* [LO_{Me}InTp][InCl₄] (**4a**)

Man löst 0.52 g (0.92 mmol) **1a**, 0.38 g (0.92 mmol) **2a** und 0.40 g (1.84 mmol) InCl₃ in einem Lösemittelgemisch aus 100 ml Dichlormethan/Aceton/Methanol im Verhältnis 1/4/1 und rührt die Mischung bei Raumtemperatur. Nach einigen Minuten trübt sich die Lösung und man beobachtet die Präzipitation eines weißen Feststoffs. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird in wenig Dichlormethan gelöst und mit einem Überschuß n-Heptan versetzt. Sofort bildet sich ein öliges gelber Niederschlag, welcher im Ultraschallbad fest wird. Der gelbe Rückstand wird mit wenig n-Heptan mehrmals gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanlösung von **4a** erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.73 g (78 % d. Th.); ¹H-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm: 3.85, vq, 18 H (OCH₃, [A[X₃]₂]₃, ³J_{H-P} = 11.1 Hz, L_{OMe}), 5.38, s, 5 H (C₅H₅, L_{OMe}), 6.42, t, 3 H (4-H-pz, ³J_{H-H} = 2.2 Hz), 7.75, d, 3 H (3-H-pz, ³J_{H-H} = 2.3 Hz), 7.84, d, 3 H (5-H-pz, ³J_{H-H} = 2.2 Hz); ³¹P-¹H-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm: 120.9, s (P(O)OCH₃, [A[X₃]₂]₃); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 2543 (m) ν(B-H), 1102 (vs), 1071 (vs) ν(P=O), 643 (m), 588 (s) δ(P=O); C₂₀H₃₃O₉N₆Cl₄P₃BI₂Co, M = 1035.63 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 779 [M - InCl₄]⁺ (100 %), 567 [L_{OMe}In + H]⁺ (22%); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (23.20), H (3.21), N (8.11), anal. gef.: C (23.20), H (3.28), N (8.15); Molare Leitfähigkeit (10⁻³ M Nitromethanlösung von **4a**): Λ = 75 μS.

3.4.2. *{{(Cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''}}* *{hydrotris(pyrazol-1-yl)borato-N,N',N''}indium-hexafluorophosphat* [LO_{Me}InTp][PF₆] (**4b**)

Eine gelbe Lösung von 0.50 g (0.48 mmol) **4a** in 50 ml einer 1/1-Mischung aus Methanol/Wasser wird mit einem Überschuß [NH₄][PF₆] versetzt. Die Lösung

wird filtriert und der gelbe Rückstand wird zweimal mit 20 ml *n*-Hexan gewaschen und dann im Feinvakuum getrocknet. **4a** wird als mikrokristallines Pulver erhalten. Ausbeute: 0.44 g (99 %d. Th.); $^1\text{H-NMR}$ (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm : 3.92, *vtq*, 18H (OCH_3 , $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3]_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 11.3 \text{ Hz}$, L_{OMe}), 5.51, *s*, 5H (C_5H_5 , L_{OMe}), 6.50, *t*, 3H (4- $\underline{\text{H}}$ -p z , $^3J_{\text{H-H}} = 2.2 \text{ Hz}$), 7.94, *d*, 3H (3- $\underline{\text{H}}$ -p z , $^3J_{\text{H-H}} = 2.3 \text{ Hz}$), 8.12, *d*, 3H (5- $\underline{\text{H}}$ -p z , $^3J_{\text{H-H}} = 2.2 \text{ Hz}$); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm : 121.2, *s* ($\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3]_2]_3$), -142.9 *sept* ($[\text{PF}_6]^-$, $^1J_{\text{P-F}} = 708 \text{ Hz}$); $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{O}_9\text{N}_6\text{P}_4\text{F}_6\text{BInCo}$, $M = 924.03 \text{ g mol}^{-1}$, FAB $^+$ -MS (m/z): 779 $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ (100 %), 567 $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{In} + \text{H}]^+$ (22%); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (26.00), H (3.60), N (9.10), anal. gef.: C (25.53), H (3.58), N (8.93).

3.4.3. *[(Cyclopentadienyl)tris(diethylphosphinito-P)cobalt-O,O',O']hydrotris(3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl)borato-N,N',N''indium-chlorid [L_{Et}InTp*]Cl (4c)*

Eine farblose Lösung von 0.44 g (0.92 mmol) **7** in 20 ml Dichlormethan wird mit 0.52 g (0.92 mmol) **1b** versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach einigen Minuten trübt sich die Lösung und man beobachtet die Präzipitation eines weißen Feststoffs. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Nach Filtration über Celite[®] wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird in wenig Dichlormethan gelöst und mit einem Überschuß *n*-Heptan versetzt. Sofort bildet sich ein öliger gelber Niederschlag, welcher im Ultraschallbad fest wird. Der gelbe Rückstand wird mit wenig *n*-Hexan mehrmals gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung von **4c** erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute: 1.26 g (97 %); $^1\text{H-NMR}$ -(298 K, Chloroform- d_1) $\delta/\text{ppm} = 1.31$ (*m*, $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3\text{YZ}]_2]_3$, 18 H, $\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ L_{Et}); 2.35 (*s*, 9 H, 5- CH_3 -p z); 2.36 (*s*, 9 H 3- CH_3 -p z); 2.5 (*m*, $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3\text{YZ}]_2]_3$, 12 H, $\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ L_{Et}); 5.47 (*d*, 5 H, $^3J_{\text{H-P}} = 0.4 \text{ Hz}$, C_5H_5 L_{Et}); 5.81 (*s*, 3 H 4- $\underline{\text{H}}$ -p z); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, Chloroform- d_1) $\delta/\text{ppm} = 119.7$ (*s*, $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3\text{YZ}]_2]_3$, $\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 2555 (*m*) $\nu(\text{B-H})$; 1070 (*vs*) $\nu(\text{P=O})$; 648 (*m*) 538 (*vs*) $\delta(\text{P=O})$; $\text{C}_{32}\text{H}_{57}\text{BClCoInN}_6\text{O}_3\text{P}_3$, $M = 886.01 \text{ g mol}^{-1}$ FAB $^+$ -MS (m/z): 851 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (100 %);

555 [L_{Et}In + H]⁺ (48%); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C 43.34, H 6.48, N 9.48, anal. gef.: C 41.85, H 6.55, N 9.11.

3.4.4. *{(Cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''}{hydrotris(3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl)borato-N,N',N''}indium-dichloroargentat [L_{OMe}InTp*][AgCl₂] (4d)*

Nach der Vorschrift für **4c** versetzt man 0.44 g (0.92 mmol) **7** mit 0.52 g (0.92 mmol) **1a**. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung von **4d** erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.86 g (94 %d. Th.); ¹H-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm = 2.40 (s, 9 H, 5-CH₃-pz); 2.46 (s, 9 H, 3-CH₃-pz); 3.84 (vq, [A[X₃]₂]₃ ³J_{H-P} = 11.1 Hz, 18 H, OCH₃ L_{OMe}); 5.46 (s, 5 H, C₅H₅ L_{OMe}); 5.88 (s, 3 H, 4-H-pz); ³¹P-{¹H}-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm = 117.8 (s, [A[X₃]₂]₃, P(O)OCH₃); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 2559 (m) ν(B-H); 1103 (vs) 1071 (vs) ν(P=O); 647 (m) 587 (s) δ(P=O); C₂₆H₄₅AgBCl₂CoInN₆O₉P₃, M = 1041.94 g mol⁻¹; CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C 29.97, H 4.35, N 8.07, Ag 10.35, In 11.02; anal. gef.: C 30.07, H 4.36, N 8.05, Ag 10.2, In 11.0; FAB⁺-MS (m/z): 863 [M - Cl]⁺ (100 %); 567 [L_{OMe}In + H]⁺ (43%); Molare Leitfähigkeit (10⁻³ M Nitromethanolösung von **4d**): Λ = 73 μS.

3.4.5. *Bis{(cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''}indium-hexafluorophosphat [(L_{OMe})₂In][PF₆] (5)*

Zu einer farblosen Lösung von 1.00 g (4.52 mmol) InCl₃ in 75 ml Dichlormethan tropft man eine Lösung von 4.29 g (9.04 mmol) **1a** in Methanol zu und rührt die Reaktionsmischung für 13 h. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt und der gelbe Rückstand mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die Lösung wird über Celite® filtriert und das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird in wenig Methanol/Wasser (1/1) gelöst und mit einem Überschuß [NH₄][PF₆] versetzt. Die Lösung wird filtriert und der gelbe Rückstand wird zweimal mit je 20 ml n-Hexan gewaschen und dann im Feinvakuum getrocknet. Man erhält **5** als mikrokristallines gelbes Pulver. Ausbeute: 4.31 g (82 % d. Th.);

$^1\text{H-NMR}$ (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm : 3.72, *vs*, 18 H (OCH_3 , $[\text{A}[\text{X}_3]_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 11.2 \text{ Hz}$, LOMe), 5.20, *s*, 5 H (C_5H_5 , LOMe); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm : 119.2, *s*, ($\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, $[\text{A}[\text{X}_3]_2]_3$), -143.2, *sept*, ($[\text{PF}_6]$, $^1J_{\text{P-F}} = 708 \text{ Hz}$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1121 (*vs*), 1081 (*vs*) $\nu(\text{P=O})$, 638 (*m*), 557 (*s*) $\delta(\text{P=O})$; $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}_{18}\text{F}_6\text{P}_7\text{Co}_2\text{In}$, $M = 1162.10 \text{ g mol}^{-1}$, FAB $^+$ -MS (m/z): 1017 $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (22.74), H (3.99), N (0.00), anal. gef.: C (22.78), H (3.97), N (0.03).

3.4.6. Bis{tris(pyrazol-1-yl)borato- N,N',N'' }indium-hexafluorophosphat [Tp₂In][PF₆] (6)

Nach der Vorschrift für **5** versetzt man 1.14 g (5.04 mmol) InCl_3 und 4.21 g (10.1 mmol) **2a**. Man erhält **6** als mikrokristallines gelbes Pulver. Ausbeute: 2.48 g (72 %); $^1\text{H-NMR}$ (298 K, Aceton- d_6) δ/ppm : 6.58, *t*, 3 H (4- $\underline{\text{H}}$ -pz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.3 \text{ Hz}$), 7.72, *d*, 3 H (3- $\underline{\text{H}}$ -pz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.3 \text{ Hz}$), 8.32, *d*, 3 H (5- $\underline{\text{H}}$ -pz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.3 \text{ Hz}$); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (298 K, Aceton- d_6) δ/ppm : -143.0, *sept*, ($[\text{PF}_6]$, $^1J_{\text{P-F}} = 707 \text{ Hz}$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 2524 (*m*) $\nu(\text{B-H})$; $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{InPF}_6$, $M = 685.85 \text{ g mol}^{-1}$, FAB $^+$ -MS (m/z): 541 $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (31.52), H (2.94), N (24.51), anal. gef.: C (30.78), H (2.83), N (24.06).

3.4.7. (Dichloro)ethannitril{tetrakis(3-methyl-pyrazol-1-yl)borato- N,N',N'' }indium(III) $[\text{B}(\text{pz}^{3\text{-Me}})_4(\text{NCCH}_3)\text{InCl}_2]$ (12)

Zu einer farblosen Lösung von 1,13 g (5,11 mmol) InCl_3 in 100 ml Dichlormethan tropft man eine weiße Suspension aus 1,31 g (5,11 mmol) **11** in 75 ml Methanol und rührt das Reaktionsgemisch für 18 h bei Raumtemperatur. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt und das erhaltene farblose Öl wird zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die Lösung wird über Celite[®] filtriert. Das sehr feuchtigkeitsempfindliche Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält farblose nadelförmige Kristalle. Ausbeute: 2.38 g (83 % d. Th.); $^1\text{H-NMR}$ (298 K, Aceton- d_6) δ/ppm : 2.08 *s* 3H (NCCH_3); 2.42 *s* 3 H ($[\text{B}(3\text{-CH}_3\text{-pz})_4]$); 2.56 *s* 9H ($[\text{B}(3\text{-CH}_3\text{-pz})_4]$); 6.14, *d*, 3 H (4- $\underline{\text{H}}$ -pz $^3J_{\text{H-H}} = 2.3 \text{ Hz}$); 6.45, *d*, 1 H (4- $\underline{\text{H}}$ -pz $^3J_{\text{H-H}} =$

2.3 Hz); 7.79, d, 3 H (5-H-pz $^3J_{\text{H-H}} = 2.3$ Hz); 7.98, d, 1 H (5-H-pz $^3J_{\text{H-H}} = 2.3$ Hz); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 2310 (m) ν_{s} (C \equiv N), 2282 (s) ν_{as} (C \equiv N); C₁₈H₂₃N₉Cl₂BI_n, M = 561.20 g mol⁻¹ FAB⁺ MS (m/z): 521 [M - NCCH₃ + H]⁺ (11 %), 485 [M - NCCH₃ - Cl]⁺ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (38.47), H (4.13), N (22.43), anal. gef.: C (36.58), H (4.09), N (21.84).

3.5. Darstellung der neuen Tripod(dicarbonyl)metall(aminoalkylidin)komplexe vom Fischer-Typ.

3.5.1. Dicarbonyl[cyclopentadienyltris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''][(N,N-diisopropylamino)alkylidin]wolfram(0) [LO_{Me}(CO)₂W \equiv C-N(*i*-Pr)₂] (19)

Man löst bei Raumtemperatur 2.02 g (3.28 mmol) **16** in etwa 30 ml Dichlormethan. Zu der orangen Lösung gibt man 1.83 g (3.28 mmol) AgLO_{Me} (**1a**), wobei eine orangebraune Suspension entsteht, welche man für 2 h zum Rückfluß erhitzt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht, aus welcher nach und nach ein heller Feststoff ausfällt. Der Fortgang der Reaktion kann IR-spektroskopisch verfolgt werden: Die (CO)-Banden des Eduktes *tr*-[Br(γ -pic)₂(CO)₂W \equiv C-N(*i*-Pr)₂] (**16**)^[31] bei $\tilde{\nu} = 1947$ cm⁻¹ (s) und $\tilde{\nu} = 1845$ cm⁻¹ (s) werden durch die (CO)-Banden des Produktes bei $\tilde{\nu} = 1917$ cm⁻¹ (vs) und $\tilde{\nu} = 1804$ cm⁻¹ (vs) ersetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt und der dunkelrote Rückstand getrocknet. Dieser wird an Kieselgel bei Raumtemperatur chromatographiert. Das Produkt wird als breite, rote Bande mit einem Diethylether/Dichlormethan-(1/7)-Gemisch eluiert. Das Eluat wird im Feinvakuum bis auf wenige ml eingengt und mit einem *n*-Pentan-Überschuß versetzt. Nach Klarfiltrieren der Lösung über Mikrofilter wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt, wobei ein tieferer Feststoff zurückbleibt. Durch Verdampfungskristallisation aus einem *n*-Heptan/Dichlormethan-(5/3)-Gemisch unter inerten Bedingungen erhält man schuppige tiefdunkelrote Kristalle (Lagerung bei - 30 °C). Ausbeute: 1.95 g (74 % d. Th.); ¹H-NMR (298 K, Dichlormethan-*d*₂) δ /ppm: 1.36, d, 12 H (W \equiv C-N{CH(CH₃)₂}₂, A₆X, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 3.23, sep, 2 H (W \equiv C-N{CH(CH₃)₂}₂, A₆X, $^3J_{\text{H-H}} =$

6.6 Hz), 3.72, *vs*, 18 H (OCH_3 , $[\text{A}[\text{X}_3]_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 11.0$ Hz, LOMe), 5.05, *s*, 5 H (C_5H_5 , LOMe), $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (**298 K**, Dichlormethan-*d*₂) δ /ppm: 112.4, *s*, ($\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, $[\text{A}[\text{X}_3]_2]_3$), $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (**298 K**, Dichlormethan-*d*₂) δ /ppm: 24.1 ($\text{W}\equiv\text{C-N}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$), 52.9 (OCH_3), 53.0 ($\text{W}\equiv\text{C-N}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$), 89.2 (C_5H_5 , LOMe), 235.1 (CO), 258.0 ($\text{W}\equiv\text{C}$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1917 (*vs*) $\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})$, 1804 (*vs*) $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{O})$, 1545 (*s*) $\nu(\equiv\text{C-N})$, 1322 (*w*) $\nu(\text{W}\equiv\text{C})$, 1126 (*vs*) $\nu(\text{P}=\text{O})$, 626 (*m*), $\delta(\text{P}=\text{O})$;
 $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NO}_{11}\text{P}_3\text{CoW}$, $M = 803.20$ g mol⁻¹ EI-MS (70 eV, 170 °C, SEV: 1.7 kV) (*m/z*): 803 [M]⁺ (38 %), 775 [$\text{M} - \text{CO}$]⁺ (7 %), 760 [$\text{M} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$]⁺ (5 %), 747 [$\text{M} - 2 \text{CO}$]⁺ (2 %), 669 [$\text{M} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 - \text{CO} - \text{C}_5\text{H}_5 + 2 \text{H}$]⁺ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (29.91), H (4.46), N (1.74), anal. gef.: C (29.99), H (4.63), N (1.80).

3.5.2. Dicarbonyl[cyclopentadienyltris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''][(N,N-diisopropylamino)alkylidin]molybdän(0) $[\text{LOMe}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**20**)

Man löst bei Raumtemperatur 423 mg (796 μmol) **17** in etwa 30 ml Dichlormethan. Zu der orangenen Lösung gibt man 444 mg (796 μmol) AgLOMe (**1a**), wobei eine gelbe Suspension entsteht, welche man für 2 h zum Rückfluß erhitzt, wobei eine orangerote Lösung entsteht, aus welcher nach und nach ein heller Feststoff ausfällt. Der Fortgang der Reaktion kann IR-spektroskopisch verfolgt werden: Die (CO)-Banden des Eduktes *tr*-[Br(γ -pic)₂(CO)₂Mo \equiv C-N(*i*-Pr)₂] [32] (**17**) bei $\tilde{\nu} = 1962$ cm⁻¹ (*s*) und $\tilde{\nu} = 1866$ cm⁻¹ (*s*) werden durch die (CO)-Banden des Produktes bei $\tilde{\nu} = 1930$ cm⁻¹ (*vs*) und $\tilde{\nu} = 1820$ cm⁻¹ (*vs*) ersetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt und der orangerote Rückstand getrocknet. Dieser wird an Kieselgel bei Raumtemperatur chromatographiert. Das Produkt wird als breite, orangerote Bande mit einem Diethylether/Dichlormethan-(1/4)-Gemisch eluiert. Das Eluat wird im Feinvakuum bis auf wenige ml eingengt und mit einem *n*-Pentan-Überschuß versetzt. Nach Klarfiltrieren der Lösung über Mikrofilter wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt, wobei ein orangeroter mikrokristalliner Feststoff zurückbleibt (Lagerung bei - 30 °C). Ausbeute: 0.56 g (98 % d. Th.); ^1H -NMR (**298 K**, Dichlormethan-*d*₂) δ /ppm: 1.39, *d*, 12 H ($\text{Mo}\equiv\text{C-N}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$, A_6X , $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz), 3.27, *sep*, 2 H ($\text{Mo}\equiv\text{C-N}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$, A_6X , $^3J_{\text{H-H}}$

= 6.7 Hz), 3.74, *vq*, 18 H (OCH₃, [A[X₃]₂]₃, ³J_{H-P} = 11.0 Hz, L_{OMe}), 5.05, *s*, 5H (C₅H₅, L_{OMe}), ³¹P-{¹H}-NMR (**298 K**, Dichlormethan-*d*₂) δ/ppm: 113.6, *s*, (P(O)OCH₃, [A[X₃]₂]₃), ¹³C-{¹H}-NMR (**298 K**, Dichlormethan-*d*₂) δ/ppm: 22.4 (Mo≡C-N{CH(CH₃)₂})₂, 50.9 (OCH₃), 52.7 (Mo≡C-N{CH(CH₃)₂})₂, 88.0 (C₅H₅, L_{OMe}), 235.0 (CO), 261.5 (Mo≡C); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1930 (*vs*, *sh* [¹³³]) ν_s (C≡O), 1820 (*vs*, *sh* [¹³³]) ν_{as} (C≡O), 1539 (*s*) ν (C≡N), 1315 (*m*) ν (Mo≡C), 1131 (*vs*) ν (P=O), 622 (*m*), δ(P=O); C₂₀H₃₇NO₁₁P₃CoMo, M = 715.29 g mol⁻¹ EI-MS (70 eV, 170 °C, SEV: 1.7 kV) (*m/z*): 715 [M]⁺ (12 %), 689 [M - CO]⁺ (27 %), 661 [M - 2 CO]⁺ (3 %), 583 [M - CH(CH₃)₂ - CO - C₅H₅ + 2 H]⁺ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (33.58), H (5.21), N (1.96), anal. gef.: C (33.61), H (5.19), N (1.84).

3.5.3. Dicarbonyl[cyclopentadienyltris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''][(N,N-diisopropylamino)alkylidin]chrom(0) [L_{OMe}(CO)₂Cr≡C-N(*i*-Pr)₂] (**21a**)

Man löst bei - 50 °C 1.08 g (2.80 mmol) **18** in etwa 30 ml Dichlormethan. Zu der roten Lösung gibt man 1.57 g (2.80 mmol) AgL_{OMe} (**1a**), wobei eine orange Suspension entsteht, welche man binnen 2 h auf Raumtemperatur erwärmen läßt, wobei eine rote Lösung entsteht, aus welcher nach und nach ein heller Feststoff ausfällt. Der Fortgang der Reaktion kann IR-spektroskopisch verfolgt werden: Die (CO)-Banden des Eduktes *tr*-[Br(γ-pic)₂(CO)₂Cr≡C-N(*i*-Pr)₂] [²⁹] (**18**) bei $\tilde{\nu}$ = 1958 cm⁻¹ (*s*) und $\tilde{\nu}$ = 1866 cm⁻¹ (*s*) werden durch die (CO)-Banden des Produktes bei $\tilde{\nu}$ = 1940 cm⁻¹ (*vs*) und $\tilde{\nu}$ = 1832 cm⁻¹ (*vs*) ersetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt und der rote Rückstand getrocknet. Dieser wird an silanisierendem Kieselgel bei - 35 °C chromatographiert. Das Produkt wird als breite, rote Bande mit einem Diethylether/Dichlormethan-(3/7)-Gemisch eluiert. Das auf - 15 °C gekühlte Eluat wird im Feinvakuum bis auf wenige ml eingengt und mit einem Überschuß von kaltem *n*-Pentan versetzt. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt, wobei ein roter mikrokristalliner Feststoff zurückbleibt. Durch langsame Diffusion eines *n*-Pentan/*n*-Heptan-(1/3)-Gemisches in eine kaltgesättigte Dichlormethanolösung von **21a** bei - 35 °C erhält man rote Kristalle (Lagerung bei - 30 °C). Ausbeute: 1.31 g (70 % d. Th.); ¹H-NMR (**298 K**, Dichlormethan-*d*₂)

δ /ppm: 1.43, d, 12 H (Cr \equiv C-N{CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$ }, $\underline{\text{A}}_6\text{X}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 2.97, sep, 2 H (Cr \equiv C-N{CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$ }, $\underline{\text{A}}_6\text{X}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 3.73, vq, 18 H (OCH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$, [A[X $\underline{\text{C}}_3$] $_2$] $_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 11.0$ Hz, L $\underline{\text{O}}\text{Me}$), 5.03, s, 5H (C $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$, L $\underline{\text{O}}\text{Me}$), ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, Dichlormethan- d_2) δ /ppm: 114.8, s, (P(O)OCH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$, [A[X $\underline{\text{C}}_3$] $_2$] $_3$), ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, Benzol- d_6) δ /ppm: 24.4 (Cr \equiv C-N{CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$ }, 52.5 (OCH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 54.9 (Cr \equiv C-N{CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$ }, 89.3 (C $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$, L $\underline{\text{O}}\text{Me}$), 243.3 (CO), 271.1 (Cr \equiv C); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm $^{-1}$): 1940 (vs) ν_s (C \equiv O), 1832 (vs) ν_{as} (C \equiv O), 1532 (s) ν (C \equiv N), 1314 (m) ν (Cr \equiv C), 1138 (vs) ν (P=O), 620 (m), δ (P=O); C $_{20}\text{H}_{37}\text{NO}_{11}\text{P}_3\text{CoCr}$, M = 671.34 g mol $^{-1}$ EI-MS (70 eV, 170 $^\circ\text{C}$, SEV: 1.7 kV) (m/z): 615 [M - 2 CO] $^+$ (7 %), 572 [M - 2 CO - CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$] $^+$ (50 %), 503 [M - 2 CO - CN{CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$ }] $^+$ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (35.78), H (5.55), N (2.09), anal. gef.: C (35.38), H (5.25), N (2.02); CV: **21a** 10 $^{-3}$ M in Aceton (Leitelektrolyt: [N(*n*-Bu) $_4$][PF $_6$], 10 $^{-3}$ M, Potentialänderung: 150 mV s $^{-1}$, 298 K) U (**21a** $^{0/-1}$) = - 0.84 V.

3.5.4. Dicarbonyl[cyclopentadienyltris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''][(N,N-diisopropylamino)alkylidin]chrom(0) [L $\underline{\text{O}}\text{Et}$ (CO) $_2$ Cr \equiv C-N(*i*-Pr) $_2$] (**21b**)

Analog der Vorschrift für **21a** setzt man 1.62 g (4.20 mmol) **18** mit 2.60 g (4.20 mmol) NaL $\underline{\text{O}}\text{Et}$ (**1c**) um (Lagerung bei - 30 $^\circ\text{C}$). Ausbeute: 2.06 g (65 % d. Th.); ^1H -NMR (298 K, Toluol- d_8) δ /ppm: 1.34, vt, 18 H ({P(O)(OCH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$] $_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz [A[X $\underline{\text{C}}_3\text{YZ}$] $_2$] $_3$ L $\underline{\text{O}}\text{Et}$), 1.43, d, 12 H (Cr \equiv C-N{CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$ }, $\underline{\text{A}}_6\text{X}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 2.97, sep, 2 H (Cr \equiv C-N{CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$ }, $\underline{\text{A}}_6\text{X}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 4.26, m, 12 H ({P(O)(OCH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$] $_3$ [A[X $\underline{\text{C}}_3\text{YZ}$] $_2$] $_3$ L $\underline{\text{O}}\text{Et}$), 4.96, s, 5 H (C $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$, L $\underline{\text{O}}\text{Et}$), ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, Toluol- d_8) δ /ppm: 112.7, s, ([A[X $\underline{\text{C}}_3\text{YZ}$] $_2$] $_3$, P(O)CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ L $\underline{\text{O}}\text{Et}$), ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, Dichlormethan- d_8) δ /ppm: 17.3 (P(O)CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ L $\underline{\text{O}}\text{Et}$), 24.0 (Cr \equiv C-N{CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$ }, 52.8 (P(O)CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ L $\underline{\text{O}}\text{Et}$), 60.7 (Cr \equiv C-N{CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$ }, 89.3 (C $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$, L $\underline{\text{O}}\text{Et}$), 242.7 (CO), 272.2 (Cr \equiv C); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm $^{-1}$): 1940(vs) ν_s (C \equiv O), 1834 (vs) ν_{as} (C \equiv O), 1537 (s) ν (C \equiv N), 1320 (w) ν (Cr \equiv C), 1141 (vs) ν (P=O), 623 (m), δ (P=O); C $_{20}\text{H}_{37}\text{NO}_{11}\text{P}_3\text{CoCr}$, M = 755.52 g mol $^{-1}$, EI-MS (70 eV, 170 $^\circ\text{C}$, SEV: 1.7 kV) (m/z): 699 [M - 2 CO] $^+$ (6 %), 656 [M - 2 CO - CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$] $^+$ (41 %), 587 [M - 2 CO - CN{CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$ }] $^+$ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (41.33), H (6.54), N (1.85), anal. gef.: C (41.43), H (6.44), N (1.81).

3.5.5. *Dicarbonyl*[pentamethylcyclopentadienyltris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''][(N,N-diisopropylamino)alkylidin]wolfram(0)
 $[L^*_{OMe}(CO)_2W\equiv C-N(i-Pr)_2]$ (54)

Man löst bei Raumtemperatur 1.00 g (1.62 mmol) **16** in etwa 30 ml Dichlormethan. Zu der orangenen Lösung gibt man 0.88 g (1.62 mmol) NaL^*_{OMe} (**32**), wobei eine orangebraune Suspension entsteht, welche man für 2 h zum Rückfluß erhitzt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht, aus welcher nach und nach ein heller Feststoff ausfällt. Der Fortgang der Reaktion kann IR-spektroskopisch verfolgt werden: Die (CO)-Banden des Eduktes $tr-[Br(\gamma-pic)_2(CO)_2W\equiv C-N(i-Pr)_2]$ (**16**)^[30] bei $\tilde{\nu} = 1947\text{ cm}^{-1}$ (s) und $\tilde{\nu} = 1845\text{ cm}^{-1}$ (s) werden durch die (CO)-Banden des Produktes bei $\tilde{\nu} = 1916\text{ cm}^{-1}$ (vs) und $\tilde{\nu} = 1796\text{ cm}^{-1}$ (vs) ersetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt und der dunkelrote Rückstand getrocknet. Dieser wird an Kieselgel bei Raumtemperatur chromatographiert. Das Produkt wird als breite, rote Bande mit einem Diethylether/Dichlormethan-(3/7)-Gemisch eluiert. Das Eluat wird im Feinvakuum bis auf wenige ml eingengt und mit einem *n*-Pentan-Überschuß versetzt. Nach Klarfiltrieren der Lösung über Mikrofilter wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt, wobei ein rotes mikrokristallines Pulver zurückbleibt (Lagerung bei -30 °C). Ausbeute: 1.05 g (65 % d. Th.); ¹H-NMR (**298 K**, Chloroform-*d*₁) δ /ppm: 1.35, d, 12 H ($W\equiv C-N\{CH(\underline{CH}_3)_2\}_2$, A_6X , $^3J_{H-H} = 6.6\text{ Hz}$), 1.66, q, 15 H ($C_5(\underline{CH}_3)_5$, $^4J_{H-P} = 2.0\text{ Hz}$, L^*_{OMe}), 3.21, sep, 2 H ($W\equiv C-N\{CH(\underline{CH}_3)_2\}_2$, A_6X , $^3J_{H-H} = 6.6\text{ Hz}$), 3.66, vq, 18 H (\underline{OCH}_3 , $[A[\underline{X}_3]_2]_3$, $^3J_{H-P} = 10.8\text{ Hz}$, L^*_{OMe}); ³¹P-{¹H}-NMR (**298 K**, Chloroform-*d*₁) δ /ppm: 112.0, s, ($\underline{P(O)OCH}_3$, $[A[\underline{X}_3]_2]_3$); ¹³C-{¹H}-NMR (**298 K**, Aceton-*d*₆) δ /ppm: 100.8 ($\underline{C}_5(\underline{CH}_3)_5$, L^*_{OMe}), 236.1 (\underline{CO}), 257.0 ($W\equiv C$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1916 (vs) $\nu_s(C\equiv O)$, 1796 (vs) $\nu_{as}(C\equiv O)$, 1539 (s) $\nu(C\equiv N)$, 1311 (m) $\nu(W\equiv C)$, 1118 (vs) $\nu(P=O)$, 626 (m), $\delta(P=O)$; $C_{25}H_{47}NO_{11}P_3CoW$, $M = 873.33\text{ g mol}^{-1}$ FAB⁺-MS (m/z): 873 [M]⁺ (52 %), 845 [M - CO]⁺ (17 %), 738 [M - C₅(CH₃)₅]⁺ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (34.38), H (5.42), N (1.60), anal. gef.: C (34.45), H (5.54), N (1.49).

3.5.6. Dicarbonyl[hydrotris(pyrazol-1-yl)borato-*N,N',N''*][(N,N-diisopropylamino)alkylidin]chrom(0) [Tp(CO)₂Cr≡C-N(*i*-Pr)₂] (58)

Man löst bei - 50 °C 0.50 g (0.96 mmol) **18** in etwa 30 ml Dichlormethan. Zu der roten Lösung gibt man 0.23 g (0.96 mmol) NaTp (**2b**), wobei eine hell orange Suspension entsteht, welche man binnen 2 h auf Raumtemperatur erwärmen läßt, wobei eine rote Lösung entsteht, aus welcher nach und nach ein heller Feststoff ausfällt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt und der rote Rückstand getrocknet. Dieser wird an silanisiertem Kieselgel bei - 35 °C chromatographiert. Das Produkt wird als breite, rote Bande mit einem Diethylether/Dichlormethan-(1/2)-Gemisch eluiert. Das auf - 15 °C gekühlte Eluat wird im Feinvakuum bis auf wenige ml eingeeengt und mit einem Überschuß von kaltem *n*-Pentan versetzt. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt, wobei ein roter mikrokristalliner Feststoff zurückbleibt (Lagerung bei - 30 °C). Ausbeute: wurde nicht bestimmt. ¹H-NMR (298 K, Aceton-d₆) δ/ppm: 1.52, d, 12 H (Cr≡C-N{CH(CH₃)₂})₂, A₆X, ³J_{H-H} = 5.6 Hz), 3.88, sep, 2 H (Cr≡C-N{CH(CH₃)₂})₂, A₆X, ³J_{H-H} = 6.7 Hz), 6.21, t, 2 H (4-H-p_z, ³J_{H-H} = 2.1 Hz), 6.27, t, 1 H (4-H-p_z, ³J_{H-H} = 2.1 Hz), 7.76, d, 2 H (3- oder 5-H-p_z, ³J_{H-H} = 2.0 Hz), 7.78, d, 1 H (3- oder 5-H-p_z, ³J_{H-H} = 2.1 Hz), 7.85, d, 2 H (3- oder 5-H-p_z, ³J_{H-H} = 2.2 Hz), 7.97, d, 2 H (3- oder 5-H-p_z, ³J_{H-H} = 2.1 Hz); C₁₈H₂₄CrN₇O₂, M = 422.23 g mol⁻¹ FAB⁺-MS (m/z): 334 [M - (*i*-Pr)₂]⁺ (47 %), 154 (100 %).

3.6. Darstellung der neuen Tripod(dicarbonyl)metall(arylalkylidin)komplexe und Carbonylalkyliden und -alkylidin-komplexe vom Fischer-Typ.

3.6.1. Tetramethylammonium-[(4-methylphenyl-1-methoxyalkyliden)-(pentacarbonyl)]chromat [N(CH₃)₄][(CO)₅Cr=C(O)-*p*-tol] (59)

Man gibt 0.30 g (44.0 mmol) frisch geschnittenes Lithium in etwa 40 ml Diethylether. In der Siedehitze tropft man binnen 30 min. eine Lösung von 3.76 g (22.0 mmol) *p*-Bromtoluol in 40 ml Diethylether zu. Anschließend erhitzt man solange

zum Rückfluß, bis sich nahezu alles Lithium gelöst hat (ca. 60 min.). Das Produkt wird von nicht umgesetztem Lithium bzw. entstandenem LiBr über eine G3-Fritte abfiltriert und ohne Charakterisierung weiterverarbeitet (es kann erforderlichenfalls über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden). Man suspendiert 4.81 g (22.0 mmol) Chromhexacarbonyl in etwa 400 ml Diethylether. In der Siedehitze tropft man binnen 10 min. die Lösung des zuvor dargestellten *p*-Tolyl-Lithium (22.0 mmol) zu, wobei sich die Lösung von farblos über gelb nach orange verfärbt. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 10 min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt. Der schmutzig-gelbe Rückstand wird in etwa 40 ml VE-Wasser suspendiert und über wenig Celite® auf einer G3-Fritte filtriert. Das Filtrat tropft man in eine $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalte Lösung aus 4.37 g (40.0 mmol) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ in 25 ml VE-Wasser. Man beobachtet die Präzipitation eines orangen Feststoffes, welcher abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet wird. Man nimmt diesen in wenig Dichlormethan auf und tropft die Lösung langsam in einen großen Überschuß von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaltem Diethylether ein. Es fällt ein leuchtend gelber Feststoff aus, welcher abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet wird (Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ausbeute: 7.50 g (89 % d. Th. bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$); $^1\text{H-NMR}$ (298 K, Aceton- d_6) δ/ppm : 2.30, s, 3 H ($\text{Cr}=\text{C}(\text{O})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 3.48, s, 12 H ($[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$), 7.10 (ν_A), d, 2 H, 7.33 (ν_B), d, 2 H ($\text{Cr}=\text{C}(\text{O})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$, $[\text{AB}]_2$, $^3J_{\text{HA-HB}} = 7.7\text{ Hz}$); $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (298 K, Aceton- d_6) δ/ppm : 224.0, 255.8, 228.5 ($\underline{\text{C}}\text{O}$), 288.9 ($\text{Cr}\equiv\underline{\text{C}}$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1897 (vs, sh) ν ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1853 (vs, sh) ν ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1123 (s) ν (C-O); $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{Cr}$, $M = 385.32\text{ g mol}^{-1}$, FAB $^+$ -MS (m/z): 459 $[\text{M} + [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+]$ (5 %), 174 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (52.99), H (4.97), N (3.36), anal. gef.: C (52.78), H (4.93), N (3.71).

3.6.2. *tr*-Bromo(dicarbonyl)bis(4-methylpyridin)[(4-methylphenyl)-alkylidin]chrom(0) *tr*- $[\text{Br}(\gamma\text{-pic})_2(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ (64)

Man löst bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4.00 g (10.4 mmol) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{O})\text{-}p\text{-tol}]$ (59) in etwa 80 ml Dichlormethan und tropft eine $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalte Lösung von 2.24 g (0.97 ml, 10.4 mmol) Oxalsäuredibromid ^[134] in 20 ml Dichlormethan binnen 20 min zu. Der erste Tropfen Oxalylbromid bewirkt eine Gasentwicklung und einen Farbum-

schlag der Lösung von gelb nach tiefdunkelrot bis schwarz. Man läßt die Lösung bis auf 0 °C erwärmen bis eine hellgelbe Lösung (**62**) entsteht und kühlt diese sogleich wieder auf - 70 °C ab. Die kalte Lösung wird bei - 40 °C über eine 1 cm dicke Schicht aus silanisiertem Kieselgel unter 0.3 bar N₂-Überdruck einer Flashchromatographie unterzogen. Dem - 40 °C kalten Eluat gibt man einen geringen Überschuß an frisch destilliertem, kaltem 4-Methylpyridin zu und rührt die Lösung bei dieser Temperatur für 1 h. Unter stetiger Gasentwicklung färbt sich die Lösung dabei intensiv rot. Man engt das Volumen der Lösung bei 0 °C bis auf wenige ml ein und versetzt diese unter heftigem Rühren mit einem Überschuß an kaltem *n*-Pentan. Es fällt ein rotes Öl an, welches im gekühlten Ultraschallbad langsam fest wird. Erforderlichenfalls wird das Produkt nochmals umgefällt. Nach Abdekantieren der Lösemittel wird das Produkt mehrfach mit kleinen Portionen kaltem *n*-Pentan gewaschen und im Feinvakuum bei 0 °C getrocknet. Man erhält einen roten mikrokristallinen Feststoff (Lagerung bei - 30 °C). Ausbeute ^[135]: 3.72 g (75 % d. Th. bez. auf [N(CH₃)₄][[(CO)₅Cr=C(O)-*p*-tol]). ¹H-NMR (**273 K**, Aceton-*d*₆) δ/ppm: 2.36, s, 3 H (Cr≡C-*p*-C₆H₄-CH₃), 2.41, s, 6 H (Cr-NC₅H₄-CH₃), 7.22 (v_A), d, 2 H, 7.55 (v_B), d, 2 H (Cr≡C-*p*-C₆H₄-CH₃, [AB]₂, ³J_{HA-HB} = 7.7 Hz), 7.28 (v_A), d, 2 H (Cr-NC₂H₂^BC₂H₂^AC-CH₃, [AB]₂, ³J_{HA-HB} = 5.5 Hz), 8.97 (v_B), d, 2 H (Cr-NC₂H₂^BC₂H₂^AC-CH₃, [AB]₂, ³J_{HA-HB} = 5.5 Hz); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1985 (vs) v_s (C≡O), 1916 (vs) v_{as} (C≡O); C₂₂H₂₁BrCrN₂O₂, M = 477.31 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 422 [M - 2 CO]⁺ (45 %), 397 [M - Br]⁺ (7 %), 154 [M - Br - 2 CO - 2 γ-pic]⁺ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (55.36), H (4.43), N (5.87), anal. gef.: C (52.95), H (4.66), N (5.57).

3.6.3. Dicarbonyl[cyclopentadienyltris(diphenylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']-[(4-methylphenyl)alkylidin]wolfram(0) [L_{OPh}(CO)₂W≡C-*p*-tol] (**65**)

Man löst bei Raumtemperatur 1.00 g (1.64 mmol) **63** in etwa 30 ml Dichlormethan. Zu der orangen Lösung gibt man 1.26 g (1.64 mmol) NaL_{OPh} (**1g**), wobei eine orangebraune Suspension entsteht, welche man für 2 h zum Rückfluß erhitzt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht, aus welcher nach und nach ein heller Feststoff ausfällt. Der Fortgang der Reaktion kann IR-spektroskopisch verfolgt wer-

den: Die (CO)-Banden des Eduktes $tr\text{-}[\text{Br}(\gamma\text{-pic})_2(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$ (**63**)^[136] werden durch die (CO)-Banden des Produktes bei $\tilde{\nu} = 1956\text{ cm}^{-1}$ (vs) und $\tilde{\nu} = 1855\text{ cm}^{-1}$ (vs) ersetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt und der dunkelrote Rückstand getrocknet. Dieser wird an Kieselgel bei Raumtemperatur chromatographiert. Das Produkt wird als breite, rote Bande mit einem Diethylether/Dichlormethan-(3/7)-Gemisch eluiert. Das Eluat wird im Feinvakuum bis auf wenige ml eingengt und mit einem *n*-Pentan-Überschuß versetzt. Nach Klarfiltrieren der Lösung über Mikrofilter wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt, wobei ein rotes mikrokristallines Pulver zurückbleibt (Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$). Ausbeute: 1.34 g (70 % d. Th.) ¹H-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm : 2.31, s, 3 H ($\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 5.75, s, 5 H (C_5H_5 , LOPh), 6.81 – 7.14, m, 30 H ($\{\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\}_3$, $\text{AB}_2[[\text{XY}]_2\text{Z}]_3$, LOPh), 4 H ($\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$, $[\text{AB}]_2$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1956 (vs) $\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})$, 1855 (vs) $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{O})$, 1588 (vs) und 1487 (vs, br) $\nu_s(\text{C}=\text{C})$, 1262 (s) und 1198 (m) $\nu_s(\text{P-OC}_6\text{H}_5)$, 1097 (vs) $\nu(\text{P}=\text{O})$, 624 (m), $\delta(\text{P}=\text{O})$; $\text{C}_{51}\text{H}_{42}\text{O}_{11}\text{P}_3\text{CoW}$, $M = 1166.60\text{ g mol}^{-1}$.

3.7. Darstellung der neuen Tripod(dichloro)metall(aminoalkylidin)komplexe vom Schrock-Typ.

3.7.1. Dichloro[cyclopentadienyltris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''][(*N,N*-diisopropylamino)alkylidin]wolfram(VI) $[\text{LOMeCl}_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**55**)

Man löst 400 mg (500 μmol) $[\text{LOMe}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-N}(i\text{-Pr})_2]$ (**19**) in etwa 20 ml Dichlormethan. Die tiefrote Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, wobei sich deren Farbe deutlich aufhellt. Man versetzt diese Lösung in der Kälte binnen 30 min. tropfenweise mit einer Lösung von 150 mg (525 μmol) Iodbenzol-*I,I*-dichlorid^[137] in etwa 10 ml Dichlormethan. Hierbei beobachtet man unter stetiger Gasentwicklung einen Farbumschlag der Lösung nach nahezu farblos. Ist etwa die Hälfte des Reagens zugetropft, setzt die Gasentwicklung aus und die Reaktionslösung färbt sich bis zum Ende der Zugabe hellgelb. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die Reaktionsmischung nach tiefviolett^[138] verfärbt. Man

rührt für 1,5 h bei Raumtemperatur, wonach das Lösemittel im Feinvakuum entfernt und das erhaltene tiefviolette Öl mit *n*-Pentan versetzt und im Ultraschallbad pulverisiert wird. Die überstehende *n*-Pentan-Phase wird abdekantiert und der verbleibende violette Feststoff wird im Feinvakuum getrocknet. Dieser wird an Kieselgel bei Raumtemperatur chromatographiert. Das Produkt wird als violette Bande mit einem Diethylether/Dichlormethan-(7/3)-Gemisch von der Säule eluiert. Das Eluat wird im Feinvakuum zur Trockene gebracht und der erhaltene tiefviolette mikrokristalline Feststoff wird mehrere Stunden im Feinvakuum getrocknet (Lagerung bei - 30 °C). Ausbeute: 255 mg (63 % d. Th.); ¹H-NMR (296 K, Dichlormethan-*d*₂) δ/ppm: 1.31, d, 12 H (W≡C-N{CH(CH₃)₂})₂, A₆X, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 3.70, vd, 6 H ({P(O)(OCH₃)₂})₃, AX₂[L₃]₂[M₃]₂[N₃]₂, ³J_{H-P} = 10.8 Hz, L_{OMe}), 3.80, vt, 6 H ({P(O)(OCH₃)₂})₃, AX₂[L₃]₂[M₃]₂[N₃]₂, ³J_{H-P} = 11.3 Hz, L_{OMe}), 3.83, vt, 6 H ({P(O)(OCH₃)₂})₃, AX₂[L₃]₂[M₃]₂[N₃]₂, ³J_{H-P} = 11.3 Hz, L_{OMe}), 4.45, sep, 2 H (W≡C-N{CH(CH₃)₂})₂, A₆X, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 5.19, s, 5 H (C₅H₅, L_{OMe}); ³¹P-{¹H}-NMR (298 K, Dichlormethan-*d*₂) δ/ppm: 105.7, t (v_A) und 130.2 (v_X), ({P(O)(OCH₃)₂})₃, AX₂[L₃]₂[M₃]₂[N₃]₂, ³J_{PA-PX} = 144 Hz, L_{OMe}), ¹³C-{¹H}-NMR (298 K, Dichlormethan-*d*₂) δ/ppm: 29.1 (W≡C-N{CH(CH₃)₂})₂, 89.2 (C₅H₅, L_{OMe}), 271.0 (W≡C); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1513 (s) v_s (C≡N), 1118 (vs) v(P=O), 636 (m), 598 (m) δ(P=O); C₁₈H₃₇NO₉P₃Cl₂CoW, M = 818.07 g mol⁻¹, EI-MS (70 eV, 170 °C, SEV: 1.7 kV) (m/z): 818 [M]⁺ (19 %), 776 [M - CH(CH₃)₂]⁺ (42 %), 707 [M - CN{CH(CH₃)₂}]⁺ (14 %), 93 (100 %), 43 [CH(CH₃)₂]⁺; CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (26.43), H (4.56), N (1.71), anal. gef.: C (26.26), H (4.32), N (1.58).

3.7.2. Dichloro[cyclopentadienyltris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''][(*N,N*-diisopropylamino)alkylidin]molybdän(VI) [L_{OMe}Cl₂Mo≡C-N(*i*-Pr)₂] (56)

Entsprechend der Vorschrift für **55** setzt man 230 mg (322 μmol) [L_{OMe}(CO)₂Mo≡C-N(*i*-Pr)₂] (**21**) mit 90.0 mg (322 μmol) Iodbenzol-*I,I*-dichlorid um. Man erhält **56** als mikrokristallines braunes Pulver (Lagerung bei - 30 °C). Ausbeute: 184 mg (75 % d. Th.); ¹H-NMR (296 K, Dichlormethan-*d*₂) δ/ppm: 1.32, d, 12 H (Mo≡C-N{CH(CH₃)₂})₂, A₆X, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 3.62, vd, 6 H ({P(O)(OCH₃)₂})₃,

$AX_2[L_3]_2[M_3]_2[N_3]_2$, $^3J_{H-P} = 11.4$ Hz, L_{OMe}), 3.83, vt (*ps vquin*), 6 H ($\{P(O)(OCH_3)_2\}_3$,
 $AX_2[L_3]_2[M_3]_2[N_3]_2$, $^3J_{H-P} = 10.6$ Hz, L_{OMe}), 3.86, vt (*ps vquin*), 6 H ($\{P(O)(OCH_3)_2\}_3$,
 $AX_2[L_3]_2[M_3]_2[N_3]_2$, $^3J_{H-P} = 10.6$ Hz, L_{OMe}), 4.25, sep, 2 H ($Mo\equiv C-N\{CH(CH_3)_2\}_2$, A_6X ,
 $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz), 5.18, s, 5 H (C_5H_5 , L_{OMe}); $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (298 K, Dichlormethan- d_2)
 δ /ppm: 104.9, t (v_A) und 127.5 (v_X), ($\{P(O)(OCH_3)_2\}_3$, $AX_2[L_3]_2[M_3]_2[N_3]_2$, $^3J_{PA-PX} =$
142 Hz, L_{OMe}), $^{13}C\{-^1H\}$ -NMR (298 K, Dichlormethan- d_2) δ /ppm: 29.8 ($Mo\equiv C-$
 $N\{CH(CH_3)_2\}_2$), 45.1 ($Mo\equiv C-N\{CH(CH_3)_2\}_2$), 53.5 ($\{P(O)(OCH_3)_2\}_3$), 89.9 (C_5H_5 , L_{O-}
 Me), ($Mo\equiv C$, abgesättigt); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 1529 (m) $\nu_s(C\equiv N)$, 1386 (w) sym.
d $\nu_s(C-H)$ ($\{CH(CH_3)_2\}_2$), 1121 (vs) $\nu(P=O)$, 633 (m), 596 (m) $\delta(P=O)$;
 $C_{18}H_{37}NO_9P_3Cl_2CoMo$, $M = 730,16$ g mol $^{-1}$, EI-MS (70 eV, 170 °C, SEV: 1.7 kV)
(m/z): 730 $[M]^+$ (7 %), 688 $[M - CH(CH_3)_2]^+$ (21 %), 619 $[M - CN\{CH(CH_3)_2\}_2]^+$ (14
%), 93 (100 %), 43 $[CH(CH_3)_2]^+$ (62 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (29.61), H
(5.11), N (1.92), anal. gef.: C (29.15), H (5.34), N (1.17).

**3.7.3. Dichloro[pentamethylcyclopentadienyltris(dimethylphosphito-P)
cobalt-O,O',O''][(N,N-diisopropylamino)alkylidin]wolfram(VI)
 $[L^*_{OMe}Cl_2W\equiv C-N(i-Pr)_2]$ (57)**

Entsprechend der Vorschrift für **55** setzt man 200 mg (229 μ mol)
 $[L^*_{OMe}(CO)_2W\equiv C-N(i-Pr)_2]$ (**54**) mit 64.0 mg (229 μ mol) Iodbenzol-*I,I*-dichlorid um.
Man erhält **57** als mikrokristallines violettes Pulver. Durch langsame Diffusion
von n-Heptan in eine gesättigte Dichlormethanolösung von **57** erhält man violette
Kristalle (Lagerung bei -30 °C). Ausbeute: 153 mg (75 % d. Th.); 1H -NMR (296 K,
Chloroform- d_1) δ /ppm: 1.31, d, 12 H ($W\equiv C-N\{CH(CH_3)_2\}_2$, A_6X , $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz),
1.76, quin, 15 H ($C_5(CH_3)_5$, $^4J_{H-P} = 2.1$ Hz, L^*_{OMe}), 3.64, vd, 6 H ($\{P(O)(OCH_3)_2\}_3$,
 $AX_2[L_3]_2[M_3]_2[N_3]_2$, $^3J_{H-P} = 11.1$ Hz, L^*_{OMe}), 3.77, vt, 6 H ($\{P(O)(OCH_3)_2\}_3$,
 $AX_2[L_3]_2[M_3]_2[N_3]_2$, $^3J_{H-P} = 10.7$ Hz, L^*_{OMe}), 3.86, vt, 6 H ($\{P(O)(OCH_3)_2\}_3$,
 $AX_2[L_3]_2[M_3]_2[N_3]_2$, $^3J_{H-P} = 11.1$ Hz, L^*_{OMe}), 4.41, sep, 2 H ($W\equiv C-N\{CH(CH_3)_2\}_2$, A_6X ,
 $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz), $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (298 K, Chloroform- d_1) δ /ppm: 104.0, t (v_A) und
129.5 (v_X), ($\{P(O)(OCH_3)_2\}_3$, $AX_2[L_3]_2[M_3]_2[N_3]_2$, $^3J_{PA-PX} = 141$ Hz, L^*_{OMe}); $^{13}C\{-^1H\}$ -
NMR (298 K, Aceton- d_6) δ /ppm: 102.0 ($C_5(CH_3)_5$, L^*_{OMe}), 272.3 ($W\equiv C$, sehr
schwach!); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 1591 (m) $\nu_s(C\equiv N)$, 1120 (vs) $\nu(P=O)$, 630 (m),

596 (m) $\delta(\text{P}=\text{O})$; $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{NO}_9\text{P}_3\text{Cl}_2\text{CoW}$, $M = 888.24 \text{ g mol}^{-1}$, FAB⁺-MS (m/z): 889 [M]⁺ (22 %), 846 [M - CH(CH₃)₂]⁺ (17 %), 776 [M - CH(CH₃)₂ - 2 Cl]⁺ (12 %), 77 (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (31.10), H (5.33), N (1.58), anal. gef.: C (31.10), H (5.52), N (1.47).

3.8. Darstellung der neuen Pentaalkyl(aryl)cyclopentadienyl-substituierten Halbsandwichkomplexe von Cobalt.

3.8.1. [Bis(cyclopentadienyl)eisen]tetrafluoroborat

(*Ferriciniumtetrafluoroborat*)^[85,139] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ (**25**)

Man löst 1.40 g (13.0 mmol) frisch sublimiertes *p*-Benzochinon in 40 ml Diethylether und gibt zu der gelben Lösung unter heftigem Rühren 7.40 ml (53.8 mmol) einer 54 %-igen Lösung von Tetrafluorborsäure in Diethylether. Anschließend tropft man binnen 5 min. eine Lösung von 4.87 g (25.7 mmol) Ferrocen (**24**) in 80 ml Diethylether zu, wobei bereits zu Beginn ein Farbumschlag von gelb nach tiefdunkelblau und die Präzipitation eines blauen Feststoffs zu beobachten ist. Man rührt die Reaktionsmischung 10 min, filtriert den Feststoff über eine G3-Fritte ab und versetzt das Filtrat solange mit *p*-Benzochinon, bis kein Ausfällen von Feststoff mehr beobachtbar ist und die überstehende Lösung gelb gefärbt bleibt. Der Feststoff wird ebenfalls über eine G3-Fritte abfiltriert und man wäscht die vereinigten Rückstände mit kleinen Portionen Diethylether. Man nimmt den Rückstand in etwa 150 ml Aceton auf, filtriert die Lösung klar und kühlt das Filtrat auf 0 °C ab. Durch Zugabe von etwa 400 ml Diethylether fällt man einen blauen Feststoff aus, welcher über eine G3-Fritte abfiltriert und für mehrere Stunden im Feinvakuum getrocknet wird (Aufbewahrung in der Glove-Box). Ausbeute: 6.30 g (90 % d. Th., Lit.: 71 %^[139]); IR (Paraffinöl-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3113 (m) $\nu_s(\text{C-H})$, 1377 (s) $\nu(\text{C}=\text{C})$; $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BFeF}_4$, $M = 272.84 \text{ g mol}^{-1}$, CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (44.02), H (3.69), N (0.00), anal. gef.: C (44.26), H (3.70), N (0.02).

3.8.2. [(Pentamethylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)(tetrahydrofuran)-cobalt(III)]tetrafluoroborat [Cp*Co(acac)(thf)][BF₄] (27)

Man versetzt 1.00 g (3.67 mmol) [Cp₂Fe][BF₄] (**25**) und 1.10 g (3.78 mmol) [Cp*Co(acac)] (**26**) mit 60 ml thf und rührt die dunkle Lösung für 10 min. Durch Zugabe von 30 ml *n*-Pentan fällt man das Produkt als blauen Feststoff aus, welcher über eine G3-Fritte abfiltriert und mehrmals mit kleinen Portionen *n*-Pentan gewaschen wird. Der mikrokristalline tiefblaue Rückstand wird für mehrere Stunden im Feinvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.30 g (78 % d. Th.). ¹H-NMR (296 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm: 1.35, s, 15 H ([η⁵-C₅(CH₃)₅]), 2.10, m, 4 H (thf, [AX]₄), 2.17, s, 6 H (CH₃, acac), 3.80, m (br), 4 H (thf, [AX]₄), 5.24, s, 1 H (CH, acac); ¹H-NMR (296 K, Wasser-*d*₂) δ/ppm: 1.14, s, 15 H ([η⁵-C₅(CH₃)₅]), 1.78, m (br), 4 H (thf, [AX]₄), 2.05, s, 6 H (CH₃, acac), 3.64, m (br), 4 H (thf, [AX]₄), 5.27, s, 1 H (CH, acac); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 3083 (w) ν_s (C-H), 2985 (w) ν_s (C^{Me}-H), 1581 (vs), 1515 (vs) ν(C^{Cp*}-C^{Cp*}), ν(C-O), 1350 (vs) δ(CH₃), 1100 (vs, br) ν_s (C^{thf}-O), ν_{as} (C^{thf}-O); C₁₉H₃₀O₃BCoF₄, M = 452.19 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 293 [M - thf - BF₄]⁺ (100 %); CHN-Anal. C₁₉H₃₀O₃BCoF₄*H₂O (Mass.-%) ber.: C (48.53), H (6.86), N (0.00), anal. gef.: C (48.96), H (6.34), N (0.01); CV: 27 · 10⁻³ M in Aceton (Leitelektrolyt: [N(*n*-Bu)₄][PF₆], 10⁻³ M, Potentialänderung: 50 mV s⁻¹, 298 K) U (27^{0/-1}) = 1.12 V, U (27^{-1/-2}) = 0.34 V.

3.8.3. [(Aquo)(pentamethylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)-cobalt(III)]tetraphenylborat [Cp*Co(acac)(OH₂)][B(C₆H₅)₄] (29)

Man löst 0.50 g (1.11 mmol) [Cp*Co(acac)(thf)][BF₄] (**27**) in etwa 50 ml Wasser und erhält die tiefblaue Lösung von [Cp*Co(acac)(OH₂)][BF₄] (**28**). Man gibt solange tropfenweise eine gesättigte wässrige Lösung von K[B(C₆H₅)₄] zu, bis kein feinverteilter violetter Feststoff mehr ausfällt und die überstehende Lösung farblos bleibt. Der Feststoff wird über eine G3-Fritte abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet. Durch kontrollierte Verdampfung einer Lösung von **29** in einem Wasser/Aceton-1/1-Gemisch erhält man tiefdunkelblaue Kristalle. Ausbeute: 0.65 g (96 % d. Th.). ¹H-NMR (296 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm: 1.34, s, 15 H ([η⁵-C₅(CH₃)₅]), 2.17,

s, 6 H ($\underline{\text{CH}}_3$, acac), 3.04, s, 2 H (H_2O), 5.25, s, 1 H ($\underline{\text{CH}}$, acac), 6.80, tt (ν_X), 4 H ($\text{B}(\text{C}_6\underline{\text{H}}_5)_4$, $^3J_{\text{HM-HX}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{HA-HX}} = 2.3$ Hz, $[[\text{A}]_2[\text{M}]_2\underline{\text{X}}]_4$), 6.95, ps-t (ν_M), 8 H ($\text{B}(\text{C}_6\underline{\text{H}}_5)_4$, $^3J_{\text{HA-HM}} \approx ^3J_{\text{HM-HX}} = 7.0$ Hz, $[[\text{A}]_2[\text{M}]_2\underline{\text{X}}]_4$), 7.37, m (ν_A), 8 H ($[[\text{A}]_2[\text{M}]_2\underline{\text{X}}]_4$); IR (Paraffinöl-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3494 (m) $\nu_{\text{as}}(\text{H-O})$, 3422 (m) $\nu_{\text{s}}(\text{H-O})$, 3156 (w) $\nu_{\text{s}}(\text{C}^{\text{Cp}^*}\text{-H})$, 1575 (s), 1517 (s) $\nu(\text{C}^{\text{Cp}^*}\text{-C}^{\text{Cp}^*})$, $\nu(\text{C-O})$, 718 (s) $\delta(\text{C}^{\text{Ph}}\text{-H})$; $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{BCo}$, $M = 630.53$ g mol $^{-1}$, FAB $^+$ -MS (m/z): 612 $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$ (1 %, best.), 293 $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} - [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+]$ (100 %); FAB $^-$ -MS (m/z): 319 $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ (60 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (74.29), H (7.03), N (0.00), anal. gef.: C (73.26), H (6.99), N (0.02).

3.8.4. (2,4-Pentandionato)(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt(II)

$[\text{Cp}^{\text{Ph}}\text{Co}(\text{acac})]$ (39) ^[140]

Man löst 500 mg (1.94 mmol) $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$ bei Raumtemperatur in 30 ml thf und kühlt die violette Lösung auf -80°C . Man tropft eine frisch bereitete -40°C kalte klare, gelbe, an der Oberfläche blau fluoreszierende Lösung von LiCp^{Ph} ^[141] (1.94 mmol) in thf zu, wobei man einen Farbumschlag von tiefviolett zu braun sowie die Präzipitation eines hellbeigen Feststoffes beobachtet. Man läßt die Reaktionslösung nach 10 min auf Raumtemperatur erwärmen und rührt diese für 1 h. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt und der trockene Rückstand in *n*-Hexan suspendiert. Man filtriert die Suspension über eine G3-Fritte und wäscht den Rückstand mit *n*-Hexan, nimmt diesen in Toluol auf und trennt das ausfallende $\text{Li}(\text{acac})$ über eine G3-Fritte ab. Man wäscht diesen Rückstand solange mit Toluol, bis das Filtrat klar und farblos bleibt. Im Feinvakuum wird das Lösemittel entfernt und das braune Pulver getrocknet (Aufbewahrung unter Argon). Ausbeute: 0.73 g (63% d. Th.); IR (Paraffinöl-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3052 (w) $\nu(\text{C-H})$, 1576, 1599, 1519, 1460 (s) $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C}^{\text{Ph}}\text{-C})$, 776 (m) $\delta(\text{C-H})$, 738, 695 (s) $\delta_{\text{oop}}(\text{C}^{\text{Ph}}\text{-H})$; $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Co}$, $M = 603.63$ g mol $^{-1}$, EI-MS (70 eV, 200°C , SEV: 1.7 kV) (m/z): 603 $[\text{M}]^+$ (47 %), 504 $[\text{M} - \text{acac}]^+$ (3 %), 446 $[\text{Cp}^{\text{Ph}}]^+$ (100 %).

3.8.5. (Pentabenzylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)cobalt(II)

[Cp^{Bz}Co(acac)] (40)

Man löst 500 mg (1.94 mmol) [Co(acac)₂]₄ bei Raumtemperatur in 30 ml thf und kühlt die violette Lösung auf – 80°C. Man tropft eine frisch bereitete 0°C kalte klare, gelbe Lösung von LiCp^{Ph} [142] (1.94 mmol) in thf zu. Man beobachtet einen Farbumschlag von violett nach braun sowie die Präzipitation eines hellbeigen Feststoffes. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Reaktionsmischung für 1h. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt und der trockene Rückstand in *n*-Pentan suspendiert. Man filtriert die Lösung über Celite[®] über eine G3-Fritte und wäscht den Rückstand mit *n*-Pentan bis das Filtrat klar und farblos bleibt. Im Feinvakuum wird das Lösemittel entfernt und das braune Pulver getrocknet (Aufbewahrung unter Argon). Ausbeute: 1.18 g (90% d. Th.); IR (Paraffinöl-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3060, 3024 (w) $\nu(\text{C-H})$, 2921 (s) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, 2854 (m) $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, 1601, 1552, 1548, 1452 (s) $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C}^{\text{Ph}}-\text{C})$, 787 (m) $\delta(\text{C-H})$, 733, 697 (s) $\delta_{\text{oop}}(\text{C}^{\text{Ph}}-\text{H})$; C₄₅H₄₂O₂Co, M = 673.76 g mol⁻¹; EI-MS (70 eV, 200 °C, SEV: 1.7 kV) (m/z): 673 [M]⁺ (14 %), 516 [HCp^{Bz}]⁺ (16 %), 91 [C₇H₇]⁺ (100 %).

3.8.6. [(Pentabenzylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)(tetrahydrofuran)-cobalt(III)]tetrafluoroborat [Cp^{Bz}Co(acac)(thf)][BF₄] (41)

Gemäß der Vorschrift für **27** setzt man 1.00 g (1.49 mmol) [Cp^{Bz}Co(acac)] (40) mit 0.37 g (1.35 mmol) [Cp₂Fe][BF₄] (25) um. Man erhält ein tiefviolettes mikrokristallines Pulver (Aufbewahrung unter Argon). Ausbeute: 1.2 g (95% d. Th.); ¹H-NMR (296 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm : 1.83, m, 4 H (thf, [AX]₄), 2.24, s, 6 H (CH₃, acac), 3.66, m, 4 H (thf, [AX]₄), 3.90, s, 10 H (CH₂-C₆H₅), 5.49, s, 1 H (CH, acac); 6.65, d (ν_{A}), 10 H (CH₂-C₆H₅, ³J_{HA-HM} = 7.0 Hz, [[A]₂[M]₂X]₅), 7.01, ps-t (ν_{M}), 10 H (CH₂-C₆H₅, ³J_{HA-HM} ≈ ³J_{HM-HX} = 7.8 Hz, [[A]₂[M]₂X]₅), 7.13, ps-t (ν_{X}), 5 H (CH₂-C₆H₅, ³J_{HM-HX} = 7.6 Hz, [[A]₂[M]₂X]₅); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3061, 3027 (w) $\nu(\text{C-H})$, 2923 (s) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, 2886 (m) $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, 1601, 1563, 1524, 1455 (s) $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C}^{\text{Ph}}-\text{C})$, um 1080 (vs, br) $\nu(\text{B-F})$, 766 (m) $\delta(\text{C-H})$, 735, 695 (s) $\delta_{\text{oop}}(\text{C}^{\text{Ph}}-\text{H})$; C₄₉H₅₀O₃BCoF₄ M = 832.76 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 673 [M – thf – BF₄]⁺ (100 %); CHN-Anal. C₄₉H₅₀O₃BCoF₄ * 2

CH₂Cl₂ (Mass.-%) ber.: C (61.10), H (5.43), N (0.00), anal. gef.: C (62.22), H (5.39), N (0.02); CV: **41** 10⁻³ M in Aceton (Leitelektrolyt: [N(*n*-Bu)₄][PF₆], 10⁻³ M, Potentialänderung: 50 mV s⁻¹, 298 K) $U(\mathbf{41}^{0/-1}) = 1.12 \text{ V}$, $U(\mathbf{41}^{-1/-2}) = 0.61 \text{ V}$;

3.8.7. {Tris-(μ₂-chloro)-bis-[(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)]}tetrafluoroborat [(Cp*Co)₂(μ₂-Cl)₃][BF₄] (34**)**

Man löst 200 mg (0.44 mmol) [Cp*Co(acac)(thf)][BF₄] (**27**) in etwa 40 ml Wasser und erhält die tiefblaue Lösung von [Cp*Co(acac)(OH₂)][BF₄] (**28**). Man leitet solange HCl-Gas in die Lösung, bis man einen Farbumschlag von dunkelblau nach türkis beobachtet und rührt dann die Reaktionsmischung bei 70 °C für 30 min, entfernt bei dieser Temperatur das Lösemittel und trocknet den Rückstand im Feinvakuum. Man nimmt den Rückstand in Aceton/Diethylether (1/1) auf und filtriert die Lösung über Celite[®] über eine G3-Fritte klar. Man entfernt das Lösemittel und trocknet das mikrokristalline blaugrüne Pulver im Feinvakuum. Ausbeute: 0.18 g (70 % d. Th.); ¹H-NMR (296 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm: 1.23, s, 15 H ([η⁵-C₅(CH₃)₅]); IR (KBr -Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 3415 (s, br) ν_{as} (H-O), ν_{s} (H-O), 3121 (w) ν_{s} (C^{Cp*}-H), 1617 (m) $\nu(\text{C}^{\text{Cp}*}-\text{C}^{\text{Cp}*})$; C₂₀H₃₀BCl₃F₄Co₂, M = 581.49 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 493 [M - BF₄]⁺ (100 %), 458 [M - BF₄ - Cl]⁺ (4 %), 358 [M - BF₄ - Cp*Co]⁺ (6 %); [**34**] * 6 H₂O: CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (34.88), H (6.15), N (0.00), anal. gef.: C (35.92), H (4.79), N (0.02).

3.8.8. {(Cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''}-(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-tetrafluoroborat [LOMeCoCp*][BF₄] (35**)**

Man löst 204 mg (351 μmol) [(Cp*Co)₂(μ₂-Cl)₃][BF₄] (**34**) in 30 ml Aceton und versetzt die grüne Lösung mit 392 mg (702 μmol) AgLOMe (**1a**) sowie 68 mg (351 μmol) AgBF₄. Nach wenigen min. beobachtet man einen Farbumschlag der Lösung von intensiv grün über türkis nach dunkelblau sowie die Präzipitation eines hellen Feststoffs. Man rührt das Reaktionsgemisch zur Vervollständigung der Reaktion für 1 h und filtriert die Lösung über Celite[®] klar, versetzt diese mit etwa 20

ml *n*-Heptan und engt die Lösung solange ein, bis ein blauer Feststoff ausfällt und die überstehende Lösung blaß türkis gefärbt bleibt. Der Feststoff wird über eine G3-Fritte abfiltriert und mehrfach mit kleinen Portionen *n*-Heptan gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet. Man erhält einen blauen kristallinen Feststoff. Ausbeute: 0.36 g (70 % d. Th.); ¹H-NMR (298 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm: 1.28, s, 15 H ([η⁵-C₅(CH₃)₅]), 3.89, *vtq*, 18 H (OCH₃, [A[X₃]₂]₃, ³J_{H-P} = 11.0 Hz, L_{OMe}), 4.91, s, 5 H (C₅H₅, L_{OMe}), ³¹P-{¹H}-NMR (298 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm: 127.4, s, (P(O)OCH₃, [A[X₃]₂]₃); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 2999 (m) ν_s (C-H), 1563 (m), 1547 (m) ν (C^{Cp*}-C^{Cp*}), 1106 (vs) ν (P=O), 635 (m), δ (P=O); C₂₁H₃₈BF₄O₉P₃Co₂, M = 732.12 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 645 [M - BF₄]⁺ (100 %), 510 [M - BF₄ - Cp*]⁺ (53 %); C₂₁H₃₈BF₄O₉P₃Co₂ * CH₂Cl₂ CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (32.34), H (4.93), N (0.00), anal. gef.: C (32.12), H (5.03), N (0.01); UV/VIS ([35] = 10⁻³ mol l⁻¹, 298 K, d = 10 mm, Dichlormethan) λ /nm: 615 (λ_{\max} , ν_1).

**3.8.9. *[(Cyclopentadienyl)tris(diethylphosphinito-P)cobalt-O,O',O'']-*
(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-tetrafluoroborat
[L_{Et}CoCp*][BF₄] (36)**

Nach der Vorschrift für **35** setzt man 336 mg (580 μ mol) [(Cp*Co)₂(μ_2 -Cl)₃][BF₄] (**34**), 196 mg (580 μ mol) TIBF₄ und 747 mg (1.16 mmol) TIL_{Et} (**1b**) um. Man erhält [L_{Et}CoCp*][BF₄] (**36**) als blaugrünen Feststoff. Ausbeute: 0.36 g (86 % d. Th.); ¹H-NMR (298 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm: 1.21, s, 15 H ([η⁵-C₅(CH₃)₅]), 1.38 (m, [A[X₃YZ]₂]₃, 18 H, P(O)CH₂CH₃); 2.08 (m, [A[X₃YZ]₂]₃, 6 H, P(O)CH₂CH₃); 2.20 (m, [A[X₃YZ]₂]₃, 6 H, P(O)CH₂CH₃); 5.07 (s, 5 H, C₅H₅); ³¹P-{¹H}-NMR (298 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm: 131.0 (s, [A[X₃YZ]₂]₃, P(O)CH₂CH₃); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 2969 (m), 2935 (m) ν_s (C-H), 1455 (m), 1426 (m) ν (C^{Cp*}-C^{Cp*}), 1083 (s), 1035 (vs) ν (P=O), 631 (m) δ (P=O); C₂₇H₅₀BF₄O₃P₃Co₂, M = 720.28 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 633 [M - BF₄]⁺ (100 %), 498 [M - BF₄ - Cp*]⁺ (23 %); UV/VIS ([36] = 10⁻³ mol l⁻¹, 298 K, d = 10 mm, Dichlormethan) λ /nm: 615 (λ_{\max} , ν_1).

**3.8.10. *{(Cyclopentadienyl)tris(difurylphosphinito-P)cobalt-O,O',O''}-*
(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-tetrafluoroborat
 $[\text{L}_{\text{Fu}}\text{CoCp}^*][\text{BF}_4]$ (37)**

Nach der Vorschrift für **35** setzt man 111 mg (191 μmol) $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu_2\text{-Cl})_3][\text{BF}_4]$ (**34**), 56 mg (191 μmol) TIBF_4 und 333 mg (382 μmol) TIL_{Fu} (**1f**) um. Man erhält $[\text{L}_{\text{Fu}}\text{CoCp}^*][\text{BF}_4]$ (**37**) als grünen Feststoff. Ausbeute: 144 mg (80 % d. Th.); ^1H -NMR (298 K, Aceton- d_6) δ/ppm : 1.37, s, 15 H ($[\eta^5\text{-C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5]$), 5.47 (s, 5 H, C_5H_5), 6.52, m, 3 H ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, $[\text{X}[\underline{\text{A}}\text{B}\underline{\text{C}}]_2]_3$), 6.58, m, 3 H ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, $[\text{X}[\underline{\text{A}}\text{B}\underline{\text{C}}]_2]_3$), 7.69, s (br), 3 H ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, $[\text{X}[\underline{\text{A}}\text{B}\underline{\text{C}}]_2]_3$); ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, Aceton- d_6) δ/ppm : 69.6 (s, $[\underline{\text{X}}[\text{A}\text{B}\text{C}]_2]_3$, $\underline{\text{P}}(\text{O})(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 2969 (m), 2923 (m) ν_s (C-H), 1457 (s), 1427 (m) $\nu(\text{C}^{\text{Cp}^*}\text{-C}^{\text{Cp}^*})$, 1072 (s), 1004 (vs) $\nu(\text{P}=\text{O})$, 630 (m) $\delta(\text{P}=\text{O})$; $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{BF}_4\text{O}_9\text{P}_3\text{Co}_2$, $M = 948.32 \text{ g mol}^{-1}$, FAB $^+$ -MS (m/z): 861 $[\text{M} - \text{BF}_4]^+$ (80 %), 726 $[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{Cp}^*]^+$ (33 %); UV/VIS ($[\text{37}] = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, 298 K, d = 10 mm, Dichlormethan) λ/nm : 620 (λ_{max} , ν_1).

3.8.11. *{Hydrotris(pyrazol-1-yl)borato-N,N',N''}(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-tetrafluoroborat* $[\text{TpCoCp}^*][\text{BF}_4]$ (38)

Nach der Vorschrift für **35** setzt man 57 mg (98 μmol) $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu_2\text{-Cl})_3][\text{BF}_4]$ (**34**), 29 mg (98 μmol) TIBF_4 und 57 mg (196 μmol) TITp (**2a**) um. Man erhält $[\text{TpCoCp}^*][\text{BF}_4]$ (**38**) als blauen Feststoff. Ausbeute: 37 mg (78 % d. Th.); ^1H -NMR (298 K, Aceton- d_6) δ/ppm : 1.59, s, 15 H ($[\eta^5\text{-C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5]$), 6.58, t, 3 H (4- $\underline{\text{H}}$ -pz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.3 \text{ Hz}$, $[\text{AM}\underline{\text{X}}]_3$), 7.88, d, 3 H (3- oder 5- $\underline{\text{H}}$ -pz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.5 \text{ Hz}$, $[\text{AM}\underline{\text{X}}]_3$), 8.82, d, 3 H (3- oder 5- $\underline{\text{H}}$ -pz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.5 \text{ Hz}$, $[\text{AM}\underline{\text{X}}]_3$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3149 (w), 3128 (w) ν_s (C-H); 2534 (m) $\nu(\text{B-H})$; 1502 (s), 1409 (s) $\nu(\text{C}^{\text{Cp}^*}\text{-C}^{\text{Cp}^*})$; $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_6\text{Co}$, $M = 494.00 \text{ g mol}^{-1}$, FAB $^+$ -MS (m/z): 485 (66%), 407 $[\text{M} - \text{BF}_4]^+$ (19 %), 154 (100%).

3.8.12. *[(Pentabenzylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)(trimethylphosphin)cobalt(III)]tetrafluoroborat* $[\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{Co}(\text{acac})\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}][\text{BF}_4]$ (42)

Man löst 350 mg (0.42 mmol) **41** in 40 ml Aceton und versetzt die dunkelblaue Lösung unter Rühren tropfenweise mit 0.42 ml einer 1.0 M Lösung von Trime-

thylphosphin in thf und beobachtet einen Farbumschlag nach magentarot. Man rührt das Reaktionsgemisch noch 20 min bei Raumtemperatur und kondensiert dann das Lösemittel im Feinvakuum ab. Der Rückstand wird im Ultraschallbad in *n*-Hexan suspendiert und der Feststoff über eine G3-Fritte abfiltriert, mehrfach mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Man erhält ein rotes Pulver. Ausbeute: 0.28 g (81 % d. Th.); ¹H-NMR (296 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm: 1.67, d, 9 H (P(CH₃)₃, ²J_{H-P} = 12.1 Hz, A[X₃]₃), 2.43, s, 6 H (CH₃, acac), 3.76, s, 10 H (CH₂-C₆H₅), 5.91, s, 1 H (CH, acac); 6.63, d (v_A), 10 H (CH₂-C₆H₅, ³J_{HA-HM} = 7.0 Hz, [[A]₂[M]₂X]₅), 6.97, ps-t (v_M), 10 H (CH₂-C₆H₅, ³J_{HA-HM} ≈ ³J_{HM-HX} = 7.1 Hz, [[A]₂[M]₂X]₅), 7.08, ps-t (v_X), 5 H (CH₂-C₆H₅, ³J_{HM-HX} = 7.1 Hz, [[A]₂[M]₂X]₅); ³¹P-NMR (202 MHz, 298 K, Aceton-*d*₆): δ/[ppm] = 25.5 (m, P(CH₃)₃, ²J_{H-P} = 12.0 Hz, A[X₃]₃); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 3060, 3025 (w) v(C-H), 2913 (s) v_{as}(CH₂), 1600, 1514, 1455 (m), 1556 (s) v(C-O), v(C^{Ph}-C), 1495 (m), v(P-C), um 1050 (vs, br) v(B-F), 736, 698 (s) δ_{oop} (C^{Ph}-H); C₄₈H₅₁O₂BCoF₄P M = 836.64 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 673 [M - P(CH₃)₃ - BF₄]⁺ (100 %), 573 [M - P(CH₃)₃ - BF₄ - H]⁺ (15 %).

3.8.13. [(4-Methylpyridin)(Pentabenzylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)-cobalt(III)]tetrafluoroborat [Cp^{Bz}Co(acac)(γ-pic)][BF₄] (43)

Man löst 100 mg (0.12 mmol) **41** in etwa 20 ml 4-Methylpyridin und rührt die Lösung für etwa 30 min bei Raumtemperatur, wobei man einen Farbumschlag von blau nach tiefviolett beobachtet. Man kondensiert das überschüssige 4-Methylpyridin bei 40 °C im Feinvakuum ab. Der Rückstand wird im Ultraschallbad in *n*-Hexan suspendiert und der Feststoff über eine G3-Fritte abfiltriert, mehrfach mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Man erhält ein rotes Pulver. Ausbeute: 95 mg (95 % d. Th.); ¹H-NMR (296 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm: 2.13, s, 6 H (CH₃, acac), 2.45, s, 3 H (CH₃, γ-pic), 3.62, s, 10 H (CH₂-C₆H₅), 5.12, s, 1 H (CH, acac); 6.38, d (v_A), 10 H (CH₂-C₆H₅, ³J_{HA-HM} = 7.5 Hz, [[A]₂[M]₂X]₅), 6.70, ps-t (v_M), 10 H (CH₂-C₆H₅, [[A]₂[M]₂X]₅), 6.92, ps-t (v_X), 5 H (CH₂-C₆H₅, ³J_{HM-HX} = 7.6 Hz, [[A]₂[M]₂X]₅), 7.58, d, 2 H (v_A) (³J_{A-B} = 5.0 Hz, γ-pic, [AB]₂), 8.89, d, 2 H (v_B) (³J_{A-B} = 5.1 Hz, γ-pic, [AB]₂); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 3061, 3029 (w) v(C-H), 2922 (w) v_{as}(CH₂), 1620 (w) v(C=N), 1601 (m), 1567 (s), 1519, 1454

(m), $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C}^{\text{Ph-C}})$, 1372 (m), $\delta_s(\text{C-H})$, um 1070 (vs, br) $\nu(\text{B-F})$, $\nu(\text{C-N})$, 735, 698 (s) $\delta_{\text{oop}}(\text{C}^{\text{Ph-H}})$; $\text{C}_{51}\text{H}_{49}\text{O}_2\text{BCoF}_4\text{N}$ $M = 853.69 \text{ g mol}^{-1}$, FAB⁺-MS (m/z): 673 [$\text{M} - \gamma\text{-pic} - \text{BF}_4$]⁺ (100 %), 573 [$\text{M} - \gamma\text{-pic} - \text{H}$]⁺ (31 %), 241 [$\text{Cp}^{\text{Bz}} - \gamma\text{-pic} - \text{BF}_4 - 3\text{Bz} - \text{H}$]⁺ (11 %).

3.8.14. [(4-Methylpyridin)(Pentamethylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)-cobalt(III)]tetrafluoroborat [$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\gamma\text{-pic})$][BF_4] (44)

Der Vorschrift für **43** entsprechend löst man 0.50 g (1.11 mmol) [$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{thf})$][BF_4] (**27**) in etwa 40 ml 4-Methylpyridin. Man erhält einen tiefvioletten Feststoff. Ausbeute: 0.49 g (94 % d. Th.); ¹H-NMR (296 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm : 1.32, s, 15 H ($[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]$), 2.09, s, 3 H (CH_3 , $\gamma\text{-pic}$), 2.17, s, 6 H (CH_3 , acac), 5.12, s, 1 H (CH , acac), 7.60, d, 2 H (ν_{A}) (³J_{A-B} = 5.9 Hz, $\gamma\text{-pic}$, [AB]₂), 8.72, d, 2 H (ν_{B}) (³J_{A-B} = 6.3 Hz, $\gamma\text{-pic}$, [AB]₂); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3078 (w) $\nu_s(\text{C}^{\text{Cp}^*-\text{H}})$, 2964 (w) $\nu_s(\text{C}^{\text{Me-H}})$, 1620 (w) $\nu(\text{C=N})$, 1578 (vs), 1519 (s) $\nu(\text{C}^{\text{Cp}^*-\text{Cp}^*})$, $\nu(\text{C-O})$, 1330 (m) $\delta(\text{CH}_3)$; $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{CoNO}_2\text{BF}_4$, $M = 473.21 \text{ g mol}^{-1}$, FAB⁺-MS (m/z): 293 [$\text{M} - \gamma\text{-pic} - \text{BF}_4$]⁺ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (53.30), H (6.18), N (2.96), anal. gef.: C (52.11), H (6.45), N (3.02).

3.8.15. [(Pentamethylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)(triphenylphosphin)-cobalt(III)]tetrafluoroborat [$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}$][BF_4] (45)

Der Vorschrift für **42** entsprechend löst man 0.50 g (1.11 mmol) [$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{thf})$][BF_4] (**27**) in etwa 40 ml Aceton und versetzt die Lösung mit 0.58 g (2.22 mmol) Triphenylphosphin. Man erhält einen tiefvioletten Feststoff. Ausbeute: 0.60 g (85 % d. Th.); ¹H-NMR (296 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm : 1.14, s, 15 H ($[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]$), 2.08, s, 6 H (CH_3 , acac), 4.87, s, 1 H (CH , acac), 7.62, m, 15 H ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); ³¹P-¹H-NMR (298 K, Aceton-*d*₆) δ/ppm : 33.3, s ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3054 (w) $\nu_s(\text{C}^{\text{Cp}^*-\text{H}})$, 2996 (w) $\nu_s(\text{C}^{\text{Me-H}})$, 1570 (vs), 1519 (s) $\nu(\text{C}^{\text{Cp}^*-\text{Cp}^*})$, $\nu(\text{C-O})$, 1483 (m), $\nu(\text{P-C})$, um 1050 (vs, br) $\nu(\text{B-F})$; $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{CoBF}_4\text{O}_2\text{P}$, $M = 642.37 \text{ g mol}^{-1}$, FAB⁺-MS (m/z): 293 [$\text{M} - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{BF}_4$]⁺ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (61.10), H (5.81), N (0.00), anal. gef.: C (59.47), H (5.50), N (0.16).

**3.8.16. (Cyanato)(pentamethylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)cobalt(III)
[Cp*Co(acac)(OCN)] (47)**

Man löst 100 mg (222 μ mol) [Cp*Co(acac)(thf)][BF₄] (27) in etwa 40 ml Wasser und versetzt die blaue Lösung mit einem Überschuß an NaOCN. Man rührt die Lösung zur Vervollständigung der Reaktion für 30 min bei Raumtemperatur und entfernt danach das Lösemittel im Feinvakuum und unterzieht den Rückstand einer SOXHLETT-Extraktion mit einem Diethylether/Dichlormethan-(4/1)-Extraktionsmittelgemisch. Man entfernt das Lösemittel und trocknet den Rückstand im Feinvakuum. Man erhält einen tiefdunkelblauen kristallinen Feststoff. Ausbeute: 70 mg (94 % d. Th.); ¹H-NMR (296 K, Aceton-*d*₆) δ /ppm: 1.25, s, 15 H ([η^5 -C₅(CH₃)₅]), 2.06, s, 6 H (CH₃, acac), 4.99, s, 1 H (CH, acac); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 2960 (w) ν_s (C^{Me}-H), 2228, 2217 (vs) ν (OCN) [36], 1580 (vs), 1516 (s) ν (C^{Cp*}-C^{Cp*}), ν (C-O); C₁₆H₂₂CoO₃N, M = 335.29 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 293 [M - OCN]⁺ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (57.32), H (6.61), N (4.18), anal. gef.: C (57.15), H (6.55), N (3.97).

**3.8.17. (Pentamethylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)
(i-thiocyanato)-cobalt(III) [Cp*Co(acac)(NCS)] (48)**

Der Vorschrift für 47 entsprechend setzt man 100 mg (222 μ mol) [Cp*Co(acac)(thf)][BF₄] (27) mit einem Überschuß von KSCN in Wasser um. Man erhält einen türkisen kristallinen Feststoff. Ausbeute: 65 mg (84 % d. Th.); ¹H-NMR (296 K, Aceton-*d*₆) δ /ppm: 1.30, s, 15 H ([η^5 -C₅(CH₃)₅]), 2.03, s, 6 H (CH₃, acac), 5.05, s, 1 H (CH, acac); ¹³C-{¹H}-NMR (298 K, Aceton-*d*₆) δ /ppm: 189.0 (SCN); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 2991 (w) ν_s (C^{Me}-H), 2106 (vs) ν (NCS) [36], 1580 (vs), 1520 (s) ν (C^{Cp*}-C^{Cp*}), ν (C-O); C₁₆H₂₂CoO₂NS, M = 351.35 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 293 [M - SCN]⁺ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (54.70), H (6.31), N (3.99), anal. gef.: C (54.50), H (6.28), N (3.92).

**3.8.18. (Cyano)(pentamethylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)cobalt(III)
[Cp*Co(acac)(CN)] (49)**

Der Vorschrift für **47** entsprechend setzt man 100 mg (222 μmol) [Cp*Co(acac)(thf)][BF₄] (**27**) mit einem Überschuß von KCN in Wasser um. Nach Extraktion mit Diethylether erhält man einen magentafarbenen mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute: 65 mg (91 % d. Th.); ¹H-NMR (296 K, Aceton-*d*₆) δ /ppm: 1.38, s, 15 H ([η^5 -C₅(CH₃)₅]), 1.93, s, 6 H (CH₃, acac), 5.13, s, 1 H (CH, acac); ¹³C-{¹H}-NMR (298 K, Aceton-*d*₆) δ /ppm: 189.0 (CN); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 2959 (w) ν_s (C^{Me}-H), 2120 (m) ν (CN) [36], 1583 (vs), 1516 (s) ν (C^{Cp*}-C^{Cp*}), ν (C-O); C₁₆H₂₂CoO₂N, M = 319.29 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 319 [M]⁺ (7 %), 293 [M - CN]⁺ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (60.19), H (6.95), N (4.93), anal. gef.: C (58.49), H (6.99), N (4.14).

**3.8.19. (Iodo)(pentamethylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)cobalt(III)
[Cp*Co(acac)I] (50)**

Der Vorschrift für **47** entsprechend setzt man 100 mg (222 μmol) [Cp*Co(acac)(thf)][BF₄] (**27**) mit einem Überschuß von KI in Wasser um. Nach Extraktion mit Diethylether erhält man einen intensiv grünen mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute: 61 mg (65 % d. Th.); ¹H-NMR (296 K, Aceton-*d*₆) δ /ppm: 1.52, s, 15 H ([η^5 -C₅(CH₃)₅]), 1.93, s, 6 H (CH₃, acac), 5.01, s, 1 H (CH, acac); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 2959, 2929 (s) ν_s (C^{Me}-H), 1579 (vs), 1517 (s) ν (C^{Cp*}-C^{Cp*}), ν (C-O); C₁₅H₂₂CoIO₂, M = 419.90 g mol⁻¹, FAB⁺-MS (m/z): 293 [M - CN]⁺ (100 %); CHN-Anal. (Mass.-%) ber.: C (42.88), H (5.28), N (0.00), anal. gef.: C (42.25), H (4.98), N (0.14).

3.9. Darstellung der neuen sterisch anspruchsvollen, Cp-Ring-substituierten tripodalen Sauerstoffliganden vom Typ [LR^X].

3.9.1. Natrium(pentamethylcyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobaltat(III) NaL*_{OMe} (32)

Man löst bei – 90 °C 0.36 g (0.30 ml, 3.24 mmol) Phosphorigsäuredimethylester in 30 ml Diethylether und gibt unter Rühren 0.08 g (3.24 mmol) Natriumhydrid^[143] in 5 ml Diethylether hinzu. Man tropft binnen 30 min in der Kälte eine Lösung von 0.40 g (0.90 mmol) [Cp*Co(acac)(thf)][BF₄] (27) in 30 ml thf zu. Hierbei wird zunächst jeder Tropfen der intensiv blauen Lösung von 27 entfärbt, sobald dieser in die Reaktionslösung eintropft; später bildet sich eine grüne Lösung, deren Farbe sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur über dunkelrot nach orange und schließlich intensiv gelb ändert. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan suspendiert. Nach Filtration über Celite® (G3-Fritte) erhält man eine klare gelbe Lösung, welche bis auf wenige ml Volumen eingeeengt wird. Bei Zugabe von kaltem Aceton beobachtet man die Präzipitation eines gelben Feststoffes, welcher über eine G3-Fritte abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet wird. Kleinere Ansätze reinigt man besser durch Diffusionskristallisation. Ausbeute: 0.39 g (80 % d. Th.); ¹H-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm: 1.64, q, 15 H ([η⁵-C₅(CH₃)₅], ⁴J_{H-P} = 1.9 Hz, L_{OMe}), 3.62, vq, 18 H (OCH₃, [A[X₃]₂]₃, ³J_{H-P} = 10.7 Hz, L*_{OMe}); ³¹P-{¹H}-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm: 113.6, s, (P(O)OCH₃, [A[X₃]₂]₃); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1158 (vs), 1044 (vs) ν(P=O), 566 (s) δ(P=O); C₁₆H₃₃CoNaO₉P₃, M = 544.28 g mol⁻¹, EI-MS (70 eV, 180 °C, SEV: 1.7 kV) (m/z): 544 [M]⁺ (23 %); CHN-Anal. C₁₆H₃₃CoNaO₉P₃ * H₂O (Mass.-%) ber.: C (34.18), H (6.27), N (0.00), anal. gef.: C (34.04), H (6.19), N (0.14).

3.9.2. Lithium(pentamethylcyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobaltat(III) LiL*_{OMe} (32a)

Gemäß der Vorschrift für 32 setzt man 0.18 g (0.15 ml, 1.65 mmol) Phosphorigsäuredimethylester, 0.21 g (0.46 mmol) [Cp*Co(acac)(thf)][BF₄] (27) und 1.05 ml

(1.65 mmol) einer 1.6 M *n*-Lithiumbutanid-*n*-Hexan-Lösung um. Man erhält einen gelben Feststoff. Ausbeute: k.A.; $^1\text{H-NMR}$ (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm : 1.64, q, 15 H ($[\eta^5\text{-C}_5(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_5]$, $^4J_{\text{H-P}} = 2.0$ Hz, L^*_{OMe}), 3.62, *vsq*, 18 H ($\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$, $[\text{A}[\underline{\text{X}}_3]_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10.5$ Hz, L^*_{OMe}); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm : 113.3, s, ($\underline{\text{P}}(\text{O})\text{OCH}_3$, $[\underline{\text{A}}[\underline{\text{X}}_3]_2]_3$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1160 (*vs*), 1042 (*vs*) $\nu(\text{P}=\text{O})$, 560 (*s*) $\delta(\text{P}=\text{O})$; $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CoLiO}_9\text{P}_3$, $M = 528.24$ g mol $^{-1}$, EI-MS (70 eV, 180 °C, SEV: 1.7 kV) (m/z): 528 $[\text{M}]^+$ (77 %).

3.9.3. Natrium(pentamethylcyclopentadienyl)tris(diphenylphosphito-P)cobaltat(III) $\text{NaL}^*_{\text{OPh}}$ (**33**)

Gemäß der Vorschrift für **32** setzt man 1.81 g (1.47 ml, 7.75 mmol) Phosphorigsäurediphenylester (87 %-ige Lösung in Phenol), 1.01 g (2.25 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})(\text{thf})][\text{BF}_4]$ (**27**) und 0.19 g (7.75 mmol) Natriumhydrid um. Man erhält einen gelben Feststoff. Ausbeute: 1.6 g (76 % d. Th.); $^1\text{H-NMR}$ (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm : 2.05, q, 15 H ($[\eta^5\text{-C}_5(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_5]$, $^4J_{\text{H-P}} = 1.5$ Hz, L^*_{OPh}), 6.90, m, 30 H ($\text{O}\text{C}_6\text{H}_5$, $[\text{A}[[\underline{\text{B}}]_2[\underline{\text{M}}]_2\underline{\text{X}}]_2]_3$, L^*_{OPh}); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, Chloroform- d_1) δ/ppm : 106.3, s, ($\underline{\text{P}}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$, $[\underline{\text{A}}[[\underline{\text{B}}]_2[\underline{\text{M}}]_2\underline{\text{X}}]_2]_3$); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1591 (*vs*), 1490 (*vs*) $\nu(\text{C}^{\text{Cp}^*}\text{-C}^{\text{Cp}^*})$, $\nu(\text{C-O})$, 1159 (*vs*), 1070 (*vs*) $\nu(\text{P}=\text{O})$, 571 (*s*) $\delta(\text{P}=\text{O})$; $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{CoNaO}_9\text{P}_3$, $M = 916.71$ g mol $^{-1}$, FAB $^+$ -MS (m/z): 939 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (9 %), 823 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}]^+$ (42 %); CHN-Anal. $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{CoNaO}_9\text{P}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Mass.-%) ber.: C (55.36), H (4.84), N (0.00), anal. gef.: C (55.40), H (4.96), N (0.15)

3.9.4. Natrium(pentabenzylcyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobaltat(III) $\text{NaL}^{\text{Bz}}_{\text{OMe}}$ (**53**)

Man löst bei -90 °C 0.50 ml (5.37 mmol) Phosphorigsäuredimethylester in 30 ml Diethylether und gibt unter Rühren 3.36 ml (5.37 mmol) einer 1.6 M *n*-Lithiumbutanid-*n*-Hexan-Lösung hinzu. Nach 20 min tropft man binnen 30 min in der Kälte eine Lösung von 1.28 g (1.53 mmol) $[\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{Co}(\text{acac})(\text{thf})][\text{BF}_4]$ (**41**) in 30 ml thf zu. Hierbei wird zunächst jeder Tropfen der violetten Lösung von **41** entfärbt, sobald dieser in die Reaktionslösung eintropft; später bildet sich eine grüne Lö-

sung, deren Farbe sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur über dunkelrot nach orange und schließlich intensiv gelb ändert. Man erhitzt für 1 h auf 55°C und kondensiert dann das Lösemittelgemisch im Feinvakuum ab. Der Rückstand wird in etwa 100 ml Diethylether gelöst und im Scheidetrichter viermal mit Wasser extrahiert. Die Phasen werden getrennt, wobei der hellgelbe Niederschlag an der Phasengrenze mit abgetrennt wird. Die vereinigten wässrigen Phasen und der Niederschlag werden dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand in Methanol suspendiert. Zu der Suspension gibt man portionsweise binnen 30 min. einen Überschuß (10 % bezogen auf **41**) von NaCN hinzu und leitet währenddessen einen kräftigen Luftstrom durch das Reaktionsgemisch. Nach Abkondensieren des Lösemittels wird der Rückstand mit Dichlormethan in einer *Soxhlet*-Extraktion unterzogen und anschließend das Lösemittel entfernt. Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Dichlormethanlösung von **53** erhält man gelbe, nadelförmige Kristalle.

Ausbeute: 700 mg (50 % d. Th.); ¹H-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm: 3.88, *vq*, 18 H (OCH₃, [A[X₃]₂]₃, ³J_{H-P} = 10.1 Hz, L^{Bz}_{OMe}), 3.96, *s*, 10 H (CH₂-C₆H₅), 6.43, *d* (*v*_A), 10 H (CH₂-C₆H₅, ³J_{HA-HM} = 7.0 Hz, [[A]₂[M]₂X]₅), 6.74, *ps-t* (*v*_M), 10 H (CH₂-C₆H₅, ³J_{HA-HM} ≈ ³J_{HM-HX} = 7.0 Hz, [[A]₂[M]₂X]₅), 6.86, *ps-t* (*v*_X), 5 H (CH₂-C₆H₅, ³J_{HM-HX} = 7.2 Hz, [[A]₂[M]₂X]₅); ³¹P-{¹H}-NMR (298 K, Chloroform-*d*₁) δ/ppm: 107.6, *s*, (P(O)OCH₃, [A[X₃]₂]₃); IR (KBr-Matrix, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 3084, 3025 (*w*) *v*(C-H), 2937 (*s*) *v*_{as}(CH₂), 2830 (*m*) *v*_s(CH₂), 1602, 1495, 1455 (*s*) *v*(C=C), 1161 (*vs*), 1040 (*vs*) *v*(P=O), 731, 709 (*s*) δ_{oop} (C^{Ph}-H), 576 (*s*) δ (P=O); C₄₆H₅₃BCoNaO₉P₃, M = 924.77 g mol⁻¹, FAB-MS (*m/z*): 930 [M - Na]⁻ (30 %), 515 [Cp^{Bz}]⁻ (51 %); CHN-Anal. C₄₆H₅₃CoNaO₉P₃ * 2 H₂O (Mass.-%) ber.: C (57.51), H (5.98), N (0.00), anal. gef.: C (57.16), H (6.07), N (0.12).

4. Literatur und Noten

- [1] C.K. Jørgensen, *Inorg. Chem.* **3**, 1201 (1964)
- [2] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* **12**, 712 (1973)
- [3] N.J. DeStefano, J. Burmeister, *Inorg. Chem.* **10**, 998 (1971)
- [4] W. Kläui, *Angew. Chem.* **102**, 661 (1990),
Angew. Chem. Int. Ed. **129**, 627 (1990)
- [5] S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College: London 1999
- [6] A.H. Cowley, C.J. Carrano, R.L. Geertz, R.A. Jones, C.M. Nunn,
Angew. Chem. **100**, 306 (1988)
- [7] W. Kläui, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **111**, 451 (1978)
- [8] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971)
- [9] R. M. Claramunt et al., *Inorg. Chim. Acta* **176**, 195 (1990)
- [10] D.L. Reger, Y. Ding, A.L. Rheingold, R.L. Ostrander
Inorg. Chem. **33**, 4226 (1994)
- [11] Die Röntgenstrukturanalyse ^[6] weist die Verbindung als regulär oktaedrisch aus. Die gefundenen spektroskopischen Daten stimmen nur schlecht mit den Literaturwerten überein.
- [12] K. Niedenzu, P.M. Niedenzu, K. Werner, *Inorg. Chem.* **24**, 1604 (1985)
- [13] K. Hegetschweiler, M. Ghisetta, Th.F. Fässler, R. Nesper,
H.W. Schmalle, G. Rihs, *Inorg. Chem.* **32**, 2032 (1993)
- [14] N.M. Kostic, R.R. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4677 (1981)
- [15] E.O. Fischer, *Angew. Chem.* **86**, 651 (1974)

- [16] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **112**, 3141 (2000)
- [17] R.R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **300**, 249 (1986)
- [18] A. Hafner, P.A. van der Schaaf, A. Mühlebach, *Chimia* **50**, 131 (1996)
- [19] Chr. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*,
Verlag B.G. Teubner: Stuttgart 1988, S. 261 ff
- [20] H.R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie: Von den Grundlagen zur Forschung I*
Salle und Sauerländer: Frankfurt a.M., Aarau und Salzburg, S. 517 ff
- [21] W.W. Sander, *Chem. Rev.* **93**, 1583 (1993)
- [22] A.J. Arduengo III., J.C. Calabrese, F. Davidson, M. Klein,
J. Am. Chem. Soc. **113**, 9704 (1991)
- [23] P. Hofmann, *Electronic Structures of Transition Metal Carbyne Complexes*
in: H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss,
Carbyne Complexes, Verlag Chemie: Weinheim und New York 1988, S. 59 ff
- [24] W. Kläui, H. Hamers, *J. Organomet. Chem.* **345**, 287 (1988)
- [25] Dissertation H.-J. Schulte,
Rheinisch-Westfälisch-Technische Hochschule Aachen 1992
- [26] Dissertation Th. Hardt, *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* 1996
- [27] W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach, E. Buchholz, *Chem. Ber.* **115**, 1922 (1982)
- [28] W. Kläui, W. Eberspach, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **26**, 3977 (1987)
- [29] A.C. Filippou, K. Wanninger, C. Mehnert,
J. Organomet. Chem. **461**, 91 (1993)
- [30] E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann, D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **115**, 3152 (1982)
- [31] A.C. Filippou, B. Lungwitz, *J. Organomet. Chem.* **498**, 91 (1995)

- [32] A.C. Filippou, *unveröffentlichte Ergebnisse*
- [33] F.A. Cotton, C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962)
- [34] S.F.A. Kettle, I. Paul, *Chem. Ber.* **99**, 3721 (1966)
- [35] W. Beck, A. Melnikoff, R. Stahl, *Angew. Chem.* **77**, 719 (1965)
- [36] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley: New York 1997 (5. Auflage)
- [37] $1 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1} = 10.2 \text{ kg m}^{-1}$
- [38] E.O. Fischer, N.Q. Dao, C. Kappenstein, *Nouveau J. de Chim.* **4**, 85 (1980)
- [39] H.P. Kim, R.J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* **27**, 51 (1987)
- [40] E.O. Fischer, N.Q. Dao, W.R. Wagner, *Angew. Chem.* **90**, 51 (1978)
- [41] N.Q. Dao, I. Cabello, H. Février, E.O. Fischer, M. Jouan, *Raman Spectroscopy Int. Conf.* **8**, 645 (1982)
- [42] S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond* Interscience Publishers: London 1970, S. 1
- [43] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart und New York 1991, S. 86 ff
- [44] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart und New York 1992, S. 323 ff
- [45] W.E. Stewart, T.H. Siddall, *Chem. Rev.* **70**, 517 (1970)
- [46] H. Fritz, P. Hug, H. Sauter, T. Winkler, S.-O. Lawesson, B.S. Petersen, S. Scheibye, *Org. Mag. Res.* **16**, 36 (1981)
- [47] E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz *Angew. Chem.* **85**, 618 (1973)
- [48] A.C. Filippou, B. Lungwitz, H. Berke, T. Bürgi, *unveröffentlichte Ergebnisse*, zitiert nach ^[31]

- [49] T. Lehotkay, K. Wurst, P. Jaitner, F.R. Kreißl,
J. Organomet. Chem. **523**, 105 (1996)
- [50] V. Mark, C.H. Dungan, M.V. Crutchfield, J.R. van Wazer,
Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5
Wiley: New York 1967, Chapt. 4, S. 238
- [51] eigene Messungen
- [52] E.O. Fischer, F.R. Kreißl, C.G. Kreiter, E.W. Meineke
Chem. Ber. **105**, 2558 (1972)
- [53] H. Dolhaine, R. Fuhler, G. Hägele, W. Kläui,
Z. Naturforsch. **50b**, 1665 (1995)
- [54] „Win-Daisy“, Vers. 4.05, BRUKER-FRANZEN Analytik GmbH
- [55] F.A. Cotton, *Acc. Chem. Res.* **1**, 257 (1968)
- [56] R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* **32**, 447 (1960)
- [57] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*,
Walter de Gruyter: Berlin und New York 1988, S. 265 ff
- [58] J.G. Gordon, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5319 (1970)
- [59] J.R. Hutchison, J.G. Gordon, R.H. Holm
Inorg. Chem. **10**, 1004 (1971)
- [60] S.S. Eaton, J.R. Hutchison, R.H. Holm, E.L. Muetterties
J. Am. Chem. Soc. **94**, 6411 (1972)
- [61] „Win-Kubo“, Vers. 951208, BRUKER-FRANZEN Analytik GmbH
- [62] s. Lehrbücher der Physikalischen Chemie!
- [63] D.L. Reger, M.E. Tarquini, *Inorg. Chem.* **22**, 1064 (1983)
- [64] L.E. Manzer, P. Meakin, *Inorg. Chem.* **15**, 3117 (1976)
- [65] P. Meakin, S. Trofimenko, J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5677 (1972)

- [66] G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **92**, 445 (1980)
- [67] A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H.V. Volden
J. Am. Chem. Soc. **112**, 4574 (1990)
- [68] M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3018 (1996)
- [69] C.J. Marsden, P.P. Wolynech, *Inorg. Chem.* **30**, 1682 (1991)
- [70] L.S. Bartell, *J. Chem. Ed.* **45**, 754 (1968)
- [71] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4974 (1969)
- [72] C.K. Johnson, „ORTEP“, Oak Ridge National Laboratory,
ORNL-5138 Oak Ridge, TN, 1976
- [73] E.O. Fischer, F.R. Kreißl, W. Kleine, G. Kreis, *Chem. Ber.* **111**, 3542 (1978)
- [74] „CS Chem3D Pro“ 4.0, CambridgeSoft Corporation, 875 Massachusetts
Avenue, Cambridge, MA 02139 USA 1997
- [75] O. Ermer, J.D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1861 (1969)
- [76] W. Kläui, A. Müller, W. Eberspach, R. Boese, I. Goldberg,
J. Am. Chem. Soc. **109**, 164 (1987) und dort zitierte Literatur.
- [77] L.J. Todd, J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **77**, 1(1974)
- [78] L.D. Field, T.W. Hambey, T. He, A.F. Masters, P. Turner
Aust. J. Chem. **50**, 1035 (1997)
- [79] K.N. Raymond, C.W. Eigenbrot Jr., *Acc. Chem. Res.* **13**, 278 (1980)
- [80] C. Janiak, R. Weimann, F. Görlitz, *Organometallics* **16**, 4933 (1997)
- [81] J.C. Ruble, H.A. Latham, G.C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1492 (1997)
- [82] U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem.* **92**, 658 (1980),
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **19**, 640 (1980)
- [83] E.E. Bunel, L. Valle, J.M. Manriquez, *Organometallics* **4**, 1680 (1985)

- [84] W. Kläui, H.O. Asbahr, G. Schramm, U. Englert
Chem. Ber. **130**, 1223 (1997)
- [85] N.N. Connelly, W.E. Geiger, *Chem. Rev.* **96**, 877 (1996)
- [86] Dissertation S.J. Klein, *University of Wisconsin, Madison* 1994
- [87] Bei alternierenden Lösungen von Magic Blue ändert sich mit der Zeit der Substitutionsgrad der Phenylringe. Solche Mischungen sind als „The Blues Brothers“^[85] bekannt und oxidieren bspw. **26** und **40**.
- [88] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie*, Verlag Chemie: Weinheim 1994, S.142 ff.
- [89] K. Brandenburg, DIAMOND 2.0, Information für Kristallstrukturen
- [90] E.C. Alyea, S.A. Dias, G. Ferguson, R.J. Restivo,
Inorg. Chem. **16**, 2329, (1977)
- [91] G. Ferguson, P.J. Roberts, E.C. Alyea, M. Khan,
Inorg. Chem. **17**, 2365, (1978)
- [92] J.D. Smith, J. Oliver, *Inorg. Chem.* **17**, 2585 (1978)
- [93] U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **117**, 743 (1984)
- [94] U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* **94**, 132 (1982),
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21**, 131 (1982)
- [95] Y.S. Sohn, D.N. Hendrickson, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3603 (1971)
- [96] Diplomarbeit M. Kämper, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1999)
- [97] K. Ziegler, B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.* **445**, 266 (1925)
- [98] L.D. Field, T.W. Hambey, P.A. Humbrey, C.M. Lindall, G.J. Gainsford
Aust. J. Chem. **480**, 851 (1995)
- [99] Die Identifizierung von **52** erfolgte via NMR-Spektroskopie.

- [100] G.J. Reiß, *persönliche Mitteilung*
- [101] W. Kläui, Th. Hardt, H.-J. Schulte, H. Hamers,
J. Organomet. Chem. **498**, 63 (1995)
- [102] H.P. Kim, R.J. Angelici, *Organometallics* **5**, 2498 (1986)
- [103] J.P. Herrison, Y. Chauvin, *J. Makrom. Chem.* **141**, 161 (1970)
- [104] K. Weiss, *Catalytic Reactions of Carbyne Complexes*,
in: H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss,
Carbyne Complexes, Verlag Chemie: Weinheim und New York 1988, S. 206 ff
- [105] L.L. Blosch, A.S. Gamble, K. About, J.M. Boncella,
Organometallics **11**, 2342 (1992)
- [106] A.S. Gamble, J.M. Boncella, *Organometallics* **12**, 2814 (1993)
- [107] J. Kress, M. Wesolek, J.P. Le Ny, J.A. Osborn,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1039 (1981)
- [108] E.O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967),
entsprechend der Vorschrift für $[N(CH_3)_4][[(CO)_5W=C(O)C_6H_5]$
- [109] G.A Mc Dermott, A.M. Dorries, A. Mayr, *Organometallics* **6**, 925 (1987)
- [110] G.A Mc Dermott, A.M. Dorries, A. Mayr, *Organometallics* **6**, 925 (1987),
entsprechend der Vorschrift für $tr-[Br(py)_2(CO)_4W\equiv C-C_6H_5]$
- [111] E. Kimura, H. Hashimoto, T. Koike, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 10969 (1996)
- [112] Autorenkollektiv, *Organikum*
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin-Ost (DDR) 1976
- [113] Firma E. MERCK, Darmstadt
Laborprodukte für die Praxis (Reihe): Trocknen im Labor und Technikum
- [114] D.W. Vidrine, H.J. Nicholas *J. Chrom.* **89**, 92 (1974)
- [115] J. Jeener, P. Bachmann, R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **71**, 4546 (1979)

- [116] W. Kläui, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1403 (1979)
- [117] B. Schulte, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1992), hier wird NaL_{Fu} beschrieben; das Thalliumsalz **1f** wird durch Umsetzung mit Tl_2CO_3 dargestellt.
- [118] W. Kläui, N. Liedtke, W. Peters, *Mag. Res. Chem.* **37**, 867 (1999)
- [119] E.M. Holt, W. Kläui, J.J. Zuckermann, *J. Organomet. Chem.* **335**, 29 (1987)
- [120] W. Kläui, J. Okuda, M. Scotti, M. Valderrama, *J. Organomet. Chem.* **280**, 26 (1985),
entsprechend der Vorschrift für $[\text{LOEtRe}(\text{CO})_3]$
- [121] E.E. Bunel, L. Valle, J.M. Manriquez, *Organometallics* **4**, 1680 (1985)
- [122] C. Janiak, H. Schumann, C. Stader, B. Wrackmeyer, J.J. Zuckerman *Chem. Ber.* **121**, 1745 (1988)
- [123] J.W. Chambers, A.J. Baskar, S.G. Bott, J.L. Atwood, M.D. Rausch *Organometallics* **5**, 1635 (1986)
- [124] *Organic Synthesis*, Coll. Vol. III (1955) 482
- [125] S. Trofimenko, J.C. Calabrese, P.J. Domaille, J.S. Thompson *Inorg. Chem.* **28**, 1091 (1989)
- [126] SHELXL Version 5.10, G. Sheldrick, Bruker-AXS, Madison, WI
- [127] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, 1985
- [128] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, 1997
- [129] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Ver. 4.22, Siemens X-Ray Analytical Instruments Inc., Madison (Wisconsin), 1991
- [130] Die Kenntnis des genauen Gehalts der Schwefelsäure ist unerlässlich!

- [131] W. Kläui, B. Lenders, B. Hessner, K. Evertz, *Organometallics* **7**, 1357 (1988)
- [132] Man kann ohne Auswirkungen auf die Ausbeute allgemein darauf verzichten, Cobaltocen vor der Synthese *frisch* zu sublimieren. Das Sublimat kann in der Glove-Box mehrere Monate gelagert werden. Ferner ist bei der Herstellung von *Cyclopentadienyl-Natrium* gewaschenes Natriumhydrid Natriumsand vorzuziehen.
- [133] Messungen in Lösung (1931, v_s , v_s (C≡O); 1820 (vs), v_{as} (C≡O), 0.05 M in Dichlormethan) haben gezeigt, daß die Schulter ein Matrixeffekt ist; man findet sie in Lösung nicht.
- [134] Alternativ kann eine äquimolare Menge Trifluoressigsäureanhydrid verwendet werden.
- [135] Die Isolierung der Verbindung gelingt nur, wenn man Glasapparaturen verwendet, welche an jeder Stelle, mithin auch an Hähnen etc., kühlbar sind.
- [136] E.O. Fischer, A. Ruhs, F.R. Kreissl, *Chem. Ber.* **110**, 805 (1977)
- [137] Man kann auch mit deutlich geringerer Ausbeute mit einem Überschuß Hexachlorethan chlorodierend oxidieren (Toluol, Siedehitze, 6 h).
- [138] Diesen Reaktionsverlauf beobachtet man ebenfalls bei der Oxidation der Chromkomplexe **21a** und **21b** vom *FISCHER*-Typ. Die violetten Lösungen der mutmaßlichen *SCHROCK*-Komplexe „ $[L_RCl_2Cr\equiv C-N(i-Pr)_2]$ “ zersetzen sich jedoch oberhalb von etwa - 50 °C zu den bekannten grünen, paramagnetischen Verbindungen.
- [139] Die hier gegebene Vorschrift wurde grundlegend überarbeitet und hinsichtlich der Ausbeute optimiert.
- [140] Sämtliche Operationen müssen in All-Glas-Apparaturen durchgeführt werden, da sich die Substanzen auch im Inertgasgegenstrom oxidativ zersetzen.

- [141] C. Janiak, H. Schumann, C. Stader, B. Wrackmeyer, J.J. Zuckerman
Chem. Ber. **121**, 1745 (1988)
- [142] J.W. Chambers, A.J. Baskar, S.G. Bot, J.L. Atwood, M.D. Rausch
Organometallics **5**, 1635 (1986)
- [143] Das Natriumhydrid muß vollständig von der Paraffinölmatrix befreit werden.

Der Autor

Norbert Liedtke aus Wuppertal, Chemiker, geboren in Düsseldorf als Sohn der Schneiderin Ursula-Katharina Liedtke, geb. Blaeser und des Tischlermeisters Bernhard-Franz Liedtke, der im Frühjahr 1990 nach kurzer schwerer Krankheit verstarb; verheiratet mit der Chemikerin Martina Liedtke, geb. Kämper aus Wuppertal.

Ich besuchte von 1978 bis 1982 die *Karl-Röttger-Tagesschule* (Düsseldorf) und von 1982 bis 1991 das *Städt. Gymnasium Gerresheim* (Abitur mit Auszeichnung). Ich studierte vom WS 1991/92 bis zum SS 1996 Chemie an der *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* und fertigte dort am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie in der Zeit von Juli 1996 bis Mai 1997 meine Diplomarbeit (Stabilisierung von Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, Note: sehr gut) an. Im Juli 1997 habe ich dort mit der vorliegenden Dissertation begonnen und bin seit Februar 1998 wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl.

Ich spreche Deutsch, Englisch und Dänisch. Ich mache und höre gern Musik, lese viel und segle am allerliebsten.