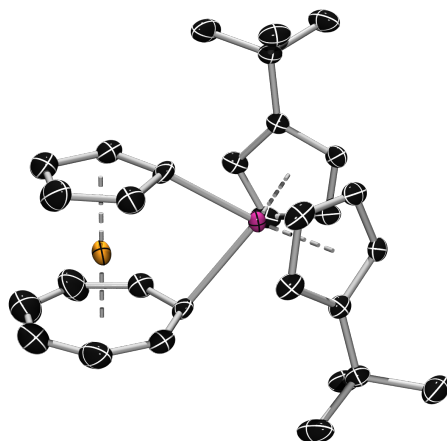


JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG



**NEUE METALLREICHE
[n]METALLOARENOPHANE:
SYNTHESE, STRUKTUR
UND KATALYTISCHE AKTIVITÄT**



Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades

MARIA FRIEDRICH

Würzburg 2011

Neue metallreiche [n]Metalloarenophane: Synthese, Struktur und katalytische Aktivität

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von

Maria Friedrich

aus
Schweinfurt

Würzburg 2011

Eingereicht am: 16.11.2001

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfdieter Schenk

der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Wolfdieter Schenk

3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 21.12.2011

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meiner Familie und Andi

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2008 bis September 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

H. Braunschweig, M. Friedrich, T. Kupfer, K. Radacki

Heteroleptic [1]zirconametalloarenophanes: potential precursors to metal-enriched metallopolymers

Chem. Commun. **2011**, 47, 3998–4000.

H. Braunschweig, M. Drisch, M. Friedrich, T. Kupfer, K. Radacki

Metal-Enriched [3]Trochrocenophanes: Bimetallic Metalloarenophanes by Coordination to Chelating Bis(phosphanyls)

Organometallics, **2011**, 30, 5202–5207.

H. Braunschweig, M. Friedrich, K. Radacki, J. Wolf

Palladium- and Platinum-Bridged Heterobimetallic [3]Trochrocenophanes: Synthesis, Reactivity and Catalytic Behavior

Organometallics, **2011**, eingereicht.

Mein besonderer Dank gilt...

... vor allen Dingen meinem Doktorvater *Prof. Dr. Holger Braunschweig* für die Möglichkeit die Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis unter idealen Bedingungen durchführen zu dürfen. Danke für die forscherschen Freiheiten, die stets offene Tür, das Vertrauen in meine Arbeit und die nie nachlassende Begeisterung für die Chemie. Vielen Dank Chef!

... meinen beiden Laborkollegen *Dr. Rainer Sigritz* und *Thomas Arnold* für die tolle Stimmung im Labor und für zahlreiche Diskussionen und Hilfestellungen bei chemischen Problemen. Danke Jungs! Zusätzlich danke ich *Thomas Arnold* für die Durchsicht der ersten Manuskripte dieser Arbeit.

... *Dr. Thomas Kupfer* für die kritische Durchsicht dieses Manuskripts und für die konstruktiven Verbesserungsvorschläge. Außerdem für seine stete Hilfsbereitschaft und die Anfertigung von Kristallstrukturanalysen und der quantenchemischen Rechnungen. Danke Thomas!

... *Dr. Justin Wolf* für seine Diskussionsbereitschaft, seine Hilfe bei diversen chemischen Problemen, seinen praktischen Hilfestellungen, besonders bei der Katalyse und für die stets offene Tür. Danke Justin!

... *Dr. Krzysztof Radacki* für die Anfertigung zahlreicher Kristallstrukturanalysen, besonders für die Verfeinerung diverser Problemstrukturen! Danke Kris!

... *Berthold Fertig* für die Anfertigung und Reparatur unzähliger Glasgeräte sowie den aufbauenden Gesprächen! Danke Berthold!

... *Daniela Gammon* für die Messung der UV-Vis-Spektren und *Sascha Stellwag* für die Aufnahme der IR-Spektren.

... *Marco Fuß* und *Dr. Rian Dewhurst* für das Korrekturlesen.

... *Liselotte Michels* und *Sabine Timroth* für die Durchführung unzähliger Elementaranalysen sowie *Dr. Rüdiger Bertermann* und *Marie-Louise Schäfer* für die Durchführung von NMR-Experimenten, besonders meiner Sonderwünsche.

... *Michael Drisch* für die Mitarbeit im Rahmen seiner Bachelorarbeit.

... den jetzigen und ehemaligen *Mitgliedern des Arbeitskreises* für die tolle Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit. Danke für die Hilfe bei Problemen, das Mitfreuen bei Erfolg, das Aufbauen und Ermutigen nach Rückschlägen und für die schöne Zeit!

... allen die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

... meinen Freunden für die schöne Zeit neben der Doktorarbeit und die Hilfe wenn ich sie gebraucht habe. Vor allen Dingen *Britta Grabsch* für die kritische Durchsicht dieses Manuskripts und *Stefan Geier* für die Hilfe mit den Bildern.

... meiner Familie, in besonderem Maße meinen Eltern, die mir nicht nur das Studium ermöglicht haben, sondern mich immer unterstützt und ermutigt haben! Danke!

... zuletzt meinem Freund *Andi*, der mich sehr liebevoll unterstützt und ermutigt hat. Der mir den Rücken, besonders in den letzten Monaten gestärkt aber auch frei gehalten hat. Danke für Alles (auch das Korrekturlesen und die Hilfe mit den Bildern) und für die wunderschöne Zeit mit dir! Alles Liebe!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	19
1.1	Metalloarene	19
1.2	[n]Metalloarenophane	21
1.3	1,1'-Metalloarene	32
1.4	Ziel der Arbeit	37
2	Ergebnisse und Diskussion	39
2.1	[1]Metalloarenophane	39
2.1.1	Übergangsmetall-verbrückte [1]Metalloarenophane	39
2.1.2	Synthese, Struktur und Charakterisierung Übergangsmetall-verbrückter [1]Metalloarenophane	40
2.1.2.1	Übergangsmetall-verbrückte Bis(benzol)chrom-Derivate	40
2.1.2.2	Übergangsmetall-verbrückte Trochrocen-Derivate	43
2.1.2.3	Darstellung eines Übergangsmetall-verbrückten [1]Manganoarenophans	46
2.1.2.4	Umsetzung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (5) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$	48
2.1.3	Elektronische Struktur Übergangsmetall-verbrückter [1]Metalloarenophane	49
2.2	1,1'-Metalloarene	53
2.2.1	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)trochrocen (7)	53
2.2.2	1,1'-Bis(dicyclohexylphosphanyl)trochrocen (8)	56
2.2.3	1,1'-Bis(dimethylphosphanyl)trochrocen (9)	58
2.3	[3]Metalloarenophane	59
2.3.1	[3]Trochrocenophane mit Metallcarbonylen der Guppe 6	59
2.3.1.1	Darstellung von [3]Trochrocenophanen mit 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)trochrocen (7)	59
2.3.1.2	Darstellung von [3]Trochrocenophanen mit 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphanyl)trochrocen (8)	65
2.3.2	[3]Trochrocenophane mit späten Übergangsmetallen	68
2.3.2.1	Darstellung von [3]Trochrocenophanen mit Palladium als verbrückendem Element	69
2.3.2.2	Darstellung von [3]Trochrocenophanen mit Platin als verbrückendem Element	71
2.3.3	Funktionalisierung von $[\{\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\text{C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{MCl}_2]$	74
2.3.3.1	Synthese, Struktur und Eigenschaften von $[\{\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\text{C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{MMe}_2]$ (22 : M = Pd, R = Ph; 23 : M = Pd, R = Cy; 24 : M = Pd, R = Me; 25 : M = Pt, R = Me)	74
2.3.3.2	Synthese, Struktur und Eigenschaften von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$ (26 : R = Ph; 27 : R = Cy)	78
2.3.3.3	Umsetzung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{MCl}_2]$ (21 : M = Pt, 18 : M = Pd) mit $\text{Na-C}\equiv\text{C-Ph}$	84
2.3.4	Katalytische Eigenschaften von $[\{\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\text{C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (16 : R = Ph, 17 : R = Cy, 18 : R = Me)	88
3	Zusammenfassung	93
4	Summary	97

5	Experimenteller Teil	101
5.1	Allgemeine Verfahren	101
5.1.1	Arbeitstechniken	101
5.1.2	Analytik	101
5.1.3	Ausgangsverbindungen	102
5.2	Synthesevorschriften und Charakterisierung	102
5.2.1	[1]Metalloarenophane	102
5.2.1.1	Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (1)	102
5.2.1.2	Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (2)	103
5.2.1.3	Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (3)	103
5.2.1.4	Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (4)	104
5.2.1.5	Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (5)	104
5.2.1.6	Darstellung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (6)	105
5.2.1.7	Umsetzung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (5) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$	105
5.2.2	1,1'-Metalloarene	106
5.2.2.1	Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)]$ (7)	106
5.2.2.2	Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)]$ (8)	106
5.2.2.3	Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)]$ (9)	107
5.2.3	[3]Metalloarenophane	108
5.2.3.1	Darstellung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{M}(\text{CO})_4]$ (10 : M = Cr, 11 : M = Mo, 12 : M = W)	108
5.2.3.2	Darstellung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{M}(\text{CO})_4]$ (13 : M = Cr, 14 : M = Mo, 15 : M = W)	110
5.2.3.3	Darstellung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (16 : R = Ph, 17 : R = Cy, 18 : R = Me)	111
5.2.3.4	Darstellung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{PtCl}_2]$ (19 : R = Ph, 20 : R = Cy, 21 : R = Me)	112
5.2.3.5	Darstellung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{MMe}_2]$ (22 : M = Pd, R = Ph; 23 : M = Pd, R = Cy; 24 : M = Pd, R = Me; 25 : M = Pt, R = Me)	114
5.2.3.6	Darstellung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$ (26 : R = Ph, 27 : R = Cy)	116
5.2.3.7	Umsetzung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{MCl}_2]$ mit $\text{Na}[\text{C}\equiv\text{C-Ph}]$ (21 : M = Pt, 18 : M = Pd)	117
5.2.3.8	Allgemeine Vorschrift zur Heck-Reaktion Kreuzkupplung von Styrol mit Brombenzol (Dunkelreaktion)	119
5.3	Quantenchemische Rechnungen	119
5.4	Kristallstrukturanalyse	120
6	Anhang zu DFT-Studien	121
7	Anhang zur Kristallstrukturanalyse	125
8	Literaturverzeichnis	131

Verzeichnis nummerierter Verbindungen

- [1]Metalloarenophane: $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (1)
 $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (2)
 $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (3)
 $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (4)
 $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (5)
 $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (6)
- 1,1'-Metalloarene: $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)]$ (7)
 $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)]$ (8)
 $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)]$ (9)
- [3]Metalloarenophane: $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (10)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\text{Mo}(\text{CO})_4]$ (11)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (12)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (13)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\text{Mo}(\text{CO})_4]$ (14)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (15)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\text{PdCl}_2]$ (16)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\text{PdCl}_2]$ (17)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\text{PdCl}_2]$ (18)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\text{PtCl}_2]$ (19)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\text{PtCl}_2]$ (20)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\text{PtCl}_2]$ (21)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\text{PdMe}_2]$ (22)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\text{PdMe}_2]$ (23)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\text{PdMe}_2]$ (24)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\text{PtMe}_2]$ (25)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_2]$ (26)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_2]$ (27)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_2]$ (28)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}_2\text{Pt}^0]$ (29)
 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}_2\text{Pd}^0]$ (30)

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	<i>J</i>	Kopplungskonstante
α	Kippwinkel	L	Ligand
Äq.	Äquivalent	M	Metall
b	breit	m	Multipllett
ber.	berechnet	Me	Methyl-
β	Auslenkung	MO	Molekülorbital
β_n	Bisswinkel	nbe	Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
Cht	η^7 -C ₇ H ₇	BuLi	Buthyllithium
cod	1,5-Cyclooctadien	Bu	Buthyl-
Cp	η^5 -C ₅ H ₅	NMR	kernmagnetische Resonanz
Cp'	η^5 -C ₅ H ₄ - <i>t</i> Bu	PFS	Polyferrocenylsilane
Cy	Cyclohexyl	Ph	Phenyl-
d	Dublett	pmdta	N,N',N'',N'-Pentamethyl- dietylentriamin
d	Tag(e)	R	Rest
δ	Deformationswinkel	ROP	Ring öffnende Polymerisation
DFT	Dichtefunktionaltheorie	RT	Raumtemperatur
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen	s	Singulett
dppti	1,1'-Bis(phosphanylphosphanyl)troticen	<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Buthyllithium
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry)	thf	Tetrahydrofuran
E	Element	tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
Et	Ethyl-	TOF	turnover frequenz
gef.	gefunden	TON	turnover number
Gl.	Gleichung	vs.	versus
h	Stunde(n)	WBI	Wiberg Bond Index
HV	Hochvakuum	X	Halogen
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl-	X_{cent}	Centroid
IR	Infrarot	X_{Cp^*}	Centroid des C ₅ H ₄ <i>t</i> Bu-Rings

1 Einleitung

1.1 Metalloarene

Vor 60 Jahren begann mit der Synthese des ersten Metalloarens, einer bis dahin völlig unbekanntes Verbindungsklasse, ein neues Kapitel der metallorganischen Chemie. So konnten 1951 Kealy und Pauson^[1] fast zeitgleich mit Miller, Tebboth und Tremaine^[2] das Dicyclopentadienyleisen erstmalig darstellen. Die anfänglich postulierte Struktur, zwei an das Eisenzentrum η^1 -gebunden Cp-Ringe bzw. eine ionische Beschreibung, stimmten jedoch nicht mit den Eigenschaften dieser neuen Verbindung überein. Die tatsächliche, sandwich-artige Struktur konnte noch im selben Jahr eindeutig durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden.^[3] Aufgrund seiner Aromatizität, die anhand von elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen demonstriert wurde,^[4] bekam diese „Sandwichverbindung“ den Namen Ferrocen [ferrum (lat.) = Eisen; benzene (engl.) = Benzol]. Seit der eher zufälligen Darstellung dieser neuen Verbindungsklasse begann die gezielte Synthese weiterer Metallocene, so dass bislang von einigen Hauptgruppenelementen^[5-7] sowie von fast allen Übergangsmetallen^[8-10] verwandte Derivate dargestellt und charakterisiert werden konnten. Neben den bereits beschriebenen Metallocenen mit planar zueinander angeordneten Cp-Ringen (Typ I, Abb. 1) sind zudem noch andere Strukturtypen von Cyclopentadienyl-Metall-Komplexen bekannt, wie z.B. Komplexe mit weiteren, an das Metallzentrum gebundenen Liganden (Typ II). Hierdurch kommt es zu einer Auslenkung der Cp-Ringe aus der coplanaren Anordnung. Steht kein weiterer Ligand zur Verfügung, so bilden diese Metalloarene der Gruppe 3 bis 5 aufgrund ihres Elektronenmangels oft dimere oder polymere Strukturen aus.^[11] Durch Erweiterung eines Metalloarens mit einer weiteren $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}$ -Einheit werden sogenannten Mehrfachdecker-Sandwichkomplexe möglich. Das erste Beispiel dieser Verbindungsklasse, $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_2]^+$, konnte von Werner *et al.* 1972 synthetisiert werden.^[12] Dies stellt den bislang einzigen „Tripeldecker-Sandwich“-Komplex dar, welcher nur unsubstituierte Cp-Ringe enthält (Typ III). Eine zu den Metallocenen verwandte Klasse sind die Halbsandwichverbindungen (Typ IV), welche durch den formalen Austausch eines aromatischen Rings mit einem oder mehreren Donormolekülen (wie z. B. CO, NO, PR₃) erhalten werden. Im Typ V sind mehrere Cp-Ringe an das Metallzentrum gebun-

den, wobei diese je nach Ionenradius des Zentralmetalls unterschiedliche Koordinationsmodi aufweisen. Bei Komplexen der frühen Übergangsmetalle ist eine Fluktuation der Ringe zu beobachten. Ein Beispiel hierzu ist das $[\text{Cp}_4\text{Ti}]$,^[13] bei dem je zwei Cp-Ringe η^5 -koordiniert und die beiden anderen η^1 -gebunden vorliegen. Beim Übergang zu seinem schwereren Homologen, dem $[\text{Cp}_4\text{Zr}]$ ^[14], zeigen bereits drei der vier Cp-Ringe eine η^5 -Koordinat ion, wohingegen im $[\text{Cp}_4\text{U}]$ ^[15] alle vier C_5H_5 -Ringe η^5 -gebunden sind.

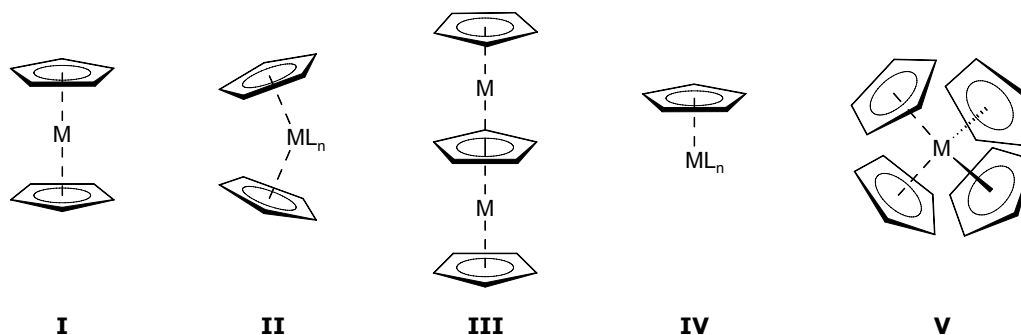


Abb. 1: Strukturtypen von Cyclopentadienyl-Metall-Komplexen.

Neben den bislang genannten Metallocenen mit zwei η^5 -koordinierten Cyclopentadienylringen existieren auch zahlreiche homoleptische Vertreter von Metalloarenen mit anderen aromatischen Ringsystemen. Bereits vier Jahre nach der Synthese des Ferrocens konnte Bis(benzol)-chrom durch Fischer und Hafner^[16] als erster Vertreter mit zwei η^6 -gebundenen Benzolringen dargestellt werden. Seither sind auch von weiteren Metallen wie etwa Molybdän^[17] und Vanadium^[18] derartige Derivate verwirklicht worden. Zudem können andere cyclisch-konjugierte Systeme (C_3H_3^+ , C_4H_4 , C_7H_7^+ , C_8H_8^-) als Ligand in Sandwichkomplexen auftreten. So werden heteroleptisch-substituierte Metalloarenen möglich, bei denen zwei unterschiedlich große aromatische Ringsysteme am Zentralmetall als Ligand fungieren. Die erste heteroleptische Verbindung mit unsubstituierten aromatischen Ringsystemen, $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$, konnte bereits 1966 von Fischer und Breitschaft dargestellt werden.^[19] Zu den chemisch und physikalisch gut untersuchten Systemen zählen die gemischten Metalloarene mit C_5H_5^- - und C_7H_7^+ -Liganden des Titans (Troticen) und des Vanadiums (Trovacen).^[20] Dieser Trivialname, welcher auf die gesamte Verbindungsklasse der $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ -Metalloarene übertragen werden kann, wurde 1997 von der Arbeitsgruppe um Elschenbroich zuerst für $[(\eta^7\text{-Tropylium})\text{Vanadium}(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})]$ geprägt.^[21] Beim Übergang des Zentralmetalls zur Gruppe 7 werden diamagnetische Metalloarene mit einer $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ -Koordinat ion möglich. So konnten Fischer und Breitschaft $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ^[22] in Analogie zum bereits seit 1957 bekannten $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ darstellen.^[23] Bislang ist es außerdem gelungen, heteroleptische Sandwichkomplexe von weiteren Metallen (z. B. $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ^[24]), sowie Derivate mit weiteren aromatischen Ringsystemen (z. B. $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ ^[25]) zu erhalten.

1.2 [n]Metalloarenophane

Werden die aromatischen Ringsysteme eines Metalloarens durch ein oder mehrere Elemente verbrückt, entstehen sogenannte [n]Metalloarenophane oder *ansa*-Metalloarene (*ansa* (lat.) = Henkel). Die Verbrückung von Metalloarenen vom Typ II (Abb. 1) ist mit keinem schwerwiegenden Eingriff in die Molekülgeometrie verbunden, weshalb diese als ungespannte Metalloarenophane bezeichnet werden. Werden Metalloarene des Typs I (Abb. 1) durch ein oder mehrere Brückenatome miteinander verknüpft, so kommt es in Abhängigkeit vom Kovalenzradius sowie der Anzahl der Brückenatome zu einer Auslenkung der aromatischen Ringsysteme aus der coplanaren Anordnung. Hieraus resultiert ein Aufbau an Molekülspannung und es werden gespannte Metalloarenophane erhalten. Die jeweilige Auslenkung der Ringliganden aus der parallelen Anordnung liefert zudem einen direkten Hinweis auf das Ausmaß der Molekülspannung und die damit verbundene Reaktivität dieser Spezies. Eine quantitative Beschreibung erfolgt im Allgemeinen u. a. durch den Kippwinkel α , welcher den Winkel der beiden Ringebenen zueinander angibt. Ein weiteres Maß zur Bestimmung der Molekülspannung stellt der Winkel δ (Deformationswinkel) dar, welcher durch den Winkel der beiden Zentroiden mit dem Metallzentrum definiert ist [$\angle(X_{cent}-M-X_{cent})$]. Neben den Parametern, die sich auf das Metalloarenophangerüst beziehen, sind auch die der *ansa*-Brücke zur Abschätzung der Molekülspannung geeignet. So beschreibt der Winkel β die Auslenkung des Brückenelements aus der Ringebene, wohingegen der Winkel θ [$\angle(C_{ipso}-E-C'_{ipso})$] bei [1]Metalloarenophanen die Koordinationssphäre des Brückenelements widerspiegelt. (Definition siehe Abb. 2).

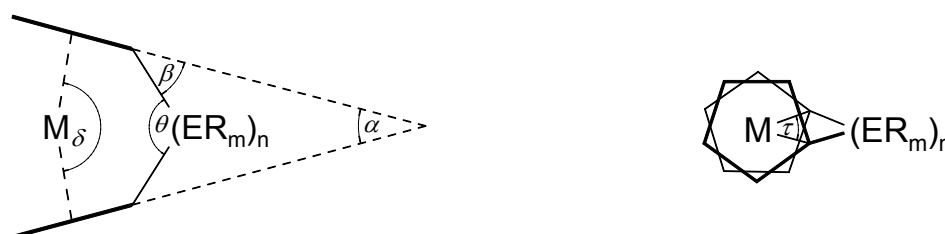
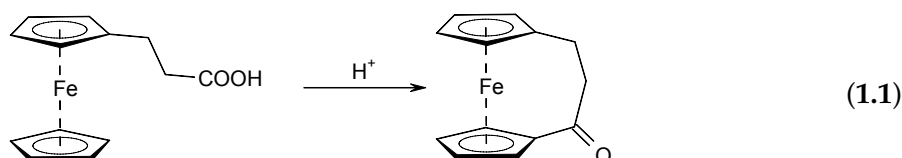


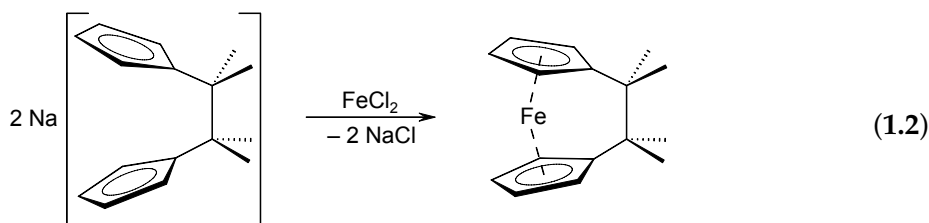
Abb. 2: Strukturparameter gespannter [n]Metalloarenophane.

Bei mehratomigen Brücken ist zudem der Torsionswinkel τ (siehe Abb. 2) von Bedeutung, welcher Aufschluss über die Verdrillung der Ringsysteme zueinander gibt [$\angle(C_{ipso}-X_{cent}-X_{cent}-C_{ipso})$].

Ansa-Metalloarene können auf unterschiedlichen Syntheserouten dargestellt werden. So wurde das erste gespannte Metalloarenophan 1957 von Rinehart und Curby durch säure-katalysierte Cyclisierung einer β -Ferrocenylpropionsäure synthetisiert (Gl. 1.1).^[26]



Nur drei Jahre später konnte das erste gespannte [n]Metallophenan durch Umsetzung der dimetallierten Vorstufe $\text{Na}_2[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{C}_2\text{Me}_4]$ mit FeCl_2 erhalten werden (Gl. 1.2).^[27]



Da eine 1,1'-Dilithiierung bis zu diesem Zeitpunkt lediglich für wenige Metalloarene ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Re}$)^[28-30] realisiert werden konnte, mussten zur Darstellung von Metallophenanen anderer Metalle alternative Synthesemethoden entwickelt werden, wie z. B. die sogenannte *flytrap*-Methode. Bei dieser kann, ausgehend von einer dianionischen Bis(cyclopentadienyl)-Vorstufe $[(\text{C}_5\text{R}_4)_2(\text{ER}_x)_y]$, durch Reaktion mit einem geeigneten Metallhalogenid das entsprechende *ansa*-Metallophenan synthetisiert werden (Abb. 3, A). Auch größere, Cp-verwandte Ringsysteme wie Fluorenyl oder Indenyl können auf diese Weise zum entsprechenden Metallophenan umgesetzt werden.^[31-33] Ein häufiges Problem dieses Ansatzes ist jedoch die Bildung polymerer oder oligomerer Nebenprodukte.

Eine weitere, jedoch nur zur Synthese von wenigen [2]Carbametallophenanen geeignete Möglichkeit, bietet die reduktive Kupplung von Fulven-Derivaten und die darauffolgende Transmetallierung mit Metallhalogeniden (Abb. 3, B). Auf diesem Weg konnte erstmals ein gespanntes [2]Cobaltocenophan dargestellt werden.^[34,35]

Sind 1,1'-disubstituierte Metallocene zugänglich, so kann durch eine reduktive Kupplung bzw. durch Ringschlussmetathese ein *ansa*-Metallophenan erhalten werden, was unter anderem mit der Synthese von [2]Stannaferrocenophanen^[36] und [2]Silachromoarenophanen^[37] demonstriert werden konnte (Abb. 3, C). Hierdurch können jedoch nur Metalloarene mit mindestens zwei Brückenatomen dargestellt werden und der Ansatz ist zudem auf ausgewählte Funktionalitäten beschränkt.

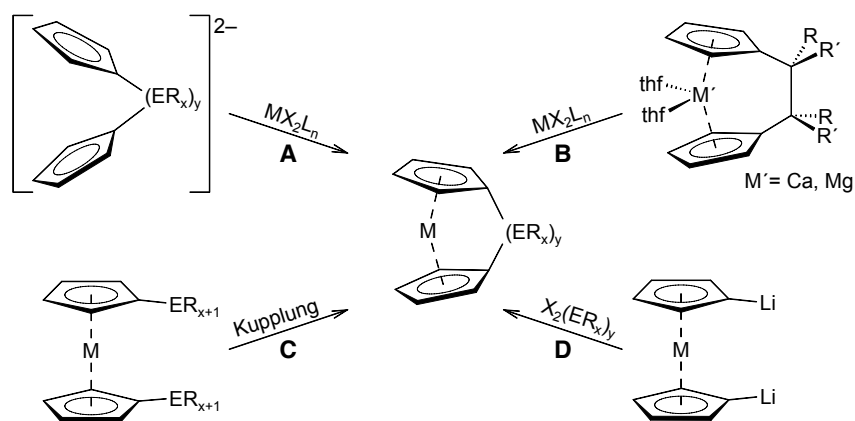


Abb. 3: Synthesestrategien zur Darstellung von gespannten [n]Metallophenanen.

Die wichtigste Darstellungsmethode für [n]Metallophenane stellt die Umsetzung eines dilithiierten Metallocens mit einem entsprechenden Elementdihalogenid dar (Abb. 3, D). Diese Strategie wurde für zahlreiche Brückenelemente (Übergangsmetalle und Hauptgruppenelemente) angewendet und bietet zudem einen Zugang zu *ansa*-Metalloarenen mit verschiedenen Ringsystemen.^[38,39] Die selektive zweifache Deprotonierung von Ferrocen stellte hierbei 1967 einen Meilenstein der Metalloarenophanchemie dar.^[40] Seither konnten durch Umsetzung vieler Sandwichsysteme mit *n*BuLi oder *t*BuLi in Anwesenheit einer koordinierenden Hilfsbase wie pmdta oder tmeda verschiedene homoleptische (z. B. $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ ^[41]) sowie heteroleptische Vertreter ($[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ^[42], $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ^[43]) selektiv dilithiiert werden. Erst kürzlich gelang Braunschweig *et al.* erstmals die 1,1'-Dilithiierung einer Cyclopentadienyl-Cyclooctatetraen-Spezies $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$.^[44] Durch Salzeliminierungsreaktionen wurde so eine große Anzahl von [n]Metalloarenophanen zugänglich, welche eine große Variabilität in Art und Anzahl der Brückenelemente aufzeigen. Bei [1]Metalloarenophanen ist der beobachtete Kippwinkel stark vom Kovalenzradius des Brückenelements abhängig, was in der Reihe der [1]Ferrocenophane mit Si,^[45] P^[46,47] und S^[48] als verbrückende Elemente anhand der Zunahme des Neigungswinkels verdeutlicht werden kann (Abb. 4).

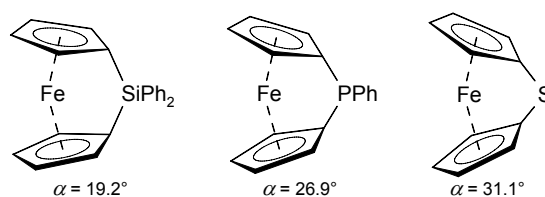


Abb. 4: Kippwinkel α von [1]Ferrocenophanen mit Si, P und S als verbrückendes Atom.

Der Kippwinkel α von [1]Ferrocenophanen überstreicht demgemäß einen großen Bereich ($\alpha = 14.1^\circ$: $\text{Sn}t\text{Bu}_2$,^[49] $\alpha = 19.0^\circ$: GeMe_2 ,^[50] $\alpha = 25.2^\circ$: $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2$ ^[51]), wobei das [1]Boraferrocenophan $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ ^[52] mit einem Kippwinkel von 32.4° das bislang am stärksten gespannte System darstellt. Der große Kippwinkel der $\text{Pt}(\text{Bu}_3)_2$ -verbrückten Verbindung ist nicht allein auf den Kovalenzradius des verbrückenden Elements zurückzuführen, vielmehr

zwingt die annähernd quadratisch-planare Koordination um das Pt-Atom die C₅H₄-Ringe zu einer stärkeren Verkippung. Eine Verbrückung mit einer Zirkonoceneinheit führt hingegen lediglich zu einer geringen Abwinklung von 6° (Abb. 5).^[53]

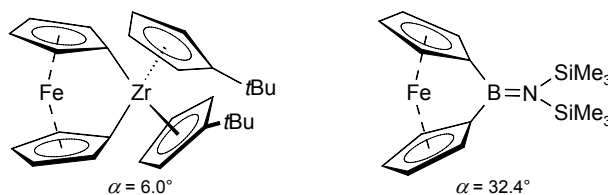


Abb. 5: [1]Ferrocenophane mit dem kleinsten und dem größten Kippwinkel α .

Die Verbrückung von Ferrocen mit einer mehratomigen Brücke führt ebenfalls zu eher kleinen Neigungswinkeln. So zeigen Derivate mit einer zweiatomigen -Me₂Si-SiMe₂-,^[54] -Me₂Ge-GeMe₂-,^[55] oder -Me₂Sn-SnMe₂-Brücke^[36] lediglich Kippwinkel von 4.2°, 3.9° bzw. 0.7°.

Das zugrundeliegende Metallocengerüst beeinflusst ebenfalls den Grad der Verkippung der aromatischen Reste. [1]Ruthenocenophane zeigen eine stärkere Verkippung als die analogen Ferrocenverbindungen, was auf den größeren Ring-Ring-Abstand (3.68 Å) der beiden Cp-Ringe zueinander zurückgeführt werden kann (Ferrocen: 3.32 Å). So führt der Übergang von Fe zu Ru bei [1]Zirkonametallocenophanderivaten (vgl. Abb. 5) zu einer Vergrößerung des Kippwinkels um ca. 4° auf 10.4°.^[56] Auch Metalloarene mit größeren bzw. mit zwei unterschiedlichen Ringsystemen zeigen ein analoges Verhalten des Kippwinkels (Tab. 1).

-B- 29.4 ^[57] , 31.1 ^[58]	-B- 26.6 ^[63]	-B- -
-Si- 19.9 ^[59]	-Si- 16.6 ^[64] , 14.4 ^[65]	-Si- 17.0 ^[42] , 17.2 ^[39]
-Sn- -	-Ge- 14.4 ^[66]	-Ge- -
-B-B- 14.4 ^[57]	-B-B- 10.1 ^[63]	-B-B- 11.3 ^[42]
-Si-Si- 4.4 ^[57]	-Si-Si- 2.8 ^[67]	-Si-Si- -
-B- -	-B- 28.2 ^[68]	-B- 23.9 ^[43]
-Si- 24.1 ^[60]	-Si- 17.3 ^[69] , 18.3 ^[70]	-Si- 15.6, 15.8, 16.3 ^[71]
-Ge- 22.9 ^[61]	-Ge- 17.7 ^[70]	-Ge- 15.1 ^[43]
-Sn- 17.2 ^[62]	-Sn- -	-Sn- -
-B-B- 14.7 ^[62]	-B-B- 11.4 ^[68]	-B-B- 8.9 ^[72]
-Si-Si- -	-Si-Si- 3.8 ^[69]	-Si-Si- 2.6 ^[71]
-Sn-Sn- 2.0 ^[62]	-Sn-Sn- 1.0 ^[70]	-Sn-Sn- -

Tab. 1: Ausgewählte [1]- und [2]Metalloarenophane mit zugehörigen Kippwinkeln α [°].

Trotz intensiver Forschung und der Synthese zahlreicher Hauptgruppenelement-verbrückter [n]Metalloarenophane, welche sich nicht von Ferrocen ableiten, konnten jedoch erst relativ wenige unterschiedliche Brückenelemente realisiert werden. Insbesondere Übergangsmetall-verbrückte *ansa*-Metalloarene sind kaum bekannt. So konnten in den letzten Jahren lediglich monomere Gruppe 4-verbrückte Vertreter von Ferrocen,^[53] Ruthenocen,^[56] Bis(benzol)chrom und Bis(benzol)vanadium^[73] realisiert werden. Manners *et al.* gelang zudem die Isolierung von [1]Ferrocenophanen mit Gruppe 10 Metallen in verbrückender Position.^[51,74] Außerdem konnten dreikernige Komplexe mit zwei [1]Metalloferrocenophan-Einheiten von Fe^[75] und Mn^[76] erhalten werden (Abb. 6). Der Versuch Übergangsmetall-verbrückte [1]Troticenophane zu synthetisieren gelang nicht, es konnten lediglich offenkettige M–O–M-verbrückte Dimere (M = Zr, Hf), bzw. einfach substituierte bimetallische Tropicenderivate synthetisiert werden.^[77]

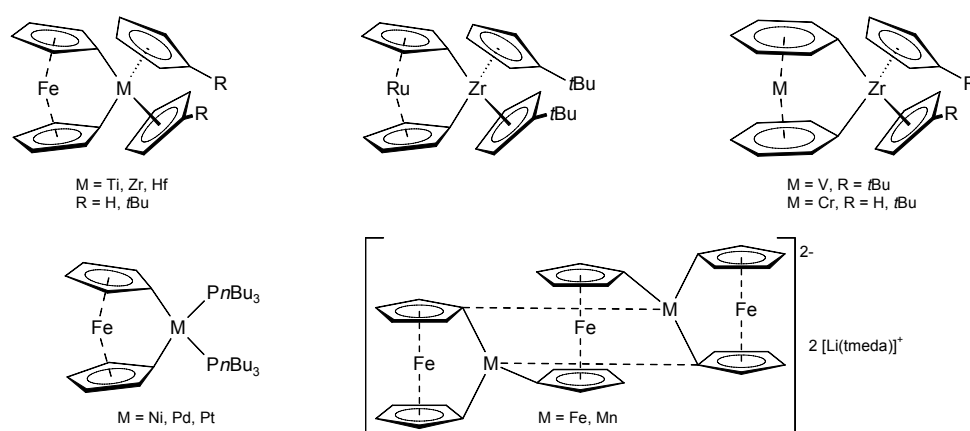


Abb. 6: Übergangsmetall-verbrückte [n]Metalloarenophane.

Eigenschaften und Anwendung von [n]Metalloarenophanen

Zu den in Bezug auf elektronische Struktur und Reaktivität am besten untersuchten *ansa*-Systemen zählen die [1]Ferrocenophane. Theoretische Berechnungen, welche die Auswirkung einer Verbrückung auf die elektronische Struktur des Metallocens untersuchen, haben gezeigt, dass diese einen deutlichen Einfluss auf die Lage der Molekülorbitale hat (Abb. 7).^[78–80] Die Folgeorbitale ($1a_1$, b_2 und $2a_1$) aus den e_{2g} - (δ -Symmetrie) und a_{1g} -Funktionen (σ -Symmetrie) erfahren durch die Abwinklung eine energetische Anhebung, wohingegen die Folgeorbitale (b_1 und a_2) des e_{1g} -Satzes (π -Symmetrie) eine energetische Absenkung erfahren. Zusätzlich bewirkt die Symmetrierniedrigung eine Aufhebung der Orbitalentartung. Das doppelt besetzte $2a_1$ -Orbital (HOMO) führt so zu einer Destabilisierung des Systems, womit eine Verkippung der cyclisch-konjugierten Ringsysteme energetisch eher ungünstig ist. Wie in Abb. 7 zu erkennen ist, führt die Abwinklung des D_{5d} -symmetrischen Ferrocens zudem zu einer Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes, da zusätzlich zum höher liegenden HOMO das LUMO (b_1) energetisch abgesenkt wird.

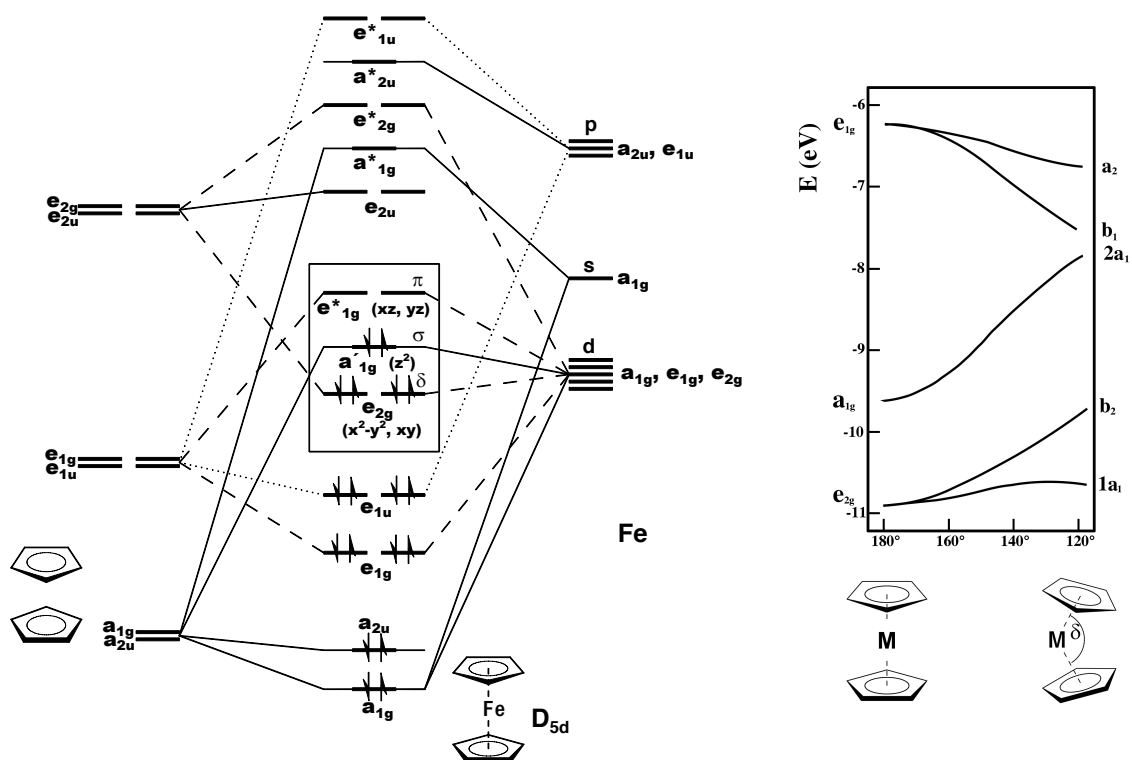


Abb. 7: Schematische Darstellung des MO-Diagramms von Ferrocen in der gestaffelten Konformation (D_{5d}) sowie die Abhängigkeit der Molekülorbitale vom Deformationswinkel δ .

Vergleicht man das Molekülorbital-Schema von Bis(benzol)chrom (D_{6h}) bzw. das eines $[M(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$ -Systems, wie beispielsweise das von Trocten ($C_{\infty v}$) mit dem Molekülorbital-Schema von Ferrocen, so kann in allen Fällen das Vorliegen von π -Orbitalen mit a -, e_1 - und e_2 -Symmetrie aufgefunden werden. Auffällig ist hierbei der Trend einer energetischen Stabilisierung der π -Molekülorbitale (e_1) in der Reihe $\eta^5-C_5H_5^-$ über $\eta^6-C_6H_6$ hin zu $\eta^7-C_7H_7^+$. Trotz zahlreicher theoretischer Rechnungen (ab initio-^[81,82] und DFT-Rechnungen^[83–85]), Metallierungsversuchen^[86] und photoelektronischen Untersuchungen^[86–88] an $[M(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$ -Systemen ist deren Bindungssituation noch immer Gegenstand vieler Diskussionen. Laut der Hückel-Regel kann der C_7H_7 -Ligand sowohl als formaler 6π -Elektronen-Donor, mit einer Formalladung von +1 (Tropylium-Kation $\eta^7-C_7H_7^+$), als auch als 10π -Elektronen-Donor mit einer Formalladung von -3 (Cycloheptatrienyl-Trianion $\eta^7-C_7H_7^{3-}$) betrachtet werden. Die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die formale Oxidationsstufe des Metallzentrums in der Reihe Ti, V, Cr abnimmt. Zudem weist der C_7H_7 -Ring in Trocten eine höhere Elektronendichte als am Cp-Ring auf,^[87] weshalb einer Beschreibung des Cht-Liganden als $\eta^7-C_7H_7^{3-}$ wahrscheinlich eine größere Bedeutung zukommt. Das Molekülorbital-Schema, welches dem Cht-Ring die Formalladung +1 zuschreibt (Abb. 8), verdeutlicht, dass die Metall-d-Orbitale energetisch höher liegen als die besetzten e_1 -Orbitale der Liganden, jedoch niedriger als die e_2 -Orbitale. Zudem zeigt sich, dass sowohl die e_1 - als auch die e_2 -Orbitale des Cht-Liganden eine niedrigere relative Energie aufwei-

sen als die entsprechenden Cp-basierten Ligandenorbitale. Unter Berücksichtigung der Metall d-Orbitale kann eine Ligand-Metall π -Hinbindung somit stärker für den Cp-Liganden erfolgen. Die Metall-Ligand δ -Rückbindung hingegen hat ihren hauptsächlichsten Anteil am Cht-Liganden. Im Fall eines 6π -Elektronen-Systems ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ und $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^+$) blieben die e_2 -Orbitale unbesetzt. Bei Trolicen, einem 16-Valenzelektronenkomplex, wären die $1e_2$ -Orbitale voll besetzt (HOMO) und das $1a_1$ -Orbital unbesetzt (LUMO). Bei Cht-Cp-Systemen der 5. und 6. Gruppe hingegen wäre das $1a_1$ -Orbital mit einem ($M = \text{V, Nb, Ta}$) oder zwei Elektronen ($M = \text{Cr, Mo, W}$) besetzt. Eine Anhebung der d-Orbitale (Abb. 8) führt zu einer Bindungssituation, bei der die Cht e_2 -Orbitale eine niedrigere Energie aufweisen als die Metall d-Orbitale. Somit kann die Cht-Metall Wechselwirkung vielmehr als Ligand-Metall δ -Hinbindung eines $[\text{C}_7\text{H}_6^{3-}]$ -Trianions beschrieben werden, was ebenfalls die Hückel-Regel erfüllen würde. Hierdurch würde der ionische Charakter der Cp-Metall π -Wechselwirkungen ebenfalls verstärkt werden.^[20]

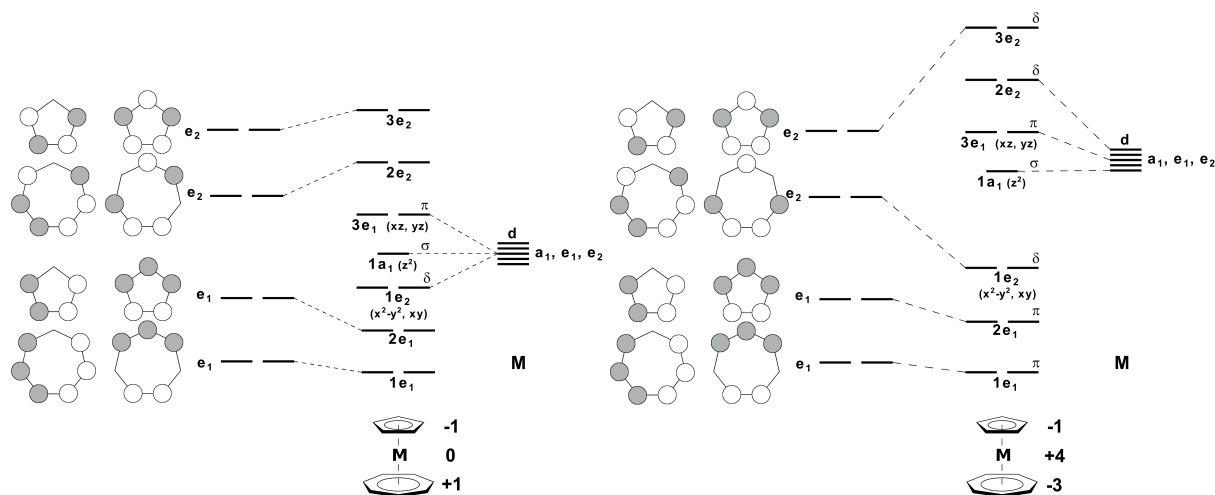


Abb. 8: Qualitatives Molekülorbital-Schema für $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ -Komplexe mit $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^+$ und $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^{3-}$ in der Punktgruppe $C_{\infty v}$.

Welches Molekülorbital-Schema die Bindungssituation besser beschreibt, ist vom jeweiligen Metall-d-Charakter und dem Beitrag der Cht-Liganden abhängig. Hierbei spielt die Zusammensetzung der $1e_2$ -Orbitale eine wichtige Rolle. Besitzen diese Orbitale einen hohen Beitrag der Metall-d-Orbitale, so ist die Metall-Ligand-Rückbindung nur schwach ausgeprägt und das Molekülorbital-Schema unter Einbeziehung eines $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^+$ -Liganden zu bevorzugen (Abb. 8). Ein hoher Ligandcharakter stärkt indes die Metall-Ligand-Rückbindung, weshalb dem Molekülorbital-Schema mit einem $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^{3-}$ -Liganden größere Bedeutung zukommt (Abb. 8).^[20]

Die Verkippung der Ringsysteme in $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ -Komplexen führt in Analogie zu Ferrocen zu einer Erhöhung der relativen potentiellen Energie. DSC-Messungen an Trolicen-

Derivaten^[61] haben jedoch ergeben, dass die resultierende Molekülspannung deutlich geringer als in den analogen Ferrocenverbindungen ist.^[89] DFT-Rechnungen bestätigten diese Befunde.^[61] Theoretische Studien offenbarten zudem eine Abhängigkeit der relativen potentiellen Energie mit dem Deformationswinkel δ , wobei dieser Trend in Trochrocen jedoch deutlich geringer ausgeprägt ist als bei Ferrocen. DFT-Rechnungen an anderen $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ -Vertretern^[20] deuten auf eine ähnliche Abhängigkeit hin, welche je nach Metall stärker oder schwächer ausgeprägt sein kann. So wurde für Trochrocen beispielsweise eine ähnlich starke Abhängigkeit bestimmt wie für Ferrocen (Abb. 9).

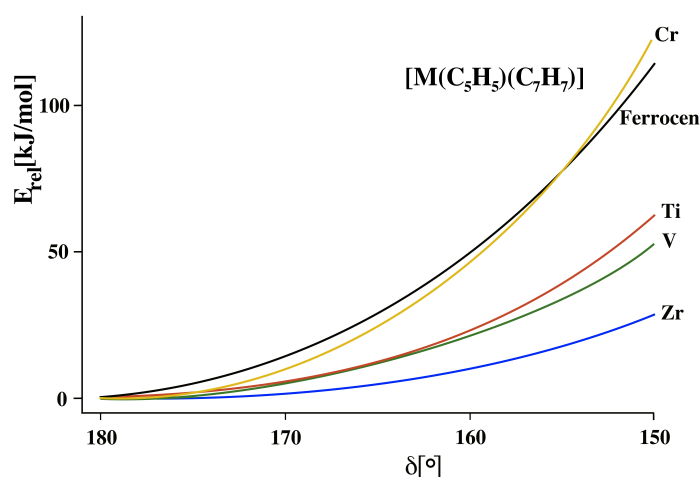


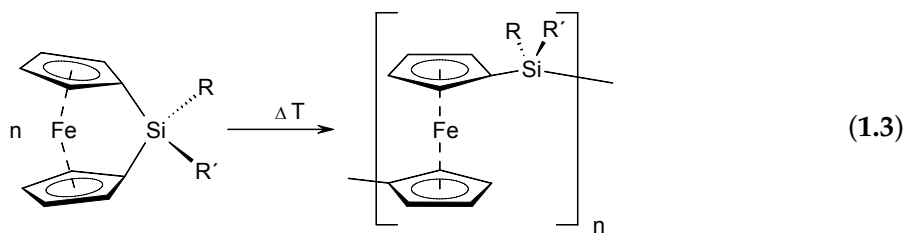
Abb. 9: Relative potentielle Energie für Ferrocen und $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ($M = \text{Ti, Zr, V, Cr}$) in Abhängigkeit von δ .

Ein Hinweis über die elektronische Struktur eines gespannten $[n]$ Metallophenans kann über UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen erhalten werden. So zeigt Ferrocen ($\alpha = 0^\circ$, $\lambda = 440 \text{ nm}$)^[90] eine orange, das leicht gespannte $[2]$ Boraferrocenophan ($\alpha = 12.8^\circ$, $\lambda = 460 \text{ nm}$)^[91,92] eine orange-rote und das stark gespannte $[1]$ Boraferrocenophan ($\alpha = 32.4^\circ$, $\lambda = 479 \text{ nm}$) eine tiefrote Färbung. Diese Rotverschiebung verdeutlicht die Abhängigkeit des HOMO-LUMO-Abstandes mit der Moleküldeformation. Molekülorbital-Rechnungen auf *Extended-Hückel*-Basis belegen diesbezüglich eine Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes mit zunehmender Verkippung.^[93] Die Einbeziehung des tiefviolettten Schwefel-verbrückten $[1]$ Ferrocenophans ($\alpha = 31.1^\circ$), welches einen minimal kleineren Kippwinkel als das $[1]$ Boraferrocenophan besitzt, lässt jedoch eine Abweichung von diesem Trend erkennen. Das Absorptionsmaximum liegt bei $\lambda = 504 \text{ nm}$ und ist somit im Vergleich zu dem stärker gespannten $[1]$ Boraferrocenophan rotverschoben.^[48,79] Es ist somit davon auszugehen, dass die Größe des HOMO-LUMO-Abstandes noch von weiteren Faktoren abhängig ist. Quantenchemische Untersuchungen hierzu zeigten, dass das B-N- π -System im $[1]$ Boraferrocenophan signifikant an den Grenzorbitalen beteiligt ist, was effektiv in einer geringeren Rotverschiebung resultiert.^[52]

Troticen-Derivate zeigen eine ähnlich starke Korrelation der langwelligsten Absorptionsbande,^[60] wohingegen [n]Vanadoarenophane keine direkte Korrelation erkennen lassen.^[57] Bei Gruppe 14-verbrückten *ansa*-Trochrocenen ist ebenfalls ein hypsochromer Shift festzustellen ([1]Germatrochrocenophan: $\lambda = 593$ nm; Trochrocen: $\lambda = 559$ nm), wohingegen Bor-verbrückte Derivate erneut stark von diesem Trend abweichen. Im Vergleich zu Trochrocen zeigt das am stärksten gespannte [1]Boratrochrocenophan vielmehr eine deutliche Blauverschiebung ($\lambda = 535$ nm), was erneut dem starken elektronischen Einfluss des Borsubstituenten und insbesondere dem B-N- π -Systems zuzuschreiben ist.^[43] Bei Betrachtung der elektronischen Struktur von [n]Metalloarenophanen ist somit nicht allein der Kippwinkel für den HOMO-LUMO-Abstand verantwortlich, sondern es muss auch der Einfluss der *ansa*-Brücke berücksichtigt werden.

Die NMR-Spektroskopie liefert ebenfalls Aufschluss über die elektronische Struktur eines Systems. So wurde für [n]Ferrocenophane im ^1H -NMR-Spektrum eine Abhängigkeit der Separierung der α - und β -Protonen vom Kippwinkel α postuliert.^[94-97] Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum kann eine ähnliche Korrelation für die chemischen Verschiebungen der *ipso*- C_5H_4 -Kohlenstoffatome beobachtet werden. $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{E}_n]$ -Komplexe zeigen für die Signale der α - C_7H_6 -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum sowie der *ipso*- C_7H_6 -Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum ein ähnliches Verhalten.^[43,71,72] Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Separierung der ^1H -NMR-Signale deuten bei Einführung einer *ansa*-Brücke an, dass der $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6$ -Ring sensitiver auf strukturelle und elektronische Änderungen reagiert als der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ -Ring. DFT-Rechnungen zeigten, dass die Cr- $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)$ -Bindung hauptsächlich kovalenter Natur mit starker Beteiligung der Cr-Atomorbitale ist, wohingegen die Cr- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$ -Bindung eher ionischen Charakter ohne maßgeblichen Einfluss der Cr-Atomorbitale besitzt. Die größere Entschirmung ist somit auf die kürzere und stärkere Cr- $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)$ -Bindung zurückzuführen, was mit einer höheren Elektronendichte am *ipso*- C_7H_6 -Kohlenstoffatom und den angrenzenden α - C_7H_6 -Kohlenstoffatome sowie der α - C_7H_6 -Protonen verbunden ist.^[39,43,71,72]

Die mehr oder weniger ausgeprägte Ringspannung in [n]Metalloarenophanen ermöglicht die Entdeckung von neuartigen Reaktivitätsmustern. Von herausragender Bedeutung ist hierbei die thermisch induzierte Ringöffnungspolymerisation (ROP) von [1]Silaferrocenophanen, wodurch erstmals hochmolekulare Polyferrocenylsilane (PFS) dargestellt werden konnten (Gl. 1.3).^[89] Metallhaltige Polymere,^[98-100] besonders PFS,^[101] haben sich vor allem im Hinblick auf eine mögliche Anwendung als neuartige Materialien als äußerst vielversprechend erwiesen.^[102,103]



Im Gegensatz zu dieser Methode führten die bis zu diesem Zeitpunkt fast ausschließlich angewendeten Kondensationsreaktionen in den meisten Fällen nur zu Polymeren mit geringen Molgewichten und/oder schlechten Löslichkeiten.^[104,105]

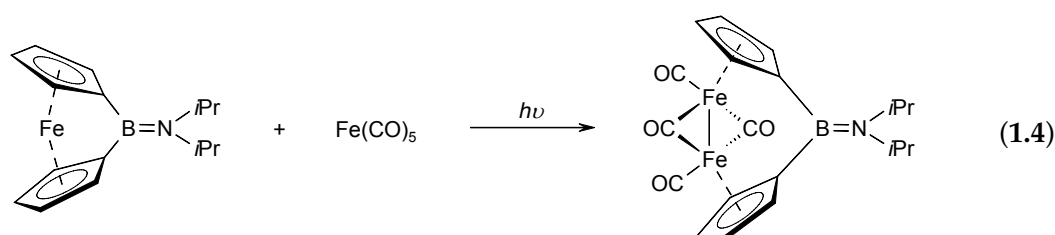
Die ROP stellt somit eine sehr gute Alternative zur Darstellung von metallhaltigen Polymeren dar, da hierdurch eine relativ einfache Synthese von Polymeren mit verbesserter Molgewichtsverteilung gegeben ist. Durch den Kettenwachstumsmechanismus bietet sie zudem einen effizienten Zugang zu hochmolekularen Polymeren und Blockcopolymeren. Der Abbau der Molekülspannung der Monomere wird hier als Triebkraft für die Polymerisation ausgenutzt, wodurch eine große Anzahl an [n]Metalloarenophanen als potentielle Monomere zur Verfügung stehen. Die Polymerisation kann neben der thermischen^[89,96] Induzierung auch photochemisch,^[106,107] anionisch,^[108–111] elektrophil oder Übergangsmetall-katalytisch^[112–115] erfolgen. Neben Ferrocen-haltigen Monomeren^[48–50,96,97,116–118] konnten bislang auch einige weitere [n]Metalloarenophane, wie z. B. Ruthenocenophane,^[56,119] Trocticenophane,^[61] Trochrocenophane^[71] und Vanadoarenophane^[58,70] erfolgreich polymerisiert werden.

Im heterogen, Pt⁰-katalysierten Mechanismus der ROP von [1]Metalloarenophanen wird als erster Reaktionsschritt die Insertion eines Platinfragments in die gespannte E–C_{ipso}-Bindung vermutet, was unter anderem durch Isolierung und Charakterisierung von [2]Platinasiliferrocenophanen belegt wurde.^[113,114,120] Bei heteroleptischen [1]Metalloarenophanen erfolgt die Insertion eines Platinfragments selektiv am größeren aromatischen Ringsystem, was durch NMR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen werden konnte.^[61,62,71,121] Diese Selektivität ist auf die größere Verzerrung des η⁷-C₇H₆- bzw. η⁶-C₆H₅-Fragmentes im Vergleich zum C₅H₄-Ring zurückzuführen. Auch bei der thermischen und der anionisch-induzierten ROP wird als möglicher erster Schritt der Polymerisation eine E–C_{ipso}-Bindungsspaltung diskutiert.^[113,114,120]

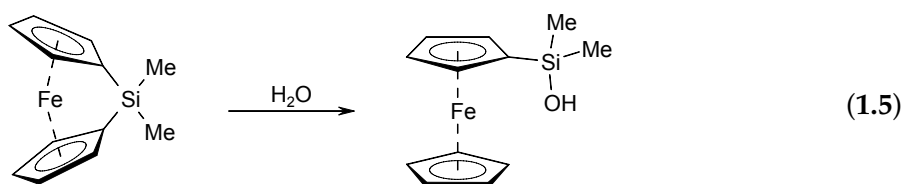
Die Insertion von Übergangsmetallen in die C_{ipso}–E-Bindung von [1]Metalloarenophanen sowie die E–E-Bindung von [2]Metalloarenophanen^[57,68,72,122] eröffnet zudem eine interessante Folgereaktivität. So kann das Pt-Fragment gegen verschiedene Alkine^[57,122–124] sowie Azobenzol ausgetauscht werden.^[125] Besonders hervorzuheben ist hierbei, dass die Alkin-Insertion in die gespannte B–B-Bindung von [2]Borametalloarenophanen auch unter homogen- und he-

terogenkatalysierten Bedingungen verwirklicht werden konnte. Neben den metallassistierten Insertionen in die B–B-Bindung wurde zudem die Bildung von [3]Metalloarenophanen durch Insertion von Isocyaniden^[126] sowie elementarem Schwefel und Selen beobachtet.^[127]

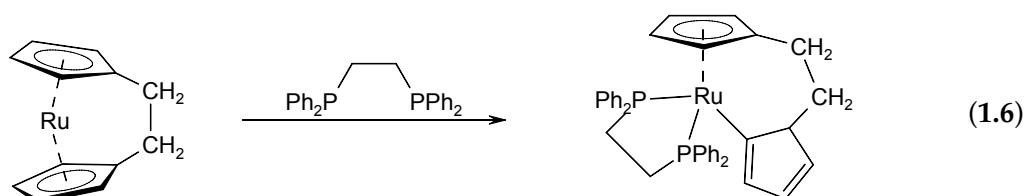
Neben ROP, Insertionsreaktionen in E–C_{ipso}- und E–E-Bindungen, wurden für [n]Metalloarenophane noch eine Reihe weiterer Reaktionspfade beobachtet. So ist bei Bor-, Schwefel- und Silicium-verbrückten [1]Ferrocenophanen beispielsweise eine Spaltung der Fe-(η^5 -C₅H₄)-Bindung möglich. Durch Reaktion mit [Fe(CO)₅] entsteht unter photolytischen Bedingungen beispielsweise ein zweikerniger Fe-Komplex (Gl. 1.4).^[52,128]



Die Umsetzung mit protischen Reagenzien wie HCl, H₂O oder MeOH führt in einigen Fällen zur Protonierung eines C₅H₄-Rings, welche erneut mit einer E–C_{ipso}-Bindungsspaltung einhergeht (Gl. 1.5).^[129,130]



Des Weiteren ist die Reaktion von [1]Silaferrocenophanen mit zweizähligen Phosphanliganden mit der Koordination der beiden Phosphanzentren an das Eisenzentrum verbunden, wobei gleichzeitig ein haptotroper Shift eines η^5 -gebundenen C₅H₄-Rings zu einer η^1 -Koordination stattfindet. Dicarbaferrocenophan und Dicarbaruthenocenophan zeigen ein ähnliches Reaktionsverhalten (Gl. 1.6).

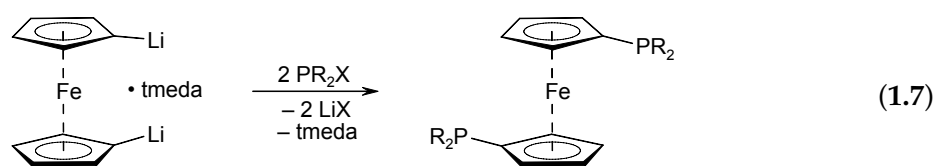


Wie anhand dieser Beispiele gezeigt werden kann, ist die Reaktivität gespannter *ansa*-Metalloarene vielfältig und eröffnet in Abhängigkeit vom Kippwinkel, elektronischer Struktur und sterischem Anspruch der jeweiligen Verbindung verschiedene Reaktionspfade.

1.3 1,1'-Metalloarene

Eine weitere gut erforschte Klasse der Metalloarene stellen die sogenannten 1,1'-Metalloarene dar. Diese zeichnen sich im Gegensatz zu den *ansa*-Metalloarenen nicht durch eine Verbrückung der beiden Ringe aus, sondern durch die Gegenwart zweier symmetrisch bzw. unsymmetrisch substituierter Ringliganden. Die aromatischen Ringsysteme von Sandwichkomplexen zeigen ein ähnliches Reaktionsverhalten wie Benzol. So wird beispielsweise häufig eine höhere Reaktivität gegenüber elektrophilen Reagenzien beobachtet. Jedoch ist auch in diesem Fall die Umsetzung einer dimetallierten Vorstufe mit geeigneten Reagenzien die dominierende Syntheseroute.

Der mit Abstand am besten untersuchte Vertreter dieser Substanzklasse ist das [1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen] (dppf). Noch vor der Isolierung des dilithiierten Ferrocens konnte $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$ durch Reaktion mit BuLi und ClPPh_2 zu dppf umgesetzt werden.^[131] Höhere Ausbeuten und gesteigerte Selektivitäten konnten jedoch erst erzielt werden, nachdem basenstabilisiertes, dilithiiertes Ferrocen zugänglich geworden war (Gl. 1.7). Die Isolierung der hochreaktiven, dilithiierten Verbindung ist in vielen Fällen jedoch nicht notwendig und es gelang Bishop *et al.* 1971 eine verbesserte *in situ*-Synthese für dppf zu entwickeln.^[132]



Phosphane im Allgemeinen, besonders chelatisierende Bis(phosphane), stellen bedeutende Liganden in Übergangsmetall-katalysierten Kupplungsreaktionen dar. Bis(phosphanyl)ferrocene können die besonderen Eigenschaften des Ferrocens mit denen des eigentlichen Übergangsmetallkatalysators verbinden und eröffnen so die Möglichkeit, Metallkomplexe zu synthetisieren, die auf den jeweiligen Nutzen genau abgestimmt sind.^[8] Für eine große Anzahl metallkatalysierter Reaktionen wurde der Einfluss von dppf oder verwandten Bis(phosphanylen) auf die Effektivität der Katalyse untersucht.^[8,9,133-140] Durch zusätzliche Anpassung des Ligandengerüsts sind so unzählige Ferrocenderivate dargestellt worden, wobei sich chirale Bis(phosphanyl)ferrocene als besonders nützlich erwiesen.^[138] Auch der Substitutionsgrad dieser zweizähligen Liganden wurde ausgiebig variiert. Neben der 1,1'-Disubstitution wurden auch Spezies mit 1,2-Disubstitution, 1,1',2-Trisubstitution und 1,1',2,2'-Tetrasubstitution verwirklicht. Auch polysubstituierte Derivate sind mittlerweile bekannt. Auf diese Weise kann bei achiralen Metalloarengerüsten durch unterschiedlich substituierte Ringsysteme axiale Chiralität und durch 1,2-Substitution planare Chiralität induziert werden. Auch der Einfluss anderer funktioneller Gruppen wie N, O oder S^[141-145] sowie gemischt-substituierte Spezies wurden

intensiv erforscht.

Die Umsetzung dieser Bis(phosphan)liganden mit Palladiumverbindungen liefert Katalysatorsysteme, welche unter anderem erfolgreich in C–C-Kupplungsreaktionen Anwendung finden, wie beispielsweise in der 1972 entwickelten Heck-Reaktion.^[146] Die enorme Bedeutung dieser Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen wird durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 2010 an Heck, Suzuki und Negishi verdeutlicht.^[147–149] Die Entwicklung dieser Methoden ermöglichte erstmals den breiten Einsatz von wenig reaktiven Elektrophilen unter milden Bedingungen in der Umsetzung mit unterschiedlichen Nucleophilen (Abb. 10).^[148] Beispielsweise werden chirale Ferrocenliganden für die industrielle Herstellung einer Vorstufe des Herbizids (*S*)-Metolachlor verwendet, einer der umsatzstärksten enantioselektiven Prozesse (>10000 t/a).^[150–152]

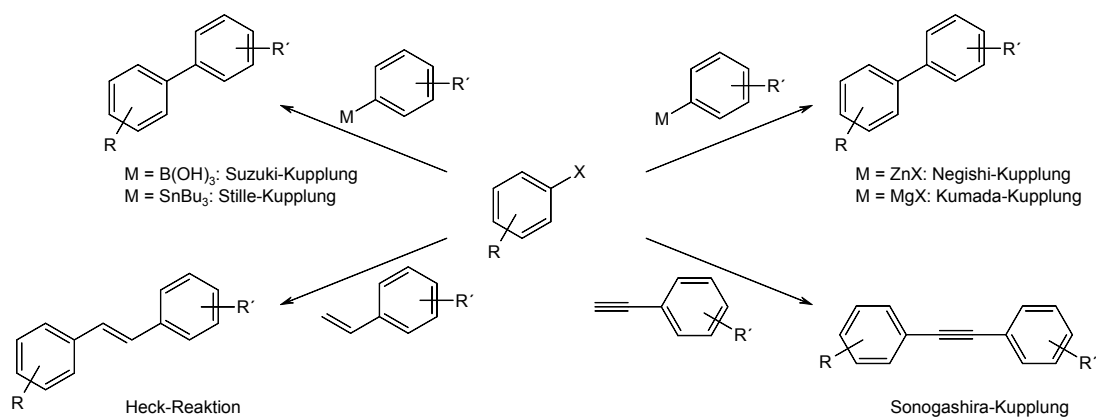


Abb. 10: Ausgewählte Palladium-katalysierte C–C-Kupplungsreaktionen.

Die Heck-Reaktion zählt zu einer der am besten untersuchten metallorganischen C–C-Kupplungsreaktionen und ist eine der wichtigsten Synthesemethoden für Styrolerivate, 1,3-Diene und Allylbenzole. Auf diese Weise können (Hetero)alkyl-, Alkenyl- oder Benzylhalogenide mit verschiedenen Alkenen unter Erhalt der Doppelbindung zu substituierten Alkenen umgesetzt werden. Als aktiver Katalysator wird hierbei eine Pd⁰-Spezies angenommen, welche meist aus einem Pd^{II}-Salz durch Reduktion durch das Phosphan oder das Alken gebildet wird. Ausgehend vom katalytisch aktiven Pd⁰-Komplex wird durch oxidative Addition des Arylhalogenids zunächst eine Pd^{II}-Spezies gebildet (Abb. 11, ①). Anschließend folgt eine Insertion des Olefins in die σ-Pd–C-Bindung (Abb. 11, ②), Rotation um die C–C-Bindung und β-H-Eliminierung (Abb. 11, ③) unter Bildung des Produkts und eines Hydridopalladium(II)-Komplexes. Die Drehung um die C–C-Bindung ist notwendig, da die β-H-Eliminierung nur aus einer synperiplaneren Anordnung erfolgen kann. Der letzte Schritt besteht aus der HX-Abspaltung verbunden mit der Rückbildung des Katalysators durch eine meist stöchiometrisch eingesetzte Base (Abb. 11, ④).^[153]

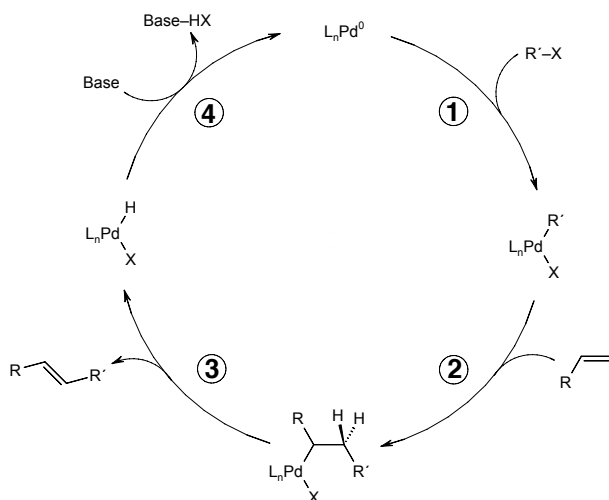


Abb. 11: Allgemeiner Mechanismus der Heck-Reaktion.

Der Vorteil eines zweizähligen (Phosphanyl)liganden mit Metalloarengrundgerüst ist der guten Balance aus sterischem und elektronischem Einfluss auf die katalytische Aktivität zuzuschreiben. Der Einsatz der relativ starren Metalloarene führt hierbei zu einer gesteigerten Regio- und Stereoselektivität, wobei aufgrund des Chelateffekts zuverlässig Koordinationsstellen blockiert werden.^[153] Ausschlaggebend ist hier Schritt ②, dem eine Koordination des Alkens vorausgeht. Je nach Polarität des Mediums, Natur der Liganden und des Anions werden zwei unterschiedliche Routen beobachtet.^[154,155] Im Verlauf des nichtpolaren Mechanismus wird Solvens-assistiert (S) über Neutralkomplexe ein neutraler Ligand (L) durch ein Olefin ersetzt (Abb. 12, **N**). Die polare Route, welche meist von bidentaten (Phosphanyl)liganden bevorzugt wird,^[156] beinhaltet die Substitution eines anionischen Liganden (X) durch ein Olefin (Abb. 12, **P**). In Gegenwart von Chlorid- oder Acetatanionen dienen anionische Komplexe als Katalysatorvorstufen für den Heckzyklus, wodurch die oxidative Addition leichter abläuft.^[155,157]

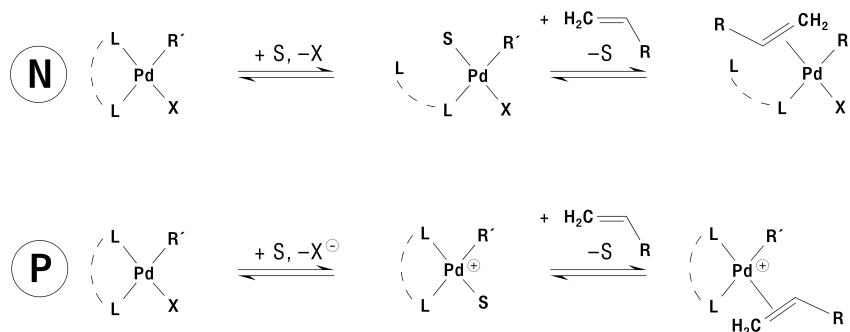


Abb. 12: Nicht-polare (N) und polare Route (P) der Olefininsertion im Rahmen der Heck-Reaktion.

Der nahezu unüberschaubaren Menge bekannter 1,1'-disubstituierter Ferrocenderivate und deren Anwendung als chelatisierende Liganden steht eine relativ geringe Anzahl verwandter $[M(\eta^5-C_5H_4ER_x)(\eta^7-C_7H_6E'R_y)]$ -Spezies gegenüber (Abb. 13). Diese Tatsache ist erstaunlich, da die Bis(phosphanyl)troticene $[Ti(\eta^5-C_5H_4PR_2)(\eta^7-C_7H_6PR_2)]$ ($R = Ph$ (dppti),^[158] Me ^[159])

bereits vor über zwanzig Jahren publiziert wurden. Analoge Trochrocen-Verbindungen sind bislang nicht beschrieben, lediglich einige 1,1'-disubstituierte Derivate mit SiMe_3 -, GeMe_3 -, SnMe_3 - und $\text{BCl}(\text{NiPr}_2)$ -Substituenten.^[43]

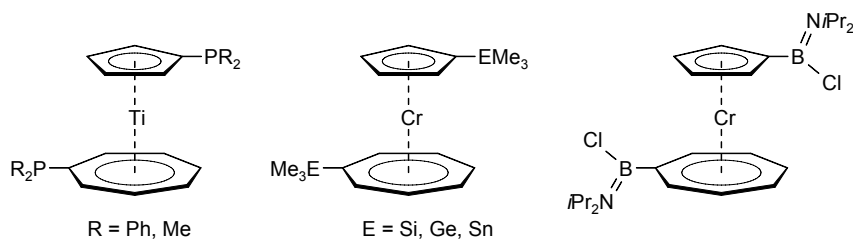
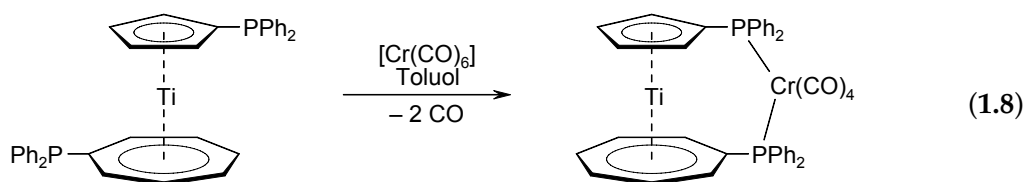


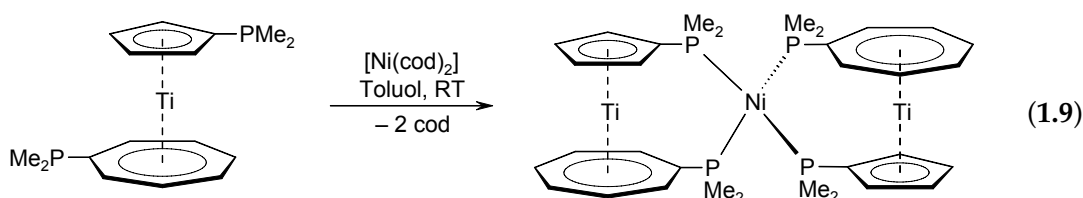
Abb. 13: Auswahl bekannter 1,1'-disubstituierte $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{ER}_x)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{ER}_y)]$ -Komplexe.

Die Eignung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)]$ (dppti) als chelatisierender Ligand in heterobimetallischen Komplexen wurde von Rausch *et al.* durch Umsetzung mit $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$), $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ belegt.^[158] Die Carbonyl-Komplexe reagieren mit dppti unter Abspaltung von zwei Äquivalenten CO zu den entsprechenden zweiker-nigen [3]Troticenophanen (Gl. 1.8). Hierbei bedingt die Verbrückung über ein gemeinsames Metallzentrum eine *cis*-Anordnung der beiden Phosphanzentren.



Diese Reaktivität konnte für $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) ebenfalls auf $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)]$ übertragen werden,^[159] wohingegen die Umsetzung mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ nicht zum erwarteten [3]Troticenophan, sondern zu einer 1,1'-Disubstitution der beiden unterschiedlichen P-Atome führte.

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)]$ mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ist mit der Substitution beider cod-Liganden und der Bildung einer Ni^0 -Verbindung mit vier koordinierenden Phosphangruppen verbunden (Gl. 1.9).^[159]



Die Verbrückung dieser Bis(phosphanyl)troticene mit späten Übergangsmetallen sowie deren Anwendung in der Katalyse wurde bislang kaum untersucht. Lediglich die Synthese eines quadratisch planaren Platin^{II}-Komplexes, $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\text{PtCl}_2]$, wurde beschrieben.^[160] Erste Testreaktionen mit der analogen PdCl_2 -Verbindung in einer Pd^0 -katalysierten

Heckreaktion deuten eine im Vergleich zu dppf geringere Effizienz an.^[161]

Aufgrund der Asymmetrie dieser Komplexe, welche auf die Gegenwart zweier verschiedener π -Systeme zurückzuführen ist, sind weiterführende Untersuchungen jedoch von besonderem Interesse. Zudem ist der Bisswinkel β_n , der den Winkel der beiden P-Atome über das verbrückende Metallzentrum beschreibt, ein wesentlicher Faktor dieser Studien, der durch die unterschiedlichen Ring-Metall-Ring-Abstände der jeweiligen Sandwichkomplexe in einem gewissen Bereich variabel ist (Abb. 14).

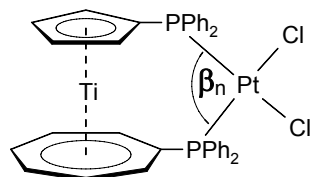


Abb. 14: Veranschaulichung des Bisswinkels β_n am Beispiel von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\text{PtCl}_2]$.

Da der Bisswinkel β_n maßgeblich von sterischen Faktoren (Ligand-Ligand-/Ligand-Substrat-Wechselwirkung, Konformation, Konfiguration) abhängt, führt ein größeres Grundgerüst zu einem größeren P-M-P-Winkel. Ein großer Bisswinkel kann aufgrund des erhöhten effektiven sterischen Anspruchs und der damit verbundenen elektronischen Effekte eine bestimmte Geometrie des katalytisch aktiven Metallzentrums bedingen.^[162] Beispielsweise zeigen quadratisch-planare Komplexe der Nickelgruppe einen P-M-P-Winkel von ungefähr 90° , wohingegen größere Winkel den zweiwertigen Komplex destabilisieren und somit den M^0 -Komplex mit einer trigonalen oder tetraedrischen Koordination bevorzugen. Für die Heckreaktion konnte gezeigt werden, dass die oxidative Addition eines Arylbromids nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Reaktion mit Styrol darstellt, wenn sterisch anspruchsvolle, einzählige (Phosphanyl)liganden verwendet werden.^[163] Kinetischen Studien zufolge ist in diesem Fall entweder die Insertion oder die Komplexierung des Alkens der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, und elektronenarme (Phosphanyl)liganden bilden die effektivsten Katalysatorsysteme. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich die Effizienz einer C-C-Kupplungsreaktion bis zu einem Bisswinkel $\beta_n = 109^\circ$ stetig erhöht.^[164] Durch Synthese verschiedener Bis(phosphanyl)metalloarene ist somit eine relativ einfache Optimierung von sterischen und elektronischen Faktoren und β_n denkbar.

1.4 Ziel der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen neuartige metallreiche [n]Metalloarenophane synthetisiert werden. Zum einen sollen heteroleptische [1]Metalloarenophane mit Gruppe 4-Elementen in verbrückender Position dargestellt und vollständig charakterisiert werden, da diese interessante Monomere für die Synthese metallreicher Polymere durch ROP darstellen. Die elektronische Struktur der so erhaltenen Verbindungen soll mit Hilfe kristallographischer Untersuchungen, optischer Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen im Detail untersucht werden.

Ein weiteres Ziel ist durch die Darstellung heteroleptische 1,1'-Bis(phosphanyl)verbindungen mit $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)]$ -Gerüst gegeben, welche vollständig charakterisiert und auf ihre Eignung als chelatisierende Liganden untersucht werden sollen. Wie sich gezeigt hat, spielen chirale dppf-Liganden eine große Rolle als Chelatliganden in metallkatalysierten C–C-Kupplungsreaktionen. Aufgrund der bislang nicht ausreichenden Studien an heteroleptischen Derivaten sollen diese Spezies eingehend auf ihre Eignung und Effektivität in der Katalyse getestet werden.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 [1]Metalloarenophane

2.1.1 Übergangsmetall-verbrückte [1]Metalloarenophane

Wie ausführlich in Kap. 1.2 beschrieben, stellt die ROP einen wichtigen Zugang zu metallorganischen Polymeren dar, welche in Abhängigkeit vom verbrückenden Element und Sandwich-einheit Materialien für verschiedene Anwendungen liefern.^[38,39,89,100,101,104,109,165,166] Die Einführung eines Übergangsmetalls in die *ansa*-Brücke eines Metalloarens ermöglicht zudem den Zugang zu heterobimetallischen Polymeren. [1]Metalloferrocenophane konnten 1990 durch Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen mit $[\text{Cl}_2\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (M = Ti, Zr, Hf) erhalten werden. Die Ringspannung in diesen Systemen ist jedoch eher gering und der Kippwinkel α beträgt für das Zr-verbrückte Derivat lediglich 6° .^[53] Aufgrund des größeren Ring-Ring-Abstandes besitzt das analoge Rutheniumderivat bereits einen Kippwinkel von $\alpha = 10.4^\circ$.^[56] Kürzlich konnten zudem späte Übergangsmetalle in verbrückender Position für Ferrocen verwirklicht werden, wobei die Gruppe 10-verbrückten [1]Ferrocenophane beträchtliche Kippwinkel aufweisen (M = Ni: 28.4° ; M = Pd: 24.5° ; M = Pt: 25.2°).^[51,74] Trotz der großen Molekülspannung erwiesen sich diese Spezies jedoch als ungeeignet für die Verwendung als Monomere in ROP-Reaktionen.^[51,56,74]

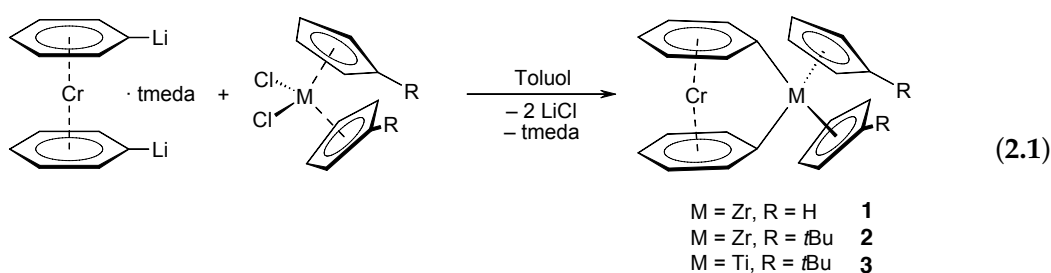
Die strukturelle Charakterisierung verwandter [1]Metalloarenophane $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{M}'\text{L}_2]$ gelang nur für ein $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ ($\alpha = 3.7^\circ$), welches bislang nicht für ROP-Experimente verwendet wurde.^[73] Im Rahmen dieser Studien wurde auch das Cr-Analogon $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**1**) beschrieben, welches aufgrund seiner schlechten Löslichkeit allerdings nur mittels Massenspektrometrie charakterisiert werden konnte. Die erfolgreiche Isolierung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (**2**) konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse belegt werden, wobei eine Bestimmung der Festkörperstruktur mittels einer Röntgenstrukturanalyse noch aussteht.^[73]

2.1.2 Synthese, Struktur und Charakterisierung Übergangsmetall-verbrückter [1]Metalloarenophane

2.1.2.1 Übergangsmetall-verbrückte Bis(benzol)chrom-Derivate

Ausgehend von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ konnten Elschenbroich *et al.* durch Umsetzung mit $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether **1** in einer Ausbeute von 11% synthetisieren. **1** wurde hierbei als schwarzer amorpher Feststoff beschrieben, welcher nicht vollständig charakterisiert werden konnte.^[73] Die analoge Umsetzung mit $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu})_2]$ liefert **2** als mikrokristallinen Feststoff ebenfalls nur in einer Ausbeute von lediglich 12%. Beide Verbindungen konnten bislang noch nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Aus diesem Grund wurde eine alternative Syntheseroute für die Darstellung von **1** und **2** entwickelt, wodurch die Ausbeuten deutlich gesteigert und zudem die Festkörperstruktur von **2** bestimmt werden konnte.

Die Darstellung von **1** erfolgt durch tropfenweise Zugabe von Toluol zu einem Gemisch aus $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ und $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ bei $0\text{ }^\circ\text{C}$. Nach beendeter Zugabe wird die violett gefärbte Lösung durch Filtration vom Rückstand abgetrennt, wobei nach Einengen und Lagerung bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ **1** als violetter, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in einer Ausbeute von 28% isoliert werden kann (Gl. 2.1). Während in Lösung bei RT langsame Zersetzung zu Bis(benzol)chrom zu beobachten ist, kann **1** als Feststoff unter Inertbedingungen ohne Anzeichen von Zersetzung gelagert werden. **1** zeigt eine sehr gute Löslichkeit in Toluol und Benzol, so dass eine vollständige Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie möglich ist.



Die Synthese von **2** gelingt analog durch Zutropfen von Toluol zu einem Gemisch aus $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ und $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu})_2]$ bei RT. Nach 30 min. werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der Rückstands mit Pentan gewaschen und mit Toluol extrahiert. Lagerung bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ liefert **2** als dunkelgrünen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 30% (Gl. 2.1).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** zeigt zusätzlich zu den Signalen der Cp'-Gruppen [$\delta = 1.40$ (tBu), 5.50 und 6.08 (Cp')] drei Multipletts [$\delta = 3.80$ (*m*-C₆H₅), 4.81 (*o*-C₆H₅), 4.90 (*p*-C₆H₅)] für

das Bis(benzol)chromgrundgerüst im Integrationsverhältnis 4:4:2. Auch die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.^[73] Im ^1H -NMR-Spektrum von **1** wird ein ähnliches Aufspaltungsmuster sowie vergleichbare chemische Verschiebungen detektiert [$\delta = 3.73$ (*m*- C_6H_5), 4.59 (*o*- C_6H_5), 4.89 (*p*- C_6H_5)]. Wie zu erwarten werden in **2** die Protonen der C_5H_4 -Ringe lediglich als ein Singulett ($\delta = 5.77$) beobachtet. Die Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** und **2** weisen sehr ähnliche chemische Verschiebungen auf, wobei die Signale von **2** eindeutig den *meta*- ($\delta = 72.91$), *para*- ($\delta = 76.69$) und *ortho*-ständigen ($\delta = 95.03$) Kohlenstoffatomen der Benzolliganden zugeordnet werden können. Zusätzlich wird je ein Signal für die *ipso*-Kohlenstoffatome ($\delta = 176.44$) und die Cp-Ringe ($\delta = 106.21$) detektiert, welche ebenfalls im erwarteten Bereich liegen. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Parameter beider Verbindungen zeigen eine ähnlich starke Separierung der *ortho*- und *meta*-Protonen, wie die in $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BNRR}']$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$; $\text{R} = \text{R}' = i\text{Pr}$; $\text{R} = \text{SiMe}_3$, $\text{R}' = t\text{Bu}$).^[63] Während für gespannte [1]Chromoarenophane eine Hochfeldverschiebung der *ortho*-Wasserstoffatome beschrieben wurde, werden in **1** und **2** jedoch die Resonanzen der *meta*-Protonen, im Vergleich zu dem ^1H -NMR-Signal von Bis(benzol)chrom ($\delta = 4.20$) hochfeldverschoben detektiert. Des Weiteren sind im Gegensatz zu bereits bekannten [1]Chromoarenophanen^[63–66] die ^{13}C -NMR-Signale der C_{ipso} -Kohlenstoffatome deutlich tieffeldverschoben (**1**: $\delta = 176.44$; **2**: $\delta = 173.27$), was auf einen eher ungespannten Charakter von **1** und **2** hindeutet. Die verwandten [1]Metalloferrocenophane später Übergangsmetalle, welche eine deutliche Molekülspannung besitzen, zeigen nur leicht separierte α - und β -Wasserstoffatome, während die Signale der C_{ipso} -Kohlenstoffatome signifikant zu hohem Feld verschoben sind.^[51,74]

Die Molekülstruktur von **2** im Festkörper kann zudem durch Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Geeignete Einkristalle von **2** können aus einem Toluol-Hexan-Gemisch (1:1) bei -70°C erhalten werden. **2** kristallisiert in Form grüner Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $\text{C2}/c$ (Abb. 15). Im Vergleich zu der analogen Vanadiumverbindung $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ ($\alpha = 3.7^\circ$, $\delta = 176.3^\circ$)^[73] zeigt **2** einen kleineren Kipp- und einen größeren Deformationswinkel ($\alpha = 1.66^\circ$, $\delta = 178.6^\circ$). Dieser Befund kann eindeutig auf die unterschiedlichen Ring-Ring-Abstände der Stammverbindungen (Cr: 3.22 Å, V: 3.32 Å) zurückgeführt werden. Hauptgruppenelement-verbrückte [1]Chromoarenophane weisen hingegen eine deutlich größere Verzerrung der Sandwicheinheit auf (z.B.: B: $\alpha = 26.6^\circ$ ^[63], Si: $\alpha = 16.6^\circ$ ^[64]), was mit den kleineren Kovalenzradien der Brückenatome verbunden ist. Der Einbau der relativ großen Zr-Brücke führt demnach zu keinem schwerwiegenden Eingriff in die Molekülgeometrie, was in Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten in Lösung ist. Auf Grund des kleineren Ring-Ring-Abstandes in Bis(benzol)chrom im Vergleich mit Ferrocen (Cr: 3.22 Å, Fe: 3.35 Å) ist **2** auch deutlich weniger stark gespannt als sein Fe-Analogon. Der ungespannte Charakter von **2** wird auch durch die nahezu ideale η^6 -Koordination der C_6H_5 -Ringe untermauert, wobei die Cr–C-

Bindungslängen [2.1336(16)–2.1742(17) Å] in einem relativ engen Bereich aufgefunden werden. Der Einbau der einatomigen Brücke führt außerdem zu einer nahezu perfekt-ekliptischen Anordnung der beiden C₆H₅-Ringe zueinander ($\tau = 0.61^\circ$).

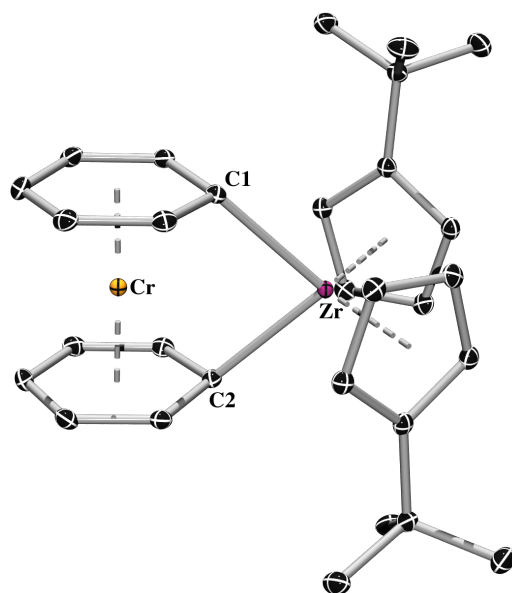


Abb. 15: Molekülstruktur von **2** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Winkel β , der die Auslenkung der Zr–C_{ipso}-Bindungsachse aus der Ringebene beschreibt, liegt mit 41.6° in einem ähnlichen Bereich wie für das analoge Ruthenocenophan (41°)^[56] bzw. Ferrocenophan (41.1°)^[53]. Im Vergleich zu $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (56.6°)^[73] ist die Deformation allerdings deutlich geringer. Das pseudotetraedrisch koordinierte Zr-Atom weist einen C1–Zr–C2-Winkel von $84.93(8)^\circ$ und Zr–C1/C2-Bindungslängen von $2.3109(16)$ Å sowie einem $X^1_{\text{Cp}^*}\text{-Zr-X}^2_{\text{Cp}^*}$ -Winkel von 122.72° auf. Somit unterscheidet sich die Umgebung des verbrückenden Elements kaum von den anderen bekannten Derivaten.^[53,56,73,167] Die beiden *t*Bu-Gruppen sind entgegengesetzt angeordnet, was vermutlich auf sterische Effekte zurückzuführen ist. Die Zr–C-Bindungslängen zu den *t*Bu-substituierten C-Atomen [$2.6501(16)$ Å] sind analog zu $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ ^[167] und $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (M = Fe,^[53] Ru^[56]) im Vergleich zu den anderen Zr–C-Bindungen leicht aufgeweitet [$2.5093(16)$ – $2.6169(17)$ Å]. Der Cr⋯Zr-Abstand in **2** (3.136 Å) ist annähernd gleich der Summe der Kovalenzradien (3.14 Å). Dieser relativ große Abstand lässt eine signifikante Metall-Metall-Wechselwirkung somit als eher unwahrscheinlich erscheinen, was mit den Bindungsindizes nach Wiberg (0.28) untermauert wird. Auch für $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (M = Ru: 2.9504 Å, M = Fe: 2.9621 Å)^[53,56] konnten keine Hinweise auf eine signifikante Wechselwirkung gefunden werden.

Über eine analoge Reaktionsführung gelingt weiterhin die Einführung einer Titan-*ansa*-Brücke. $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**3**) wird durch Zugabe von Toluol zu einer Mischung von

$[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ und 1.2 Äq. $[\text{Cl}_2\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ erhalten (Gl. 2.1). Nach beendeter Zugabe werden unlösliche Bestandteile durch Filtration abgetrennt und das braune Filtrat im HV eingengt. Da die Reaktion jedoch nicht selektiv verläuft, ist es bislang nicht gelungen, die entstehenden Nebenprodukte sowie überschüssiges $[\text{Cl}_2\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ abzutrennen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neben den Signalen von **3** eine Reihe an nicht zuordenbaren Resonanzen und belegt die Anwesenheit von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$. Eine Aufreinigung von **3** durch Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln (Hexan, Pentan) oder durch Kristallisation gelang nicht. Auch die Variation der Reaktionsbedingungen (Durchführung, Temperatur, Lösungsmittel) resultiert nicht in der selektiven Bildung von **3**.

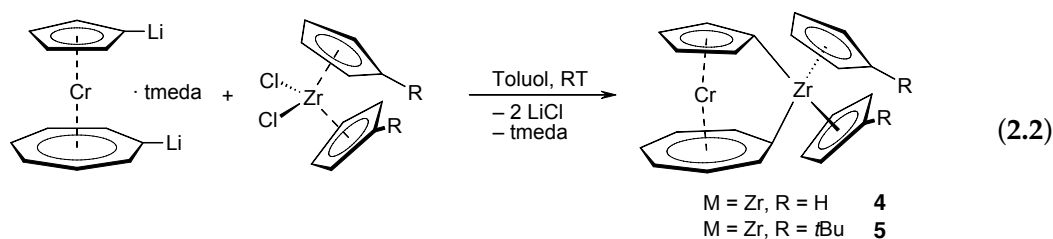
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung werden in Analogie zu **1** drei Multipletts für die C_6H_5 -Ringprotonen mit einem Integrationsverhältnis von 4:4:2 detektiert [$\delta = 3.93$ (*m*- C_6H_5), 4.43 (*o*- C_6H_5), 4.86 (*p*- C_6H_5)]. Die Cp-Protonen erscheinen chemisch äquivalent, weshalb lediglich ein Signal bei $\delta = 5.62$ beobachtet wird. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von **3** werden in einem ähnlichen Bereich wie für **2** aufgefunden [$\delta = 75.59$ (*m*- C_6H_5), 78.09 (*p*- C_6H_5), 99.63 (*o*- C_6H_5), 104.88 (Cp), 184.58 (*ipso*- C_6H_5)]. Die NMR-spektroskopischen Parameter deuten somit auf die erfolgreiche Bildung von **3** hin. Es ist davon auszugehen, dass **3** aufgrund des kleineren Kovalenzradius von Ti eine deutlich größere Moleküldeformation aufweist als **1** und **2**.

2.1.2.2 Übergangsmetall-verbrückte Trochrocen-Derivate

Über den Weg der Salzeliminierungsreaktion konnten auch einige Hauptgruppenelement-verbrückte [n]Trochrocenophane dargestellt werden. Da die selektive Dimetallierung von Trochrocen jedoch erst 2005 beschrieben wurde,^[72] ist die Anzahl an verbrückten Derivaten dementsprechend eher gering.^[43,71,72] Der Einbau einer einatomigen Borbrücke liefert hierbei stark gespannte Systeme mit Kippwinkeln α von bis zu 23.9° .^[43] Versuche zur Darstellung Übergangsmetall-verbrückter [n]Trochrocenophane wurden bislang nicht beschrieben, weshalb derartige Spezies mit Gruppe-4-Metallen in verbrückender Position dargestellt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht wurden.

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2]$ (R = H (**4**), R = *t*Bu (**5**)) können analog zu **2** durch Zugabe von Toluol zu einem Gemisch aus $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$ und $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2]$ (R = H, *t*Bu) synthetisiert werden (Gl. 2.2). Nach beendeter Zugabe und Filtration werden auf diese Weise intensiv gefärbte Lösungen (**4**: dunkelviolett, **5**: dunkelblau) erhalten. Lagerung bei -70°C liefert **4** und **5** als violette bzw. dunkelblaue Feststoffe, welche nach Waschen mit kaltem Pentan und Trocknen im HV in Ausbeuten von 36% bzw. 41% isoliert werden können. **4** und **5** erweisen sich als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtig-

keit, können jedoch unter Inertbedingungen über längere Zeit ohne erkennbare Zersetzung gelagert werden. In Analogie zu den Bis(benzol)chrom-Derivaten zeigt **5** in Lösung eine höhere Stabilität als **4**.



Die ^1H -NMR-Spektren von **4** und **5** weisen beide deutlich getrennte Multipletts für die α - (**4**: $\delta = 4.34$; **5**: $\delta = 4.32$) und β -Protonen (**4**: $\delta = 3.35$; **5**: $\delta = 3.51$) des C_5H_4 -Rings auf. Die Signale der C_7H_6 -Protonen werden hierzu leicht tieffeldverschoben aufgefunden [**4**: $\delta = 4.08$ (β), 5.49 (α), 5.79 (γ); **5**: $\delta = 4.18$ (β), 5.66–5.71 (α), 5.78 (γ)]. Aufgrund von chemischer Inäquivalenz werden die Cp'-Gruppen in Form von vier Resonanzen im Integrationsverhältnis 2:2:2:2 für die Ringprotonen ($\delta = 5.56, 5.66\text{--}5.71, 6.12, 6.22$) beobachtet, wohingegen lediglich ein Signal für die *t*Bu-Gruppen ($\delta = 1.38, 18\text{H}$) detektiert werden kann. Die Separierung der α - [**4**: 4.34 (C_5H_4), 5.49 (C_7H_6); **5**: 4.32 (C_5H_4), 5.66–5.71 (C_7H_6)] und β -Protonen [$\delta = \mathbf{4}$: 3.35 (C_5H_4), 4.08 (C_7H_6); **5**: 3.51 (C_5H_4), 4.18 (C_7H_6)] sowie die chemische Verschiebung der α -Ringprotonen deutet auf die Gegenwart von eher ungespannten Systemen hin. In diesem Zusammenhang wurde bereits für gespannte [1]Trochrocenophane die Separierung der α - und β -Protonen des C_7H_6 -Rings sowie eine Hochfeldverschiebung der α -Wasserstoffatome im Vergleich zu Trochrocen ($\delta = 5.45$)^[19] als geeigneter Indikator für das Ausmaß der Ringspannung diskutiert.^[43,71,72] Die ^{13}C -NMR-Daten folgen dem bereits für andere ungespannte, Übergangsmetall-verbrückte [n]Metalloarenophane^[53,56,73] beschriebenen Trend von tieffeldverschobenen *ipso*-Kohlenstoffatomen [**4**: $\delta = 162.60$ (C_5H_4), 177.42 (C_7H_6); **5**: $\delta = 159.12$ (C_5H_4), 174.85 (C_7H_6)].

Ein genauerer Einblick in die Molekülgeometrie kann durch eine Röntgenstrukturanalyse von **5** erhalten werden. **5** kristallisiert aus einem Toluol/Hexan-Gemisch (1:1) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Form blauer Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Abb. 16). Obwohl die Qualität der Einkristalle ausreichend war, zeigt die Sandwicheinheit in **5** eine ausgeprägte Fehlordnung, weshalb eine detaillierte Diskussion relevanter Strukturparameter nur eingeschränkt möglich ist. Dennoch kann die aus NMR-spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur bestätigt werden. **5** ist isostrukturell zu **2**, wobei der ungespannte Charakter von **5** durch den Kippwinkel $\alpha = 1.5^\circ$ sowie den Deformationswinkel von $\delta = 177.8^\circ$ belegt wird. Wie aus dem Torsionswinkel $\tau = 0.9^\circ$ hervorgeht, sind die *ipso*-Kohlenstoffatome nahezu ekliptisch zueinander angeordnet. Die Auslenkung des Brückenelements aus den Ringebenen ist für den C_5H_4 -Ring

($\beta = 33^\circ$) weniger stark ausgeprägt als für den C_7H_6 -Ring ($\beta = 65^\circ$). Die Zr-C1-Bindungslänge (2.4 Å) ist im Vergleich zum Zr-C2-Abstand (2.5 Å) leicht verkürzt. In Analogie zu **2** nimmt das Zr-Atom eine pseudotetraedrische Koordinationssphäre ein [$\angle(C1-Zr-C2) = 87^\circ$; $\angle(X^1_{Cp'}-Zr-X^2_{Cp'}) = 124^\circ$] und die *t*Bu-Gruppen werden aus sterischen Gründen in einer *anti*-Anordnung aufgefunden. Erneut deutet der relativ große Cr...Zr-Abstand (3.14 Å), auf die Abwesenheit signifikanter Metall-Metall-Wechselwirkungen hin (vgl. Verbindung **2**), was auch hier mit den Bindungsindizes nach Wiberg (0.16) untermauert wird.

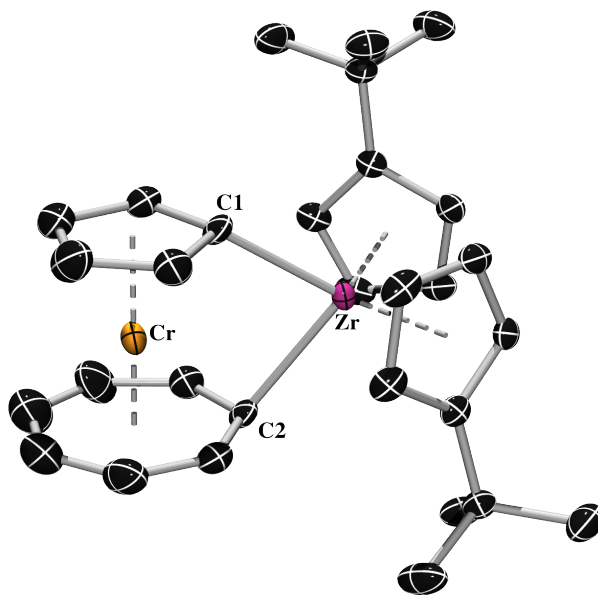
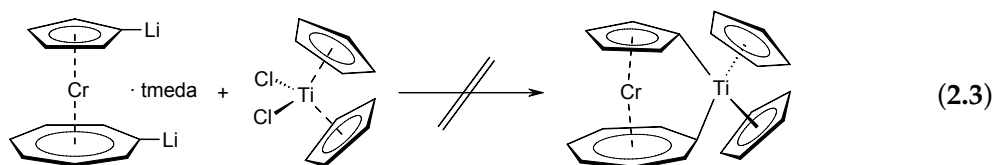


Abb. 16: Molekülstruktur von **5** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. In der asymmetrischen Einheit ist die Hälfte des Moleküls vorhanden. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In Anlehnung an die Darstellung von **3** wird zudem versucht, $[Cr(\eta^5C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Ti(\eta^5-C_5H_5)_2]$ durch Zusatz von Toluol zu einem Gemisch aus $[Cr(\eta^5C_5H_4Li)(\eta^7-C_7H_6Li)] \cdot (tmeda)$ und $[Cl_2Ti(\eta^5-C_5H_5)_2]$ darzustellen (Gl. 2.3).

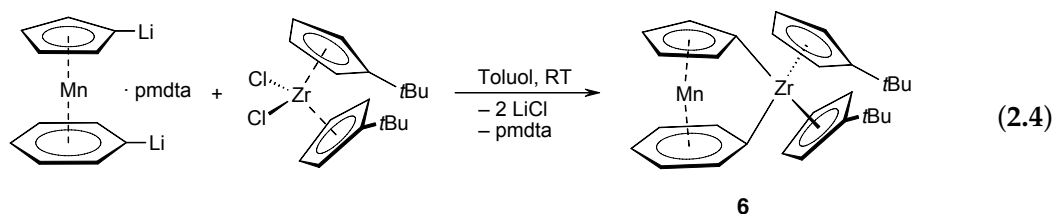


Die resultierende braune Lösung wird nach Aufarbeitung mittels 1H -NMR-Spektroskopie untersucht, wobei jedoch lediglich Trochrocen eindeutig identifiziert werden kann. Die Durchführung der Reaktion in anderen Lösungsmittel (Et_2O , Hexan), einer anderer Reaktionsfolge sowie bei anderen Temperaturen ($-30^\circ C$, $0^\circ C$) liefert das gleiche Ergebnis. Es können keine Hinweise auf die Bildung eines [1]Titanatrochrocenophans erhalten werden.

2.1.2.3 Darstellung eines Übergangsmetall-verbrückten [1]Manganoarenophans

Wie in Kap. 2.1.2.1 und 2.1.2.2 demonstriert wurde, weisen $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ -verbrückte *ansa*-Komplexe eine höhere Stabilität in Lösung auf als ihre unsubstituierten Analoga. Zudem hat sich gezeigt, dass kleinere carbocyclische Ringsysteme trotz ähnlicher Ring-Ring-Abstände zu stärker gespannten Systemen führen (vgl. **2**: $\alpha = 1.66^\circ$; $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$: $\alpha = 6^\circ$). Dieser Befund spiegelt sich auch in den Ergebnissen von **2** und **5** wider. Trotz des geringeren Ring-Ring-Abstandes der beiden isoelektronischen Verbindungen Bis(benzol)chrom (3.22 Å) und Trochrocen (3.26 Å) weist **2** eine stärkere Moleküldeformation auf als **5**. Dies verdeutlicht die größere Flexibilität des C_7H_6 -Rings im Vergleich zum C_6H_5 -Ringsystem. Demnach ist davon auszugehen, dass die Verwendung von heteroleptischen Verbindung $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]$ (Ring-Ring-Abstand: 3.28 Å) die Synthese von stärker gespannten *ansa*-Komplexen ermöglicht.

Hierfür wird eine Mischung aus $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$ und $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ tropfenweise mit Toluol versetzt. Nach beendeter Zugabe werden unlösliche Bestandteile durch Filtration abgetrennt und das rote Filtrat im HV eingeeengt. $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (**6**) wird nach 7 d bei -70°C als roter, mikrokristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 41% isoliert (Gl. 2.4). **6** erweist sich erwartungsgemäß als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, kann jedoch als Feststoff über mehrere Monate unter Inertbedingungen aufbewahrt werden.



Die NMR-spektroskopischen Daten von **6** in Lösung ähneln denen der verwandten Spezies **2** und **5**. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **6** lediglich ein Signal für die *t*Bu-Gruppen ($\delta = 1.35$) sowie drei Multipletts für die Cp'-Ringprotonen ($\delta = 5.53, 5.58, 6.05$) im Integrationsverhältnis von 2:2:4. Die Protonen des Mn-gebundenen C_5H_4 -Rings werden bei $\delta = 3.78$ (β) und $\delta = 4.78$ (α) aufgefunden. Früheren Untersuchungen zufolge^[42] kann die Separierung der *ortho*- und *meta*-ständigen Wasserstoffatome des C_6H_5 -Rings Hinweise auf die Ringspannung im Molekül geben. Die relevanten ^1H -NMR-Parameter von **6** [$\delta = 4.00$ (*m*), 4.78 (*o*), 5.19 (*p*)] deuten somit eher auf die Gegenwart eines ungespannten Systems hin. Dies wird auch durch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** untermauert. Während die Ring-Kohlenstoffatome in einem ähnlichen Bereich ($\delta = 72.38\text{--}88.13$) detektiert werden wie für [1]Sila- und [2]Boramanganoarenophane,^[42] zeigen die *ipso*-Kohlenstoffatome im Vergleich zu gespannten [1]Silamanganoareno-

phanen ($\delta = 37.3\text{--}38.61$) eine deutliche Tieffeldverschiebung [$\delta = 158.22$ (C_5H_4), 164.65 (C_6H_5)]. Dieser Befund steht somit auch im Einklang mit den Ergebnissen zu den ungespannten Spezies **1** – **5**.

Die Molekülstruktur von **6** im Festkörper kann zudem durch eine Kristallstrukturanalyse belegt werden. Geeignete Einkristalle können bei RT aus einem Toluol/Hexan-Gemisch in Form roter Nadeln erhalten werden. **6** kristallisiert isostrukturell zu **2** und **5** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Abb. 17).

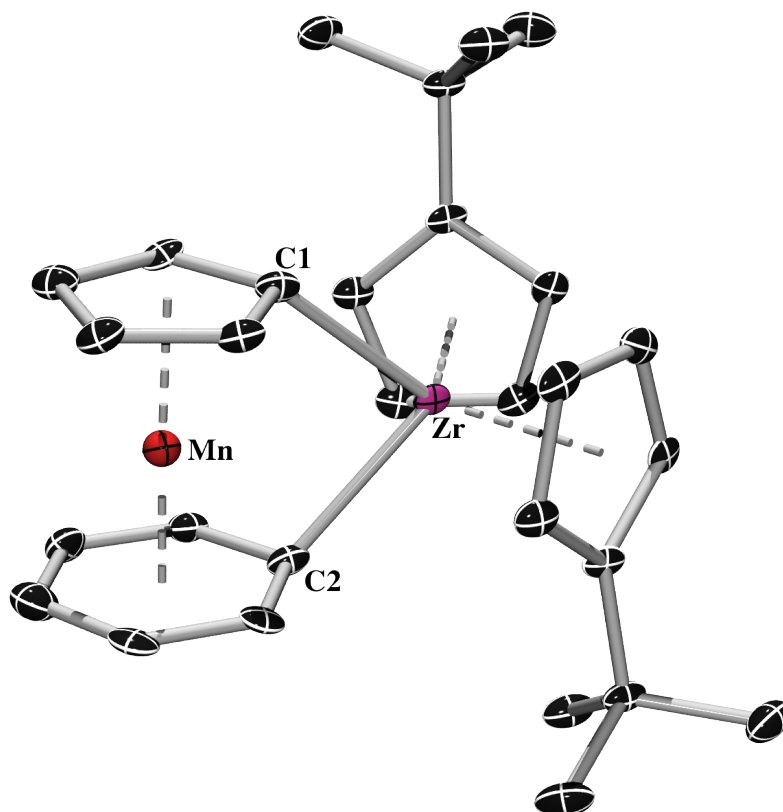


Abb. 17: Molekülstruktur von **6** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. In der asymmetrischen Einheit ist die Hälfte des Moleküls vorhanden. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Erneut zeigt das $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]$ -Gerüsts eine ausgeprägte Fehlordnung, weshalb eine detaillierte Diskussion der relevanten Strukturparameter nur bedingt möglich ist. Trotz des größeren Ring-Ring-Abstandes und der Anwesenheit des kleineren C_5H_4 -Ringsystems im Vergleich zu **2** wird für **6** eine nahezu ungespannte Geometrie der Sandwicheinheit aufgefunden ($\alpha = 3.2^\circ$; $\delta = 177.0^\circ$). Im Vergleich zu verwandten Komplexen ist die Torsion der Ringliganden hingegen etwas stärker ausgeprägt ($\tau = 2.6^\circ$). Das pseudotetraedrisch umgebene Zr-Atom ist deutlich aus den Ringebenen der Sandwicheinheit ausgelenkt ($\beta_{Cp} = 38.3^\circ$, $\beta_{Cht} = 45.5^\circ$). Sowohl der Öffnungswinkel, als auch der $X_{Cp'}\text{-Zr-X}_{Cp'}$ -Winkel der verbrückenden Zirkonocen-einheit [$\angle(\text{C1-Zr-C2}) = 86.0^\circ$, $\angle(X^1_{Cp'}\text{-Zr-X}^2_{Cp'}) = 123.9^\circ$] entsprechen denen bekannter Verbindungen.^[53,56,73] Wie in den Molekülstrukturen von **2** und **5** nehmen die *t*Bu-Substituenten eine

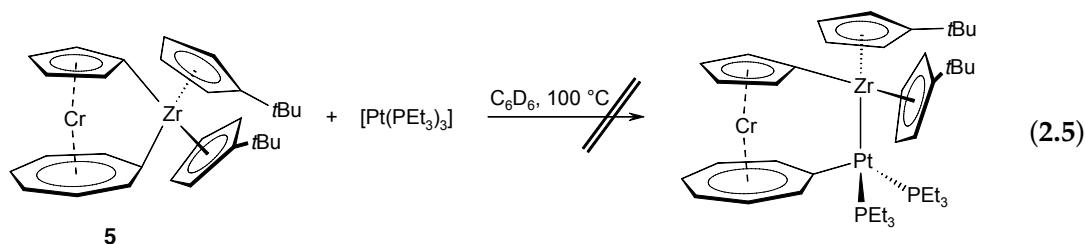
anti-Anordnung ein und die Zr–C-Bindungen zum *t*Bu-substituierten C-Atom sind, im Vergleich zu den übrigen Zr–C-Abständen, verlängert. Die Größe des Mn···Zr-Abstands (3.07 Å) in **6** ist minimal kleiner als die Summe der Kovalenzradien von Mn und Zr (3.14 Å),^[168] jedoch liefern die Bindungsindizes nach Wiberg (0.17) auch hier keinen Hinweis auf die Gegenwart einer signifikanten Metall-Metall-Wechselwirkung.

2.1.2.4 Umsetzung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu})_2]$ (**5**) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

Die Übergangsmetall-vermittelte ROP hat sich für eine Vielzahl an unterschiedlichen *ansa*-Systemen als erfolgreich erwiesen.^[112–115] Mechanistischen Studien zufolge bildet hierbei die Insertion des Pt^0 -Fragments in eine C_{ipso} -E-Bindung vermutlich den ersten Schritt dieser Polymerisation, was mit Hilfe von Insertionsreaktionen für eine Reihe von Hauptgruppenelement-verbrückten Metalloarenophanen belegt werden konnte. Untersuchungen an heteroleptischen *ansa*-Komplexen demonstrierten zudem die hohe Regioselektivität der Insertion, selektiv am größeren carbocyclischen Ringsystem.^[61,62,71,113,114,120,121]

Die eben vorgestellten Spezies **2**, **5** und **6** stellen potentielle Ausgangsverbindungen für metallreiche Polymere dar. Als geeigneter Kandidat für erste Reaktivitätsstudien bietet sich vor allem **2** an, da durch Umsetzung mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ sowohl die Eignung von [1]Zirkonametalloarenophanen in Bezug auf die Insertion niedervalenter Übergangsmetalle, als auch deren Regioselektivität untersucht werden können. Zudem hat sich **2** in Vergleich zu **5** und **6** unter thermischen Bedingungen am stabilsten erwiesen.

Eine Lösung von $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ in C_6D_6 wird mit **5** versetzt und der Ansatz auf 100 °C erhitzt (Gl. 2.5).



Weder ^1H -NMR- noch ^{31}P -NMR-Spektren lassen jedoch eine Veränderung erkennen. Auch nach mehreren Wochen Reaktionsdauer sind lediglich Signale der Ausgangsverbindungen zu beobachten. Eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit ist mit der allmählichen Zersetzung von **5** unter Abspaltung des Zr-Fragments und der Bildung von Trochrocen verbunden.

Vermutlich verhindert zum einen der sterische Anspruch der Cp' -Gruppen und zum Anderen die relativ geringe Molekülspannung eine Insertion des Pt-Fragments in die C_{ipso} -Zr-Bindung

von **5**. Demzufolge scheinen die ungespannten [1]Zirkonametalloarenophane keine geeigneten Monomere für die Übergangsmetall-katalysierte ROP zu sein. Dieser Befund deckt sich mit der Beobachtung, dass bislang keine Polymerisation von Übergangsmetall-verbrückten [1]Metalloarenophanen beschrieben wurden.^[51,53,56,73,74]

2.1.3 Elektronische Struktur Übergangsmetall-verbrückter [1]Metalloarenophane

Die UV-Vis-Spektroskopie erwies sich in der Vergangenheit bei einer Reihe von [n]Metalloarenophanen als sehr gute Sonde zur Aufklärung der elektronischen Struktur dieser Verbindungsklasse. Häufig konnte eine direkte Korrelation des Kippwinkels α mit der Größe des HOMO-LUMO-Abstands beobachtet werden (vgl. Kap. 1.2).^[38,39,43,48,52,57,60,79,90–93,101] Anhand der langwelligsten Absorptionsbande, welche häufig auf d-d-Übergänge zurückzuführen ist, können somit gegebenenfalls Rückschlüsse auf das Ausmaß der Molekülspannung gezogen werden. Während [n]Trocenophane mit zunehmendem Kippwinkel α einen hypsochromen shift aufweisen, wurde bei [n]Ferrocenophanen und [n]Trochrocenophanen ein bathochromer shift beobachtet. In einigen Fällen wurde jedoch auch eine starke Abhängigkeit von der Natur des verbrückenden Elements aufgefunden,^[43] wodurch eine absolute Beschreibung erschwert wird. Da entsprechende Studien an [1]Zirkonametalloarenophanen bislang nur eingeschränkt möglich waren, war es von besonderem Interesse, inwieweit sich **2**, **5** und **6** in dieses Schema einfügen.

Aufgrund der *ansa*-Brücke ist bei diesen 18-Elektronensystemen mit einer Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes zu rechnen, verbunden mit einer Rotverschiebung der langwelligsten Absorptionsbande, wobei diese wegen der relativ kleinen Molekülspannung eher gering ausgeprägt sein sollte. Aus diesem Grund wurden UV-Vis-Spektren für **2**, **5** und **6** in Toluol im Bereich von 200-900 nm aufgenommen.

Verbindung **2** zeigt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max} = 632$ nm, welches im Vergleich zu Bis(benzol)chrom ($\lambda_{max} = 640$ nm) leicht zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Die elektronische Struktur der Stammverbindung, welche isoelektronisch zu Ferrocen und Trochrocen ist, würde jedoch eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen erwarten lassen (Abb. 18).

Für Trochrocen können starke UV-Vis-Banden bei $\lambda_{max} = 237$ und 351 nm detektiert werden, welche neben einem Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT) auch Übergängen aus den $1e_2$ -MOs zugeordnet werden können (vgl. Kap. 1.2).^[43] Die energiereichste UV-Vis-Absorptionsbande von **2** wird in einem ähnlichen Bereich detektiert, da durch eine Verbrückung diesbezüglich keine signifikanten Unterschiede zu erwarten sind.^[43] Die langwelligsten Absorptionsbanden von **5** weisen im Vergleich zur Stammverbindung Trochrocen ($\lambda_{max} = 559$ nm) die

erwartete Rotverschiebung auf ($\lambda = 603, 750 \text{ nm}$), welche jedoch deutlich stärker ausgeprägt ist, als aufgrund der Molekülspannung abzuschätzen war.

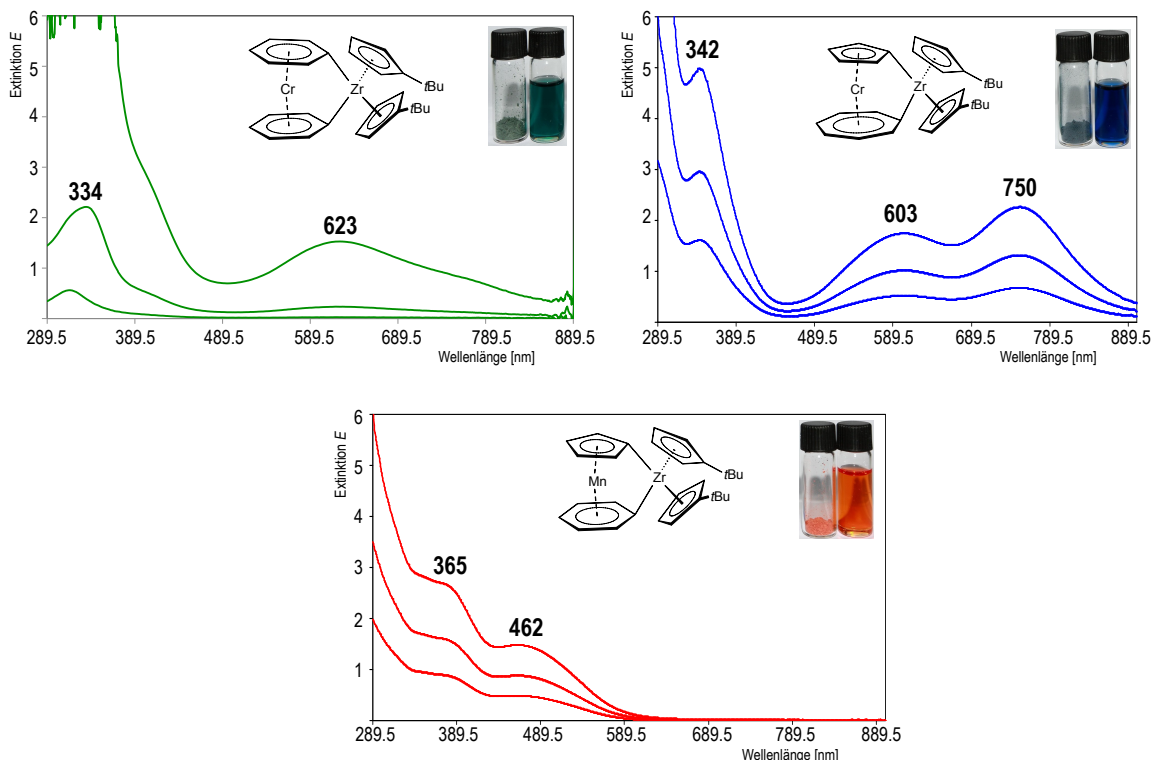


Abb. 18: 2, 5 und 6 im Feststoff sowie in Toluol und zugehörige UV-Vis-Absorptionsspektren in Toluol.

6 zeigt analog zu 2 eine hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande ($[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$: $\lambda_{max} = 489 \text{ nm}$, 6: $\lambda_{max} = 462 \text{ nm}$), wobei auch hier eine Rotverschiebung zu erwarten wäre. Die Intensitäten der langwelligsten Absorptionsbanden sind im Einklang mit der Laporte Regel erwartungsgemäß schwach ausgeprägt (Tab. 2). Somit folgen weder 2, 5 noch 6 dem bekannten Trend und zeigen zum Teil ein entgegengesetztes Verhalten (2 und 6).

	2	5	6
$\lambda \text{ (nm)}$	632	603 750	462
$\epsilon \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$	1553	2287 1765	2735

Tab. 2: Lage (λ) und Intensität (ϵ) der langwelligsten Absorptionsbanden von 2, 5 und 6.

Diese Befunde decken sich mit den Ergebnissen des analogen [1]Zirkonaferrocenophans $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$. Auch hier wurde trotz der Verkippung der C_5H_4 -Ringe ($\alpha = 6^\circ$) eine Blauverschiebung ($\lambda_{max} = 352 \text{ nm}$) im Vergleich zu Ferrocen ($\lambda_{max} = 425 \text{ nm}$)

beschrieben.^[53] Wie schon in [1] Borametalloarenophanen^[43,52] muss vermutlich ein stark ausgeprägter elektronischer Einfluss der Zr-ansa-Brücke in die Untersuchungen mit einbezogen werden.

Aus diesem Grund wurden die elektronischen Strukturen von **2**, **5** und **6** mithilfe theoretischer Rechnungen untersucht. Die Modellverbindungen basieren auf Kristallstrukturdaten und wurden mit zeitabhängigen DFT-Rechnungen unter Anwendung des B3LYP- sowie des BP86-Funktional durchgeführt. Die Anregungsenergien sowie die geringen Intensitäten der jeweiligen Übergänge werden durch die Berechnungen bestätigt. Lediglich die experimentell ermittelte Bande von **5** bei $\lambda = 750$ nm konnte mit den Rechnungen nicht reproduziert werden (Tab. 3).

	2	5	6
λ_{max} (nm)	632	603 750 ^{c)}	462
ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	1553	2287 1765	1491
$\lambda_{ber.}$ (nm)	656.37	621.59	519.34
$f^a)$	0.0242	0.0295	0.0104
Übergänge ^{b)}	119 → 122	121* → 122	116 → 119
	121* → 122		118* → 119

Tab. 3: Vergleich der experimentell bestimmten (Toluol) sowie der berechneten UV-Vis-Parameter der langwelligsten Absorptionsbanden von **2**, **5** und **6**. a) Oszillator-Stärke; b) An der langwelligsten Absorptionsbande beteiligte MO's (* = HOMO); c) Nicht durch Rechnung reproduzierbare Bande.

Den Rechnungen zufolge kann die niederenergetischste Anregung von **2**, **5** und **6** Übergängen aus den metallzentrierten Orbitalen (HOMO-2, HOMO-1, HOMO) in das jeweilige LUMO zugeordnet werden, welches jedoch hauptsächlich an der Zr-ansa-Brücke lokalisiert ist (Abb. 19).

Die Rechnungen bestätigen somit einen starken elektronischen Einfluss der ansa-Brücke auf die niederenergetischste Anregung. Dementsprechend ist der HOMO-LUMO-Abstand, der den langwelligsten Übergang widerspiegelt, in diesen Verbindungen nicht ausschließlich von der Molekülgeometrie und dem Kippwinkel α abhängig.

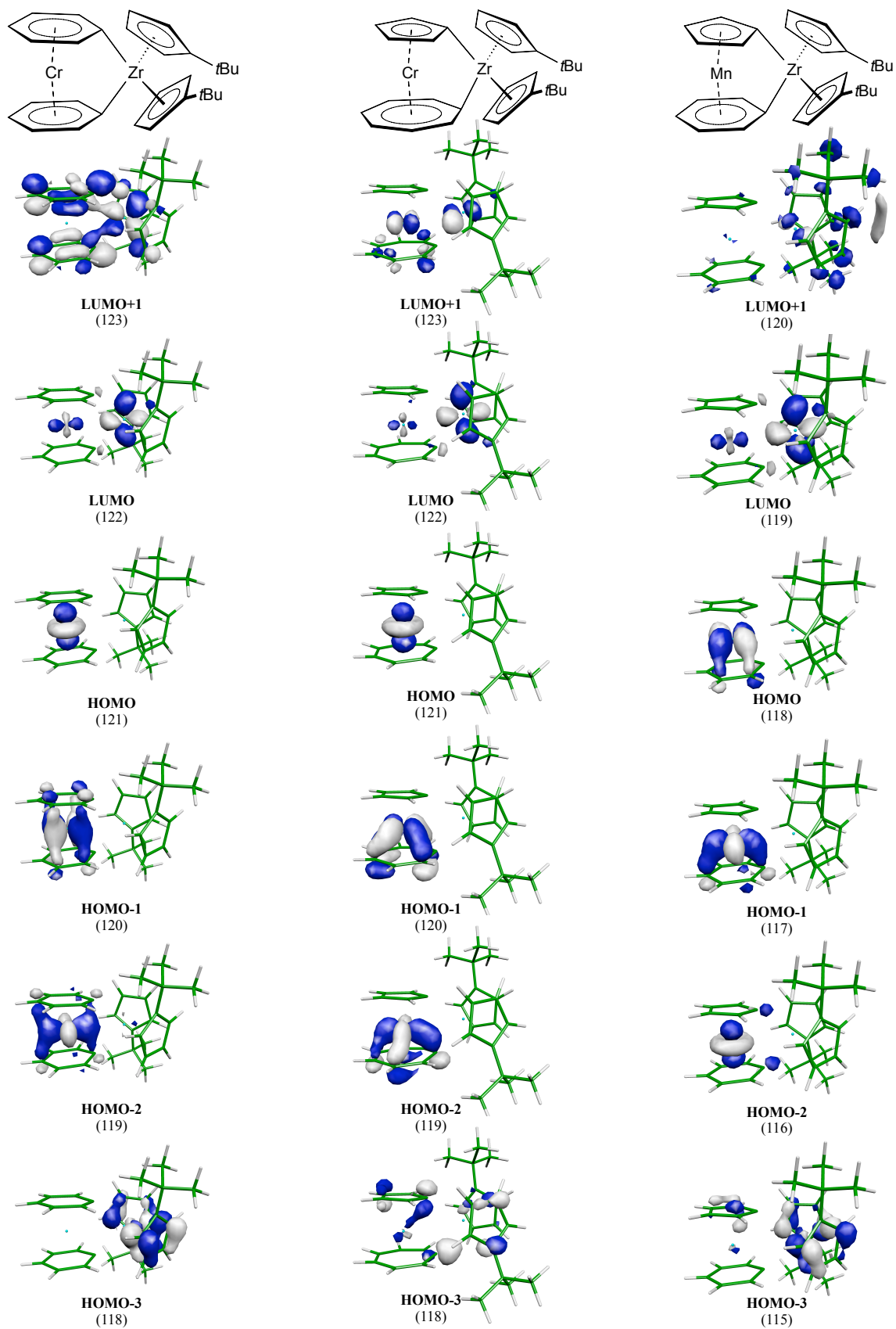


Abb. 19: Graphische Darstellung der an der langwelligsten Absorptionsbande beteiligten MO's von 2, 5 und 6 (HOMO-3, HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO und LUMO+1).

2.2 1,1'-Metalloarene

Das am besten untersuchte, 1,1'-disubstituierte Metallocen, dppf, findet in vielen katalytischen Umsetzungen Anwendung als chelatisierender Ligand (vgl. Kap. 1.3).^[8,9,131,132,135,137] Als besonders nützlich hat sich zudem die Verwendung chiraler Liganden erwiesen, so dass bisher eine ganze Reihe zweizähliger Ferrocen-Derivate dargestellt wurde, welche entweder eine planare oder eine axiale Chiralität aufweisen.^[138]

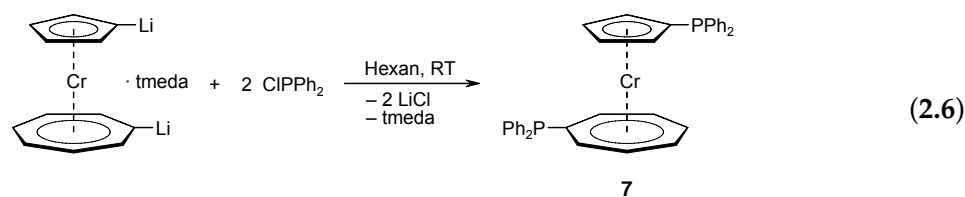
Phosphan-substituierte Vertreter heteroleptischer 1,1'-Metalloarene sind dahingehend interessant, da diese aufgrund der unterschiedlichen carbocyclischen Ringsysteme asymmetrisch sind. Obwohl $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)^[158,159] schon seit 20 Jahren bekannt sind, wurden sie jedoch relativ wenig untersucht. Erst kürzlich veröffentlichte Tamm *et al.* eine verbesserte Synthesevorschrift für $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)]$ sowie dessen Umsetzung zu heterobimetallischen Komplexen später Übergangsmetallverbindungen.^[160]

Im Gegensatz dazu sind analoge Trochrocen-Spezies bislang unbekannt. Lediglich einige 1,1'-disubstituierte Derivate Hauptgruppenelement-basierter Substituenten der 13. und 14. Gruppe konnten realisiert werden ($\text{BCl}(\text{NiPr}_2)\text{-}$, $\text{SiMe}_3\text{-}$, $\text{GeMe}_3\text{-}$, $\text{SnMe}_3\text{-}$).^[43]

2.2.1 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)trochrocen (7)

Die Darstellung Phosphan-substituierter 1,1'-Trochrocen-Derivate soll hierbei auf dem Weg der Salzeliminierung ausgehend von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$ erfolgen. Die Verwendung eines Überschusses an Phosphan lässt eine selektive Zweifachsubstitution des Trochrocengrundgerüsts erwarten.

Zur Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)]$ (7) wird eine Suspension von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$ in Hexan langsam mit einer Lösung von ClPPh_2 versetzt und der Ansatz für 30 min. bei RT gerührt. Aufarbeitung liefert 7 in einer Ausbeute von 72% als braunen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff (Gl. 2.6), der sich als thermisch stabil erweist und unter Inertbedingungen unbegrenzt gelagert werden kann.



Die Charakterisierung von **7** gelingt eindeutig durch NMR-Spektroskopie in Lösung. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei gut separierte Singulets bei $\delta = -17.01$ und 9.83 . Eine exakte Zuordnung der P-Atome zum jeweils gebundenen Ringsystem mit Hilfe von Korrelationsspektren gelingt nicht, kann jedoch durch direkten Vergleich mit dem Trolicen-Analoga erfolgen. Demnach kann das ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = -17.01$ dem Phosphoratom am C_5H_4 -Ring und das bei $\delta = 9.83$ dem C_7H_6 -Ring zugeordnet werden [vgl. Ti: $\delta = -17.7$ (C_5H_4), 18.6 (C_7H_6)].^[160] Das ^1H -NMR-Spektrum von **7** verdeutlicht die Abwesenheit von Molekülspannung. So werden die Wasserstoffatome des C_5H_4 -Rings als Multipletts in ähnlichen Regionen wie bei anderen ungespannten 1,1'-Trochrocenen aufgefunden (**7**: $\delta = 3.96, 4.08$).^[43] Des Weiteren werden die Signale der C_7H_6 -Ringprotonen in einem engen Bereich beobachtet ($\delta = 5.47\text{--}5.80$). Die Ringprotonen der P-gebundenen Phenylgruppen werden als drei getrennte Multipletts bei $\delta = 7.04, 7.36$ und 7.55 im Integrationsverhältnis von 12:4:4 detektiert. Das Auftreten von mehr als zwei Multipletts spiegelt erneut die unterschiedliche chemische Umgebung der Phosphor- atome wider, wodurch die 1,1'-Disubstitution weiter belegt wird. Die chemische Verschiebung dieser Resonanzen ähnelt der für dppti, wobei letztere keine Aufspaltung der nicht äquivalenten Wasserstoffe zeigt.^[158,160] Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **7** steht im Einklang mit einer ungespannten Struktur. Analog zu dppti^[160] werden in **7** die β -ständigen Kohlenstoffatome [$\delta = 79.09$ (C_5H_4), 88.31 (C_7H_6)] bei niedrigerem Feld beobachtet als die jeweiligen α -Kohlenstoffatome [$\delta = 81.32$ (C_5H_4), 91.70 (C_7H_6)]. Zusätzlich können ^1J -, ^2J - und ^3J -Kopplungen der Kohlenstoffatome zu den P-Kernen mit charakteristischen Kopplungskonstanten^[160] detektiert werden, wodurch eine genaue Zuordnung der ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Signale möglich wird. Die Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome der Sandwicheinheit treten im Vergleich zu **4** und **5** bei deutlich höherem Feld auf, liegen jedoch in ähnlichen Bereichen wie für andere 1,1'-Trochrocene^[43] [**7**: $\delta = 84.44$ (*ipso*- C_5H_4), 95.71 (*ipso*- C_7H_6)].

Die ungespannte Molekülstruktur von **7** wird letztendlich durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt. **7** kristallisiert bei RT aus einem Toluol/Hexan-Gemisch (1:1) in Form brauner Blöcke in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb. **20**). Eine ausgeprägte Fehlordnung der π -koordinierten Ringsysteme sowie der Phenylgruppen verhindert hierbei eine detaillierte Diskussion der relevanten Strukturparameter. Der Kippwinkel $\alpha = 0.7^\circ$ und der Deformationswinkel $\delta = 179.4$ bestätigen eine coplanare Anordnung der beiden carbocyclischen Ringliganden und somit die ungespannte Natur von **7**. Die Anwesenheit eines kristallographischen Inversionszentrums führt zur antiperiplanaren Ausrichtung der beiden PPh_2 -Gruppen, was durch den Torsionswinkel $\tau = 180^\circ$ verdeutlicht wird. Die beiden Phosphoratome liegen jeweils in der Ebene der π -koordinierten Ringsysteme (Auslenkung P1-C1 aus C_5H_4 -Ringebene = 1.3° , P2-C2 aus C_7H_6 -Ringebene = 0.0°). Die Molekülstruktur von **7** ähnelt somit der von dppti,^[158] was weiterhin durch vergleichbare C-P-Bindungsabstände [$\text{C1-P1} = 1.896(7)$ Å,

C2–P2 = 1.778(6) Å; vgl. dppti: 1.83(1) Å] sowie den entsprechenden Winkel (Tab. 4) verdeutlicht wird.^[158]

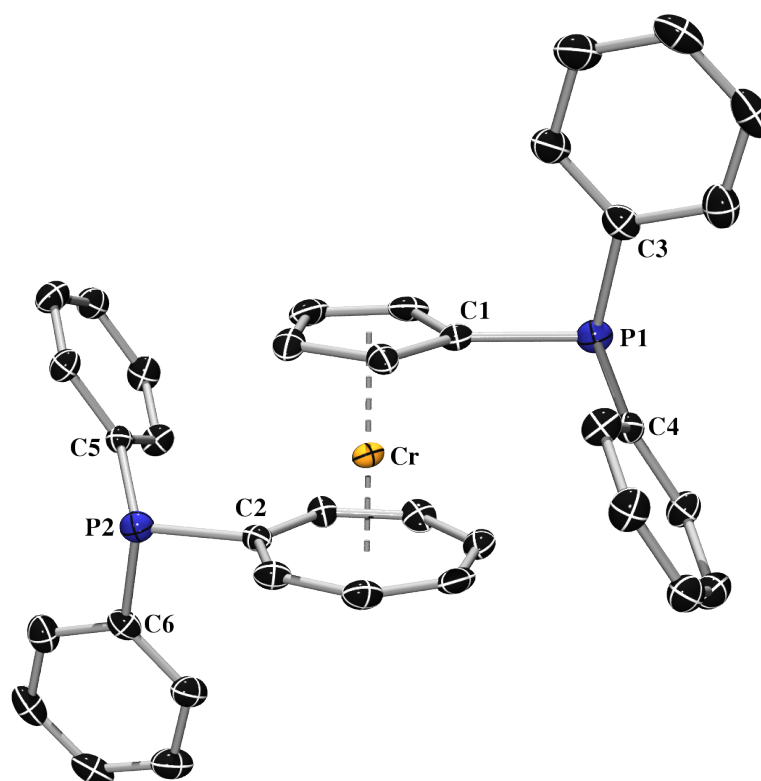


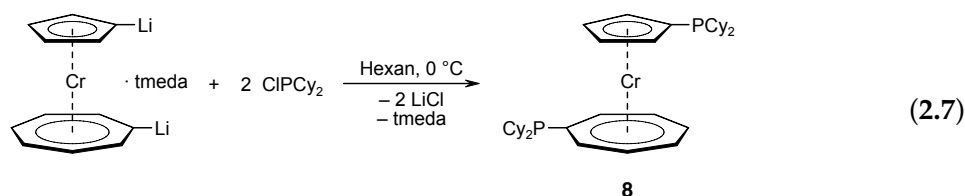
Abb. 20: Molekülstruktur von 7 im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. In der asymmetrischen Einheit ist die Hälfte des Moleküls vorhanden. Wasserstoffatome, sowie die Fehlordnung der Phenylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

7		dppti	
C3–P1–C4 = 97.6°	C5–P2–C6 = 97.6°	C3–P1–C4/C5–P2–C6 = 100.9(4)°	
C1–P1–C3 = 100.1°	C2–P2–C5 = 112.74	C1–P1–C3/C2–P2–C6 = 104.2(5)°	
C1–P1–C4 = 103.2°	C2–P2–C6 = 100.7°	C1–P1–C4/C2–P2–C5 = 102.2(4)°	

Tab. 4: Ausgewählte Winkel der Phosphanylsubstituenten in 7 und dppti.

2.2.2 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphanyl)trochrocen (8)

Analog zur Synthese von **7** gelang auch die Darstellung des sterisch anspruchsvolleren $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)]$ (**8**). Hierfür wird eine Suspension von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$ in Hexan bei 0 °C tropfenweise mit einem Überschuss an ClPCy_2 versetzt (Gl. 2.7). Nach 12 h bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan und Toluol, Alox III). Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV liefert **8** in einer Ausbeute von 74% als blauen, kristallinen Feststoff, welcher sich als thermisch stabil erweist und unter Inertbedingungen ohne Anzeichen an Zersetzung aufbewahrt werden kann.



Die eindeutige Identifizierung erfolgt erneut durch NMR-Spektroskopie in Lösung. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von **8** deuten hierbei erwartungsgemäß auf eine ungespannte Struktur hin. So treten die beiden Signale des C_5H_4 -Rings im ^1H -NMR-Spektrum kaum separiert als Multipletts bei $\delta = 4.04$ (β) und 4.09 (α) auf und die Signale der β - und γ -Wasserstoffatome des C_7H_6 -Ringes fallen zusammen [$\delta = 5.72$ (β, γ), 5.93 (α)]. Zusätzlich kann ein charakteristisches, breites Multiplett ($\delta = 1.01\text{--}2.20$) den 44 Protonen der vier Cyclohexylgruppen zugeordnet werden. Die ^{13}C -NMR-Signale zeigen keine Auffälligkeiten und werden im üblichen Bereich detektiert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum belegt die 1,1'-Disubstitution und zeigt zwei getrennte Singulets für die chemisch nicht äquivalenten Phosphoratome, welche mit Hilfe von Korrelationspektren eindeutig dem C_5H_4 -Ring ($\delta = -7.97$) bzw. dem C_7H_6 -Ring ($\delta = 18.12$) zugeordnet werden. Während die Separierung der beiden P-Atome vergleichbar zu der Situation in **7** ist, sind diese jedoch ungefähr $\Delta\delta = 10$ zu tieferem Feld verschoben, was auf den unterschiedlichen elektronischen Einfluss der P-gebundenen Substituenten (Ph vs. Cy) zurückzuführen ist.

Kristallisation bei RT aus Hexan liefert **8** in Form blauer Blöcke, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und die Molekülstruktur ähnelt stark der Festkörperstruktur von **7** (Abb. 21). Der ungespannte Charakter von **8** spiegelt sich in der coplanaren Anordnung der carbocyclischen Ringsysteme wider, wie durch den Kippwinkel $\alpha = 0.44^\circ$, den Deformationswinkel $\delta = 179.86^\circ$ sowie die Cr–C-Bindungslängen verdeutlicht wird. Letztere sind, sowohl für den C_5H_4 -Ring [2.1770(20)–

2.2016(19) Å] als auch für den C₇H₆-Ring [2.1482(20)–2.1981(19) Å], in einem sehr engen Bereich aufzufinden. Des Weiteren zeigen die entsprechenden C–C-Bindungsabstände nur geringfügige Unterschiede zueinander [C₅H₄: 1.4140(30)–1.4300(27) Å; C₇H₆: 1.3980(32)–1.4254(28) Å], was eine nahezu ideale η⁵-, bzw. η⁷-Koordination andeutet. Die beiden Phosphorzentren sind nur geringfügig aus der jeweiligen Ringebene in Richtung Molekülmitte verkippt [$\beta = 0.85^\circ$ (C₅H₄); $\beta = 3.25^\circ$ (C₇H₆)]. Die C–P-Bindungsabstände zur Trochroceneinheit [C1–P1: 1.821(2) Å; C2–P2: 1.853(2) Å] sind vergleichbar zu denen in **7** und dppti.^[158] Die beiden Phosphanylgruppen nehmen zudem eine ekliptische Anordnung zueinander ein ($\tau = 149.0^\circ$). Aufgrund des sterischen Anspruchs der Cyclohexylgruppen weist jeweils eine vom Sandwichgrundgerüst weg, wohingegen die andere hierzu in einem Winkel von ca. 103° steht [$\angle(\text{C3–P1–C4}) = 103.78(9)^\circ$; $\angle(\text{C5–P2–C6}) = 101.81(9)^\circ$]. Diese Winkel sind im Vergleich zu **7** leicht aufgeweitet, was den größeren sterischen Anspruch der Cyclohexylgruppen hervorhebt. Die übrigen Winkel um die P-Atome zeigen im Vergleich zu dppti^[158] und **7** keine Auffälligkeiten.

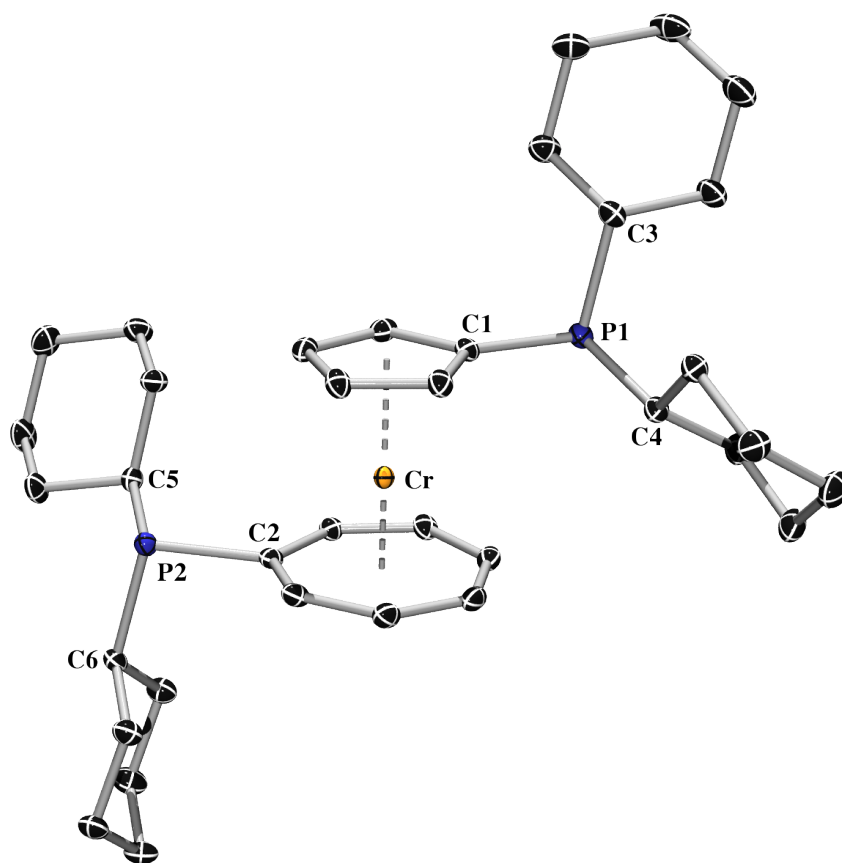
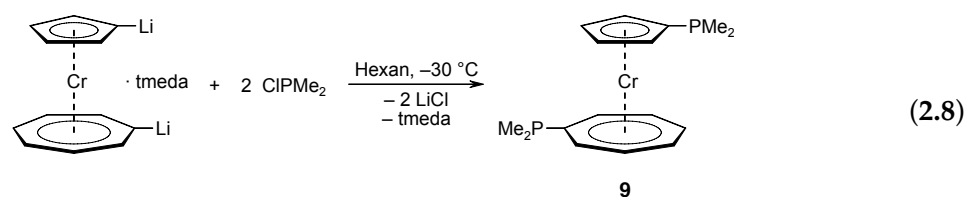


Abb. 21: Molekülstruktur von **8** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.2.3 1,1'-Bis(dimethylphosphanyl)trochrocen (9)

Die Einführung der sterisch weniger anspruchsvollen Phosphanfunktionalität $-PMe_2$ kann auf gleiche Weise wie für 7 und 8 durch eine Salzeliminierungsreaktion erfolgen. Demnach wird eine Suspension von $[Cr(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^7-C_7H_6Li)] \cdot (tmeda)$ in Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Überschuss an $ClPMe_2$ in Hexan tropfenweise versetzt. Anschließend wird langsam auf RT erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Die Aufarbeitung gelingt durch Säulenchromatographie (Hexan, Alox III), wodurch $[Cr(\eta^5-C_5H_4PMe_2)(\eta^7-C_7H_6PMe_2)]$ (9) als dunkelgrünes Öl in einer Ausbeute von 61% isoliert werden kann (Gl. 2.8).



Sowohl der ungespannte Charakter von 9, als auch die 1,1'-Disubstitution werden durch NMR-spektroskopische Experimente belegt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei kaum separierte Multipletts für den C_5H_4 -Ring bei $\delta = 3.92$ (β) und 3.93 (α) sowie drei Multipletts für den C_7H_6 -Ring bei $\delta = 5.56$ (β), 5.60 (γ) und 5.83 (α) in einem relativen Verhältnis von 2:2:2:2. Zusätzlich werden zwei Dubletts bei $\delta = 1.01$ und 1.35 mit einem Integrationsverhältnis von 6:6 für die beiden chemisch nicht äquivalenten $-PMe_2$ -Gruppen detektiert. Die analoge Trochrocenverbindung weist vergleichbare chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten auf.^[159] Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann jeweils ein Singulett für das C_5H_4 -gebundene P-Atom bei $\delta = -56.96$ und für das C_7H_6 -gebundene P-Atom bei $\delta = -26.73$ beobachtet werden. Der deutliche Hochfeldshift dieser ^{31}P -NMR-Resonanzen im Vergleich zu 7 und 8 ist vermutlich mit dem positiven induktiven Effekt der Methylgruppen verbunden.

Bislang ist es nicht gelungen, Einkristalle von 9 für eine Röntgenstrukturanalyse aus dem grünen Öl zu erhalten, weshalb die eindeutige Bestimmung der Molekülstruktur noch aussteht. Die spektroskopischen Daten lassen dennoch die Gegenwart einer ungespannten Spezies vermuten.

2.3 [3]Metalloarenophane

Die Eignung von dppf als chelatisierender Ligand konnte für eine Vielzahl von Metallkomplexen gezeigt werden.^[8] Beispielsweise reagiert dppf bei Zugabe von Metallhexacarbonylen unter Abspaltung von zwei Äq. CO zu bimetallichen [3]Ferrocenophanen.^[8,169-171] Auch können viele andere Metallkomplexe durch Zugabe von dppf oder ähnlichen 1,1'-Bis(phosphanyl)ferrocenen unter Eliminierung von labilen Liganden in bimetalliche *ansa*-Ferrocene überführt werden.^[8,169,171-180] Des Weiteren wurde der Einsatz von dppf und verwandten Spezies als chelatisierende Liganden in zahlreichen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen wie beispielsweise in der Heckreaktion, der Suzuki-Miyaura Reaktion oder der Hydroformylierung demonstriert.^[8,135-138,140,181] Analoge bimetalliche Komplexe mit anderen Sandwichgrundgerüsten sind bislang hingegen nur für 1,1'-Bis(phosphanyle) von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ sowie $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)]$ bekannt, welche durch Umsetzung mit $[\text{M}(\text{CO})_6]$ (M = Cr, Mo, W) erhalten wurden.^[158,182] Die potentielle Eignung derartiger Spezies als Ligand in der homogenen Katalyse wurde durch die katalytische Aktivität von $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{PdCl}_2]$ in einer Heckreaktion sowie für $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{Rh}(\text{CO})_2\text{H}]$ in einer Hydroformylierungsreaktion belegt. Die in der Heckreaktion verwendeten Katalysatorsysteme wiesen unter den gewählten Bedingungen jedoch eine geringere Effizienz in Bezug auf Umsatz und Isomerenverhältnis auf als dppf.^[161]

Analoge [3]Trochrocenophane wurden bisher noch nicht beschrieben. Generell ist es bislang noch nicht gelungen [n]Trochrocenophane mit mehr als zwei Brückenatomen direkt durch Salzeliminierungsreaktionen darzustellen. Deren Synthese gelingt lediglich über eine B-B- oder Si-Si-Bindungsaktivierung ausgehend von den entsprechenden gespannten [2]Trochrocenophanen.^[39,67,72] Aus diesem Grund waren Untersuchungen an den 1,1'-Bis(phosphanylen) 7 – 9 im Zusammenhang mit deren Verwendung als chelatisierende Liganden, unter Bildung von bimetallichen [3]Trochrocenophanen von besonderem Interesse. Nachfolgende Experimente befassten sich zudem mit deren Reaktivität und katalytischen Eigenschaften.

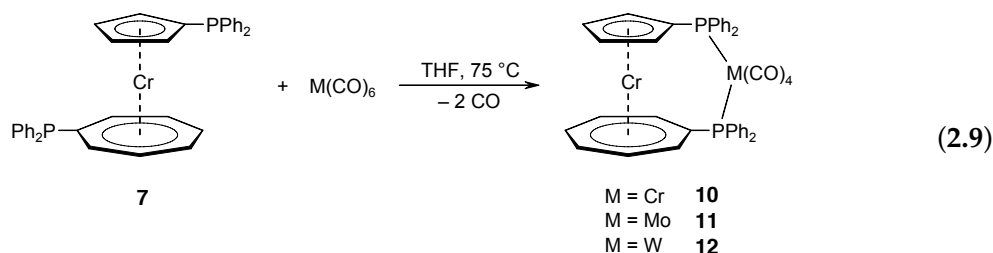
2.3.1 [3]Trochrocenophane mit Metallcarbonylen der Guppe 6

2.3.1.1 Darstellung von [3]Trochrocenophanen mit 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)trochrocen (7)

Wie für dppf und dppti gezeigt werden konnte,^[158,169,170] gelingt der Zugang zu bimetallichen [3]Metalloarenophanen durch Umsetzung mit diversen Metallcarbonylen. Es ist deshalb davon

auszugehen, dass auch die Reaktion der 1,1'-Bis(phosphanyl)trochrocene **7** – **9** zur Darstellung derartiger Spezies geeignet sein sollten.

Zur Darstellung der bimetallichen Komplexe $[(Cr(\eta^5-C_5H_4PPh_2)(\eta^7-C_7H_6PPh_2))M(CO)_4]$ (**10**: M = Cr; **11**: M = Mo; **12**: M = W) wird eine Mischung aus $[Cr(\eta^5-C_5H_4PPh_2)(\eta^7-C_7H_6PPh_2)]$ (**7**) und dem entsprechenden Metallhexacarbonyl $[M(CO)_6]$ (M = Cr, Mo, W) in THF für mehrere Stunden bzw. Wochen auf 75 °C erhitzt (Gl. 2.9).



Alternativ kann die Umsetzung auch unter photolytischen Bedingungen erreicht werden. Obwohl sich hierbei die Reaktionsdauer drastisch reduzieren lässt (wenige Stunden), ist die Selektivität der thermischen Reaktion deutlich höher, weshalb sich die folgende Diskussion auf die thermische Umsetzung beschränkt.

Die Darstellung von **10** erfordert eine Reaktionsdauer von 6 Wochen. Diese Umsetzung ist mit der Bildung brauner Kristalle verbunden, welche mit Hexan gewaschen und im HV bei 70 °C getrocknet werden. Hierdurch kann **10** in einer Ausbeute von 57% isoliert werden. Die Umsetzung zu **11** verläuft bereits innerhalb von 15 h quantitativ und geht mit der Entstehung brauner Kristalle einher. Aufarbeitung liefert **11** in einer Ausbeute von 67%. Die Synthese von **12** mit $[W(CO)_6]$ benötigt bis zur vollständigen Umsetzung 8 Wochen. Durch Waschen der gebildeten braunen Kristalle mit Hexan und Trocknen im HV kann **12** in einer Ausbeute von 54% erhalten werden. **10** – **12** sind thermisch außerordentlich stabil, zeigen jedoch eine geringe Löslichkeit sowohl in unpolaren, als auch in polaren Lösungsmitteln.

Der Reaktionsverlauf dieser Umsetzungen kann relativ einfach mit Hilfe von ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Während die Ausgangsverbindung zwei Singulets zeigt, werden für **7** – **12** je zwei Dubletts detektiert, welche auf eine $^2J_{P_5, P_7}$ -Kopplung über das neu eingeführte Metallzentrum zurückzuführen sind. Sowohl die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Resonanzen (**10**: $\delta = 48.21, 71.48$; **11**: $\delta = 30.04, 54.32$; **12**: $\delta = 12.91, 39.08$), als auch die Größe der Kopplungskonstanten (**10**: $^2J_{P_5, P_7} = 33.5$ Hz; **11**: $^2J_{P_5, P_7} = 27.0$ Hz; **12**: $^2J_{P_5, P_7} = 25.6$ Hz) liegen in erwarteten Bereichen und sind mit dppti (Mo: $\delta = 32.3$ und 59.2 , $^2J_{P_5, P_7} = 29$ Hz)^[158] und dppf (Cr: $\delta = 52.63$; Mo: $\delta = 33.93$; W: $\delta = 18.44$)^[170] vergleichbar. Neben der $^2J_{P_5, P_7}$ -Kopplung sind für **2** zudem P–W-Kopplungen von 240 Hz zu beobach-

ten, welche einen ähnlichen Wert annehmen wie in [(dppf)W(CO)₄] (¹J_{P,W} = 239 Hz).^[170] Die ¹H-NMR-spektroskopischen Parameter des C₅H₄-Rings von **10** – **12** sind ebenfalls vergleichbar [C₅H₄: **10**: δ = 3.69 (β), 4.26 (α); **11**: δ = 3.70 (β), 4.16 (α); **12**: δ = 3.69 (β), 4.16 (α)] und zeigen kaum Unterschiede zu **7** [δ = 3.96 (β), 4.08 (α)]. Auch die Resonanzen des C₇H₆-Rings zeigen keine signifikanten Unterschiede verglichen mit **7**, weshalb sich die ¹H-NMR-Spektroskopie nicht für den Nachweis der Verbrückung eignet. Jedoch wird aus den ¹H-NMR-Spektren die erwartete ungespannte Natur von **10** – **12** ersichtlich (vgl. **7**, Kap. 2.2.1). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **10** – **12** werden die *ipso*-Kohlenstoffatome der Trochroceneinheit nicht im ¹³C-NMR-Spektrum detektiert. Des Weiteren sind die chemischen Verschiebungen der C₅H₄-Ringe im Vergleich zu **7** nahezu unverändert und die Verbrückung spiegelt sich lediglich in den verkleinerten ²J_{C,P5}-Kopplungskonstanten (**7**: ²J_{C,P5} = 14.9; **10**: ²J_{C,P5} = 10.8 Hz; **11**: ²J_{C,P5} = 11.2 Hz; **12**: ²J_{C,P5} = 11.2 Hz) zu den α-ständigen Kohlenstoffatomen wider. Eine analoge ²J_{C,P7}-Kopplung der α-ständigen C₇H₆-Kohlenstoffatome kann nur für **12** aufgelöst werden, wobei diese ebenfalls einen kleineren Wert aufweist als in **7** (**7**: ²J_{C,P7} = 24.4 Hz; **12**: ²J_{C,P7} = 16.7 Hz). Die Signale der Ph-Gruppen werden für **7** und **10** – **12** in einem ähnlichen Bereich von δ = 128.32–139.95 aufgefunden. Genauere Analyse der Kopplungen der *ipso*-, *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatome mit den P-Zentren lässt eine Änderung der elektronischen Umgebung durch die Verbrückung erkennen. So zeigen die *ortho*-Kohlenstoffatome im Vergleich zur unverbrückten Verbindung **7** deutlich verkleinerte ²J_{C,P}-Kopplungskonstanten (**7**: ²J_{C,P5/C,P7} = 20.2/20.3 Hz; **10**: ²J_{C,P5/C,P7} = 11.1/10.4 Hz; **11**: ²J_{C,P5/C,P7} = 12.7/12.2 Hz; **12**: ²J_{C,P5/C,P7} = 12.0/11.5 Hz). Im Gegensatz hierzu sind die ³J_{C,P}-Kopplungskonstanten der *meta*-Kohlenstoffatome leicht vergrößert, wobei diese jedoch nur für die C₇H₆-gebundenen PPh₂-Gruppen aufgelöst werden können (**7**: ³J_{C,P7} = 6.8 Hz; **10**: ³J_{C,P7} = 8.5 Hz; **11**: ³J_{C,P7} = 8.8 Hz; **12**: ³J_{C,P7} = 9.2 Hz). Die signifikantesten Unterschiede zeigen die ¹J_{C,P}-Kopplungskonstanten der *ipso*-ständigen Kohlenstoffatome, welche für **10**–**12** einen deutlich größeren Wert annehmen (**7**: ¹J_{C,P5/C,P7} = 12.2/14.6 Hz; **10**: ¹J_{C,P5/C,P7} = 35.1/br Hz; **11**: ¹J_{C,P5/C,P7} = 34.5/br Hz; **12**: ¹J_{C,P5/C,P7} = 40.7/37.1 Hz). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **10** – **12** können keine ¹³C-NMR-Signale der metallgebundenen Carbonylgruppen detektiert werden. IR-spektroskopische Untersuchungen von **10** – **12** zeigen jedoch sowohl in Lösung (THF), als auch im Feststoff Absorptionsbanden im gleichen Bereich (Tab. 5) wie für die analoge Trochrocenverbindungen [(dppti)M(CO)₄] (M = Cr: ν(CO) [cm⁻¹] = 2010 (s), 1870 (br); M = Mo: ν(CO) [cm⁻¹] = 2020 (s), 1865 (br); KBr).^[158] Der Vergleich der erhaltenen Absorptionsbanden mit dppf-Analoga bestätigt ebenfalls die Verbrückung der beiden P-Atome über ein gemeinsames Metallzentrum. So liefert die einfache Substitution ohne Ausbildung einer *ansa*-Brücke für dppf deutlich unterschiedliche Werte für die IR-Streckschwingung ([[(dppf)M(CO)₅]: ν(CO) [cm⁻¹] = 1940–2072; [(dppf)M₂(CO)₁₀]: ν(CO) [cm⁻¹] = 1939–2073).^[170] Die bimetallichen [3]Ferrocenophane hingegen können im gleichen Bereich detektiert werden wie [(dppti)M(CO)₄] bzw.

10 – 12 ($[(dppf)M(CO)_4]$: M = Cr: $\nu(CO)$ [cm^{-1}] = 2010 (s), 1915 (s), 1890 (s); M = Mo: $\nu(CO)$ [cm^{-1}] = 2022 (s), 1920 (s), 1900 (vs), 1880 (s); M = W: $\nu(CO)$ [cm^{-1}] = 2018 (s), 1910 (s), 1890 (vs), 1875 (s); CH_2Cl_2).^[169]

THF-Lösung			Feststoff		
10	11	12	10	11	12
2006 (s)	2017 (s)	2013 (s)	1998 (br)	2013 (br)	2008 (s)
1880 (br)	1901 (br)	1892 (br)	1901 (br)	1915 (br)	1903 (br)
	1884 (br)		1863 (br)	1888 (br)	1859 (br)
				1867 (br)	

Tab. 5: $\nu(CO)$ in THF-Lösung und im Feststoff von **10**, **11** und **12** [cm^{-1}].

Die Gegenwart von bimetallichen [3]Trochrocenophanen wird durch Röntgenstrukturanalysen an **10 – 12** belegt. **10** kristallisiert direkt aus der Reaktionslösung in THF bei 75 °C in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abb. 22).

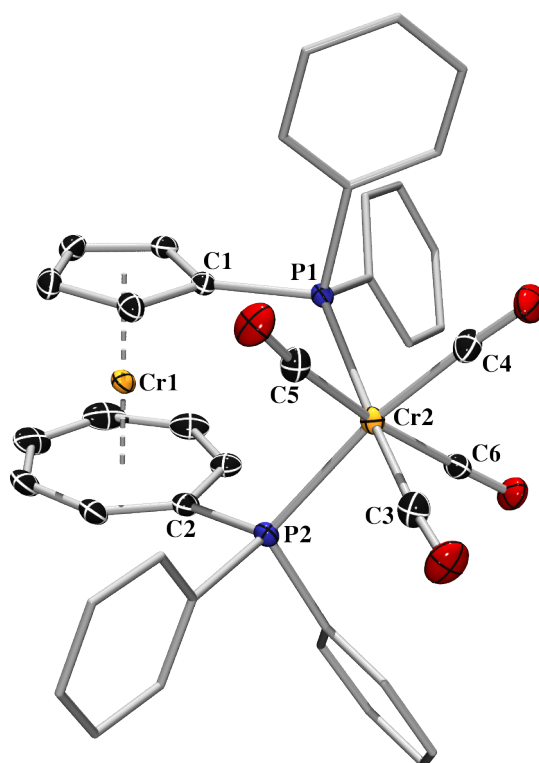


Abb. 22: Molekülstruktur von **10** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoiden der Ph-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Festkörperstruktur von **10** ähnelt sehr stark der Molekülstruktur der analogen Trolicenverbindung $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{Cr}(\text{CO})_4]$.^[158] Durch die Verbrückung der beiden P-Atome über ein gemeinsames Metallzentrum kommt es zu einer annähernd synklinalen Ausrichtung der beiden PPh₂-Gruppen zueinander ($\tau = 41.1^\circ$; vgl. $[(\text{dppti})\text{Cr}(\text{CO})_4]$: $\tau = 36.0^\circ$).^[158] Aufgrund der chelatisierenden Natur von **7** nehmen die PPh₂-Gruppen eine *cis*-Orientierung an. Die Verbrückung der beiden P-Zentren führt zu keinem schwerwiegenden Eingriff in die Molekülgeometrie des Sandwichgrundgerüsts [$\alpha = 2.11(10)^\circ$, $\delta = 178.99^\circ$]. Die η^5 - und die η^7 -Koordination des Cr-Atoms zu den Ringsystemen der Trochroceneinheit wird durch die Einführung eines weiteren Metallzentrums ebenfalls nicht beeinflusst. Demnach werden die Cr1–C-Bindungsabstände [C_5H_4 : 2.158(3) – 2.197(3) Å; C_7H_6 : 2.131(3) – 2.173(3) Å] und die C–C-Bindungsabstände [C_5H_4 : 1.410(4) – 1.435(4) Å; C_7H_6 : 1.396(6) – 1.421(4) Å] in sehr engen Bereichen aufgefunden. Im Vergleich zu **7** [C1–P1: 1.896(7) Å] ist die C1–P1-Bindung in **10** [1.814(3) Å] etwas verkürzt und die C2–P2-Bindung leicht verlängert [**7**: 1.778(6) Å; **10**: 1.849(3) Å]. In Analogie zu $[(\text{dppti})\text{Cr}(\text{CO})_4]$ ^[158] sind die P-Zentren im Gegensatz zu den 1,1'-Bis(phosphanyl)metalloarenen zum Teil deutlich aus den Ringebenen ausgelenkt. Während die Auslenkung des C_5H_4 -gebundenen P-Substituenten sowohl für **7** als auch für **10** nur sehr gering ausfällt (**7**: $\beta_{\text{Cp}} = 1.3^\circ$; **10**: $\beta_{\text{Cp}} = 1.26^\circ$), ist diese für das C_7H_6 -gebundene P-Atom in **10** signifikant stärker ausgeprägt als in **7** (**7**: $\beta_{\text{Cht}} = 0.0^\circ$; **10**: $\beta_{\text{Cp}} = 7.34^\circ$). Der Bisswinkel β_n , definiert durch den Winkel P1–Cr2–P2, ist nahezu identisch mit dem in $[(\text{dppti})\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (**10**: $98.69(3)^\circ$; $[(\text{dppti})\text{Cr}(\text{CO})_4]$: $99.1(1)^\circ$).^[158] Die CO-Reste am verbrückenden Cr-Atom können in zwei unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. Die zu Phosphor *trans*-ständigen C-Atome [Cr2–C3: 1.851(3) Å, Cr2–C4: 1.853(3) Å] weisen hierbei kürzere Bindungslängen auf als die beiden anderen C–Cr-Gruppen [Cr2–C5: 1.882(3) Å, Cr2–C6: 1.888(3) Å]. Die C–O-Bindungslängen zeigen dementsprechend einen gegensätzlichen Trend [C3–O: 1.1554(41) Å, C4–O: 1.1575(41) Å, C5–O: 1.1498(37) Å, C6–O: 1.1488(40) Å].

Für **11** und **12** können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Umkristallisation aus Toluol bei RT erhalten werden. Beide Spezies kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*-1 in Form brauner Platten (**11**), bzw. farbloser Blöcke (**12**) (Abb. 23).

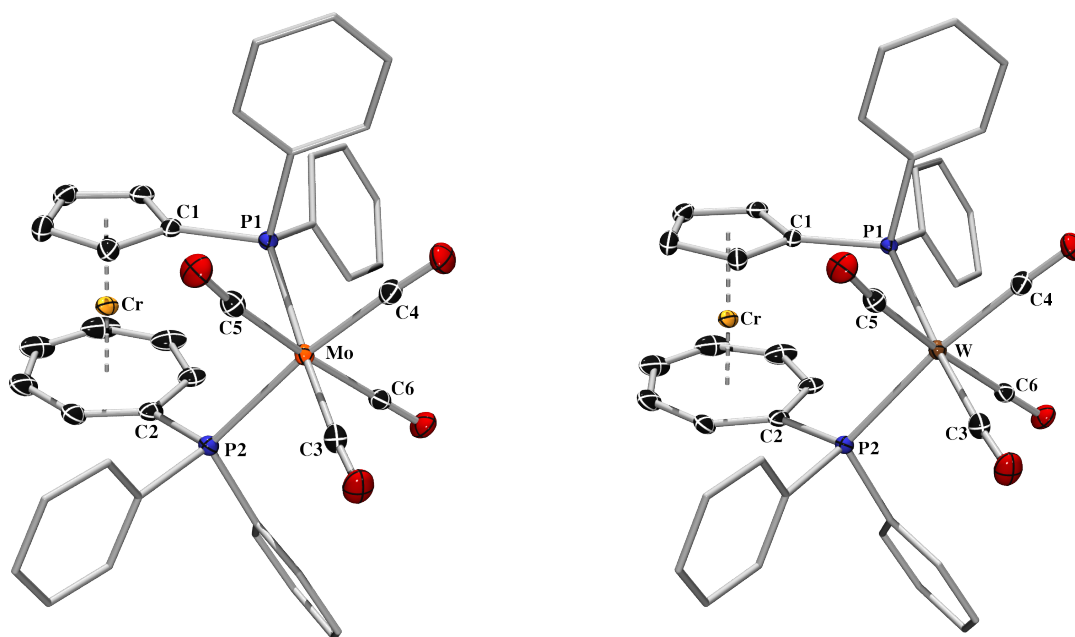


Abb. 23: Molekülstruktur von **11** und **12** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoiden der Ph-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

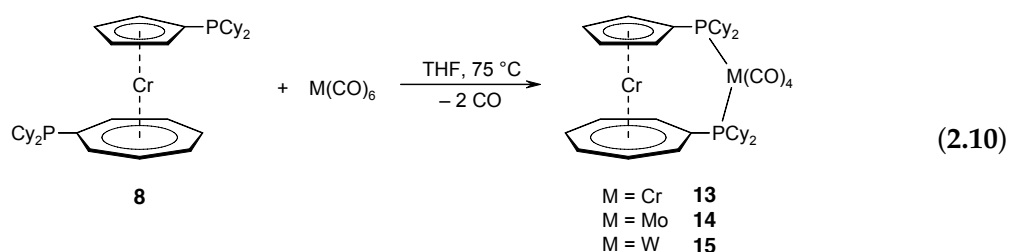
Die Festkörperstrukturen von **10**, **11** und **12** unterscheiden sich kaum. So weisen auch **11** und **12** eine gestaffelte Anordnung der Phosphanylgruppen auf, wobei die Torsionswinkel aufgrund der vergrößerten Kovalenzradien im Vergleich zu **10** leicht vergrößert sind (**11**: $\tau = 44.70^\circ$; **12**: $\tau = 44.03^\circ$). Der im Vergleich zu **7** unverändert ungespannte Charakter von **11** und **12** wird erneut durch die Kippwinkel [**11**: $\alpha = 1.53(4)^\circ$; **12**: $\alpha = 1.50(6)^\circ$] sowie die Deformationswinkel (**11**: $\delta = 178.36^\circ$; **12**: $\delta = 178.36^\circ$) verdeutlicht, welcher eine nahezu coplanare Ausrichtung der beiden Ringsysteme belegt. Die C–P-Bindungsabstände zur Trochroceneinheit sind vergleichbar mit denen in **10** und es wird wiederum eine Verkürzung der C1–P1-Bindungen bzw. eine Verlängerung der C2–P2-Bindungen nach Verbrückung beobachtet [**11**: C1–P1: 1.8156(13), C2–P2: 1.8471(13) Å; **12**: C1–P1: 1.8155(16) Å, C2–P2: 1.8506(16)]. Die Auslenkung der P-Zentren aus den Ringebenen folgt dem gleichen Trend, der für [(dppti)Cr(CO)₄] und **10** beschrieben wurde (**11**: $\beta_{Cp} = 1.42^\circ$, $\beta_{Cht} = 7.32^\circ$; **12**: $\beta_{Cp} = 1.38^\circ$, $\beta_{Cht} = 7.39^\circ$). Die Bisswinkel β_n sind für **11** und **12** identisch [$97.26(2)^\circ$] und im Vergleich zu **10** und [(dppti)Cr(CO)₄] geringfügig verkleinert. Die Bindungslängen innerhalb der [M(CO)₄]-Einheit sind für **11** und **12** nahezu identisch, wobei die M–C-Bindungen im Vergleich zu **10** leicht aufgeweitet sind (Tab. 6).

	M-C3	M-C4	M-C5	M-C6
11	1.9853(14)	1.9929(13)	2.0482(14)	2.0275(13)
12	1.9838(17)	1.9907(17)	2.0433(18)	2.0265(17)
	C3-O	C4-O	C5-O	C6-O
11	1.1515(17)	1.1490(17)	1.1427(17)	1.1472(16)
12	1.1560(21)	1.1514(21)	1.1483(22)	1.1514(21)

Tab. 6: Bindungslängen der $[M(CO)_4]$ -Einheit in **11** und **12** [Å].

2.3.1.2 Darstellung von [3]Trochrocenophanen mit 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphanyl)trochrocen (**8**)

Die Darstellung von $[[Cr(\eta^5-C_5H_4PCy_2)(\eta^7-C_7H_6PCy_2)]M(CO)_4]$ (**13**: M = Cr; **14**: M = Mo; **15**: M = W) gelingt analog zu **10** – **12** durch Erhitzen einer Lösung von $[Cr(\eta^5-C_5H_4PCy_2)(\eta^7-C_7H_6PCy_2)]$ (**8**) und $[M(CO)_6]$ (M = Cr, Mo, W) in THF für mehrere Stunden bzw. Wochen auf 75 °C (Gl. **2.10**). Erneut kann durch Photolyse die Reaktionsdauer deutlich verkürzt werden, was jedoch stark auf Kosten der Selektivität geht.



Die Reaktionsdauer ist hier wiederum stark vom jeweiligen Metallcarbonyl abhängig, jedoch vergleichbar zu den Ergebnissen im Rahmen der Darstellung der verwandten Spezies **10** – **12**. Während die quantitative Umsetzung zu **13** 7 Wochen und die zu **15** 8 Wochen benötigt, ist die Bildung von **14** bereits nach 15 h beendet. Die [3]Trochrocenophane **13** – **15** können nach Aufarbeitung als grüne Feststoffe in moderaten Ausbeuten von 51% (**13**), 44% (**14**) bzw. 42% (**15**) isoliert werden. **13** – **15** erweisen sich als thermisch stabil und können unter Inertbedingungen ohne Anzeichen von Zersetzung unbegrenzt aufbewahrt werden. Die Löslichkeit von **13** – **15** in polaren und unpolaren Lösungsmitteln ist sehr gering, weshalb lediglich **14** vollständig in Lösung charakterisiert werden kann.

Der Verlauf der Umsetzung kann erneut sehr gut mit Hilfe von ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die Bildung der [3]Trochrocenophane **13** – **15** wird hierbei durch den allmählichen Übergang der beiden Singulets von **8** in zwei deutlich tieffeldverschobene Dubletts angezeigt. Aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale von **13** – **15** (**13**: $\delta = 44.57, 68.15$; **14**: $\delta = 29.41, 55.95$; **15**: $\delta = 12.74, 39.00$) sowie vergleichbaren $^2J_{P_5, P_7}$ - und $^1J_{P, W}$ -Kopplungskonstanten (**13**: $^2J_{P_5, P_7} = 31.2$ Hz; **14**: $^2J_{P_5, P_7} = 26.8$ Hz; **15**: $^2J_{P_5, P_7} = 26.6$ Hz, $^1J_{P_5, W} = 229$ Hz, $^1J_{P_7, W} = 230$ Hz) mit denen von **10** – **12** kann demnach auch hier die erfolgreiche Verbrückung eindeutig belegt werden. Wie bereits angedeutet, lässt die geringe Löslichkeit von **13** – **15** keine vollständige Charakterisierung zu. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten können lediglich von **14** erhalten werden. Im Vergleich zur unverbrückten Ausgangsverbindung **8** werden die Protonen der Cyclohexylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum bei tieferem Feld in Form zweier Multipletts ($\delta = 1.09\text{--}1.94, 2.32\text{--}2.62$) im Integrationsverhältnis 36:8 aufgefunden. Die Protonen der C_5H_4 - ($\delta = 3.83, 3.95$) und C_7H_6 -Ringe ($\delta = 5.43, 5.90$) weisen einen geringen Hochfeldshift und ein Integrationsverhältnis von 2:2:4:2 auf. Die Überlagerung der ^1H -NMR-Resonanzen der β - und γ -Protonen sowie deren geringe Separierung zum Signal der α -Wasserstoffatome des C_7H_6 -Rings verdeutlicht wiederum die ungespannte Natur von **14**. Die geringe Löslichkeit von **14** verhindert erneut die Detektion der ^{13}C -NMR-Signale der C_{ipso} -Kohlenstoffatome und der $[\text{M}(\text{CO})_4]$ -Einheit. Die übrigen ^{13}C -NMR-Signale können nur als breite Peaks beobachtet werden; lediglich dem Kohlenstoffatom in α -Position am C_5H_4 -Ring kann eine $^2J_{C, P_5}$ -Kopplung zugeordnet werden (8.8 Hz), welche in Analogie zu **10** – **12** im Vergleich zum unverbrückten Precursor einen geringeren Wert annimmt (**8**: $^2J_{C, P_5} = 11.1$ Hz). Die Verbrückung der P-Zentren kann weiterhin eindeutig durch IR-spektroskopische Studien an **13** – **15** sowohl in Lösung (THF), als auch im Festkörper bestätigt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst, wobei die Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen in **13** – **15** in ähnlichen Bereichen detektiert werden wie bei den analogen Spezies **10** – **12** bzw. $[(\text{dppf})\text{M}(\text{CO})_4]^{[169,170]}$ und $[(\text{dppti})\text{M}(\text{CO})_4]^{[158]}$.

Obwohl eine eindeutige Charakterisierung von **13** und **15** durch ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht möglich ist, belegen ^{31}P -NMR- und IR-spektroskopische Studien sowie die Ergebnisse von Elementaranalysen eindeutig die vorgeschlagenen Zusammensetzungen.

THF-Lösung			Feststoff		
13	14	15	13	14	15
1994 (br)	2008 (s)	2003 (s)	1986 (br)	2007 (br)	2002 (br)
1876 (br)	1882 (br)	1896 (br)	1890 (br)	1973 (br)	1957 (br)
		1874 (br)	1836 (br)	1890 (s)	1871 (br)
			1842 (br)	1855 (s)	1844 (br)

Tab. 7: $\nu(\text{CO})$ in THF-Lösung und im Feststoff von **13**, **14** und **15** [cm^{-1}].

Dies wird weiterhin durch eine Röntgenstrukturanalyse an **13** bestätigt. Geeignete Einkristalle können durch Umkristallisation aus Toluol bei RT erhalten werden. **13** kristallisiert in Form farbloser Platten in der triklinen Raumgruppe $P-1$ (Abb. 24).

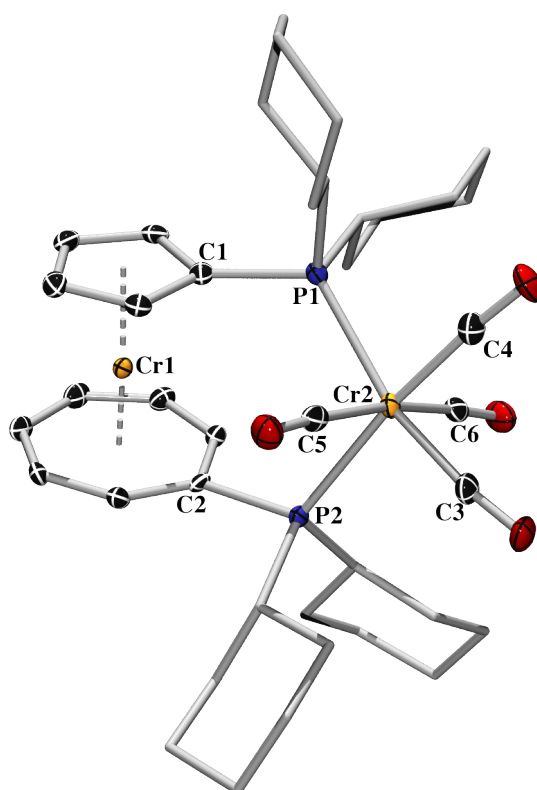


Abb. 24: Molekülstruktur von **13** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoiden der Cy-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die beiden Phosphoratome nehmen eine *cis*-Koordination am verbrückenden Metallzentrum ein, wobei der Torsionswinkel $\text{C1}-\text{X}_{\text{Cp}}-\text{X}_{\text{Cht}}-\text{C2}$ der Trochroceneinheit im Vergleich zu **10** verkleinert ist ($\tau = 32.34^\circ$). Analog zu **8** sind die beiden Ringsysteme coplanar angeordnet, wobei

die Geometrie des Sandwichgrundgerüsts durch die Einführung eines Brückenatoms kaum beeinflusst wird. Auch in **13** deuten sowohl der Kippwinkel [$\alpha = 1.51(18)^\circ$] als auch der Deformationswinkel ($\delta = 177.71^\circ$) einen ungespannten Charakter an. Dementsprechend wird auch die η^5 - und die η^7 -Koordination der π -gebundenen Liganden nicht beeinträchtigt, was durch die Cr–C- [C₅H₄: 2.167(3)–2.200(3) Å, C₇H₆: 2.145(3)–2.194(3) Å] und die C–C-Bindungslängen [C₅H₄: 1.408(5)–1.426(4) Å, C₇H₆: 1.401(5)–1.411(4) Å] verdeutlicht wird. Wie für **10** – **12** resultiert die Verbrückung der beiden P-Atome in einer kürzeren C–P-Bindung zum C₅H₄-Ring [1.8156(32) Å] bzw. einer leicht verlängerten C2–P2-Bindung [1.8621(30) Å]. Die Auslenkung der beiden P-Atome aus der jeweiligen Ringebene unterscheidet sich indes von der Situation in **10** – **12**. So fällt die Auslenkung von P1 aus der C₅H₄-Ebene in **13** deutlich größer aus ($\beta_{Cp} = 6.86^\circ$), wohingegen die Auslenkung von P2 etwas weniger stark ausgeprägt ist ($\beta_{cht} = 3.72^\circ$). Dieses Verhalten ist vermutlich auf den größeren sterischen Anspruch der Cyclohexylgruppen zurückzuführen. Die Umgebung der [Cr(CO)₄]-Einheit ist mit dem Bis(phosphanyl) auch in **13** in einer *cis*-Koordination der P-Atome verbunden. Der Bisswinkel der *cis*-gebundenen P-Atome (P1–Cr2–P2) ist im Vergleich zu **10** leicht vergrößert [$\beta_n = 102.61(3)^\circ$], was wahrscheinlich mit der größeren Auslenkung von P1 aus der C₅H₄-Ringebene in Zusammenhang steht. Die übrigen Bindungslängen innerhalb der [Cr(CO)₄]-Einheit sind nahezu identisch mit denen von **10**. Demnach sind die OC–Cr-Bindungen in *trans*-Position zu den P-Zentren [C3–Cr: 1.8466(33) Å, C4–Cr: 1.8454(33) Å] verglichen mit denen in *cis*-Anordnung [C5–Cr: 1.8963(34) Å, C6–Cr: 1.8574(35) Å] leicht verkürzt. Die C–O-Bindungsabstände zeigen im Gegensatz hierzu keinen eindeutigen Trend [C3–O: 1.550(39) Å; C4–O: 1.1474(39) Å; C5–O: 1.1510(39) Å; C6–O: 1.1614(40) Å].

2.3.2 [3]Trochrocenophane mit späten Übergangsmetallen

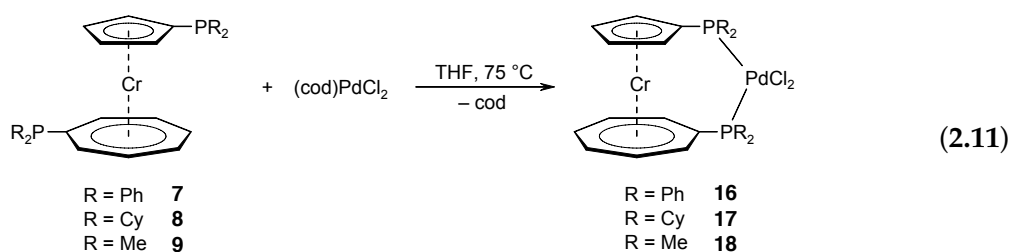
Es konnte gezeigt werden, dass die Koordination von chiralen Ferrocenderivaten in Form von Chelatliganden an katalytisch aktive Metallsalze sowohl die Ausbeuten, als auch die Selektivitäten einer Reihe von metallkatalysierten Reaktionen zu steigern vermag.^[8,138,153] Die meisten Studien beschränkten sich hierbei auf Ferrocen-basierte Systeme, deren chirale Information (axial oder planar chiral) durch ein unterschiedliches Substitutionsmuster des Ferrocengrundgerüsts eingeführt wurde (vgl. Kap. 1.3).

Analoge Untersuchungen an asymmetrischen, heteroleptischen Sandwichsystemen sind hingegen bislang rar. Lediglich die Einführung von späten Übergangsmetallen in die Koordinationssphäre von dppti sowie erste Testreaktionen in Hinblick auf katalytische Aktivität und Selektivität wurden beschrieben.^[160,161]

Aus diesem Grund war die Darstellung von [3]Trochrocenophanen mit späten Übergangsmetallen in verbrückender Position auf Grundlage der Ligandensysteme **7** – **9** von besonderem Interesse.

2.3.2.1 Darstellung von [3]Trochrocenophanen mit Palladium als verbrückendem Element

Die Darstellung der [3]Trochrocenophane $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (**16**: R = Ph; **17**: R = Cy; **18**: R = Me) erfolgt durch Umsetzung der 1,1'-Bis(phosphanyle) **7** – **9** mit $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ in THF bei 75 °C (Gl. **2.11**). Nach Aufarbeitung wurden **16** – **18** in Form von grünen Feststoffen mit Ausbeuten von 89% (**16**), 77% (**17**) bzw. 56% (**18**) isoliert.



Die isolierten Spezies **16** – **18** sind nahezu unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln, weshalb eine vollständige Charakterisierung in Lösung nicht möglich ist. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zum dppti-Analogen sowie verwandten Ferrocenderivaten, welche sowohl ^1H -NMR-, als auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden konnten.^[161,183] Die thermische Stabilität ist jedoch hoch und **16** – **18** können unter einer Inertgasatmosphäre unbegrenzt gelagert werden. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung von **16** – **18** gelingt demnach lediglich für **16** und **17** durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie der Reaktionslösungen. Analog zu den Beobachtungen im Verlauf der Darstellung von **10** – **15** sind die Umsetzungen von **7** und **8** mit $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ mit der Entstehung zweier tieffeldverschobener Dubletts (**16**: $\delta = 22.51, 56.63$; **17**: $\delta = 35.50, 70.54$) mit $^2J_{P_5, P_7}$ -Kopplungskonstanten von 20.1 Hz bzw. 21.1 Hz verbunden. Das entsprechende Trochrocenderivat $[(\text{dppti})\text{PdCl}_2]$ weist vergleichbare NMR-spektroskopische Parameter auf ($\delta = 30.2, 60.1$; $^2J_{P_5, P_7} = 15.8$ Hz), wodurch die Formulierung von **16** und **17** als [3]Trochrocenophane anhand der ^{31}P -NMR-Daten plausibel erscheint. Die vermuteten Zusammensetzungen werden zudem durch die Ergebnisse von Elementaranalysen untermauert. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale von **16** und **17** sind hierbei auf das unterschiedliche Substitutionsmuster der P-Zentren zurückzuführen. Die analoge Umsetzung zu **18** stellt eine Besonderheit dar, da lediglich die Abnahme der Intensität der Eduktsignale von **9** im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet

werden kann. Nichtsdestotrotz wird die erwartete Zusammensetzung des erhaltenen Feststoffs durch eine Elementaranalyse als **18** belegt.

Die Konstitution von **17** im Festkörper kann weiterhin durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. **17** kristallisiert hierbei direkt aus der Reaktionslösung bei 75 °C in Form grüner Platten in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Abb. 25), wobei die Qualität der Einkristalle als eher schlecht einzustufen ist.

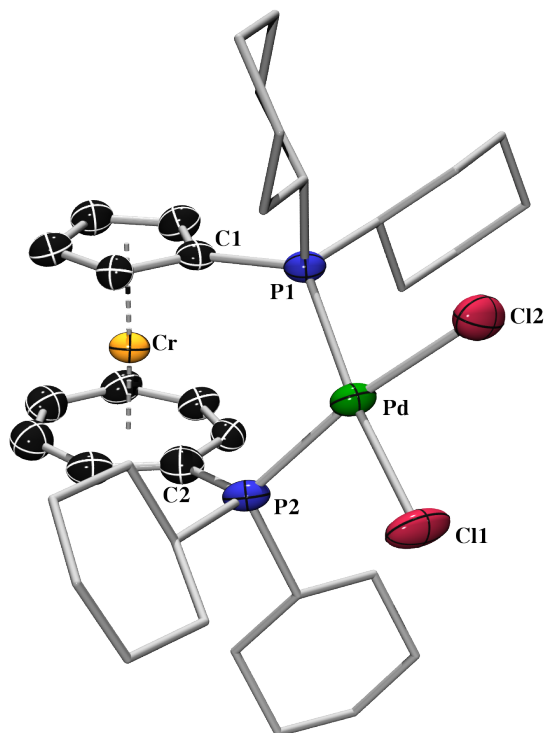


Abb. 25: Molekülstruktur von **17** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoiden der Cy-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Fehlordnung der koordinierten π -Systeme sowie der Cy-Gruppen ist ebenfalls aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die geringe Löslichkeit verhindert jedoch eine Umkristallisation von **17**. Eine ausgeprägte Fehlordnung der π -koordinierten Ringsysteme erlaubt keine detaillierte Diskussion der relevanten Strukturparameter.

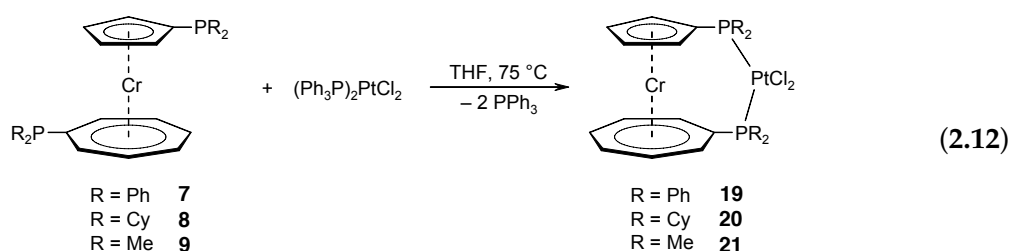
Die Molekülstruktur von **17** weist eine große Ähnlichkeit zu den [3]Trochrocenophanen **10** – **13** auf. Erwartungsgemäß zeigt **17** eine *cis*-Koordination der beiden P-Atome an ein gemeinsames Pd-Zentrum. Die nahezu ungespannte Struktur der Trochroceneinheit ($\alpha \approx 2.0^\circ$, $\delta \approx 177.7^\circ$) sowie die synklinale Anordnung der P-Substituenten ($\tau \approx 33.6^\circ$), ist vergleichbar zu den entsprechenden Parametern von **13**. Die Auslenkung der P-Zentren aus den Ringebenen beträgt für P1 am C_5H_4 -Ring ca. 4.0° und für P2 am C_7H_6 -Ring ca. 4.9° . Die Umgebung der quadratisch planaren Umgebung des Pd-Zentrums von **17** ähnelt stark der des verwandten Ferrocensys-

tems $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)_2\text{PdCl}_2]$.^[183] Alle relevanten Winkel ($\beta_n \approx 103.4$, $\text{Cl}_2\text{-Pd-Cl}_1 \approx 86.2^\circ$, $\text{P}_1\text{-Pd-Cl}_2 \approx 85.6^\circ$, $\text{P}_2\text{-Pd-Cl}_2 \approx 84.9^\circ$) und Bindungslängen ($\text{P}_1\text{-Pd}: \approx 2.31 \text{ \AA}$, $\text{P}_2\text{-Pd}: \approx 2.29 \text{ \AA}$, $\text{Pd-Cl}_1: 2.36 \text{ \AA}$, $\text{Pd-Cl}_2: 2.35 \text{ \AA}$) liegen in einem Bereich, der auch für $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)\text{PdCl}_2\}]$ aufgefunden wurde [$\text{P-Pd}: 2.287 \text{ \AA}$, $\text{Pd-Cl}: 2.353 \text{ \AA}$, $\text{P-Pd-P}: 102.45(3)^\circ$].^[183]

2.3.2.2 Darstellung von [3]Trochrocenophanen mit Platin als verbrückendem Element

Die Synthese von $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{PtCl}_2]$ wurde erst kürzlich von Tamm *et al.* beschrieben.^[160] Durch Umsetzung von *dppti* mit *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$ in CH_2Cl_2 konnte nach *trans-cis*-Isomerisierung *cis*- $[(\text{dppti})\text{PtCl}_2]$ in Ausbeuten von 87% isoliert werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Spezies zeigte hierbei zwei Dubletts bei $\delta = 10.5$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-PPh}_2$) und 38.4 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{-PPh}_2$) mit einer $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplung von 13.4 Hz und zusätzlichen $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungen von 3780 Hz bzw. 3812 Hz.^[160] Das Ferrocen-Analogon $[(\text{dppf})\text{PtCl}_2]$ weist ähnliche $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten auf (3778 Hz).^[180] Im Gegensatz hierzu besitzen nicht-chelatisierte *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ -Verbindungen Kopplungskonstanten in einem kleineren Bereich (3480–3700 Hz)^[184] bzw. *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ -Verbindungen ($\sim 2340\text{--}2400$ Hz) deutlich geringere Kopplungskonstanten ($\sim 2340\text{--}2400$ Hz).^[184]

Die Darstellung der [3]Trochrocenophane $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (**19**: R = Ph; **20**: R = Cy; **21**: R = Me) erfolgt in Anlehnung an die bereits beschriebenen Synthesen von **16** – **18** durch Umsetzung der entsprechenden 1,1'-Bis(phosphanyl)derivate (**7** – **9**) mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ in THF für mehrere Stunden bei 75°C (Gl. **2.12**). Die Reaktion ist hierbei mit dem selektiven Austausch der PPh_3 -Liganden gegen die chelatisierenden 1,1'-Bis(phosphanyl)komplexe verbunden. Die Produkte **20** – **21** werden nach Aufarbeitung in Form brauner Feststoffe mit einer Ausbeute von 71% (**19**), 67% (**20**) bzw. 59% (**21**) isoliert.



19 – **21** zeigen sowohl in Lösung, als auch im Festkörper eine bemerkenswerte Stabilität auch bei erhöhten Temperaturen. Wie die analogen PdCl_2 -substituierten Vertreter ist die Löslichkeit von **19** – **21** in allen polaren und unpolaren Lösungsmitteln äußerst gering, wodurch eine vollständige Charakterisierung in Lösung verhindert wird.

Lediglich ^{31}P -NMR-Spektroskopie der Reaktionslösungen liefern Hinweise auf die erfolgreiche Verbrückung der P-Zentren und die Bildung von **19** – **21**. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung zu **19** zeigt neben dem Signal für freies PPh_3 erwartungsgemäß zwei Dubletts bei $\delta = 5.69$ und 34.39 mit einer $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante von 8.9 Hz. Aufgrund der geringen Produktkonzentration in Lösung kann jedoch keine eindeutige Bestimmung der ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplung erfolgen. Lediglich die chemische Verschiebung und die Größe der $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante, welche vergleichbar zu $[(\text{dppti})\text{PtCl}_2]$ ^[160] ist, deutet auf die Bildung des gewünschten Produktes hin. Eine Elementaranalyse des isolierten Feststoffs belegt letztendlich die Gegenwart von **19**, welches zusätzlich ein Molekül THF trägt. Die Umsetzung von **8** mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ ist mit der allmählichen Entstehung zweier tieffeldverschobener Dubletts ($\delta = 10.22, 38.33$) mit einer $^2J_{\text{P}_5,\text{P}_7}$ -Kopplungskonstante von 6.1 Hz sowie von freiem PPh_3 verbunden. Zusammen mit dem Auftreten von Platinsatelliten ($^1J_{\text{P}_5,\text{Pt}} = 3659$ Hz, $^1J_{\text{P}_7,\text{Pt}} = 3691$ Hz) kann somit von einer erfolgreichen Verbrückung durch ein $[\text{PtCl}_2]$ -Fragment unter Bildung von **20** ausgegangen werden. Die Größe der $^1J_{\text{P}_5,\text{Pt}}$ -Kopplungskonstante belegt zudem die *cis*-Koordination an das Pt-Zentrum.^[160,180,184] Auch das Ergebnis einer Elementaranalyse untermauert diesen Befund. Die extrem geringe Löslichkeit von **21** verhindert sogar deren Beobachtung in der Reaktionslösung. Lediglich die Abnahme der Intensitäten der Eduktsignale sowie die Entstehung von freiem PPh_3 kann im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert werden. Eine Elementaranalyse legt die Bildung von **21** koordiniert durch $1/2$ Molekül THF nahe.

Die *cis*-Koordination mit der erwarteten Verbrückung der P-Atome über ein gemeinsames Metallzentrum wird für **19** und **20** anhand von Einkristallröntgenstrukturanalysen bestätigt. Geeignete Einkristalle werden jeweils aus der Reaktionslösung in THF bei 75°C erhalten. Während **19** in Form gelber Platten in der triklinen Raumgruppe *P*-1 kristallisiert, wird **20** in Form orangefarbener Platten erhalten (Raumgruppe *C2/c*, Abb. 26).

Die Einkristalle von **19** und **20** weisen eine eher schlechte Qualität auf und es fielen zudem schwerwiegende Fehlordnungen der Trochroceneinheit auf. Aus diesem Grund muss im Folgenden auf eine ausführliche Diskussion der Strukturparameter verzichtet werden. Alle Versuche qualitativ bessere Einkristalle zu erhalten scheiterten an der geringen Löslichkeit von **19** und **20**. Nichtsdestotrotz bestätigen die Untersuchungen die Konstitutionen von **19** und **20** als ungespannte [3]Trochrocenophane (Tab. 8). Die Geometrie der Bis(phosphanyl)trochroceneinheit ist somit vergleichbar zu den bisher bereits diskutierten Spezies. So liegt auch die Auslenkung der P-Zentren aus der jeweiligen Ringebene in einem ähnlichen Bereich wie bei **17** (**19**: $\beta_{\text{Cp}} \approx 3.9^\circ$, $\beta_{\text{Cht}} \approx 9.8^\circ$, **20**: $\beta_{\text{Cp}} \approx 7.6^\circ$, $\beta_{\text{Cht}} \approx 6.3^\circ$). Die Bisswinkel β_n der beiden Verbindungen **19** und **20** sind im Vergleich zu $[(\text{dppf})\text{PtCl}_2]$ ^[180] und $[(\text{dppti})\text{PtCl}_2]$ ^[160] leicht aufgeweitet, wohingegen die P–Pt- und die Pt–Cl-Bindungsabstände nahezu identisch sind (Tab. 8). Somit

nimmt das Pt-Zentrum erwartungsgemäß eine quadratisch-planare Koordination an.

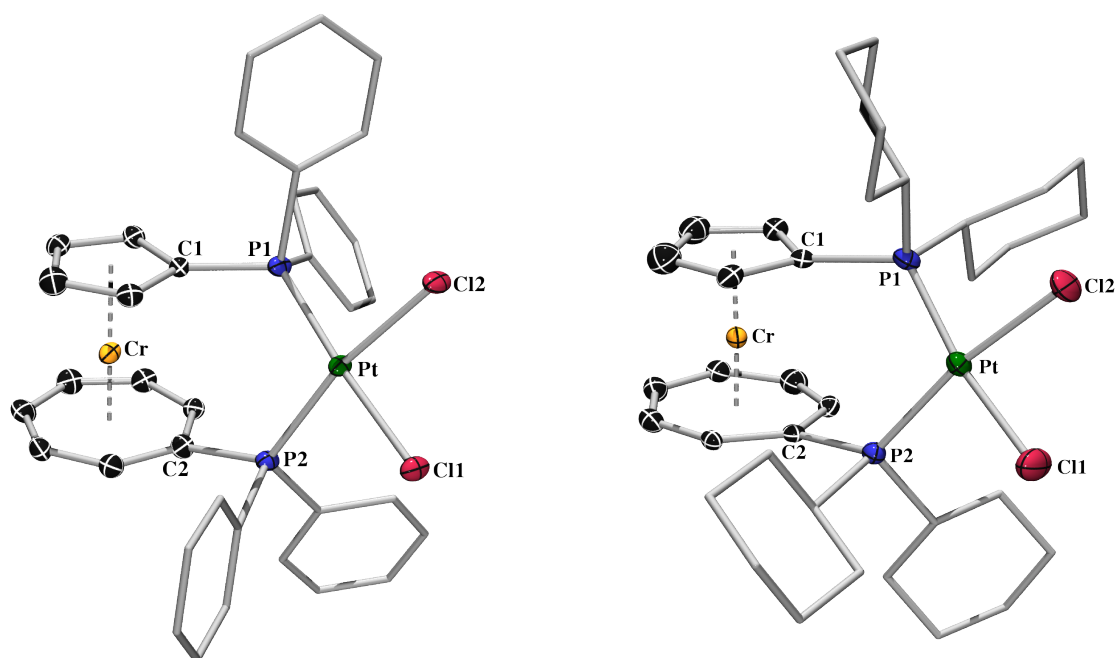


Abb. 26: Molekülstruktur von **19** und **20** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Ellipsoiden der Ph/Cy-Gruppen und Fehlordnung der π -koordinierten Ringssysteme sowie der Cy-Gruppen (**20**) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

	19	20	[(dppf)PtCl₂]	[(dppti)PtCl₂]
α	0.8	3.1	8.0	
δ	179.9	177.6		
τ	34.6	26.7		
P1–Pt–P2	100.4	104.2	98.02(5)	99.0(2)
Cl1–Pt–Cl2	86.1	84.4		85.8(2)
P1–Pt–Cl2	90.1	85.8		91.6(2)
P2–Pt–Cl1	83.3	85.8		83.6(2)
P1–Pt	2.26	2.27	2.2507(15)	2.266(5)
P2–Pt	2.26	2.28	2.2672(15)	2.254(5)
Cl1–Pt	2.35	2.36		2.334(5)
Cl2–Pt	2.33	2.36		2.349(5)

Tab. 8: Ausgewählte Winkel [°] und Bindungslängen [Å] von **19** und **20** im Vergleich zu [(dppf)PtCl₂]^[180] und [(dppti)PtCl₂]^[160].

2.3.3 Funktionalisierung von $[\{\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\text{C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{MCl}_2]$

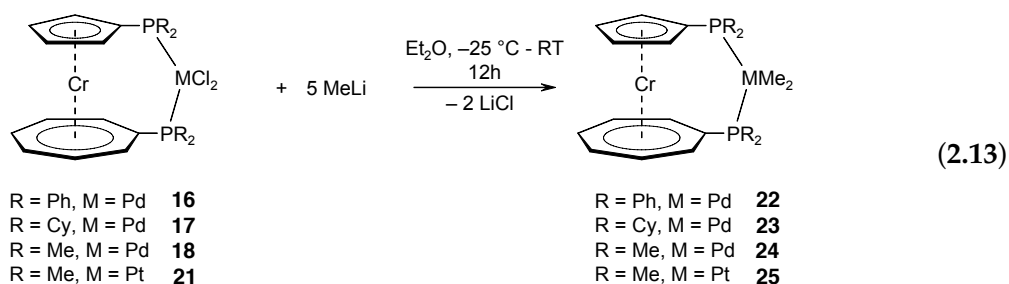
Die Gegenwart von reaktiven M–Cl-Funktionalitäten in den [3]Trochrocenophanen **16** – **21** ermöglicht eine relativ einfache weitergehende Funktionalisierung der *ansa*-Brücke durch Salzeliminierungsreaktionen. Durch Einführung von geeigneten Substituenten ist es auf diese Weise möglich, die Löslichkeit dieser Spezies zu erhöhen, wodurch gegebenenfalls eine vollständige Charakterisierung auch in Lösung erreicht werden kann. Dieser Ansatz erlaubt letztendlich, Rückschlüsse auch auf die Konstitution der Ausgangsverbindungen **16** – **21** zu ziehen.

2.3.3.1 Synthese, Struktur und Eigenschaften von $[\{\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\text{C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{MMe}_2]$

(**22**: M = Pd, R = Ph; **23**: M = Pd, R = Cy; **24**: M = Pd, R = Me; **25**: M = Pt, R = Me)

Die Methyl-substituierten [3]Trochrocenophane $[\{\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\text{C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{MMe}_2]$ (**22**: M = Pd, R = Ph; **23**: M = Pd, R = Cy; **24**: M = Pd, R = Me; **25**: M = Pt, R = Me) können durch zweifache Salzeliminierung mit MeLi ausgehend von den entsprechenden Chlorderivaten **16** – **18** bzw. **21** dargestellt werden.

Die Umsetzung erfolgt jeweils durch Zugabe von 5 Äq. MeLi zu einer Lösung von **16** – **18** bzw. **21** in Et₂O bei –25 °C. Nach 10 min. wird das Kältebad entfernt und die Ansätze für 12 h bei RT gerührt, was mit einer deutlichen Aufhellung der Lösungen verbunden ist (Gl. 2.13).



Aufarbeitung liefert die Me-substituierten Derivate **22** – **25** in Form von braunen (**22**) bzw. hellblauen Feststoffen (**23** – **25**) in Ausbeuten von 30–48%. Alle Komplexe sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, können als Feststoffe jedoch unbegrenzt unter Inertbedingungen aufbewahrt werden. Erwartungsgemäß resultiert die Einführung der Me-Gruppen in einer deutlichen Steigerung der Löslichkeit in Toluol und Benzol, weshalb eine vollständige Charakterisierung von **22** – **25** durch NMR-Spektroskopie in Lösung erfolgen kann.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **22** werden zwei Multipletts bei $\delta = 1.03$ und 1.15 mit einem Integrationsverhältnis von 3:3 für die Pd-gebundenen Methylprotonen beobachtet. Die Protonen der Trochroceneinheit deuten erneut auf eine ungespannte Struktur hin und werden in

Form zweier Multipletts bei $\delta = 3.57$ und 4.03 für den C_5H_4 -Ring bzw. dreier Multipletts bei $\delta = 5.11$, 5.25 und 6.04 für den C_7H_6 -Ring detektiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **22** kann nur das Singulett bei $\delta = 11.48$ eindeutig den Methylgruppen zugeordnet werden. Die chemisch nicht äquivalente zweite Methylgruppe kann lediglich als sehr breiter Peak über ein 1H - ^{13}C -NMR-Korrelationsspektrum identifiziert werden ($\delta = 11.13$). Die chemischen Verschiebungen der anderen ^{13}C -NMR-Signale sind unauffällig und liegen in den erwarteten Bereichen. Erwähnenswert ist, dass die *ortho*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen im Vergleich zu **7** geringere $^2J_{C,P}$ -Kopplungskonstanten aufweisen (**22**: $13.1/13.2$ Hz; **7**: $20.2/20.3$ Hz). Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **22** zeigt wie zu erwarten zwei Dubletts ($\delta = 17.12, 44.45$) mit einer $^2J_{P,P}$ -Kopplungskonstante von 21.3 Hz, welche im Vergleich zur Ausgangsverbindung leicht hochfeldverschoben sind. Verbindung **23** zeigt analoge NMR-spektroskopische Parameter für ein Methyl-substituiertes ungespanntes [3]Trochrocenophan. So werden die 1H -NMR-Signale für die Methylgruppen mit einem Integrationsverhältnis von 3:3 im ähnlichen Bereich wie für **22** aufgefunden ($\delta = 0.98, 1.09$), genauso wie die Resonanzen der Trochroceneinheit (C_5H_4 : $\delta = 3.81, 4.06$; C_7H_6 : $\delta = 5.51, 5.97$). Im Gegensatz dazu fielen die Signale der Methylgruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum von **23** geringfügig hochfeldverschoben auf ($\delta = 5.69, 6.54$). Im Einklang mit den geringen strukturellen Veränderungen beim Übergang von **8** zu **23** weisen alle anderen ^{13}C -NMR-Signale im Vergleich zum 1,1'-Bis(phosphan) **8** ähnliche chemische Verschiebungen auf. Die Signale der P-Atome können im ^{31}P -NMR-Spektrum eindeutig über Korrelationsspektren dem C_5H_4 - ($\delta = 15.75$) und dem C_7H_6 -Ring ($\delta = 41.00$) zugeordnet werden. Die entsprechenden $^2J_{P,P}$ -Kopplungskonstante von 17.4 Hz ist hierbei im Vergleich mit **17** und **22** etwas verkleinert.

Auch die NMR-spektroskopischen Parameter von **24** und **25** reihen sich in dieses Bild ein. Da sich **24** und **25** lediglich durch das verbrückende Metall unterscheiden, werden demnach sehr ähnliche 1H -NMR-Spektren beobachtet. Die Signale der Metall-gebundenen Methylgruppen (**24**: $\delta = 0.93, 1.02$; **25**: $\delta = 1.21, 1.29$) liegen zudem im gleichen Bereich wie für **22** und **23**. Ganz allgemein werden die 1H -NMR-Resonanzen der Trochroceneinheit von **24** und **25** in Bezug auf das 1,1'-Bis(phosphanyl) **9** bei minimal höherem Feld und die Signale der P-gebundenen Methylgruppen leicht tieffeldverschoben (**24**: $\delta = 1.18, 1.52$; **25**: $\delta = 1.31, 1.66$) detektiert. Die $^2J_{H,P}$ -Kopplungskonstanten der PMe_2 -Gruppen am C_5H_4 -Ring (**24**: 6.5 Hz; **25**: 7.9 Hz) bzw. am C_7H_6 -Ring (**24**: 6.3 Hz; **25**: 7.6 Hz) sind indes annähernd doppelt so groß wie in **9**. Für **25** werden weiterhin $^3J_{H,Pt}$ -Kopplungskonstanten von 22.4 Hz ($C_5H_4PMe_2$) bzw. 22.1 Hz ($C_7H_6PMe_2$) beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die Signale der Metall-gebundenen Methylgruppen bei $\delta = 5.13, 6.04$ (**24**, d, $^1J_{C,P} = 12.9/12.8$ Hz) bzw. $3.92, 4.74$ (**25**, m) aufgefunden, während die der Phosphor-gebundenen Methylgruppen hierzu bei tieferem Feld (**24**: $\delta = 15.24, 15.72$; **25**: $\delta = 15.27, 15.51$) detektiert werden. Letztere liegen somit in einem ähnlichen Bereich wie in **9**,

wobei sich jedoch die Kopplungskonstanten deutlich unterscheiden (**24**: 21.6 Hz, 18.8 Hz; **25**: 32.8 Hz, 33.3 Hz). Gleiches gilt für die ^{13}C -NMR-Signale des Trochroengrundgerüsts von **24** und **25**. Während die chemischen Verschiebungen vergleichbar zu **9** sind, weisen die Kopplungskonstanten deutlich veränderte Werte auf. So sind die $^3J_{C,P}$ -Kopplungskonstanten am β - C_5H_4 -Kohlenstoffatom in **24** und **25** vergrößert (**24**: 5.0 Hz; **25**: 5.7 Hz; **9**: 2.8 Hz), die $^2J_{C,P}$ -Kopplungskonstanten zum α -C-Atom hingegen verkleinert (**24**: 11.0 Hz; **25**: 10.9 Hz; **9**: 13.5 Hz). Analoge Befunde werden auch für den C_7H_6 -Ring von **24** erhalten (**24**: $^2J_{C,P} = 17.2$ Hz, $^3J_{C,P} = 9.5$ Hz; **9**: $^2J_{C,P} = 25.0$ Hz; $^3J_{C,P} = 7.9$ Hz). Für das Pt-Derivat **25** können diese Kopplungen nicht aufgelöst werden. Die ^{31}P -NMR-Spektren von **24** und **25** lassen jeweils zwei Dubletts [**24**: $\delta = -18.83$ (C_5H_4), 9.37 (C_7H_6); **25**: $\delta = -18.06$ (C_5H_4), 10.33 (C_7H_6)] mit $^2J_{P,P}$ -Kopplungskonstanten von 19.6 Hz (**24**) bzw. 11.2 Hz (**25**) erkennen. Erwartungsgemäß zeigt **25** zudem noch Pt-Satelliten, wobei die $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten ($^1J_{P5,Pt} = 1830$ Hz, $^1J_{P7,Pt} = 1854$ Hz) im Vergleich zu **19** und **20** deutlich kleiner sind. Somit belegt auch die Größenordnung der ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplungskonstante die vorgeschlagene *cis*-Konformation von **25**.^[185]

Genauere Einblicke in die Festkörperstrukturen von **23** und **25** ermöglichen Röntgenstrukturanalysen. Geeignete Einkristalle werden hierbei jeweils durch Kristallisation aus C_6D_6 bei RT erhalten. Beide Spezies kristallisieren in Form blauer Blöcke in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 27, 28).

Die Substitution der Cl-Substituenten in **17** gegen Methylgruppen beeinflusst den ungespannten Charakter von **23** kaum. Die beiden carbocyclischen Ringsysteme stehen in **23** nahezu coplanar zueinander, was durch den Kippwinkel $\alpha = 2.84(5)^\circ$ und den Deformationswinkel $\delta = 177.82^\circ$ belegt wird. Die η^5 -Koordination des Trochrocenrückgrates ist zudem nahezu ideal, wie aus den engen Bereichen der Cr-C- [2.1695(15)–2.1967(15) Å] und C-C-Bindungslängen [1.414(2)–1.430(2) Å] ersichtlich ist. Gleiches gilt für die η^7 -Koordination des C_7H_6 -Rings [Cr-C: 2.1424(15)–2.1782(16) Å; C-C: 1.402(2)–1.416(2) Å]. Die Verdrillung der beiden Ringsysteme zueinander ist in **23** im Vergleich zu **17** etwas stärker ausgeprägt ($\tau = 39.59^\circ$), ebenso wie die Auslenkung der beiden P-Atome aus den jeweiligen Ringebenen ($\beta_{Cp} = 7.5^\circ$; $\beta_{Cht} = 9.5^\circ$). Diese Befunde gehen mit einem leicht aufgeweiteten Bisswinkel [$\beta_n = 104.281^\circ$] sowie aufgeweiteten P-Pd-Me-Winkeln [P1-Pd-C4 = 89.27(4)° bzw. P2-Pd-C3 = 85.61(4)°] einher. Hierdurch resultiert zudem ein im Vergleich zu **17** deutlich verkleinerter C1-Pd-C2 Winkel von 81.27(6)°. Die anderen Strukturparameter wie die P-C_{ipso}- [1.8125(16) Å bzw. 1.8494(15) Å], die Pd-P- [2.3242(5) Å bzw. 2.3469(4) Å] und Pd-C-Bindungslängen [2.1204(15) Å bzw. 2.1269(14) Å] zeigen keine Auffälligkeiten und liegen im erwarteten Bereich.

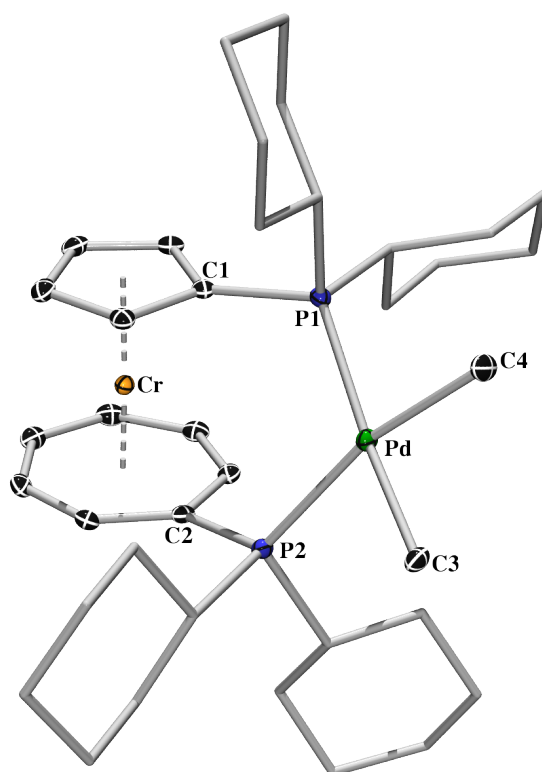


Abb. 27: Molekülstruktur von **23** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoiden der Cy-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Molekülstruktur von **25** im Festkörper ist vergleichbar zu der von **23** und belegt somit erneut die Gegenwart eines ungespannten [3]Trochrocenophans mit einer *cis*-Koordination der beiden P-Zentren an das verbrückende Pt-Atom. Die Verdrillung der beiden π -gebundenen Liganden ($\tau = 35.98^\circ$) hat erwartungsgemäß keinen schwerwiegenden Einfluss auf die nahezu ideale Geometrie der Trochroceneinheit. Die Ringsysteme stehen annähernd coplanar zueinander [$\alpha = 1.73(31)^\circ$, $\delta = 179.62^\circ$] und weisen eine ungestörte η^5 - bzw. η^7 -Koordination zum Cr-Zentrum auf [C–Cr: = 2.160(5)–2.189(6) Å (C₅H₄), 2.136(5)–2.171(5) Å (C₇H₆); C–C: 1.411(9)–1.437(7) Å (C₅H₄), 1.392(8)–1.416(7) Å (C₇H₆)]. Die P-Zentren zeigen in **25** eine vergleichbare Auslenkung aus den jeweiligen Ringebenen ($\beta_{Cp} = 3.8^\circ$; $\beta_{Cht} = 7.1^\circ$) wie in **24**. Das Platinatom nimmt eine verzerrt quadratisch-planare Koordination ein, wobei die Pt–P- [P1–Pt: 2.2789(14) Å, P2–Pt: 2.2711(13) Å] und Pt–C-Bindungslängen [2.103(5) Å bzw. 2.109(5) Å] in einem typischen Bereich liegen. Vermutlich aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Methylgruppen im Vergleich zu den Cy-Substituenten in **23** wird in **25** ein geringfügig verkleinerter Bisswinkel $\beta_n = 102.29(5)^\circ$ und ein aufgeweiteter C3–Pt–C4-Winkel von 83.97(24)° beobachtet.

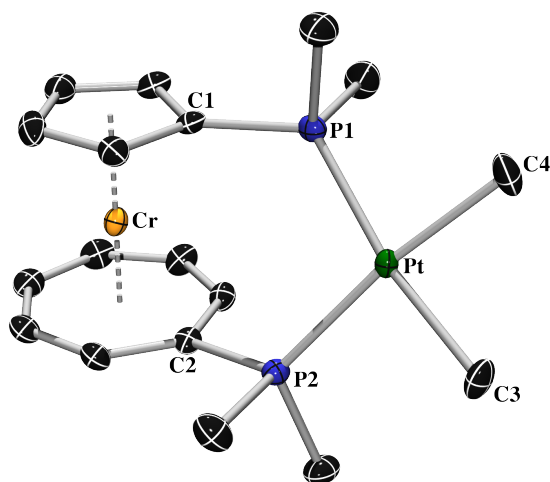


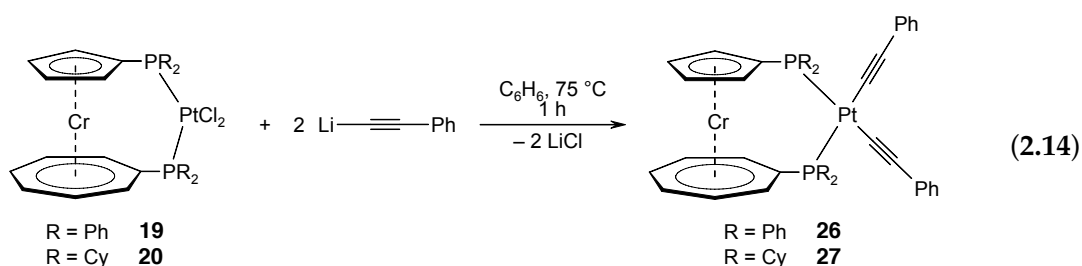
Abb. 28: Molekülstruktur von **25** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoiden der Cy-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.3.3.2 Synthese, Struktur und Eigenschaften von



Alkynylsubstituenten stellen eine weitere potentiell interessante Variation zur Funktionalisierung der MCl_2 -verbrückten [3]Trochrocenophane **16** – **21** dar. Die Einführung dieser Funktionalität wurde bereits für $[(\text{dppf})\text{PtCl}_2]$ von Wong *et al.* in einer CuI-katalysierten Chlorid-Alkin-Metathese mit $\text{H-C}\equiv\text{C-Ph}$ demonstriert.^[186] Es wurde deshalb exemplarisch an den $[\text{PtCl}_2]$ -verbrückten Spezies **19** und **20** versucht, analoge trochrocenbasierte Systeme darzustellen, welche aufgrund der zu erwartenden höheren Löslichkeit zudem zur vollständigen Charakterisierung dieser Ausgangsverbindungen herangezogen werden sollten. Als Strategie zur Darstellung dieser Spezies wurde hierbei auf die Salzeliminierung mit dem leicht zugänglichen $\text{Li-C}\equiv\text{C-Ph}$ zurückgegriffen.

Die Synthese von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$ (**26**) gelingt durch Umsetzung von **19** mit $\text{Li-C}\equiv\text{C-Ph}$ in Benzol bei 75°C . Hierbei handelt es sich um eine heterogene Reaktion, in deren Verlauf die farblose Lösung allmählich die rot-braune Farbe des Produkts **26** annimmt. Aufarbeitung liefert **26** in Form eines rot-braunen Feststoffs in einer Ausbeute von 37% (Gl. 2.14).



Bei der Reaktion muss die Stöchiometrie exakt eingehalten werden, da die Verwendung eines Überschusses Li-C≡C-Ph zur Zersetzung von **26** unter Bildung von **7** führt. Der alternative Einsatz von Na-C≡C-Ph ist mit keinerlei Umsetzung zu **26** verbunden. Während niedrige Temperaturen (40 °C) zu keiner Reaktion von **19** führen, resultiert die Erhöhung der Temperatur auf 60 °C in der Zersetzung zu **7**. Auch bei Verwendung von THF oder Toluol als Lösungsmittel wird hauptsächlich die Zersetzung zu **7** beobachtet.

Als optimale Reaktionsbedingung hat sich somit die Umsetzung von **19** mit Li-C≡C-Ph in Benzol bei 60 °C für 75 min. erwiesen. **26** erweist sich in Lösung als thermisch nicht stabil (Zersetzung zu **7**), kann jedoch als Feststoff unter Inertbedingungen unbegrenzt aufbewahrt werden.

Die vollständige Charakterisierung von **26** gelingt durch NMR-Spektroskopie in Lösung. In Übereinstimmung mit einer ungespannten [3]Trochrocenophanstruktur zeigt das ¹H-NMR-Spektrum zwei Multipletts für die C₅H₄-Protonen [δ = 3.52 (β), 3.97 (α)] und drei Signale für die C₇H₆-Ringprotonen [δ = 4.99 (β), 5.25 (γ), 5.93 (α)]. Die Einführung der Alkynylgruppen in **19** führt zu einem sehr ähnlichen Aufspaltungsmuster der ¹H-NMR-Signale von **26**, welches aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Struktur der *ansa*-Brücke lediglich geringfügig andere chemische Verschiebungen aufweist. Die Signale der Alkynyleinheit werden bei δ = 6.85–6.90, 6.94–6.99 und 7.18–7.21 im Integrationsverhältnis 2:4:4 detektiert, wobei der analoge [(dppf)Pt(C≡C-Ph)₂]-Komplex^[186] lediglich zwei Signale im Integrationsverhältnis 4:6 aufweist [δ = 6.77–6.81, 6.96–7.00]. Während die Kohlenstoffatome der -C≡C-Einheit nicht im ¹³C-NMR-Spektrum detektiert werden können, liefern die Alkynyl-gebundenen Ph-Gruppen Signale bei δ = 125.14, 127.74 und 131.77. Ansonsten folgt das ¹³C-NMR-Spektrum von **26** dem Trend des ¹H-NMR-Spektrums und alle anderen Signale zeigen im Vergleich zu **7** keine signifikanten Unterschiede. Erwähnenswert sind lediglich die deutlich kleineren Kopplungskonstanten der *ortho*-C-Atome (²J_{C,P} = 11.4/11.3 Hz). Das ³¹P-NMR-Spektrum von **26** zeigt erwartungsgemäß zwei Dubletts bei δ = 8.56 und 36.70, welche im Vergleich zu **19** nur minimal hochfeldverschoben sind. Die ²J_{P,P}-Kopplungskonstanten in **26** sind mit 17.4 Hz jedoch deutlich größer als in **19**. Aufgrund der erhöhten Löslichkeit von **26** in C₆D₆ können zudem die ¹J_{P,Pt}-Kopplungskonstanten aufgelöst werden [2319 Hz (C₅H₄), 2338 Hz (C₇H₆)], deren Größenordnung vergleichbar zu [(dppf)Pt(C≡C-Ph)₂] ist (2365 Hz).^[186]

Die Darstellung von [(Cr(η^5 -C₅H₄PCy₂)(η^7 -C₇H₆PCy₂))Pt(C≡C-Ph)₂] (**27**) erfolgt auf analoge Weise durch Umsetzung von **20** mit Li-C≡C-Ph in Benzol für 1 h bei 75 °C, wobei in diesem Fall eine Grünfärbung der anfangs farblosen Reaktionslösung zu erkennen ist. Nach Aufarbeitung kann **27** als braun-grüner Feststoff in einer Ausbeute von 59% isoliert werden. Während Lösungen von **27** in C₆D₆ auch unter photolytischen Bedingungen stabil sind, resultiert das

Erhitzen von **27** in Lösung über 75 °C in der Zersetzung zu **8**. Im Vergleich zu **26** ist die Zersetzungstendenz von **27** jedoch nicht ganz so stark ausgeprägt. Die Darstellung von **27** ist alternativ auch mit Na-C≡C-Ph in C₆D₆ (20 min., 75 °C) möglich, wobei jedoch schlechtere Ausbeuten (42%) erhalten werden. Sowohl längeres Erhitzen, als auch die Durchführung der Reaktion in THF (Li-C≡C-Ph und Na-C≡C-Ph) führt lediglich zur Bildung des Zersetzungsproduktes **8**.

Erneut erfolgt die eindeutige Identifizierung von **27** durch NMR-Spektroskopie in Lösung. Die erhaltenen NMR-Parameter zeigen hierbei keine Auffälligkeiten und ähneln stark den für **8** bzw. **26** erhaltenen Aufspaltungsmustern und Werten. Gleiches gilt für das ¹³C-NMR-Spektrum von **27**. *J*_{C,P}-Kopplungskonstanten können jedoch aufgrund der großen Halbwertsbreite der Signale nicht aufgelöst werden. Auch *ipso*-Kohlenstoffatome sowie die Pt-gebundenen -C≡C-Kohlenstoffatome werden nicht detektiert. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt wiederum zwei Doublets bei δ = 10.35 und 37.14 mit einer ²*J*_{P,P}-Kopplungskonstante von 16.2 Hz, wobei die chemischen Verschiebungen vergleichbar zur [PtCl₂]-verbrückten Spezies **20** sind. Die ¹*J*_{P,Pt}-Kopplungskonstanten weisen zudem einen ähnlichen Wert wie in **26** auf. Die ²*J*_{P,P}-Kopplungskonstanten von **27** [2327 Hz (C₅H₄), 2316 Hz (C₇H₆)] sind ebenfalls vergleichbar zu den verwandten Systemen **26** und [(dppf)Pt(C≡C-Ph)₂],^[186] jedoch deutlich kleiner als in **20**.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **26** und **27** bestätigen somit die vorgeschlagene Zusammensetzung, wobei jedoch keine direkten Belege für die Gegenwart der -C≡C-Funktionalität erhalten werden konnten. Aus diesem Grund wurden zusätzlich UV-Vis- und IR-spektroskopische Untersuchungen an **26** und **27** durchgeführt. Das IR-Spektrum von **26** zeigt im Festkörper zwei breite Signale bei ν(C≡C) = 2087 und 2117 cm⁻¹, das für **27** ein breites Signal bei ν(C≡C) = 2117 cm⁻¹. Diese Befunde sind in sehr guter Übereinstimmung mit der analogen [(dppf)Pt(C≡C-Ph)₂]-Verbindung, welche C≡C-Streckschwingungen bei ν(C≡C) = 2112 und 2120 cm⁻¹ aufweist. Auch die UV-Vis-Spektroskopie hat sich zur Charakterisierung von C≡C-Gruppen als hilfreich erwiesen.^[187-190] So konnten für [Cl(PMe₃)₂Pt(C≡C-Ph)] in Hexan beispielsweise Übergänge zwischen 250 und 300 nm dem C≡C-Ph-Liganden zugewiesen werden.^[188] UV-Vis-Spektren von **26** und **27** in Hexan in einem Bereich von 250–450 nm sind in Abb. 30 dargestellt.

Da beide Spezies relativ schlecht löslich in Hexan sind, können lediglich gesättigte Lösungen zur Bestimmung der Absorptionsmaxima herangezogen werden. Die Übergänge der C≡C-Einheit von **26** werden bei λ_{max} ≈ 257, 328 nm als breite Absorptionsmaxima, die von **27** bei λ_{max} = 245, 265 und 311 nm als deutlich schärfere Signale detektiert (Abb. 29). Der Vergleich mit verwandten Systemen^[187-190] untermauert somit weiter die vorgeschlagenen Konstitutionen von **26** und **27** mit Pt-gebundenen -C≡C-Ph-Substituenten.

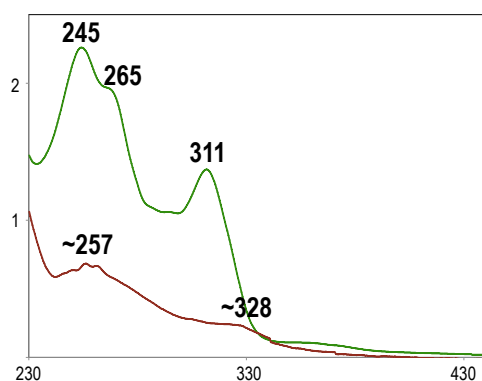


Abb. 29: UV-Vis Absorptionsspektren von **26** (rote Linie) und **27** (grüne Linie) in Hexan.

Die Molekülstrukturen von **26** und **27** können zudem durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden. **26** kristallisiert in Form brauner Blöcke in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 30), **27** in Form grüner Platten in der triklinen Raumgruppe $P-1$ (Abb. 31).

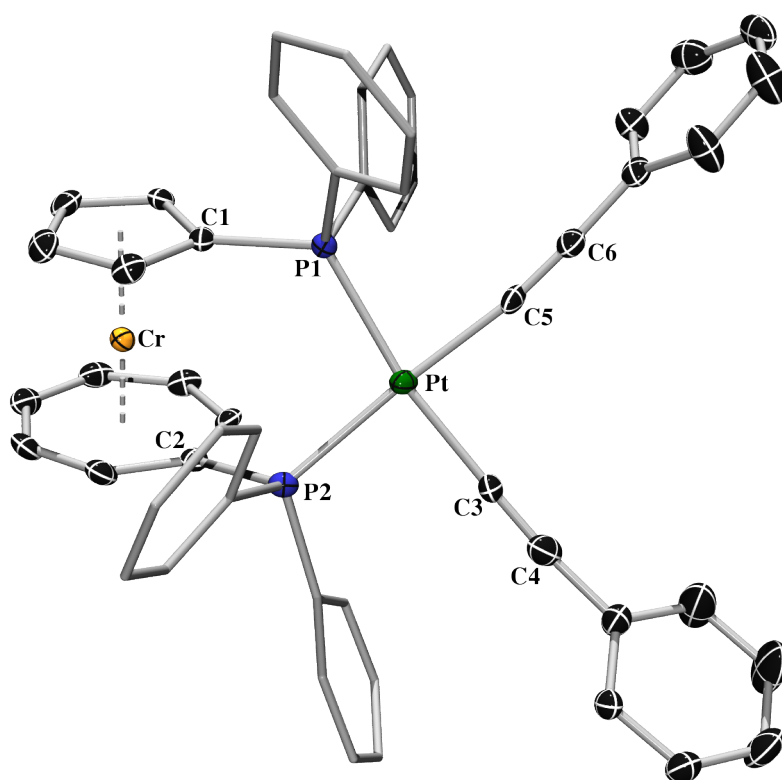


Abb. 30: Molekülstruktur von **26** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, die Fehlordnung der Trochroceneinheit und Ellipsoiden der Ph-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Eine ausgeprägte Fehlordnung der π -koordinierten Ringsysteme in **26** bzw. des $-C\equiv C-Ph$ -Fragments in **27** verhindert jedoch eine detaillierte Diskussion der entsprechenden Strukturparameter. Nichtsdestotrotz wird in beiden Fällen die Gegenwart von [3]Trochrocenophanen mit η^1 -gebundenen $-C\equiv C-Ph$ -Einheiten belegt.

Erwartungsgemäß weist **26** eine nahezu ungespannte Molekülstruktur auf, wie aus dem Kippwinkel $\alpha = 2.58(6)^\circ$ und dem Torsionswinkel $\delta = 178.85^\circ$ hervorgeht. Die Verdrillung der beiden Ringsysteme zueinander ist im Vergleich zu **19** geringfügig stärker ausgeprägt ($\tau = 37.73^\circ$). Sowohl die C_{ipso} -P-Bindungslängen [C1-P1 = 1.813(7) Å, C2-Pd = 1.821(7) Å] als auch die Auslenkung der P-Zentren aus den jeweiligen Ring-Ebenen ($\beta_{Cp} = 2.9^\circ$, $\beta_{Cht} = 8.5^\circ$) sind vergleichbar zu **19**. Gleiches gilt für den Bisswinkel $\beta_n = 100.62(3)^\circ$, welcher nahezu identisch wie in **19** und [(dppf)Pt(C≡C-Ph)₂] ist [100.025(14)°].^[186] Wie in **19** nimmt das Pt-Zentrum eine nur leicht verzerrte quadratisch-planare Koordinationssphäre ein [P2-Pt-C3: 88.39(19)°; P1-Pt-C5: 82.83(9)°; C3-Pt-C5: 88.26(14)°], wobei die Pt-P-Bindungen deutlich unterschiedlich sind [P1-Pt: 2.3122(9) Å; P2-Pt: 2.3000(10) Å]. Die Parameter der Pt-C≡C-Ph-Fragmente lassen eine vergleichbare Bindungssituation wie in [(dppf)Pt(C≡C-Ph)₂] erkennen.^[186] So wird auch in **26** eine Abweichung von der Linearität beobachtet (Tab. 10) und die Pt-C- [Pt-C3: 2.008(3) Å; Pt-C5: 2.016(4) Å] und C≡C-Bindungslängen [C3-C4: 1.194(5) Å, C5-C6: 1.191(5) Å] sind denen von [(dppf)Pt(C≡C-Ph)₂] [1.199(2) Å, 1.195(2) Å] sehr ähnlich.^[186]

	26	[(dppf)Pt(C≡C-Ph) ₂]
Pt-C3-C4	178.33(34)	173.20(14)
Pt-C5-C6	172.67(30)	176.66(16)
C3-C4- <i>ipso</i> -C	175.04(42)	176.331(18)
C5-C6- <i>ipso</i> -C	176.87(38)	177.4(2)

Tab. 9: Bindungswinkel [°] der Phenylacetyleneinheit in **26** und [(dppf)Pt(C≡C-Ph)₂]^[186].

Erwartungsgemäß spiegelt sich auch für **27** der ungespannte Charakter im Kippwinkel $\alpha = 3.21(48)^\circ$ und dem Deformationswinkel $\delta = 178.12^\circ$ wider. Im Gegensatz dazu zeigt **27** aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der Cy-Substituenten im Vergleich zu **22** einige interessante geometrische Unterschiede. So ist der Torsionswinkel $\tau = 31.25^\circ$ in **27** deutlich kleiner als in **26** ($\tau = 37.73^\circ$), was zudem mit einer Aufweitung des Bisswinkels $\beta_n = 103.85(6)^\circ$ verbunden ist. Die Auslenkung der P-Zentren aus den Ringebenen ($\beta_{Cp} = 4.4^\circ$, $\beta_{Cht} = 5.8^\circ$) ist hingegen vergleichbar zu der Situation in **26**, jedoch deutlich weniger stark ausgeprägt als im [PtCl₂]-verbrückten Precursor **20**.

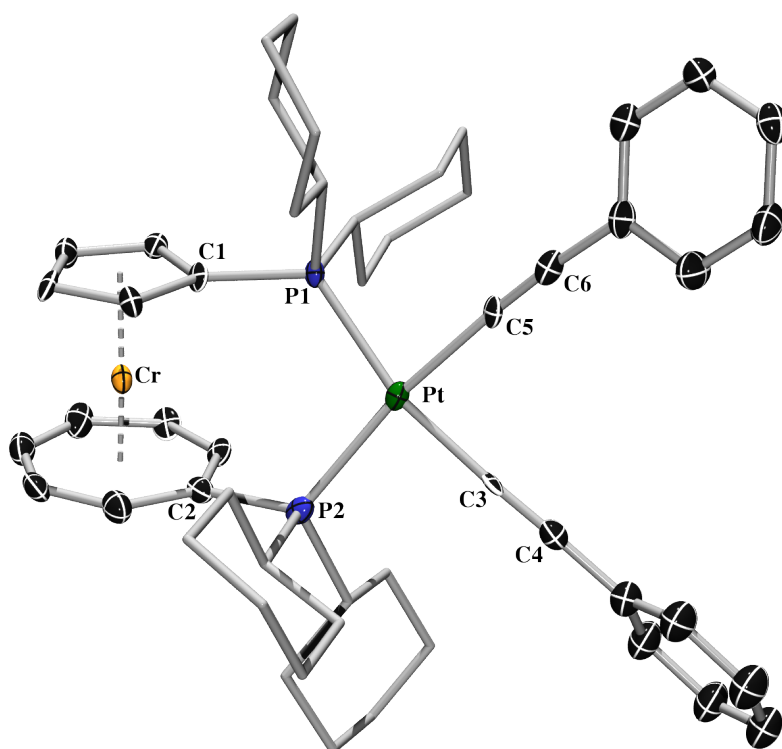


Abb. 31: Molekülstruktur von **27** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoide der Cy-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Fehlordnung der $C\equiv C$ -Ph-Einheit bei C3–C4 ist ebenfalls nicht dargestellt.

Für das Pt-Zentrum wird eine zu **26** und $[(dppf)Pt(C\equiv C-Ph)_2]$ -analoge, verzerrt quadratisch-planare Koordinationssphäre aufgefunden, wie aus den Pt–P- [Pt–P1: 2.3035(16) Å, Pt–P2: 2.3193(18) Å] und Pt–C-Bindungslängen [Pt–C3: 1.971(3) Å, Pt–C5: 2.021(6) Å] sowie den entsprechenden Bindungswinkeln [P1–Pt–C5: 86.55(18)°, P2–Pt–C3: 88.78(19)°, C3–Pt–C5: 81.78(20)°] hervorgeht. Die Winkel und Bindungslängen der Alkinyleinheit sind im Vergleich zu **26** und $[(dppf)Pt(C\equiv C-Ph)_2]$ in ähnlichen Bereichen aufzufinden (Tab. 10),^[186] wobei die Abweichung von der Linearität in **27** ebenfalls stärker ausgeprägt ist als in **26**.

Pt–C3	1.971(3) / 2.02714(30)	Pt–C5	2.021(6)
C3–C4	1.1963 / 1.1963	C5–C6	1.2005(95)
Pt–C3–C4	177.10(9) / 162.47(9)	Pt–C5–C6	168.39(58)
C3–C4– <i>ipso</i> -C	175.84 / 175.84	C5–C6– <i>ipso</i> -C	175.75(71)

Tab. 10: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylacetyleneinheit in **27**. Daten der fehlgeordneten Einheit sind *kursiv* dargestellt.

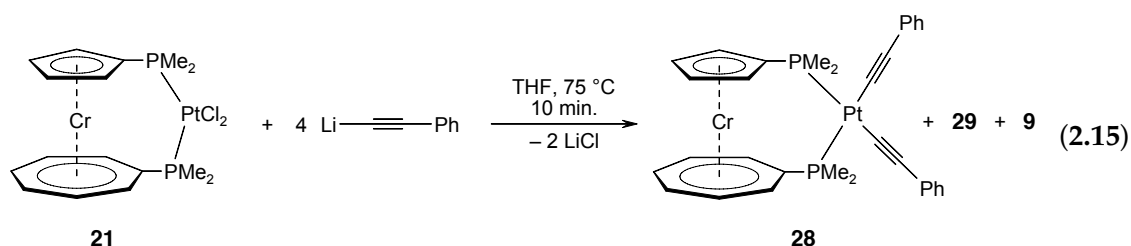
2.3.3.3 Umsetzung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{MCl}_2]$

(21: M = Pt, 18: M = Pd) mit Na-C≡C-Ph

Umsetzung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{PtCl}_2]$ (21) mit Na-C≡C-Ph

Im Gegensatz zur Darstellung von **26** und **27** führt die Umsetzung von **21** mit einem geringen Überschuss Li-C≡C-Ph in THF hauptsächlich zur Bildung des Zersetzungsproduktes **9** neben geringen Mengen einer weiteren neuartigen Spezies (**29**). Bei Verwendung von Na-C≡C-Ph kann in der Reaktionslösung hingegen die Gegenwart der gewünschten Verbindung $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$ (**28**) belegt werden, wobei diese jedoch mit **9** und **29** verunreinigt vorliegt. Längere Reaktionszeiten führen unabhängig von der Temperatur fast ausschließlich zu Zersetzung unter Bildung von **9**. Auch die Durchführung der Reaktion in Benzol erlaubt keine selektive Darstellung von **28**.

Die Synthese von **28** erfolgt bevorzugt durch kurzzeitiges Erhitzen (10 min.) einer Mischung von **18** und Na-C≡C-Ph in THF auf 75 °C. Aufarbeitung liefert einen hellgrünen Feststoff dessen Zusammensetzung laut NMR-Spektroskopie zum Großteil Verbindung **28** entspricht, verunreinigt mit Spuren an **9**, welche nicht abgetrennt werden konnten (Gl. 2.15).



Die NMR-spektroskopischen Daten von **28** belegen die Gegenwart eines Alkynyl-substituierten [3]Trochrocenophans in Lösung. Im Vergleich zur analogen Methyl-funktionalisierten Spezies **25** deutet das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **28** eine veränderte elektronische Struktur an. So werden die P-gebundenen Methylgruppen tieffeldverschoben in Form zweier Dubletts bei $\delta = 1.65$ und 2.01 detektiert. Auch die Signale des Trochrocengrundgerüsts [C_5H_4 : $\delta = 3.63$ (α), 3.67 (β); C_7H_6 : $\delta = 5.27$ (β), 5.47 (γ), 5.51 (α)] werden bei geringfügig anderen chemischen Verschiebungen aufgefunden. Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **28** spiegelt diese Befunde wider. Aufgrund der veränderten chemischen Umgebung werden die Methyl-Gruppen in Form von vier unterschiedlichen Singulets beobachtet [$\delta = 17.18, 17.38, 17.50, 17.84$] und auch die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der Trochroceneinheit deuten eine veränderte elektronische Umgebung an. So werden die α -C-Signale der C_5H_4 -Einheit bei $\delta = 78.49$ und die β -Signale bei $\delta = 79.61$ detektiert, wobei eine Zuordnung eindeutig durch die $^2J_{\text{C,P}}$ -Kopplungskonstanten erfolgen kann [$^2J_{\text{C,P}} = 11.3$ Hz (α), 6.6 Hz (β)]. Die Signale des C_7H_6 -Rings werden im Unterschied zu den bisher beschriebenen [n]Trochrocenophanen bei $\delta = 86.66$ (s, γ), 87.18 (d, β , $^3J_{\text{C,P}} = 11.3$ Hz)

und 89.59 (d, α , ${}^2J_{C,P} = 15.7$ Hz) aufgefunden. In Analogie zu **26** und **27** können sowohl die *ipso*-Kohlenstoffatome als auch die quartären C-Atome der C \equiv C-Ph-Einheit nicht beobachtet werden. Einen eindeutigen Beleg für die Bildung von **28** liefert zudem das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, welches zwei Dubletts bei $\delta = -23.74$ und 5.86 mit ${}^2J_{P,P}$ -Kopplungskonstanten (15.7 Hz) und ${}^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten [2250 Hz (C $_5$ H $_4$ PMe $_2$), 2265 Hz (C $_7$ H $_6$ PMe $_2$)] aufweist. Letztere sind im Vergleich zu **26**, **27** und [(dppf)Pt(C \equiv C-Ph) $_2$]^[186] leicht verkleinert, was vermutlich auf eine unterschiedliche geometrische Anordnung am Pt-Zentrum durch die kleineren Me-Gruppen zurückzuführen ist. Da eine Isolierung von **28** in analysenreiner Form nicht gelingt, können keine weiterführenden Untersuchungen (IR-, UV-Vis-Spektroskopie) zur Bestätigung der Konstitution durchgeführt werden.

Wie bereits erwähnt, ist die Darstellung von **28** mit der Bildung eines Nebenproduktes **29** verbunden. Alle Versuche, dessen gute Löslichkeit in Hexan auszunutzen und **28** hierdurch zu isolieren, schlagen jedoch fehl. Die selektive Darstellung von **29** sowie die Isolierung in größeren Mengen gelingt nicht, weshalb auch hier lediglich die NMR-spektroskopischen Daten Aufschluss über die Zusammensetzung liefern können.

Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei identische Signalsätze für das Trochroengrundgerüst und die P-gebundenen Me-Gruppen mit gleicher Intensität und vergleichbarem Aufspaltungsmuster. Demnach werden die Protonen der Methylgruppen als vier Multipletts im Integrationsverhältnis von 6:6:6:6 bei $\delta = 1.61, 1.68, 1.92$ und 1.99 detektiert und es werden je zwei Resonanzen für die α - ($\delta = 4.06, 4.12$) bzw. β -Protonen ($\delta = 3.94, 3.96$) des C $_5$ H $_4$ -Rings aufgefunden. Die C $_7$ H $_6$ -Ringprotonen sind in Form von vier Multipletts bei $\delta = 5.59, 5.64, 6.06$ und 6.17 mit einer relativen Intensität von 6:2:2:2 zu erkennen. Besonders charakteristisch ist zudem das Fehlen weiterer Signale wie z.B. für eine Alkinylfunktionalität im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **29**. Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **28** liefert die gleichen Befunde und es wird ein doppelter Signalsatz erhalten. Das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt die Gegenwart eines AA'XX'-Spinsystems mit Signalen bei $\delta = -45.12$ und -16.38 an, welches auf die Anwesenheit von vier nicht äquivalenten P-Zentren zurückzuführen ist (Abb. 32).

Mit Hilfe von Spektrensimulation können die vier zugehörigen ${}^2J_{P,P}$ - bzw. die zwei ${}^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten extrahiert werden. Die Auswertung der Simulation offenbart folgende ${}^2J_{P,P}$ -Kopplungen: zum einen die Kopplung zwischen zwei C $_7$ H $_6$ -gebundenen P-Zentren (P7,P7*; 76.6 Hz) und die Kopplung zwischen zwei C $_5$ H $_4$ -gebundenen P-Zentren (P5,P5*; 67.3 Hz); zum anderen Kopplungen zwischen C $_5$ H $_4$ - und C $_7$ H $_6$ -gebundenen P-Zentren einer Trochroceneinheit (P5,P7/P5*,P7*; 71.6 Hz) sowie Kopplungen zwischen C $_5$ H $_4$ - und C $_7$ H $_6$ -gebundenen P-Zentren zweier unterschiedlicher Trochroceneinheiten (P5,P7*/P5*,P7; 34.5 Hz).

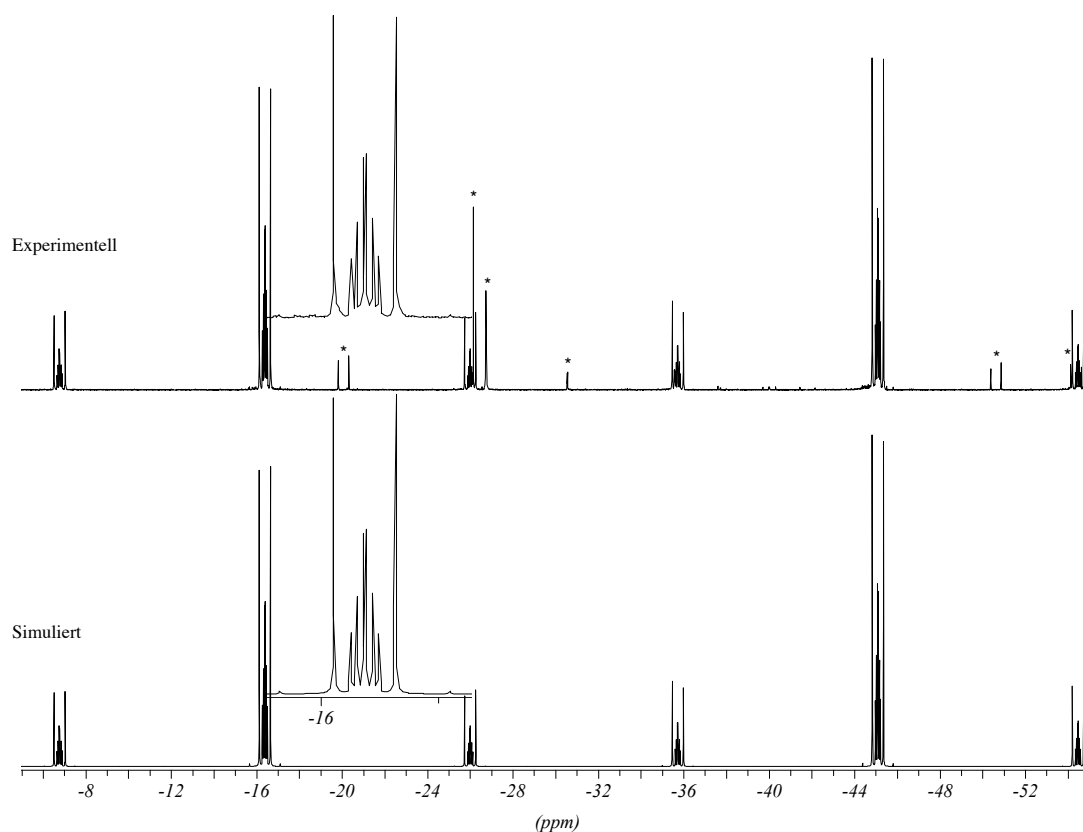


Abb. 32: Experimentell erhaltenes und simuliertes ^{31}P -NMR-Spektrum von **29** (* = nicht zuordenbare Verunreinigungen).

Die zusätzlichen $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten können zu 3797 Hz ($^1J_{\text{P5,Pt}}$) und 3896 Hz ($^1J_{\text{P7,Pt}}$) bestimmt werden, wobei deren Größenordnung auf die Gegenwart eines Pt^0 -Systems hindeutet (vgl. $[\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$: $^1J_{\text{P,Pt}} = 3806$ Hz).^[191] Auch die chemische Verschiebung des Signals im ^{195}Pt -NMR-Spektrum von **29** bei $\delta = -4952.7$ lässt ein Pt^0 -Zentrum vermuten (vgl. $[\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$: $\delta = -4728$).^[192] Die NMR-spektroskopischen Daten lassen somit auf eine Koordination zweier 1,1'-Bis(phosphanyl)trochrocen-Liganden **9** an ein Pt^0 -Zentrum schließen (Abb. 33).

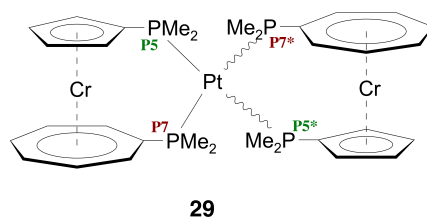


Abb. 33: Vermutliche Konstitution von **29** und Definition von P5(*) und P7(*) zur Zuordnung der $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten.

Ein ähnliches Strukturmotiv wurde bereits für die Umsetzung von 2 Äq. $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)]$ mit $[(\text{cod})_2\text{Pd}]$ beschrieben, wobei auch in diesem Fall ein endgültiger Beleg für die Molekülstruktur durch eine Röntgenstrukturanalyse noch aussteht.^[159]

Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie deutet auch hier auf ein AA'BB'-Spinsystem mit zwei identischen Triplets bei $\delta = -16.6$ und 11.9 und $^2J_{P,P}$ -Kopplungskonstanten von 25.0 Hz ($P5,P7/P5^*,P7^*$), 33.5 Hz ($P5,P7^*/P5^*,P7$), 11.5 Hz ($P7,P7^*$) und 22.6 Hz ($P5/P5^*$) hin. Trotz der verhältnismäßig großen Unterschiede in der Größe der Kopplungskonstanten ist davon auszugehen, dass **29** wie in Abb. **33** gezeigt vorliegt.

Weiterführende Experimente sollen zusätzlich Belege für die postulierte Molekülstruktur von **29** liefern. So liefert die Reduktion des $[\text{PtCl}_2]$ -verbrückten [3]Trochrocenophans **21** mit Natriumnaphthalid ein ^{31}P -NMR-Spektrum, welches das oben beschriebene typische Aufspaltungsmuster und vergleichbare chemischen Verschiebungen aufzeigt. Auch die Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ mit 2 Äq. **9** liefert unter Eliminierung der labil gebundenen nbe-Liganden eine zu **29** identischen ^{31}P -NMR-Signalsatz.

Umsetzung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (**18**) mit $\text{Na-C}\equiv\text{C-Ph}$

Auch die Umsetzung von **18** mit $\text{Li-C}\equiv\text{C-Ph}$ in THF führt laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie nicht zur Bildung einer $-\text{C}\equiv\text{C-Ph}$ -substituierten Pd-Spezies der Zusammensetzung $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$. Stattdessen zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum erneut ein AA'XX'-Spinsystem, was auf die Entstehung einer zu **29** analogen Verbindung (**30**) hindeutet. Während die Verwendung von $\text{Na-C}\equiv\text{C-Ph}$ die gleichen Befunde liefert, resultiert die Umsetzung in Benzol ($\text{Li-C}\equiv\text{C-Ph}$ oder $\text{Na-C}\equiv\text{C-Ph}$) in der Bildung von mehreren Spezies, deren ^{31}P -NMR-Signale als Dubletts mit sehr kleinen Kopplungskonstanten [~ 5 Hz] beobachtet werden.

Die selektive Darstellung von **30** gelingt erneut durch kurzzeitiges Erhitzen (20 min.) einer Mischung aus **18** und $\text{Na-C}\equiv\text{C-Ph}$ in THF auf 75°C . Nach Aufarbeitung kann **30** als braungrüner Feststoff in einer Ausbeute von 50% isoliert werden.

Im Gegensatz zu den NMR-spektroskopischen Befunden von **29** zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **30** lediglich einen Signalsatz. Die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale von **30** liegen hierbei jeweils in den entsprechenden Bereichen der analogen Pt-Spezies **29** bzw. der Precursormoleküle **9** bzw. **18**. Gleiches gilt für die ^{13}C -NMR-Resonanzen von **30**, welche anhand der chemischen Verschiebungen bzw. durch 2D-NMR-Korrelationsspektren zugeordnet werden können. Im Gegensatz zu **29** können zudem die *ipso*-Kohlenstoffatome eindeutig mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden (C_5H_4 : $\delta = 93.33$, C_7H_6 : $\delta = 106.37$). Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **30** zeigt zwei Multipletts bei $\delta = -30.55$ und -2.01 , wobei die $^2J_{P,P}$ -Kopplungskonstanten von 41.4 Hz ($P5,P7/P5^*,P7^*$), 9.42 ($P5,P7^*/P5^*,P7$), 38.4 Hz ($P5,P5^*$) und 44.0 Hz ($P7,P7^*$) durch Spektrensimulation bestimmt werden konnten (Abb. **34**). Diese sind

im Vergleich zur analogen Pt-Spezies **28** deutlich kleiner, im Vergleich zur verwandten Ti-Verbindung $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}_2\text{Ni}^0]$ ^[159] jedoch signifikant größer. Die NMR-spektroskopischen Parameter lassen demnach eine zu **29** analoge Zusammensetzung von **30** erwarten, weshalb hier ebenfalls von der Koordination zweier 1,1'-Bis(phosphanyl)trochrocenliganden an ein Pd⁰-Zentrum auszugehen ist. Dies kann zudem durch das Ergebnis einer Elementaranalyse weiter untermauert werden.

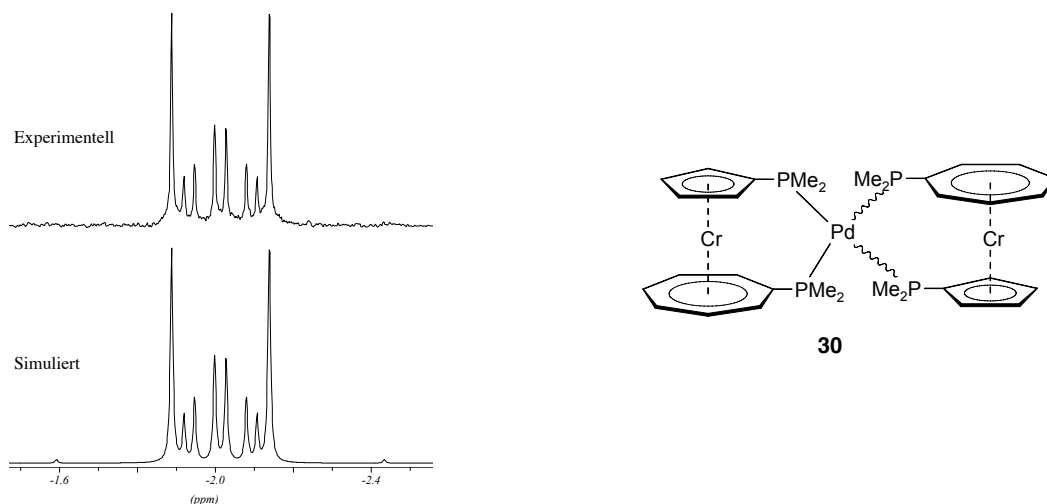


Abb. 34: Experimentell bestimmtes und simuliertes ³¹P-NMR-Spektrum der Resonanz bei $\delta = -2.01$ sowie vermutete Zusammensetzung von **30**.

2.3.4 Katalytische Eigenschaften von $[\{\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\text{C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{PdCl}_2]$

(**16**: R = Ph, **17**: R = Cy, **18**: R = Me)

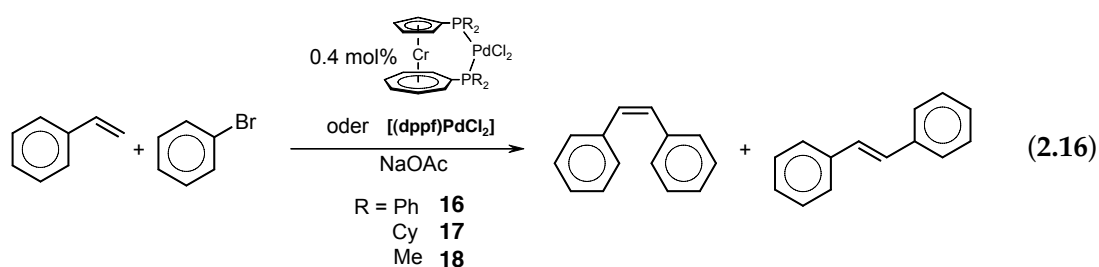
Die Verwendung von 1,1'-Bis(phosphanyl)ferrocenen in diversen C–C-Kupplungsreaktionen als chelatisierende Liganden ist bereits etabliert, wobei das Substitutionsmuster einen deutlichen Einfluss auf die katalytische Effizienz des jeweiligen Prozesses ausübt.^[134,136,137,139,162,183,193] Es konnte zudem gezeigt werden, dass insbesondere chirale 1,1'-Bis(phosphanyl)ferrocen-Liganden zu einem hochstereoselektiven Verlauf beitragen können,^[135,138] da diese die ausgeglichenen sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden auf die katalytischen Eigenschaften des Komplexes übertragen können.^[8]

Auch die $[\text{PdCl}_2]$ -verbrückten [3]Trochrocenophane **16** – **18** stellen asymmetrische, chelatisierende Systeme dar, was deren Einsatz in verschiedenen Kupplungsreaktionen nahe legt. In ersten Vorversuchen werden diese Spezies auf ihre Eignung in der Heck-Reaktion untersucht, welche zu den am besten untersuchten C–C-Kupplungsreaktionen zählt. Die Wahl der Umsetzung von Styrol mit Brombenzol als Testreaktion ist dahingehend vorteilhaft, da zum einen die

Reaktanden einfach zugänglich sind und die Reaktion zum anderen leicht verfolgt und analysiert werden kann.

Um einen direkten Vergleich mit der literaturbekannten Verbindung $[(dppf)PdCl_2]$ zu erhalten, wird diese der analogen Heck-Reaktion unter identischen Bedingungen wie für **16** – **18** unterworfen.

In einem typischen katalytischen Ansatz wird Brombenzol mit Styrol, NaOAc und 0.4 mol% des jeweiligen Katalysators in DMSO vorgelegt (Gl. 2.16).



Die Reaktionsapparatur wird anschließend mit Aluminiumfolie umwickelt, um eine photochemisch-induzierte Isomerisierung von *trans*- zu *cis*-Stilben zu verhindern. Die Ansätze werden auf 135 °C erhitzt und der Verlauf der Umsetzung nach definierten Zeitintervallen mittels GC/MS-Analyse untersucht.

Vorversuchen zufolge ist die Verwendung größerer Mengen an Katalysator nicht zu empfehlen, da die Umsetzung sonst zu schnell für eine aussagekräftige und genaue Auswertung abläuft. Auch die Verwendung anderer Lösungsmittel (Acetonitril, Dimethylacetamid) erlaubt keine Steigerung der Effizienz bzw. Selektivitäten.

Der Umsatz in Bezug auf Brombenzol ist bei Verwendung von **16** als Katalysator (94%), im Vergleich zu $[(dppf)PdCl_2]$ (88%) deutlich erhöht, wohingegen **17** und **18** leicht verminderte (84%) bzw. deutlich geringere (21%) Umsätze zeigen. In allen Fällen wird nahezu ausschließlich *trans*-Stilben (>99%) gebildet.

Wie aus Abb. 35 ersichtlich ist, sind alle C–C-Kupplungsexperimente bereits nach 30 min. abgeschlossen.

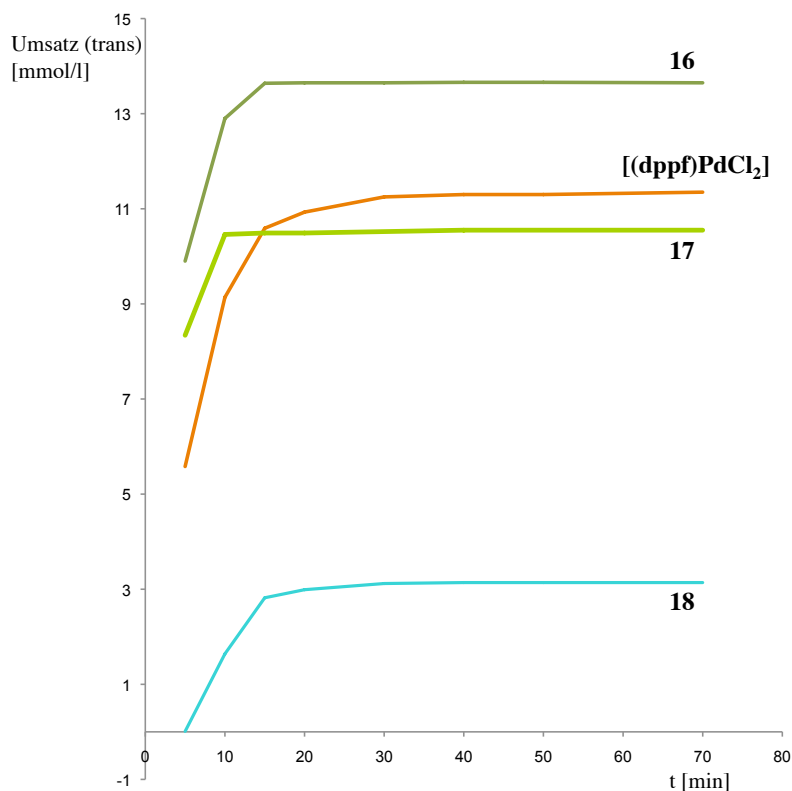


Abb. 35: Zeit/Umsatz-Diagramm der Pd-katalysierten Umsetzung von Brombenzol mit Styrol mit [(dppf)PdCl₂] bzw. **16 – 18** als aktive Katalysatorsysteme.

Die analoge Heck-Reaktion von Brombenzol und Styrol mit [(dppti)PdCl₂]^[161] als Katalysatorsystem wurden unter anderen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Dimethylacetamid, NaOAc, 130 °C), weshalb ein direkter Vergleich nur bedingt möglich ist. Da jedoch auch in diesem Fall die Umsetzung mit [(dppf)PdCl₂] (Isomerenverhältnis 93:7, t = 5,5 h, 95% Umsatz) als Bezugssystem diente, ist davon auszugehen, dass **16 – 18** sowohl bezüglich Reaktionsdauer, als auch Selektivität die effektiveren Katalysatoren darstellen ([[(dppti)PdCl₂]: Isomerenverhältnis 90:10, t = 16 h bei ~92% Umsatz).^[161]

Zur Charakterisierung der Effizienz eines Katalysatorsystems haben sich als charakteristische Parameter die *turnover number* (TON) und die *turnover frequency* (TOF) bewährt. Die TON beschreibt die Produktivität eines Katalysatorsystems und gibt die Stoffmenge an Produkt an, welche mit einer bestimmten Stoffmenge des Katalysators erhalten werden kann. Die TOF quantifiziert die katalytische Aktivität eines Systems und bezieht sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration.^[153] Einige Katalysatorsysteme haben hierbei teilweise beeindruckende Produktivitäten und Aktivitäten in diversen C–C-Kupplungen erbracht. So werden beispielsweise bei der Synthese von Metolachlor, einem bedeutendem Herbizid (vgl. Kap. 1.3), mit Hilfe von chiralen 1,1'-Bis(phosphanyl)ferrocenen als Ligand *turnover*-Raten von $1 \cdot 10^6$ und TOFs von $>200000 \text{ h}^{-1}$ ^[151–153] erzielt.

Im Gegensatz hierzu zeigen **16** – **18** sowie [(dppf)PdCl₂] unter den gewählten Reaktionsbedingungen deutlich geringere Werte (Tab. 11).

	16	17	18	[(dppf)PdCl ₂]
Umsatz	94%	84%	21%	88%
<i>trans:cis</i>	>99%	>99%	>99%	>99%
TON	68	58	16	61
TOF (min. ⁻¹)	4.6	5.8	0.5	2
TOF (h ⁻¹)	274	351	32	123

Tab. 11: Experimentell erhaltene Parameter der C–C-Kupplungsreaktion von Brombenzol mit Styrol (0.4 mol% Katalysator).

Es konnte somit gezeigt werden, dass **16** – **18** geeignete Katalysatorsysteme für die Heck-Reaktion von Brombenzol und Styrol darstellen. Obwohl die TON- und TOF-Raten sehr gering sind, ermöglicht die Verwendung der chelatisierenden 1,1'-Bis(phosphanyl)trochrocene ausgezeichnete Selektivitäten, sehr kurzen Reaktionszeiten und gute Umsatzzahlen.

3 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung neuer metallreicher *ansa*-Metalloarene. Ausgehend von den dilithiierten Verbindungen $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$, $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$ und $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$ konnten durch Umsetzung mit Elementdihalogeniden der Gruppe 4 die neuen [1]Metalloarenophane **1** – **6** synthetisiert werden (Abb. 36). Für die bereits seit 1995 literaturbekannten Verbindungen **1** und **2**^[73] wurde hierbei ein verbessertes Syntheseprotokoll entwickelt. Zudem konnte **1** erstmals vollständig in Lösung durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Während die *ansa*-Komplexe **4** – **6** isoliert und vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden, konnte **3** lediglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

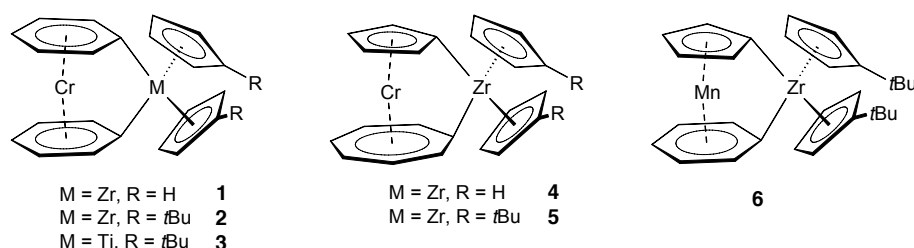


Abb. 36: Dargestellte Übergangsmetall-verbrückte [1]Metalloarenophane **1** – **6**.

Die Molekülstrukturen von **2**, **5** und **6** wurden zudem im Festkörper mit Hilfe von Kristallstrukturanalysen bestimmt. Aufgrund des großen Kovalenzradius von Zirkon weisen diese Spezies erwartungsgemäß nur sehr geringe Molekülspannungen auf (**2**: $\alpha = 1.66^\circ$; **5**: $\alpha = 1.5^\circ$; **6** = 3.2°), weshalb deren intensive Färbung nicht allein auf eine mit der Verbrückung einhergehende Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes zurückgeführt werden konnte. UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen offenbarten für **2** und **6** eine bathochrome Verschiebung des niederenergetischsten Absorptionsmaximums (**2**: $\delta_{max} = 632 \text{ nm}$, **6**: $\delta_{max} = 462 \text{ nm}$) im Vergleich zu den jeweiligen Stammverbindungen. Im Gegensatz dazu wurde für **5** eine Blauverschiebung ($\delta_{max} = 603, 750 \text{ nm}$) in Bezug auf Trochrocen beobachtet. Der Hintergrund dieses nicht einheitlichen Verhaltens wurden mittels zeitabhängiger DFT-Rechnungen (B3LYP/BP86) untersucht. Den Rechnungen zufolge muss bei der niederenergetischsten Anregung dieser [1]Metalloarenophane ein starker elektronischer Einfluss der *ansa*-Brücke mit berücksichtigt werden. Die Übergänge finden demnach aus dem metallzentrierten HOMO in

das LUMO statt, welches hauptsächlich an der Zr-Brücke lokalisiert ist. Somit zeigen [1]Zirkonametalloarenophane ein ähnliches Verhalten wie [n]Borametalloarenophane,^[43,52] für welche ebenfalls ein starker elektronischer Einfluss der *ansa*-Brücke auf die Lage der langwelligsten UV-Vis-Absorption demonstriert wurde.

Versuche zur Insertion eines [Pt(PET₃)₂]-Fragments in die C_{ipso}-Zr-Bindung von **5**, die Aufschluss auf eine mögliche Übergangsmetall-katalysierte ROP liefern sollte, waren nicht erfolgreich. Es ist davon auszugehen, dass die geringe Molekülspannung sowie sterische Effekte eine oxidative Addition verhindern.

Des Weiteren ist es gelungen, die heteroleptischen 1,1'-Bis(phosphanyl)trochrocenderivate **7** – **9** durch eine doppelte Salzeliminierungsreaktion darzustellen (Abb. 37).

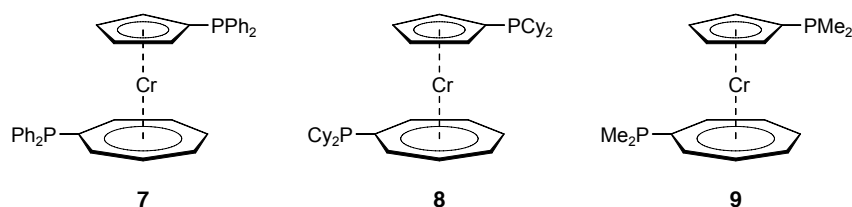


Abb. 37: Asymmetrische 1,1'-Bis(phosphanyl)trochrocene.

Neben NMR-spektroskopischen Experimenten belegen auch Kristallstrukturanalysen an **7** und **8** die Gegenwart nahezu ungespannter Systeme (**7**: $\alpha = 0.7^\circ$; **8**: $\alpha = 0.44^\circ$). Aufgrund von sterischen Wechselwirkungen sind die beiden PR₂-Gruppen hierbei in einem Winkel von $\tau \approx 180^\circ$ (**7**) bzw. $\tau = 149.0^\circ$ (**8**) zueinander angeordnet.

Die Reaktivität dieser 1,1'-Bis(phosphane) in Hinblick auf deren Verwendung als Chelatliganden wurde durch deren Umsetzung mit Metallcarbonylen der Gruppe 6 sowie mit geeigneten Palladium- und Platinkomplexen untersucht.

Auf diese Weise konnten die bimetallische [3]Trochrocenophane **10** – **21** in guten Ausbeuten erhalten werden (Abb. 38).

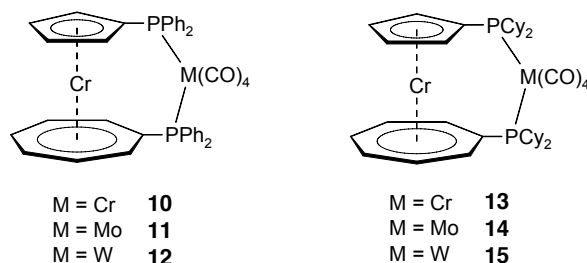


Abb. 38: Bimetallische [3]Trochrocenophane mit frühen Übergangsmetallen als verbrückende Elemente.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **10** – **15** können die Derivate **13** und **15** lediglich durch ihre ³¹P-NMR-spektroskopischen Parameter in Lösung charakterisiert werden, wohingegen al-

le anderen Spezies vollständig durch NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnten. Auch die Ergebnisse IR-spektroskopischer Studien sowohl in Lösung als auch im Feststoff belegten die Zusammensetzung von **10** – **15** als [3]Trochrocenophane. Röntgenstrukturanalysen an **10** – **13** offenbarten, dass die Verbrückung der beiden P-Atome keinen schwerwiegenden Eingriff in die ideale Molekülgeometrie des Trochrocengrundgerüsts nach sich zieht und dass die beiden P-Atome in einer *cis*-Anordnung bzgl. der Koordination an das verbrückende Metallzentrum vorliegen.

Analog hierzu gelang auch die Einführung von *ansa*-Brücken später Übergangsmetalle. Durch Umsetzung von [(cod)PdCl₂] bzw. [(Ph₃P)₂PtCl₂] konnten durch Ligandenaustauschreaktionen die Palladium- und Platin-verbrückten, heterobimetallischen [3]Trochrocenophane **16** – **21** erhalten werden (Abb. 39).

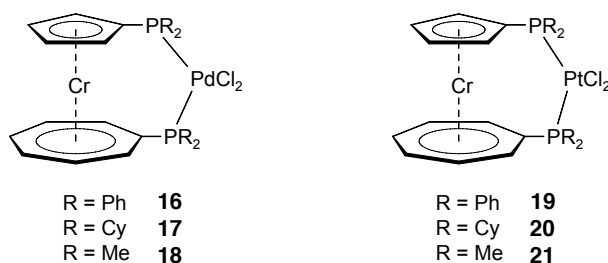


Abb. 39: Bimetallische [3]Trochrocenophane mit späten Übergangsmetallen als verbrückende Elemente.

Diese erwiesen sich jedoch als nahezu unlöslich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln, weshalb von **16**, **17**, **19** und **20** lediglich die ³¹P-NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung Aufschluss über deren erfolgreiche Synthese liefern konnten. Die Charakterisierung der Derivate **18** und **21** musste sich aus dem gleichen Grund auf die Ergebnisse von Elementaranalysen beschränken. Ein weiterer Beleg für die erfolgreiche Bildung ungespannter [3]Trochrocenophane lieferten zudem Röntgenstrukturanalysen von **17**, **19** und **20**.

Durch Umsetzung von **16** – **18** und **21** mit MeLi ist es in weiterführenden Experimenten gelungen, die Methyl-substituierten Spezies **22** – **25** darzustellen, welche eine deutlich erhöhte Löslichkeit als die entsprechenden Ausgangsverbindungen zeigten (Abb. 40). **22** – **25** konnten isoliert und in Lösung vollständig durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Ergebnisse dieser Studien stehen erwartungsgemäß im Einklang mit der Gegenwart ungespannter Systeme, was weiterhin durch Röntgenstrukturanalysen an **23** ($\alpha = 2.8^\circ$) und **25** ($\alpha = 1.7^\circ$) belegt werden konnte. Durch die erfolgreiche Synthese von **22** – **25** konnte somit auch indirekt auf die Konstitution der Ausgangsverbindungen **16** – **18** bzw. **21** geschlossen werden.

Durch Umsetzung der PtCl₂-verbrückten Komplexe **19** – **21** mit M-C≡C-Ph (M = Li, Na) konnten die Alkynyl-substituierten Spezies **26** – **28** in guten Ausbeuten erhalten werden (Abb. 40), wobei **28** nicht analysenrein isoliert werden konnte.

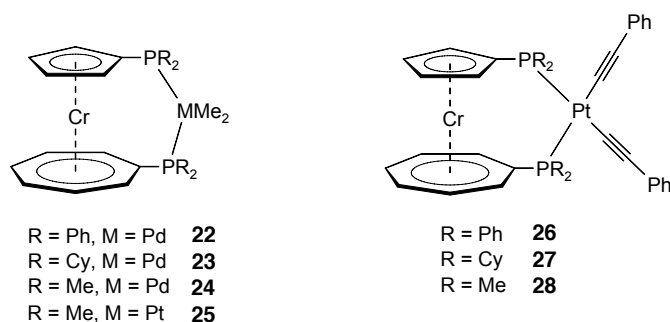


Abb. 40: Methyl- (22 – 25) bzw. Alkynyl-substituierte (26 – 28) [3]Trochrocenophane.

Die eindeutige Identifizierung und vollständige Charakterisierung von **26** und **27** als ungespannte *ansa*-Komplexe gelang mittels NMR-, IR- und UV-Vis-Spektroskopie in Lösung sowie durch Kristallstrukturanalyse. **28** konnte lediglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Im Rahmen der Synthese von **28** wurde zusätzlich eine weitere Verbindung detektiert, welche jedoch bislang nicht isoliert werden konnte. NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen die Bildung der Pt^0 -Spezies **29** vermuten, in der das Pt -Zentrum von zwei 1,1'-Bis(dimethylphosphanyl)trochrocen-Fragmenten koordiniert wird (Abb. 41). Zusätzliche Hinweise auf dieses Strukturmotiv konnten aus Experimenten von **21** mit Natriumnaphthalid sowie von **9** mit $[Pt(nbe)_3]$ abgeleitet werden, welche zu analogen ^{31}P -NMR-Spektren führten.

Die Umsetzung von **18** mit $Na-C\equiv C-Ph$ liefert keinerlei disubstituiertes Produkt. Hier konnten lediglich Hinweise auf die Bildung der Pd^0 -Verbindung **30** erhalten werden (Abb. 41). Ein eindeutiger Beleg für die Molekülstrukturen von **29** und **30** durch Röntgenstrukturanalysen steht jedoch bislang noch aus.

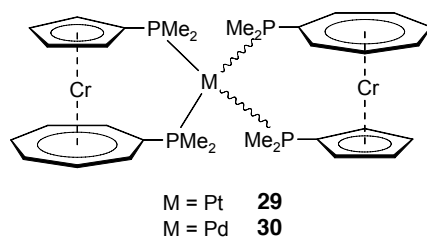


Abb. 41: Postulierte Struktur von **29** und **30**.

Die Eignung von **16** – **18** als Katalysator für die Heck-Reaktion wurde weiterhin untersucht. Katalysestudien zur Umsetzung von Brombenzol mit Styrol zu *trans*- und *cis*-Stilben belegen eindeutig die katalytische Aktivität dieser Spezies. Obwohl die TON- und TOF-Raten sehr gering sind, können sehr gute Umsatzzahlen (**16**: 94%; **17**: 84%) und Selektivitäten (>99% *trans*-Stilben) erhalten werden.

4 Summary

Within the scope of this thesis new metal-enriched *ansa*-metalloarenes were synthesised. Based on the reaction of the dilithiated species $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$, $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$ and $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$ with group 4 metal dichlorides the new [1]metalloarenophanes **1** – **6** were obtained (Fig. 42). An improved synthetic protocol for **1** and **2**^[73], known since 1995, was established. Additionally, **1** was fully characterised by solution NMR spectroscopy for the first time. Compounds **4** – **6** were isolated and fully characterised, while the constitution of **3** merely was confirmed by solution NMR spectroscopy.

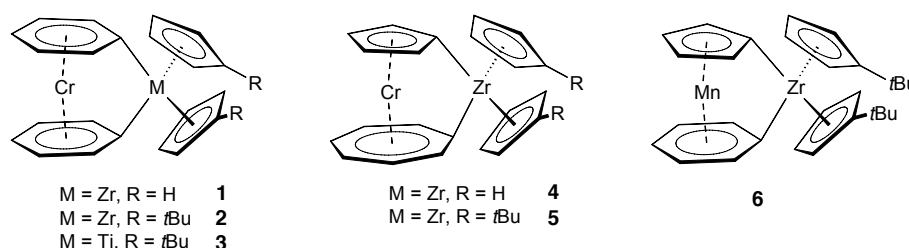


Fig. 42: Synthesised transition metal-bridged [1]metalloarenophanes 38.

The solid state structures of **2**, **5** and **6** were confirmed by X-ray diffraction analysis. Due to the large covalent radius of the zirconium atom all species exhibit, as expected, little molecular ring strain (**2**: $\alpha = 1.66^\circ$; **5**: $\alpha = 1.5^\circ$; **6** = 3.2°). Therefore their intense colouration can not arise merely by the reduction of the HOMO-LUMO gap due to tilting. UV-Vis spectroscopy revealed absorption bands of the lowest-energy transition blue-shifted for **2** ($\delta_{max} = 632$ nm) and **6** ($\delta_{max} = 462$ nm), with respect to the relative parent sandwich complexes, while in contrast this absorption band can be found red-shifted for **5** ($\delta_{max} = 603, 750$ nm) compared to trochrocene. To further address this irregular trend, time-dependent DFT calculations (B3LYP/BP86) were conducted. According to these, the *ansa*-bridge executes a strong electronic influence on the lowest-energy transition in these [1]metalloarenophanes. These transitions arise from metal-centered orbitals (HOMO) to acceptor orbitals, predominately located at the zirconium bridge (LUMO). Thus, these [1]zirconametalloarenophanes are comparable with the boron-substituted trochrocene derivatives, which also exhibit as well a strong electronic influence of the *ansa*-bridge to the lowest-energy transition.^[43,52]

Experiments on the insertion of a $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_2]$ -fragment to the $C_{\text{ipso}}\text{-Zr}$ bond in **5**, to give information about transition-metal induced ROP, failed. It must be assumed that the lower molecular ringstrain as well as sterical effects prevent oxidative addition.

Furthermore, heteroleptic 1,1'-bis(phosphanyl)trochrocene derivatives **7** – **9** could be obtained by two-fold salt elimination reactions (Fig. 43).

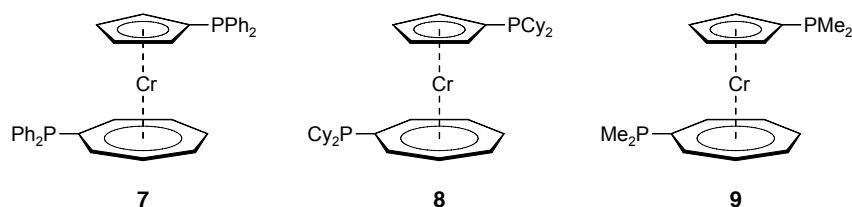


Fig. 43: Asymmetric 1,1'-bis(phosphanyl)trochrocenes.

In addition to solution NMR spectroscopic characterisation, the nonstrained character of **7** and **8** was further validated by X-ray diffraction analysis (**7**: $\alpha = 0.7^\circ$; **8**: $\alpha = 0.44^\circ$). Due to the steric interaction, both PR_2 groups are aligned antiperiplanar to each other (**7**: $\tau \approx 180^\circ$; **8**: $\tau = 149.0^\circ$).

The suitability of these 1,1'-bis(phosphanyles) to act as chelating ligands was subsequently evaluated by reactivity studies toward group 6 metallocarbonyls and adequate palladium- and platinum complexes.

By this way the bimetallic [3]trochrocenophanes **10** – **21** could be obtained in reasonable yields (Fig. 44).

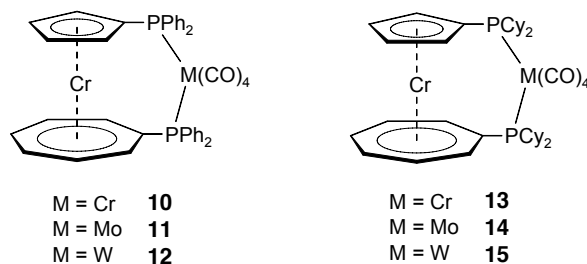


Fig. 44: Bimetallic [3]trochrocenophanes with early transition metals as bridging element.

Due to the poor solubility of **10** – **15** the derivatives **13** and **15** can only be characterised in solution by ^{31}P NMR spectroscopic parameters, while all other species were fully characterised by solution NMR-spectroscopy. Results of solution and solid IR spectroscopic experiments confirm the constitution of **10** – **15** as [3]trochrocenophanes. X-ray diffraction analyses on **10** – **13** revealed that bridging of both P atoms does not result in a large influence to the ideal geometric parameters of these trochrocenes beside the *cis*-conformation relative to the coordination of the bridged metal center.

Analogous late transition metals could be inserted into the *ansa*-bridge. Palladium- and platinum-bridged heterobimetallic [3]trochrocenophanes **16** – **21** could be obtained by reaction with [(cod)PdCl₂] or [(Ph₃P)₂PtCl₂] (Fig. 45).

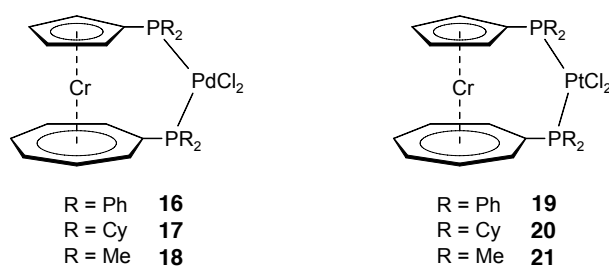


Fig. 45: Bimetallic [3]trochrocenophanes with late transition metals as bridging element.

The complexes **16**, **17**, **19** and **20** proved to be almost insoluble in polar and unpolar solvents, so only ³¹P NMR spectroscopy of the crude reaction mixture confirmed their successful synthesis. For this reason, **18** and **21** were only validated by elemental analyses. Another indication of successful formation of non-strained [3]trochrocenophanes was provided by X-ray diffraction analysis of **17**, **19** and **20**.

By further reaction of **16** – **18** and **21** with MeLi the methyl-substituted species **22** – **25** could be synthesised. In contrast to their precursors they show an increased solubility (Fig. 46). **22** - **25** were isolated and fully characterised by solution NMR spectroscopy. Results of these studies suggest, as expected, the non-strained character of these systems, which is further validated by X-ray diffraction analysis on **23** ($\alpha = 2.8^\circ$) and **25** ($\alpha = 1.7^\circ$). Due to the successful synthesis of **22** – **25** the constitution of **16** – **18** and **21** can be extrapolated.

By reaction of the PtCl₂-bridged complexes **19** - **21** with M-C≡C-Ph (M = Li, Na) the alkynyl-substituted species **26** – **28** can be synthesised in adequate yields (Fig. 46) although **28** could not be isolated analytically pure.

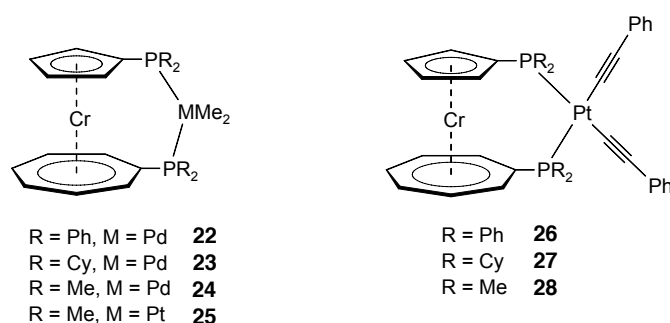


Fig. 46: Methyl- (**22** – **25**) and alkynyl-substituted (**26** – **28**) [3]trochrocenophanes.

Unambiguous identification and full characterisation of the non-strained *ansa*-complexes **26** and **27** was accomplished by solution NMR, IR and UV-Vis spectroscopy and additionally X-ray diffraction analysis, while **28** could only be characterised by NMR spectroscopy.

In the scope of the synthesis of **28** an additional compound was detected, which could not be isolated. NMR spectroscopic experiments assumed **29** to be a Pt⁰-species, in which the Pt-center is coordinated by two 1,1'-bis(dimethylphosphanyl)trochrocene fragments (Fig. 47). Extra evidence for this structural motif was obtained by reaction of **21** with sodium naphthalenide as well as by reaction of **9** with [Pt(nbe)₃]. In both cases analogous ³¹P NMR spectra were observed.

By reaction of **18** with Na-C≡C-Ph no disubstituted product was detected, instead, only evidence of a Pd⁰ compound **30** was found (Fig. 47). Unambiguous evidence for the molecular structure of **29** and **30** by X-ray diffraction analysis has not yet been obtained.

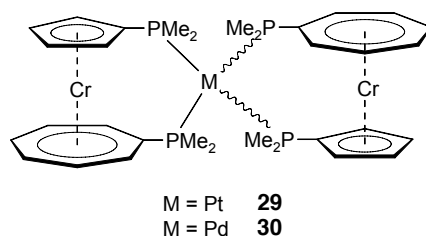


Fig. 47: Postulated structure of **29** und **30**.

The applicability of **16** – **18** to act as catalysts in the Heck reaction was investigated. Catalytic studies on the reaction of bromobenzene with styrene to *trans*- and *cis*-stilbene demonstrate the activity of these species. Although the TON and TOF values are very small, these complexes show very good conversion (**16**: 94%; **17**: 84%) and excellent selectivity (>99% *trans*-stilbene).

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Verfahren

5.1.1 Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden unter einer Inertgasatmosphäre (Argon 5.0), unter Verwendung der üblichen Schlenk- und Kanülentechnik, oder in einer Glovebox der Firma MBraun durchgeführt. Die Lösemittel wurden unter Standardbedingungen getrocknet (Benzol und Toluol über Kalium, Hexan und Pentan über Natrium–Kalium-Legierung, sowie Tetrahydrofuran und Diethylether über Natrium–Kalium-Legierung mit Benzophenon), entgast und unter einer Argonatmosphäre über Molsieb (4 Å) gelagert. Für die Säulenchromatographie wurden die Lösemittel (Hexan und Toluol) mit einem *Solvent Purification System* der Firma MBraun getrocknet und unter einer Argonatmosphäre gelagert. Als Säulenmaterial wurde entgastes, neutrales Alox der Aktivitätsstufe III verwendet. Deuterierte Lösemittel wurden über Molsieb (4 Å) getrocknet, durch mehrere *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und unter einer Argonatmosphäre gelagert.

5.1.2 Analytik

NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten der Firma Bruker aufgenommen: Bruker AMX 400 (^1H : 400.13 MHz, ^{31}P : 161.98 MHz), Bruker Avance 500 (^1H : 500.13 MHz, ^{13}C : 125.76 MHz, ^{31}P : 202.46 MHz). Die Messtemperatur betrug 296 K. Alle $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden unter ^1H -Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standard der ^1H -NMR-Spektren wurde das Restprotonensignal des Lösemittels, bei ^{13}C -NMR-Spektren das Lösemittelsignal selbst herangezogen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm und bezieht sich auf den externen Standard SiMe_4 für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie auf 85% H_3PO_4 für die ^{31}P -NMR-Spektren und auf $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ in D_2O für die ^{195}Pt -NMR-Spektren.

IR-Spektren wurden auf einem JASCO FT/IR-6200 Spektrometer aufgenommen. Die Messungen im Feststoff erfolgten in einer Innovative Technology PureLab Glovebox unter Verwendung eines PIKE HWG.

UV-Vis-Spektren wurde an einem JASCO V-660 UV-Vis-Spektrometer aufgenommen.

Die quantitative C-, H- und N-Bestimmung erfolgte mit dem Gerät CHNS-932 der Firma Leco bzw. mit dem Gerät vario MICRO CUBE der Firma Elementar Analysensysteme GmbH, bei den Zr-haltigen Verbindungen unter Zugabe von V₂O₅.

5.1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden in Anlehnung an bekannte Literaturvorschriften dargestellt: [Cl₂Zr(η⁵-C₅H₄tBu)₂],^[167] [Cr(η⁶-C₆H₅Li)₂](tmeda),^[67] [Cr(η⁵-C₅H₄Li)(η⁷-C₇H₆Li)](tmeda),^[72] [Mn(η⁵-C₅H₄Li)(η⁶-C₆H₅Li)](pmdta),^[42] [Pt(PEt₃)₄],^[194] CIPCy₂,^[195] CIPMe₂,^[196] [(Ph₃P)₂PtCl₂],^[197] Na[C≡C-Ph]^[198].

Li[C≡C-Ph]: H-C≡C-Ph wurde in Hexan bei 0 °C vorgelegt und BuLi langsam zugetropft. Nach Abfiltrieren, waschen des Feststoffs mit Hexan und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum konnte Li[C≡C-Ph] isoliert werden.

Alle anderen Verbindungen wurden käuflich erworben und, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

CIPPh₂ wurde unter vermindertem Druck destilliert. MeLi wurde als 1.6M Lösung in Et₂O eingesetzt.

5.2 Synthesvorschriften und Charakterisierung

5.2.1 [1]Metalloarenophane

5.2.1.1 Darstellung von [Cr(η⁶-C₆H₅)₂Zr(η⁵-C₅H₅)₂] (1)

[Cr(η⁶-C₆H₅Li)₂](tmeda) (0.20 g, 0.59 mmol) wird zusammen mit [Cl₂Zr(η⁵-C₅H₅)₂] (0.21 g, 0.72 mmol) bei 0 °C langsam mit Toluol (50 mL) versetzt. Direkt nach beendeter Zugabe wird die dunkelviolettfarbige Lösung durch Filtration vom Rückstand abgetrennt und im Hochvakuum bei 0 °C auf 5 mL eingengt. Lagerung der Lösung bei -70 °C für 1 d liefert [Cr(η⁶-C₆H₅)₂Zr(η⁵-C₅H₅)₂] (1) in Form eines dunkelvioletten, mikrokristallinen Feststoffs

(72.30 mg, 0.17 mmol, 29%), welcher mit kaltem Pentan ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5\times 3\text{ mL}$) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.73$ (m, 4H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 4.59 (m, 4H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 4.89 (m, 2H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 5.77 (s, 10H, C_5H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 72.91$ (s, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 76.69 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 95.03 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 106.21 (s, C_5H_5), 176.44 (s, $ipso\text{-C}_6\text{H}_5$); **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{CrZr}$ (427.61): C 61.79, H 4.71; gef. C 61.49, H 4.94.

5.2.1.2 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (2)

$[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ (0.17 g, 0.50 mmol) und $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (0.24 g, 0.60 mmol) werden bei Raumtemperatur mit Toluol (80 mL) versetzt und für 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Nach Waschen des Feststoffes mit Pentan ($5\times 20\text{ mL}$) wird dieser in Toluol (120 mL) aufgenommen und filtriert. Durch Einengen der Lösung auf 25 mL und Lagerung bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (2) in Form eines dunkelgrünen, kristallinen Feststoffs erhalten (82.80 mg, 0.15 mmol, 30%), welcher mit kaltem Pentan ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einem Toluol/Hexan-Gemisch (1:1) bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.40$ (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.80 (m, 4H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 4.81 (m, 4H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 4.90 (m, 2H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 5.50 (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 6.08 (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.96$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.52 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 73.58 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 77.46 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 92.41 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 105.76 (br, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 106.77 (s, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 138.22 (s, $ipso\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 173.27 (s, $ipso\text{-C}_6\text{H}_5$); **UV-Vis**: $\lambda_{max} = 623\text{ nm}$ ($\epsilon = 1553\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{CrZr}$ (539.83): C 66.75, H 6.72; gef. C 66.40, H 6.81.

5.2.1.3 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (3)

Zu einer Mischung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ (0.10 g, 0.30 mmol) und $[\text{Cl}_2\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (89.60 mg, 0.36 mmol) wird bei Raumtemperatur langsam Toluol (30 mL) zugegeben. Direkt nach vollständiger Zugabe wird die braune Lösung durch Filtration vom Rückstand abgetrennt und im Hochvakuum bei Raumtemperatur auf 3 mL eingengt. $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (3) konnte durch Kristallisation oder Waschen nicht analysenrein erhalten werden, kann jedoch durch NMR-Spektroskopie aus der Reaktionslösung charakterisiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.93$ (m, 4H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 4.43 (m, 4H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 4.86 (m,

2H, *p*-C₆H₅), 5.62 (s, 10H, C₅H₅); ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 75.29 (s, *m*-C₆H₅), 78.09 (s, *p*-C₆H₅), 99.63 (s, *o*-C₆H₅), 104.88 (s, C₅H₅), 184.58 (s, *ipso*-C₆H₅).

5.2.1.4 Darstellung von [Cr(η⁵-C₅H₄)(η⁷-C₇H₆)Zr(η⁵-C₅H₅)₂] (4)

[Cr(η⁵-C₅H₄Li)(η⁷-C₇H₆Li)]·(tmeda) (0.10 g, 0.30 mmol) und [Cl₂Zr(η⁵-C₅H₅)₂] (0.11 g, 0.36 mmol) werden bei Raumtemperatur langsam mit Toluol (50 mL) versetzt. Direkt nach beendeter Zugabe wird die dunkelviolett gefärbte Lösung durch Filtration vom Rückstand abgetrennt und im Hochvakuum bei Raumtemperatur auf 5 mL eingengt. Durch Lagerung bei -70 °C für 1 d, Waschen des ausgefallenen Feststoffs mit kaltem Pentan (0 °C) und Trocknen im Hochvakuum kann [Cr(η⁵-C₅H₄)(η⁷-C₇H₆)Zr(η⁵-C₅H₅)₂] (4) als dunkelvioletter Feststoff (45.60 mg, 0.11 mmol, 36%) erhalten werden.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 3.35 (m, 2H, β-C₅H₄), 4.08 (m, 2H, β-C₇H₆), 4.34 (m, 2H, α-C₅H₄), 5.49 (m, 2H, α-C₇H₆), 5.79 (m, 2H, γ-C₇H₆), 5.82 (s, 10H, C₅H₅); ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 80.91 (s, α-C₅H₄), 85.63 (s, β-C₇H₆), 86.32 (s, γ-C₇H₆), 89.83 (s, β-C₅H₄), 102.46 (s, α-C₇H₆), 106.79 (s, C₅H₅), 162.60 (br, *ipso*-C₅H₄), 177.42 (br, *ipso*-C₇H₆); **Elementaranalyse** (%) ber. für C₂₂H₂₀CrZr (427.61): C 61.79, H 4.71; gef. C 61.04, H 4.87.

5.2.1.5 Darstellung von [Cr(η⁵-C₅H₄)(η⁷-C₇H₆)Zr(η⁵-C₅H₄tBu)₂] (5)

[Cr(η⁵-C₅H₄Li)(η⁷-C₇H₆Li)]·(tmeda) (0.50 g, 1.49 mmol) und [Cl₂Zr(η⁵-C₅H₄tBu)₂] (0.69 g, 1.71 mmol) werden bei Raumtemperatur langsam mit Toluol (120 mL) versetzt. Direkt nach beendeter Zugabe wird die dunkelblaue Lösung filtriert und im Hochvakuum auf 10 mL eingengt. Lagerung bei -70 °C für 5 d liefert [Cr(η⁵-C₅H₄)(η⁷-C₇H₆)Zr(η⁵-C₅H₄tBu)₂] (5) in Form eines dunkelblauen Feststoffs (0.33 g, 0.61 mmol, 41%), welcher mit kaltem Pentan (-35 °C, 3×5 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einem Toluol/Hexan-Gemisch (1:1) bei -30 °C erhalten werden.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.38 (s, 18H, C(CH₃)₃), 3.51 (m, 2H, β-C₅H₄), 4.18 (m, 2H, β-C₇H₆), 4.32 (m, 2H, α-C₅H₄), 5.56 (m, 2H, C₅H₄-C(CH₃)₃), 5.66–5.71 (m, 4H, C₅H₄-C(CH₃)₃ & α-C₇H₆), 5.78 (m, 4H, γ-C₇H₆), 6.12 (m, 2H, C₅H₄-C(CH₃)₃), 6.22 (m, 2H, C₅H₄-C(CH₃)₃); ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 32.95 (s, C(CH₃)₃), 33.23 (s, C(CH₃)₃), 80.53 (s, α-C₅H₄), 86.63 (s, β-C₇H₆), 86.96 (s, γ-C₇H₆), 89.47 (s, β-C₅H₄), 100.54 (s, α-C₇H₆), 105.53 (br, C₅H₄-C(CH₃)₃), 106.76 (s, C₅H₄-C(CH₃)₃), 107.77 (s, C₅H₄-C(CH₃)₃), 139.15 (s, *ipso*-C₅H₄-C(CH₃)₃), 159.12 (s, *ipso*-C₅H₄), 174.85 (s, *ipso*-C₇H₆); **UV-Vis**: λ_{max} = 342 nm (ε = 5019 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 603 nm

($\epsilon = 2287 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 750 nm ($\epsilon = 1765 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{CrZr}$ (539.83): C 66.75, H 6.72; gef. C 66.36, H 6.89.

5.2.1.6 Darstellung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (6)

Bei Raumtemperatur werden $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$ (0.19 g, 0.51 mmol) und $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (0.24 g, 0.60 mmol) langsam mit Toluol (70 mL) versetzt. Direkt nach vollständiger Zugabe wird die dunkelrot gefärbte Lösung durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt und im Hochvakuum auf 5 mL eingengt. Lagerung bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ für 7 d liefert $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (6) in Form eines roten Feststoffs (0.11 g, 0.20 mmol, 40%), welcher mit kaltem Pentan ($-30 \text{ }^\circ\text{C}$, $5\times 3 \text{ mL}$) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einem Toluol/Hexan-Gemisch (1:1) bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.35$ (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.74 (br, 2H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.00 (br, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 4.35 (br, 2H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.78 (br, 2H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 5.19 (br, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 5.53 (br, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 5.58 (br, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 6.05 (br, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.92$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.36 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 72.83 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 73.01 (s, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 77.18 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 83.99 (s, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 88.13 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 105.39 (s, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 105.85 (br, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 106.15 (br, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 106.73 (s, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 138.81 (s, *ipso*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 158.22 (s, *ipso*- C_5H_4), 164.65 (s, *ipso*- C_6H_5); **UV-Vis**: $\lambda_{max} = 365 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2735 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 462 nm ($\epsilon = 1491 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{MnZr}$ (529.75): C 65.75, H 6.66; gef. C 64.59, H 6.68.

5.2.1.7 Umsetzung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (5) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ (35.0 mg, 45.59 μmol) wird im Hochvakuum erhitzt (20 Minuten, $60 \text{ }^\circ\text{C}$). Das entstehende $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ wird mit $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2]$ (5, 27.0 mg, 49.00 μmol) in C_6D_6 (0.6 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird im Ölbad auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Auch nach mehreren Wochen kann keine Umsetzung beobachtet werden. Lediglich Signale beider Edukte sowie geringfügige Zersetzung zu $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ können detektiert werden.

5.2.2 1,1'-Metalloarene

5.2.2.1 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)]$ (7)

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})\cdot(\text{tmeda})$ (0.34 g, 1.00 mmol) wird in Hexan (20 mL) bei Raumtemperatur vorgelegt. Hierzu wird langsam eine Lösung von ClPPh_2 (0.39 mL, 2.20 mmol) in Hexan (15 mL) getropft. 30 Minuten nach beendeter Zugabe wird der entstandene Feststoff abgetrennt und mit Hexan (3×15 mL) gewaschen. Der Feststoff wird in Toluol (25 mL) aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)]$ (7, 0.42 g, 0.72 mmol, 72%) in Form eines braunen Feststoffs erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einem Toluol/Hexan-Gemisch (1:1) bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.96$ (m, 2H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.08 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 5.47 (m, 2H, $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$), 5.56 (m, 2H, $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$) 5.80 (pt, 2H, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$), 7.04 (m, 12H, C_6H_5), 7.36 (m, 4H, C_6H_5), 7.55 (m, 4H, C_6H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 79.07$ (m, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 81.32 (d, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$, $^2J_{\text{C},\text{P}5} = 14.9$ Hz), 84.44 (d, *ipso*- C_5H_4 , $^1J_{\text{C},\text{P}5} = 10.0$ Hz), 88.31 (d, $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$, $^3J_{\text{C},\text{P}7} = 8.1$ Hz), 88.61 (s, $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 91.70 (d, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$, $^2J_{\text{C},\text{P}7} = 24.4$ Hz), 95.71 (d, *ipso*- C_7H_6 , $^1J_{\text{C},\text{P}7} = 10.4$ Hz), 128.53 (d, *m*- C_6H_5 , $^3J_{\text{C},\text{P}} = 6.8$ Hz), 128.67 (d, *m*- C_6H_5 , $^3J_{\text{C},\text{P}} = 6.8$ Hz), 128.76 (s, *p*- C_6H_5), 128.95 (s, *p*- C_6H_5), 134.10 (d, *o*- C_6H_5 , $^2J_{\text{C},\text{P}} = 20.2$ Hz), 134.97 (d, *o*- C_6H_5 , $^2J_{\text{C},\text{P}} = 20.3$ Hz), 139.89 (d, *ipso*- C_6H_5 , $^1J_{\text{C},\text{P}} = 12.2$ Hz), 139.95 (d, *ipso*- C_6H_5 , $^1J_{\text{C},\text{P}} = 14.6$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6): $\delta = -17.07$ (s, P5), 9.83 (s, P7); **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CrP}_2$ (576.57): C 74.99, H 5.24; gef. C 74.68, H 5.27.

5.2.2.2 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)]$ (8)

Eine Suspension von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})\cdot(\text{tmeda})$ (0.34 g, 1.00 mmol) in Hexan (40 mL) wird bei 0 °C langsam mit einer Lösung von ClPCy_2 (0.53 mL, 2.40 mmol) in Hexan (20 mL) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in 5 mL Hexan aufgenommen und mittels Säulenchromatographie (Alox III, Hexan:Toluol \approx 5:1) gereinigt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)]$ (8) in Form eines blauen, kristallinen Feststoffs (0.44 g, 0.74 mmol, 74%) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus Hexan bei Raumtemperatur isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.01\text{--}2.20$ (m, 44H, C_6H_{11}), 4.04 (m, 2H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.09 (m,

2H, α -C₅H₄), 5.72 (m, 4H, β/γ -C₇H₆), 5.93 (m, β -C₇H₆); ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 26.79 (s, C₆H₁₁), 26.93 (s, C₆H₁₁), 27.63–27.99 (m, C₆H₁₁), 30.43–30.59 (m, C₆H₁₁), 31.10 (d, C₆H₁₁, $J_{C,P}$ = 11.9 Hz), 31.80 (d, C₆H₁₁, $J_{C,P}$ = 15.6 Hz), 34.21–34.45 (m, C₆H₁₁), 78.29 (s, β -C₅H₄), 80.28 (d, α -C₅H₄, $J_{C,P}$ = 11.1 Hz), 86.26 (d, *ipso*-C₅H₄, $^1J_{C,P5}$ = 20.0 Hz), 88.22 (br, β -C₇H₆), 88.56 (br, γ -C₇H₆), 90.42 (br, α -C₇H₆), 93.78 (br, *ipso*-C₇H₆); ³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆): δ = -7.97 (s, P5), 18.12 (s, P7); **Elementaranalyse** (%) ber. für C₃₆H₅₄CrP₂ (600.76): C 71.97, H 9.06; gef. C 71.74, H 9.03.

5.2.2.3 Darstellung von [Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂)] (9)

[Cr(η^5 -C₅H₄Li)(η^7 -C₇H₆Li)]·(tmeda) (1.01 g, 3.00 mmol) wird in Hexan (30 mL) bei -30 °C tropfenweise mit einer Lösung von ClPMe₂ (0.58 mL, 7.20 mmol) in Hexan (30 mL) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in 3 mL Hexan aufgenommen und mit Hilfe von Säulenchromatographie (Alox III, Hexan) gereinigt. Nach anschließendem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird [Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂)] (9) in Form eines dunkel grünen Öls (0.60 g, 1.84 mmol, 61%) isoliert.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.01 (d, 6H, P5-(CH₃)₂, $^2J_{H,P5}$ = 3.6 Hz), 1.35 (d, 6H, P7-(CH₃)₂, $^2J_{H,P7}$ = 3.9 Hz), 3.92 (m, 2H, β -C₅H₄), 3.93 (m, 2H, α -C₅H₄), 5.56 (m, 2H, β -C₇H₆), 5.60 (m, 2H, γ -C₇H₆), 5.83 (m, 2H, α -C₇H₆); ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 15.52 (d, P5-(CH₃)₂, $^1J_{C,P5}$ = 13.0 Hz), 16.71 (d, P7-(CH₃)₂, $^1J_{C,P7}$ = 16.2 Hz), 78.01 (d, β -C₅H₄, $^3J_{C,P5}$ = 2.8 Hz), 78.32 (d, α -C₅H₄, $^2J_{C,P5}$ = 13.5 Hz), 88.12 (s, γ -C₇H₆), 88.39 (d, β -C₇H₆, $^3J_{C,P7}$ = 7.9 Hz), 89.30 (d, α -C₇H₆, $^2J_{C,P7}$ = 25.0 Hz), 89.36 (d, *ipso*-C₅H₄, $^1J_{C,P5}$ = 13.3 Hz), 98.62 (d, *ipso*-C₇H₆, $^1J_{C,P7}$ = 14.1 Hz); ³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆): δ = -56.96 (s, P5), -26.73 (s, P7); **Elementaranalyse** (%) ber. für C₁₆H₂₂CrP₂ (328.06): C 58.53, H 6.76; gef. C 58.70, H 6.77.

5.2.3 [3]Metalloarenophane

5.2.3.1 Darstellung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{M}(\text{CO})_4]$

(10: M = Cr, 11: M = Mo, 12: M = W)

a) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (10)

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)]$ (7, 60.0 mg, 0.10 mmol) wird mit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (22.9 mg, 0.10 mmol) in THF (0.6 mL) umgesetzt und die braune Reaktionslösung im Ölbad bei 75 °C für 6 w erhitzt. Bereits während der Reaktion fallen braune Kristalle aus, welche mit Hexan (3×2mL) gewaschen und im Hochvakuum bei 70 °C (1 h) getrocknet werden. $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (10) wird in analysenreiner Form als brauner Feststoff (44.2 mg, 59.68 μmol, 57%) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus THF aus der Reaktionslösung bei 75 °C erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.69 (m, 2H, C_5H_4), 4.26 (m, 2H, C_5H_4), 5.14 (m, 4H, C_7H_6), 6.10 (m, 2H, C_7H_6), 6.98 (m, 8H, C_6H_5), 7.09 (m, 4H, C_6H_5), 7.61 (m, 4H, C_6H_5), 8.10 (m, 4H, C_6H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ = 80.91 (br, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 81.75 (d, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$, $^2J_{\text{C},\text{P}5}$ = 10.9 Hz), 86.31 (br, $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$), 88.68 (br, $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 92.29 (br, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$), 128.55 (m, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 128.65 (d, $m\text{-C}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{C},\text{P}7}$ = 8.5 Hz), 130.23 (m, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 130.38 (m, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 133.60 (d, $o\text{-C}_6\text{H}_5$, $^2J_{\text{C},\text{P}5}$ = 11.1 Hz), 134.54 (d, $o\text{-C}_6\text{H}_5$, $^2J_{\text{C},\text{P}7}$ = 10.4 Hz), 138.43 (d, $ipso\text{-C}_6\text{H}_5$, $^1J_{\text{C},\text{P}5}$ = 35.1 Hz), 139.50 (br, $ipso\text{-C}_6\text{H}_5$); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): δ = 48.21 (d, P5, $^2J_{\text{P}5,\text{P}7}$ = 33.5 Hz), 71.48 (d, P7, $^2J_{\text{P}7,\text{P}5}$ = 33.5 Hz); **IR** (THF): 2006 (s), 1880 (br) cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$; **IR** (Feststoff): 1998 (s), 1901 (br), 1863 (br) cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$; **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_4$ (740.60): C 64.87, H 4.08; gef. C 64.78, H 4.23.

b) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{Mo}(\text{CO})_4]$ (11)

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)]$ (7, 60.0 mg, 0.10 mmol) wird mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (27.5 mg, 0.10 mmol) in THF (0.6 mL) umgesetzt und die braune Reaktionslösung im Ölbad bei 75 °C für 15 h erhitzt. Während der Reaktion fallen braune Kristalle aus der Reaktionslösung aus. Diese werden von der überstehenden Lösung abgetrennt, mit Hexan gewaschen (3×2 mL) und im Hochvakuum bei 70 °C (1 h) getrocknet. $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{Mo}(\text{CO})_4]$ (11) wird in analysenreiner Form als brauner Feststoff (55.0 mg, 70.10 μmol, 67%) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.70 (m, 2H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.16 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 5.10 (m, 4H, $\beta/\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 6.04 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$), 7.00 (m, 8H, $m/p\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.09 (m, 4H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.56

(m, 4H, *o*-C₆H₅), 8.04 (m, 4H, *o*-C₆H₅); ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 80.96 (m, β-C₅H₄), 81.97 (d, α-C₅H₄, ²J_{C,P5} = 11.2 Hz), 86.72 (br, β-C₇H₆), 88.53 (br, γ-C₇H₆), 92.30 (br, α-C₇H₆), 128.35 (m, *m*-C₆H₅), 128.72 (d, *m*-C₆H₅, ³J_{C,P7} = 8.8 Hz), 129.81 (m, *p*-C₆H₅), 130.07 (m, *p*-C₆H₅), 133.38 (d, *o*-C₆H₅, ²J_{C,P5} = 12.7 Hz), 134.65 (d, *o*-C₆H₅, ²J_{C,P7} = 12.2 Hz), 138.38 (d, *ipso*-C₆H₅, ¹J_{C,P5} = 34.5 Hz), 139.30 (br, *ipso*-C₆H₅); ³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆): δ = 30.04 (d, P5, ²J_{P5,P7} = 27.0 Hz), 54.32 (d, P7, ²J_{P7,P5} = 27.0 Hz); IR (THF): 2017 (s), 1901 (br), 1884 (br) cm⁻¹, ν(CO); IR (Feststoff): 2013 (s), 1915 (br), 1888 (br), 1867 (br) cm⁻¹, ν(CO); **Elementaranalyse** (%) ber. für C₄₀H₃₀CrP₂O₄Mo (784.55): C 61.24, H 3.85; gef. C 61.37, H 4.02.

c) [(Cr(η⁵-C₅H₄PPh₂)(η⁷-C₇H₆PPh₂))W(CO)₄] (12)

[Cr(η⁵-C₅H₄PPh₂)(η⁷-C₇H₆PPh₂)] (7, 60.0 mg, 0.10 mmol) wird mit [W(CO)₆] (36.6 mg, 0.10 mmol) in THF (0.6 mL) bei Raumtemperatur umgesetzt und die braune Reaktionslösung im Ölbad bei 75 °C für 8 w erhitzt. Bereits während der Reaktion fallen braune Kristalle aus der Reaktionslösung aus, welche mit Hexan gewaschen (3×2 mL) und im Hochvakuum bei 70 °C (1 h) getrocknet werden. [(Cr(η⁵-C₅H₄PPh₂)(η⁷-C₇H₆PPh₂))W(CO)₄] (12) wird in analysenreiner Form als brauner Feststoff (48.9 mg, 56.05 μmol, 54%) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 3.69 (m, 2H, β-C₅H₄), 4.16 (m, 2H, α-C₅H₄), 5.05 (m, 2H, β-C₇H₆), 5.08 (m, 2H, γ-C₇H₆), 6.06 (m, 2H, α-C₇H₆), 6.99 (m, 8H, C₆H₅), 7.08 (m, 4H, C₆H₅), 7.54 (m, 4H, C₆H₅), 8.04 (m, 4H, C₆H₅); ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 80.99 (d, β-C₅H₄, ³J_{C,P5} = 5.7 Hz), 81.92 (d, α-C₅H₄, ²J_{C,P5} = 11.2 Hz), 86.46 (d, β-C₇H₆, ³J_{C,P7} = 10.0 Hz), 88.66 (s, γ-C₇H₆), 92.28 (d, α-C₇H₆, ²J_{C,P7} = 16.7 Hz), 128.32 (m, *m*-C₆H₅), 128.72 (d, *m*-C₆H₅, ³J_{C,P7} = 9.2 Hz), 129.99 (m, *p*-C₆H₅), 130.23 (m, *p*-C₆H₅), 133.46 (d, *o*-C₆H₅, ²J_{C,P5} = 12.0 Hz), 134.82 (d, *o*-C₆H₅, ²J_{C,P7} = 11.5 Hz), 138.21 (d, *ipso*-C₆H₅, ¹J_{C,P5} = 40.7 Hz), 139.26 (d, *ipso*-C₆H₅, ¹J_{C,P7} = 37.1 Hz); ³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆): δ = 12.92 (d, P5, ²J_{P5,P7} = 25.6 Hz, ¹J_{P5,W} = 241 Hz), 39.08 (d, P7, ²J_{P7,P5} = 25.6 Hz, ¹J_{P7,W} = 240 Hz); IR (THF): 2013 (s), 1892 (br) cm⁻¹, ν(CO); IR (Feststoff): 2008 (s), 1903 (br), 1859 (br) cm⁻¹, ν(CO); **Elementaranalyse** (%) ber. für C₄₀H₃₀CrP₂O₄W (872.45): C 55.07, H 3.47; gef. C 55.47, H 3.75.

5.2.3.2 Darstellung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{M}(\text{CO})_4]$ **(13: M = Cr, 14: M = Mo, 15: M = W)****a) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (13)**

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)]$ (**8**, 60.0 mg, 0.10 mmol) wird mit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (22.0 mg, 0.10 mmol) in THF (0.6 mL) für 7 w bei 75 °C erhitzt. Die zuvor blaue Reaktionslösung färbt sich während der Reaktion grün. Im Hochvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der zurückbleibende Feststoff mit Hexan (3×2 mL) gewaschen und bei 70 °C im Hochvakuum für 1 h getrocknet. $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (**13**, 38.6 mg, 50.47 μmol , 51%) kann in analysenreiner Form als grüner Feststoff isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.57$ (d, P5, $^2J_{P5,P7} = 31.2$ Hz), 68.15 (d, P7, $^2J_{P7,P5} = 31.2$ Hz); **IR** (THF): 1994 (s), 1876 (br) cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$; **IR** (Feststoff): 1986 (br), 1890 (br), 1863 (br), 1842 (br) cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$; **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_4$ (764.79): C 62.82, H 7.12; gef. C 62.85, 7.41.

b) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{Mo}(\text{CO})_4]$ (14)

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)]$ (**8**, 60.0 mg, 0.10 mmol) und $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (26.4 mg, 0.10 mmol) werden in THF (0.6 mL) für 15 h auf 75 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile der grünen Reaktionslösung werden im Hochvakuum entfernt, der zurückbleibende Feststoff mit Hexan gewaschen (3×2 mL) und bei 70 °C für 1 h im Hochvakuum getrocknet. $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{Mo}(\text{CO})_4]$ (**11**) wird als grüner Feststoff (35.2 mg, 43.52 μmol , 44%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.09\text{--}1.94$ (m, 36H, C_6H_{11}), 2.32–2.62 (m, 8H, C_6H_{11}), 3.83 (m, 2H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 3.95 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 5.43 (m, 4H, $\beta/\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 5.90 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.50$ (m, C_6H_{11}), 27.67–28.12 (m, C_6H_{11}), 28.87 (m, C_6H_{11}), 29.60 (m, C_6H_{11}), 30.53 (s, C_6H_{11}), 39.95 (br, C_6H_{11}), 40.60 (br, C_6H_{11}), 78.67 (m, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 81.20 (d, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$, $^2J_{C,P5} = 8.8$ Hz), 87.15 (br, $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$), 88.00 (br, $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 90.81 (br, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$); $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.41$ (d, P5, $^2J_{P5,P7} = 26.8$ Hz), 55.95 (d, P7, $^2J_{P7,P5} = 26.8$); **IR** (THF): 2008 (s), 1882 (br) cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$; **IR** (Feststoff): 2007 (br), 1973 (br), 1890 (s), 1855 (s) cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$; **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{CrP}_2\text{O}_4\text{Mo}$ (808.74): C 59.41, H 6.73; gef. C 59.06, 6.71.

c) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{W}(\text{CO})_4]$ (15)

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)]$ (8, 60.0 mg, 0.10 mmol) wird mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (35.2 mg, 0.10 mmol) für 8 w auf 75 °C in THF (0.6 mL) erhitzt, wobei sich die Reaktionslösung grün färbt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit Pentan überschichtet, wodurch ein grüner Feststoff entsteht, welcher mit Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Hochvakuum bei 70 °C (1 h) getrocknet wird. $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{W}(\text{CO})_4]$ (15) wird als grüner Feststoff (36.5 mg, 40.71 μmol , 41%) isoliert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.74$ (d, P5, $^2J_{P5,P7} = 26.6$ Hz, $^1J_{P5,W} = 229$ Hz), 39.00 (d, $^2J_{P7,P5} = 26.6$ Hz, $^1J_{P7,W} = 230$ Hz); IR (THF): 2003 (s), 1896 (br), 1874 (br) cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$; IR (Feststoff): 2002 (br), 1957 (br), 1871 (br), 1844 (br) cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$; Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{CrP}_2\text{O}_4\text{W}$ (896.64): C 53.58, H 6.07; gef. C 53.30, 5.90.

5.2.3.3 Darstellung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{PdCl}_2]$

(16: R = Ph, 17: R = Cy, 18: R = Me)

a) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (16)

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)]$ (7, 60.0 mg, 0.10 mmol) wird mit $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ (27.0 mg, 94.57 μmol) in THF (1.5 mL) 3 h auf 75 °C erhitzt. Die braune Lösung färbt sich während der Reaktion rot und ist von der Bildung eines dunkelgrünen Feststoffs begleitet. Die Reaktionsmischung wird mit Pentan (1 mL) versetzt und nach Absetzen der Feststoffes wird die überstehende Lösung abgenommen. Der zurückbleibende Feststoff wird mit Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Hochvakuum bei 70 °C getrocknet. $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (16) wird analysenrein als grüner Feststoff (63.4 mg, 84.10 μmol , 89%) isoliert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, THF): $\delta = 22.51$ (d, P5, $^2J_{P5,P7} = 20.1$ Hz), 56.63 (d, P7, $^2J_{P7,P5} = 20.1$ Hz); Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CrP}_2\text{PdCl}_2$ (753.89): C 57.35, H 4.01; gef. C 56.65, H 4.43.

b) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (17)

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)]$ (16, 60.0 mg, 0.10 mmol) wird mit $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ (25.5 mg, 89.31 μmol) in THF (1.5 mL) für 20 Minuten auf 75 °C erhitzt. Währenddessen fällt aus der zuvor braunen Lösung ein grüner Feststoff aus. Die Reaktionslösung wird mit Pentan (3 mL) versetzt und nach Absetzen des Feststoffes wird der Überstand abdekantiert. Der resultierende Feststoff wird mit Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Hochvakuum (70 °C, 1 h) getrocknet. $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (17) wird in analysenreiner Form als grüner Feststoff

(53.5 mg, 68.76 mmol, 77%) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus der Reaktionslösung in THF bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, THF): $\delta = 35.50$ (d, P5, $^2J_{P5,P7} = 21.1$ Hz), 70.54 (d, P7, $^2J_{P7,P5} = 21.1$ Hz); **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{CrP}_2\text{PdCl}_2$ (778.08): C 55.57, H 7.00; gef. C 55.53, H 7.10.

c) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (18**)**

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)]$ (**9**, 40.0 mg, 0.12 mmol) wird mit $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ (34.3 mg, 0.12 mmol) in THF (1.5 mL) versetzt und im Ölbad für 30 Minuten auf 75 °C erhitzt. Aus der blauen Lösung fällt während der Reaktion ein brauner Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wird mit Pentan (1 mL) versetzt und nach Absetzen der Feststoffes wird der Überstand abdekantiert. Der resultierende Feststoff wird mit Pentan (3×2 mL) gewaschen im Hochvakuum (70 °C, 1 h) getrocknet. $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (**18**) wird als brauner Feststoff (34.2 mg, 67.64 mmol, 56%) isoliert.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{CrP}_2\text{PdCl}_2$ (505.61): C 38.01, H 4.39; gef. C 37.15, H 4.41.

5.2.3.4 Darstellung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{PtCl}_2]$

(**19**: R = Ph, **20**: R = Cy, **21**: R = Me)

a) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{PtCl}_2]$ (19**)**

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)]$ (**7**, 60.0 mg, 0.10 mmol) wird bei Raumtemperatur mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ (82.3 mg, 0.10 mmol) und THF (1.5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird im Ölbad für 2 h auf 75 °C erhitzt. Die braune Suspension entfärbt sich während der Reaktion und es fällt ein dunkelbrauner Feststoff aus. Der Überstand wird abdekantiert, der Feststoff anschließend mit THF (3×3 mL) und Pentan (3×3 mL) gewaschen und im Hochvakuum bei 70 °C getrocknet (1 h). $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{PtCl}_2]$ (**19**) wird in analysenreiner Form als brauner Feststoff (59.5 mg, 70.62 μmol , 71%) isoliert. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus der Reaktionslösung in THF bei 75 °C erhalten werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, THF): $\delta = 5.69$ (d, P5, $^2J_{P5,P7} = 8.9$ Hz), 34.59 (d, P7, $^2J_{P7,P5} = 8.9$ Hz); **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CrP}_2\text{PtCl}_2 \cdot \text{thf}$ (914.66): 52.53, H 4.19; gef. C 52.60, H 4.19.

b) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{PtCl}_2]$ (20)

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)]$ (8, 60.0 mg, 0.10 mmol) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ (77.5 mg, 98.00 μmol) in THF (1.5 mL) werden im Ölbad für 5 h auf 75 °C erhitzt. Die blaue Suspension färbt sich während der Reaktion grau-braun und es entsteht eine klare Lösung, aus der ein brauner, kristalliner Feststoff ausfällt. Nach Abtrennen des Überstands und Waschen des Feststoffes mit THF (3×3 mL) und Pentan (3×3 mL) wird dieser im Hochvakuum für 1 h bei 70 °C getrocknet. $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{PtCl}_2]$ (20) wird als grau-brauner Feststoff (56.5 mg, 65.19 μmol , 67%) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus der Reaktionslösung in THF bei 75 °C erhalten werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, THF): $\delta = 10.22$ (d, P5, $^2J_{\text{P5,P7}} = 6.1$ Hz, $^1J_{\text{P5,Pt}} = 3659$ Hz), 38.33 (d, P7, $^2J_{\text{P7,P5}} = 6.1$ Hz, $^1J_{\text{P7,Pt}} = 3691$ Hz); **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{CrP}_2\text{PtCl}_2$ (866.74): C 49.89, H 6.28; gef. C 49.80, H 6.52.

c) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{PtCl}_2]$ (21)

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)]$ (9, 45.0 mg, 0.14 mmol) wird mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ (0.11 g, 0.14 mmol) in THF (1.0 mL) versetzt und die Reaktionslösung im Ölbad für 90 Minuten auf 75 °C erhitzt. Aus der blauen Lösung fällt während der Reaktion ein brauner Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wird mit Pentan (3 mL) versetzt und der Überstand nach Absetzen der Feststoffes abgenommen. Der resultierende Feststoff wird mit THF (5×2 mL) und Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Hochvakuum bei 70 °C (1 h) getrocknet. $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{PtCl}_2]$ wird analysenrein als dunkelbrauner Feststoff (41.8 mg, 70.34 μmol , 50%) isoliert.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{CrP}_2\text{PtCl}_2 \cdot \text{thf}_{0.5}$ (629.02): C 34.34, H 4.17; gef. C 34.20, H 4.01.

5.2.3.5 Darstellung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{MMe}_2]$

(22: M = Pd, R = Ph; 23: M = Pd, R = Cy; 24: M = Pd, R = Me; 25: M = Pt, R = Me)

 a) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{PdMe}_2]$ (22)

$[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (16, 0.10 g, 0.13 mmol) wird bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Et_2O (3 mL) mit MeLi (0.44 mL, 0.66 mmol) umgesetzt und die Reaktionsmischung für 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Pentan (3×3 mL) gewaschen. Nach Aufnahme des Rückstandes in Toluol (2 mL) und Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, wodurch $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{PdMe}_2]$ (22, 33.0 mg, $46.30\text{ }\mu\text{mol}$, 35%) als brauner Feststoff erhalten wird.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.03$ (m, 3H, CH_3), 1.15 (m, 3H, CH_3), 3.57 (m, 2H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.03 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 5.11 (m, 2H, $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$), 5.25 (m, 2H, $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 6.04 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$), 7.03–7.05 (m, 6H, C_6H_5), 7.06–7.09 (m, 6H, C_6H_5), 7.75 (m, 4H, C_6H_5), 8.06 (m, 4H, C_6H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.13$ (br, CH_3), 11.48 (s, CH_3), 79.70 (d, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$, $^3J_{\text{C},\text{P}5} = 5.2$ Hz), 81.57 (d, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$, $^2J_{\text{C},\text{P}5} = 11.5$ Hz), 86.62 (d, $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$, $^3J_{\text{C},\text{P}7} = 9.7$ Hz), 88.65 (s, $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 92.93 (d, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$, $^2J_{\text{C},\text{P}7} = 17.6$ Hz), 129.71 (m, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 130.02 (m, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 135.10 (m, $o\text{-C}_6\text{H}_5$, $^2J_{\text{C},\text{P}5} = 13.1$ Hz), 136.53 (d, $o\text{-C}_6\text{H}_5$, $^2J_{\text{C},\text{P}7} = 13.2$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.12$ (d, P5, $^2J_{\text{P}5,\text{P}7} = 21.3$ Hz), 44.45 (d, P7, $^2J_{\text{P}7,\text{P}5} = 21.3$ Hz); **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{CrP}_2\text{Pd}$ (713.06): C 64.01, H 5.09; gef. C 63.45, H 5.51.

 b) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{PdMe}_2]$ (23)

Zu einer Suspension von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{PdCl}_2]$ (17, 0.10 g, 0.13 mmol) in Et_2O (4 mL) wird bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ MeLi (0.44 mL, 0.66 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten gerührt, und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der resultierende Feststoff mit Pentan (3×3 mL) gewaschen und in Toluol aufgenommen. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{PdMe}_2]$ (23, 46.0 mg, $62.40\text{ }\mu\text{mol}$, 48%) als hellblauer Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten bei Raumtemperatur aus C_6D_6 erhalten werden

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.98$ (m, 3H, CH_3), 1.09 (m, 3H, CH_3), 1.11–2.64 (m, 44H, C_6H_{11}), 3.81 (m, 2H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.06 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 5.51 (m, 4H, $\beta/\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 5.97 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.69$ (m, CH_3), 6.54 (m, CH_3), 26.62 (d, C_6H_{11} , $J_{\text{C},\text{P}} =$

5.7 Hz), 27.46–27.56 (m, C₆H₁₁), 28.20–28.31 (m, C₆H₁₁), 29.84 (br, C₆H₁₁), 30.11 (br, C₆H₁₁), 30.47 (br, C₆H₁₁), 34.78 (d, C₆H₁₁, $J_{C,P} = 14.4$ Hz), 35.11 (d, C₆H₁₁, $J_{C,P} = 16.8$ Hz), 78.30 (d, β -C₅H₄, $^3J_{C,P5} = 3.4$ Hz), 79.99 (d, α -C₅H₄, $^2J_{C,P5} = 7.5$ Hz), 86.03 (d, β -C₇H₆, $^3J_{C,P7} = 8.2$ Hz), 88.47 (s, γ -C₇H₆), 90.28 (br, α -C₇H₆); $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C₆D₆): $\delta = 15.75$ (d, P5, $^2J_{P5,P7} = 17.4$ Hz), 41.00 (d, P7, $^2J_{P7,P5} = 17.4$ Hz); **Elementaranalyse** (%) ber. für C₃₈H₆₀CrP₂Pd (737.25): C 61.91, H 8.20; gef. C 62.92, H 8.19.

c) [(Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂))PdMe₂] (24)

[(Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂))PdCl₂] (**18**, 65.0 mg, 0.13 mmol) wird bei –25 °C in Et₂O (3 mL) mit MeLi (0.44 mL, 0.66 mmol) versetzt. Nach 10 Minuten wird das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Pentan (3×3 mL) gewaschen. Extraktion mit Toluol, Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum liefert [(Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂))PdMe₂] (**24**, 23.0 mg, 49.60 μmol , 38%) als hellblauen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.93$ (m, 3H, Pd-CH₃), 1.02 (m, 3H, Pd-CH₃), 1.18 (d, 6H, CH₃, $^2J_{H,P5} = 6.5$ Hz), 1.52 (d, 6H, CH₃, $^2J_{H,P7} = 6.3$ Hz), 3.65 (m, 2H, β -C₅H₄), 3.70 (m, 2H, α -C₅H₄), 5.28 (m, 2H, β -C₇H₆), 5.43 (m, 2H, γ -C₇H₆), 5.57 (m, 2H, α -C₇H₆); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.13$ (d, Pd-CH₃, $^1J_{C,P} = 12.9$ Hz), 6.04 (d, Pd-CH₃, $^1J_{C,P} = 12.8$ Hz), 15.24 (d, CH₃, $^1J_{C,P5} = 21.6$ Hz), 15.72 (d, CH₃, $^1J_{C,P7} = 18.8$ Hz), 78.20 (d, α -C₅H₄, $^2J_{C,P5} = 11.0$ Hz), 79.02 (d, β -C₅H₄, $^3J_{C,P5} = 5.00$ Hz), 85.03 (br, *ipso*-C₅H₄), 87.06 (d, β -C₇H₆, $^3J_{C,P7} = 9.5$ Hz), 88.08 (s, γ -C₇H₆), 89.51 (d, α -C₇H₆, $^2J_{C,P7} = 17.2$ Hz), 98.42 (br, *ipso*-C₇H₆); $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C₆D₆): $\delta = -18.83$ (d, P5, $^2J_{P5,P7} = 19.6$ Hz), 9.73 (d, P7, $^2J_{P7,P5} = 19.6$ Hz); **Elementaranalyse** (%) ber. für C₁₈H₂₈CrP₂Pd (464.01): C 46.55, H 6.08; gef. C 45.44, H 5.96.

d) [(Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂))PtMe₂] (25)

Zu einer Suspension von [(Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂))PtCl₂] (**21**, 76.0 mg, 0.13 mmol) in Et₂O (3 mL) wird bei –25 °C MeLi (0.43 mL, 0.64 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung für 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird der Ansatz für weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der resultierende Feststoff mit Pentan (3×3 mL) gewaschen. Extraktion mit Toluol (3 mL), Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum liefert [(Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂))PtMe₂] (**25**, 21.0 mg, 38.00 μmol , 30%) als hellblauen Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus C₆D₆ bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.21$ (m, 3H, Pt- CH_3), 1.29 (m, 3H, Pt- CH_3), 1.31 (d, 6H, CH_3 , $^3J_{\text{H},\text{P}5} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H},\text{Pt}} = 22.4$ Hz), 1.66 (d, 6H, CH_3 , $^3J_{\text{H},\text{P}7} = 7.6$ Hz, $^2J_{\text{H},\text{Pt}} = 22.1$ Hz), 3.66 (m, 2H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 3.71 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 5.27 (m, 2H, $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$), 5.48 (m, 2H, $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 5.67 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.92$ (m, Pt- CH_3), 4.74 (m, Pt- CH_3), 15.27 (s, CH_3 , $^1J_{\text{C},\text{Pt}} = 32.8$ Hz), 15.51 (s, CH_3 , $^1J_{\text{C},\text{Pt}} = 33.3$ Hz), 77.96 (d, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$, $^2J_{\text{C},\text{P}5} = 10.9$ Hz), 78.95 (d, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$, $^3J_{\text{C},\text{P}5} = 5.7$ Hz), 83.97 (br, *ipso*- C_5H_4), 86.92 (br, $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$), 88.21 (br, $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 89.14 (br, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$), 97.26 (br, *ipso*- C_7H_6); $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.06$ (d, P5, $^2J_{\text{P}5,\text{P}7} = 11.2$ Hz, $^1J_{\text{P}5,\text{Pt}} = 1830$ Hz), 10.33 (d, P7, $^2J_{\text{P}7,\text{P}5} = 11.2$ Hz, $^1J_{\text{P}7,\text{Pt}} = 1854$ Hz); **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{CrP}_2\text{Pt}$ (553.07): C 39.05, H 5.10; gef. C 38.35, 5.28.

5.2.3.6 Darstellung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PR}_2)\}\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$

(26: R = Ph, 27: R = Cy)

a) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$ (26)

$[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{PtCl}_2]$ (19, 40.0 mg, 47.47 μmol) wird mit $\text{Li}[\text{C}\equiv\text{C-Ph}]$ (10.4 mg, 96.23 μmol) in Benzol (0.6 mL) umgesetzt und die Reaktionslösung im Ölbad für 1 h auf 75 °C erhitzt. Die zuvor klare Lösung färbt sich während der Reaktion rot-braun. Die Lösung wird anschließend mit Pentan (4 mL) überschichtet und auf -50 °C gekühlt, wodurch ein rot-brauner Feststoff entsteht, der mit Pentan (3×3 mL) gewaschen und in Benzol (5 mL) aufgenommen wird. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum kann $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\}\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$ (26) analysenrein als rot-brauner Feststoff (17.0 mg, 17.46 μmol , 37%) isoliert werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus C_6D_6 bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.52$ (m, 2H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 3.97 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.99 (m, 2H, $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$), 5.25 (m, 2H, $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 5.93 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$), 6.85–6.90 (m, 2H, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$), 6.94–6.99 (m, 4H, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$), 7.02 (m, 6H, P5- C_6H_5), 7.06 (m, 6H, P7- C_6H_5), 7.18–7.21 (m, 4H, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$), 7.83–7.87 (m, 4H, P5- C_6H_5), 8.20–8.24 (m, 4H, P7- C_6H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 80.30$ (d, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$, $^3J_{\text{C},\text{P}5} = 6.4$ Hz), 81.89 (d, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$, $^2J_{\text{C},\text{P}5} = 11.5$ Hz), 86.68 (br, $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$), 89.19 (s, $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 93.11 (br, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$), 125.14 (br, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$), 127.74 (m, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$), 130.42 (m, P5-(*p*- C_6H_5)), 130.71 (m, P7-(*p*- C_6H_5)), 131.77 (s, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$), 135.38 (d, P5-(*o*- C_6H_5), $^2J_{\text{C},\text{P}5} = 11.4$ Hz), 136.96 (d, P7-(*o*- C_6H_5), $^2J_{\text{C},\text{P}7} = 11.3$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.56$ (d, P5, $^2J_{\text{P}5,\text{P}7} = 17.4$ Hz, $^1J_{\text{P}5,\text{Pt}} = 2319$ Hz), 36.79 (d, P7, $^2J_{\text{P}7,\text{P}5} = 17.4$ Hz, $^1J_{\text{P}7,\text{Pt}} = 2338$ Hz); **UV-Vis**: $\lambda_{\text{max}} \approx 257, \sim 328$ nm; **IR**: 2087 (br), 2117 (br) cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{CrP}_2\text{Pt}$ (973.90): C 64.13, H 4.14; gef. C 64.95, H 4.41.

b) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$ (27)

$[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{PtCl}_2]$ (20, 40.0 mg, 46.15 μmol) und $\text{Li}[\text{C}\equiv\text{C-Ph}]$ (10.0 mg, 92.26 μmol) werden in Benzol (0.6 mL) für 1 h auf 75 °C erhitzt. Die zuvor klare Lösung färbt sich während der Reaktion grün. Die Lösung wird mit Pentan überschichtet, was mit der Bildung eines Feststoffs verbunden ist. Der Übersatz wird abgetrennt und der resultierende braun-grüne Feststoff mit Pentan (3×3 mL) gewaschen. Extraktion mit Benzol (3 mL), Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum liefert $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PCy}_2)\}\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$ (27) in analysenreiner Form als grüner Feststoff (29.0 mg, 26.95 μmol , 59%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus C_6D_6 bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.41\text{--}2.86$ (m, 44H, C_6H_{11}), 3.76 (m, 2H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.04 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 5.48 (m, 4H, $\beta/\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 6.00 (m, 2H, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$), 6.98 (m, 2H, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$), 7.11 (m, 4H, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$), 7.72 (m, 2H, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$), 7.78 (m, 2H, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.43$ (m, C_6H_{11}), 27.35–27.48 (m, C_6H_{11}), 28.18 (m, C_6H_{11}), 29.68–29.87 (m, C_6H_{11}), 30.15–30.22 (m, C_6H_{11}), 30.53 (br, C_6H_{11}), 36.12 (m, C_6H_{11}), 78.90 (m, $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 80.30 (m, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 86.13 (m, $\beta\text{-C}_7\text{H}_6$), 88.95 (s, $\gamma\text{-C}_7\text{H}_6$), 90.63 (br, $\alpha\text{-C}_7\text{H}_6$), 125.40 (m, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$), 128.41 (s, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$), 131.36 (br, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$), 131.45 (br, $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$); $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.35$ (d, P_5 , $^2J_{P_5,P_7} = 16.2$ Hz, $^1J_{P_5,Pt} = 2327$ Hz), 37.14 (d, P_7 , $^2J_{P_7,P_5} = 16.2$ Hz, $^1J_{P_7,Pt} = 2316$ Hz); **UV-Vis**: $\lambda_{max} = 254, 265, 311$ nm; **IR**: 2117 (br) cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{CrP}_2\text{Pt}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (1076.20): C 64.73, H 6.56; gef. C 64.38, H 6.91.

5.2.3.7 Umsetzung von $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{MCl}_2]$

mit $\text{Na}[\text{C}\equiv\text{C-Ph}]$ (21: M = Pt, 18: M = Pd)

a) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$ (28) und

$[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}_2\text{Pt}^0]$ (29)

$[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{PtCl}_2]$ (21, 40.0 mg, 67.46 μmol) und $\text{Na}[\text{C}\equiv\text{C-Ph}]$ (33.4 mg, 0.27 mmol) werden in THF (0.6 mL) im Ölbad (10 Minuten, 75 °C) erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden anschließend im Hochvakuum entfernt, der zurückbleibende Feststoff mit Hexan (2 mL) versetzt und erneut alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Daraufhin wird mit Hexan (3×3 mL) extrahiert und der Ansatz filtriert. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Hochvakuum liefert neben geringen Mengen **9** $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}_2\text{Pt}^0]$ (29).

Der durch Filtration erhaltene Feststoff wird mit Benzol extrahiert (5 mL) und filtriert, wodurch $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PMe}_2)\}\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2]$ (28) nach Entfernen aller flüchtigen

Bestandteile erhalten werden kann.

[[Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂)]Pt(C≡C-Ph)₂] (28)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.65 (m, 6H, CH₃), 2.01 (m, 6H, CH₃), 3.63 (m, 2H, α -C₅H₄), 3.67 (m, 2H, β -C₅H₄), 5.27 (m, 2H, β -C₇H₆), 5.47 (m, 2H, γ -C₇H₆), 5.51 (m, 2H, α -C₇H₆), 6.97–7.02 (m, 2H, C≡C–C₆H₅), 7.08–7.14 (m, 4H, C≡C–C₆H₅), 7.67–7.73 (m, 4H, C≡C–C₆H₅); ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 17.18 (s, CH₃), 17.38 (s, CH₃), 17.50 (s, CH₃), 17.84 (s, CH₃), 78.49 (d, α -C₅H₄, ²J_{C,P5} = 11.4 Hz), 79.61 (d, β -C₅H₄, ³J_{C,P5} = 6.6 Hz), 86.66 (s, γ -C₇H₆), 87.18 (d, β -C₇H₆, ³J_{C,P7} = 11.3 Hz), 89.59 (d, α -C₇H₆, ²J_{C,P7} = 15.7 Hz), 125.58 (m, C≡C–C₆H₅), 126.03 (br, C≡C–C₆H₅), 131.91 (br, C≡C–C₆H₅), 132.61 (br, C≡C–C₆H₅); ³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆): δ = –23.74 (d, P5, ²J_{P5,P7} = 15.7 Hz, ¹J_{P5,Pt} = 2250 Hz), 5.86 (d, P7, ²J_{P7,P5} = 15.7 Hz, ¹J_{P7,Pt} = 2265 Hz).

[[Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂)]₂Pt⁰] (29)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.61 (m, 6H, CH₃), 1.68 (m, 6H, CH₃), 1.92 (m, 6H, CH₃), 1.99 (m, 6H, CH₃), 3.94 (m, 2H, β -C₅H₄), 3.96 (m, 2H, β -C₅H₄), 4.06 (m, 2H, α -C₅H₄), 4.12 (m, 2H, α -C₅H₄), 5.59 (m, 6H, β/γ -C₇H₆), 5.64 (m, 2H, γ -C₇H₆), 6.06 (m, 2H, α -C₇H₆), 6.17 (m, 2H, α -C₇H₆); ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 28.00 (m, CH₃), 28.34 (m, CH₃), 29.28 (m, CH₃), 29.36 (m, CH₃), 79.09 (m, β -C₅H₄), 79.30 (m, α -C₅H₄), 79.47 (m, α -C₅H₄), 86.17 (m, β -C₇H₆), 86.29 (m, β -C₇H₆), 87.33 (s, γ -C₇H₆), 87.39 (s, γ -C₇H₆), 88.87 (m, α -C₇H₆), 89.14 (m, α -C₇H₆); ³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆): δ = –45.12 (m, P5, ²J_{P5,P7/P5*,P7*} = 71.6 Hz, ²J_{P5,P7*/P5*,P7} = 34.5 Hz, ²J_{P5,P5*} = 67.3 Hz, ²J_{P7,P7*} = 76.6 Hz, ¹J_{P5,Pt/P5*,Pt} = 3797 Hz, ¹J_{P7,Pt/P7*,Pt} = 3896 Hz), –16.38 (m, P7, ²J_{P7,P5/P7*,P5*} = 71.6 Hz, ²J_{P7,P5*/P7*,P5} = 34.5 Hz, ²J_{P7,P7*} = 76.6 Hz, ²J_{P5,P5*} = 67.3 Hz, ¹J_{P7,Pt/P7*,Pt} = 3896 Hz, ¹J_{P5,Pt/P5*,Pt} = 3797 Hz); ¹⁹⁵Pt-NMR (107 MHz, C₆D₆): δ = –4952.7.

b) [[Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂)]₂Pd⁰] (30)

[[Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂)]PdCl₂] (18, 20.0 mg, 39.56 μ mol) und Na[C≡C-Ph] (10.0 mg, 80.57 μ mol) werden in THF (0.6 mL) im Ölbad (20 Minuten, 75 °C) erhitzt. Im Hochvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der resultierende Feststoff wird anschließend mit Hexan (2 mL) versetzt, welches erneut im Hochvakuum entfernt wird. [[Cr(η^5 -C₅H₄PMe₂)(η^7 -C₇H₆PMe₂)]₂Pd⁰] (30) wird nach Extraktion mit Hexan (5 mL) und Filtration in analysenreiner Form als braun-grüner Feststoff isoliert (15.0 mg, 19.66 μ mol, 50%).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.48 (m, 6H, CH₃), 1.79 (m, 6H, CH₃), 3.92 (m, 2H, β -C₅H₄), 4.09 (m, 2H, α -C₅H₄), 5.55 (m, 2H, γ -C₇H₆), 5.63 (m, 2H, β -C₇H₆), 6.09 (m, 2H, α -C₇H₆); ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 24.62 (br, CH₃), 25.68 (m, CH₃), 78.91 (m, β -C₅H₄), 79.23 (m,

α -C₅H₄), 86.71 (m, β -C₇H₆), 87.29 (s, γ -C₇H₆), 89.20 (br, α -C₇H₆), 92.33 (m, *ipso*-C₅H₄), 106.37 (m, *ipso*-C₇H₆); ³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆): δ = -30.55 (m, P5, ²J_{P5,P7} = 41.4 Hz, ²J_{P5,P7*/P5*,P7} = 9.4 Hz, ²J_{P5,P5*} = 38.4 Hz, ²J_{P7,P7*} = 44.0 Hz), -2.01 (m, P7, ²J_{P7,P5} = 41.4 Hz, ²J_{P7,P5*/P7*,P5} = 9.4 Hz, ²J_{P7,P7*} = 44.0 Hz, ²J_{P5,P5*} = 38.4 Hz); Elementaranalyse (%) ber. für C₃₂H₄₄Cr₂P₄Pd (762.99): C 50.37, H 5.81; gef. C 51.44, H 5.84.

5.2.3.8 Allgemeine Vorschrift zur Heck-Reaktion

Kreuzkupplung von Styrol mit Brombenzol (Dunkelreaktion)

Brombenzol (2.38 mmol, 250 μ L), Styrol (4.80 mmol, 550 μ L), NaOAc (2.86 mmol, 0.23 g) und Katalysator (9.52 μ mol) werden in DMSO (5 mL) vorgelegt. Die Apparatur wird mit Aluminiumfolie umwickelt und die Reaktionsmischung auf 135 °C erhitzt. Nach definierten Zeitintervallen werden Proben entnommen und filtriert. Exakt 100 μ L des Filtrats werden über eine Alox I-Säule (Säulenhöhe: 3 cm; Säulendurchmesser: 0.5 cm) gegeben und mit Toluol (2 mL) eluiert. Das Eluat wird mit Dodecan (8.80 μ mol, 2.00 μ L, als externer Standard) und Toluol auf exakt 2 mL aufgefüllt und mittels GC/MS analysiert.

5.3 Quantenchemische Rechnungen

Die Geometrieoptimierungen (ohne Symmetrieeinschränkung) von Verbindung 2, 6 und 7 wurden von Thomas Kupfer (Arbeitskreis Holger Braunschweig) mit dem GAUSSIAN03 Programmpaket durchgeführt.^[199] Die DFT-Studien wurden unter Verwendung des B3LYP Hybridfunktionals mit dem 6-31G(d,p) Basissatz für Nichtmetalle, bzw. mit dem Stuttgart Relativistic Small Core ECP-Basissatz für Schwermetalle durchgeführt.^[200-202] Die Wiberg-Bindungsindizes wurden mit dem NBO 5 Programm erhalten.^[203] Bilder der Molekülorbitale wurde mit Molekel 5.4 erstellt.^[204] Elektronische Anregungsenergien wurden unter Verwendung zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT, GAUSSIAN03) mit Hilfe des B3LYP- und BP86-Funktional^[205,206] berechnet.

5.4 Kristallstrukturanalyse

Die Aufnahme der Kristalldaten erfolgte mittels $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und CCD Flächendetektor mit einem Bruker X8APEX II Diffraktometer mit Multi-layer-Spiegelmonochromator. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst, unter Verwendung des Shelx Software Paketes^[207] verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen und in die Berechnung der Strukturparameter mit einbezogen. Verbindung **5**, **6**, **19** und **26** besitzen eine ausgeprägte Fehlordnung der cyclischen, an Chrom- und Mangan- gebundenen π -Liganden und wurden unter starken Einschränkungen verfeinert. **7**, **17** und **20** besitzen, neben der Fehlordnung der carbocyclischen Ringliganden der Metalloareneinheit zusätzliche Fehlordnungen der Ph- oder Cy-Gruppen, was ebenfalls eine Verfeinerung unter starken Einschränkungen erforderte. Auch **27** wurde unter starken Einschränkungen verfeinert, da eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Ph-Gruppe eine Fehlordnung ausweist.

Kristallographische Daten (CIF) wurden bei der Crystallographic Database Cambridge (CCDC) hinterlegt und können unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif angefordert werden. Weitere Daten, wichtige Parameter, sowie die CCDC-Nummer der veröffentlichten Verbindungen können dem Anhang (Kapitel 7) entnommen werden.

6 Anhang zu DFT-Studien

Optimierte Geometrie von 2 (no imaginary frequency)

Nr.	Z	x	y	z	Nr.	Z	x	y	z
1	24	0.000582	2.577240	-0.000001	35	1	-2.835061	-3.271834	1.612846
2	6	-1.067546	1.084010	1.114437	36	6	1.068043	1.083521	-1.114406
3	6	-2.003370	1.881638	0.362305	37	6	2.004226	1.880750	-0.362294
4	1	-2.657620	1.409781	-0.355752	38	1	2.658282	1.408631	0.355767
5	6	-2.029405	3.298256	0.408000	39	6	2.030889	3.297356	-0.408022
6	1	-2.695998	3.844858	-0.252917	40	1	2.697727	3.843674	0.252882
7	6	-1.128189	3.999350	1.241857	41	6	1.129982	3.998834	-1.241888
8	1	-1.091867	5.084051	1.227119	42	1	1.094142	5.083551	-1.227171
9	6	-0.252789	3.262326	2.072201	43	6	0.254254	3.262180	-2.072214
10	1	0.461886	3.781724	2.704245	44	1	-0.460193	3.781883	-2.704267
11	6	-0.241056	1.845829	2.019572	45	6	0.241892	1.845690	-2.019556
12	1	0.509829	1.349801	2.622003	46	1	-0.509216	1.349990	-2.621977
13	40	-0.000146	-0.643464	0.000018	47	6	2.376884	-1.744379	0.691777
14	6	-2.377671	-1.743323	-0.691781	48	6	2.059932	-0.768296	1.684915
15	6	-2.060285	-0.767378	-1.684917	49	1	2.640066	0.112353	1.916622
16	1	-2.640025	0.113532	-1.916620	50	6	0.889033	-1.172669	2.376733
17	6	-0.889554	-1.172265	-2.376722	51	1	0.414257	-0.655861	3.197759
18	1	-0.414540	-0.655668	-3.197742	52	6	0.452273	-2.393341	1.809516
19	6	-0.453336	-2.393130	-1.809504	53	1	-0.411555	-2.964528	2.120024
20	1	0.410242	-2.964697	-2.120010	54	6	1.360255	-2.736779	0.775582
21	6	-1.361477	-2.736169	-0.775577	55	1	1.309760	-3.633143	0.172976
22	1	-1.311384	-3.632559	-0.172976	56	6	3.675226	-1.913858	-0.103077
23	6	-3.676094	-1.912236	0.103059	57	6	4.488492	-3.036295	0.593032
24	6	-4.489848	-3.034303	-0.593075	58	1	4.715675	-2.770105	1.630532
25	1	-4.716895	-2.768001	-1.630576	59	1	5.436813	-3.200644	0.068571
26	1	-5.438252	-3.198237	-0.068632	60	1	3.937504	-3.981939	0.602424
27	1	-3.939280	-3.980192	-0.602468	61	6	4.534199	-0.636767	-0.119347
28	6	-4.534496	-0.634762	0.119340	62	1	4.752306	-0.280463	0.893100
29	1	-4.752450	-0.278356	-0.893105	63	1	4.049224	0.167226	-0.676284
30	1	-4.049160	0.169013	0.676277	64	1	5.493740	-0.846350	-0.604136
31	1	-5.494130	-0.843918	0.604132	65	6	3.393323	-2.333034	-1.561397
32	6	-3.394395	-2.331561	1.561377	66	1	4.335990	-2.486365	-2.098472
33	1	-4.337136	-2.484509	2.098429	67	1	2.822398	-1.560609	-2.085887
34	1	-2.823158	-1.559386	2.085898	68	1	2.833594	-3.273071	-1.612875

Optimierte Geometrie von 5 (no imaginary frequency)

Nr.	Z	x	y	z	Nr.	Z	x	y	z
1	24	-1.086119	-2.334525	-0.077001	35	6	-2.697585	4.729186	-0.487722
2	6	0.552760	-1.341762	-1.130021	36	1	-1.779385	5.322355	-0.439073
3	6	-0.436596	-1.774107	-2.099495	37	1	-3.484772	5.278215	0.041609
4	1	-1.034631	-1.124617	-2.725121	38	1	-2.989000	4.647841	-1.540032
5	6	-0.569545	-3.185670	-2.081429	39	6	-2.102761	3.496993	1.625830
6	1	-1.245128	-3.774198	-2.690159	40	1	-1.960533	2.523937	2.106511
7	6	0.346884	-3.691344	-1.117022	41	1	-2.887506	4.035558	2.168730
8	1	0.493238	-4.733528	-0.860738	42	1	-1.178067	4.074274	1.732489
9	6	1.028004	-2.583301	-0.551289	43	6	-3.846790	2.580259	0.080889
10	1	1.761296	-2.671436	0.236739	44	1	-4.167548	2.407505	-0.951311
11	6	-1.427525	-0.599232	1.127275	45	1	-4.622163	3.182116	0.566390
12	6	-0.919019	-1.640268	1.971273	46	1	-3.803210	1.620513	0.598373
13	1	-0.026277	-1.408438	2.538014	47	6	2.905430	0.528799	0.688611
14	6	-1.191239	-3.029821	2.003309	48	6	2.194198	-0.236507	1.661279
15	1	-0.473367	-3.611067	2.579885	49	1	2.319571	-1.293065	1.847308
16	6	-2.070221	-3.800041	1.213470	50	6	1.334635	0.627439	2.391659
17	1	-1.934061	-4.877463	1.262752	51	1	0.689582	0.354717	3.214050
18	6	-3.003452	-3.330049	0.266202	52	6	1.478171	1.930376	1.859797
19	1	-3.506467	-4.085309	-0.332356	53	1	0.962292	2.816929	2.202346
20	6	-3.254832	-1.988531	-0.088429	54	6	2.433068	1.864963	0.812519
21	1	-3.936243	-1.859630	-0.927941	55	1	2.778175	2.707654	0.229242
22	6	-2.574574	-0.807195	0.294206	56	6	4.136401	0.125625	-0.128504
23	1	-2.858894	0.028163	-0.326857	57	6	5.362208	0.802934	0.538307
24	40	0.279294	0.597525	0.041625	58	1	5.268975	1.893376	0.535371
25	6	-1.396976	2.624890	-0.652643	59	1	6.280200	0.539562	0.000634
26	6	-1.522046	1.630098	-1.668317	60	1	5.472614	0.478338	1.578175
27	1	-2.425774	1.102100	-1.933786	61	6	4.031795	0.611079	-1.589695
28	6	-0.280511	1.487016	-2.337878	62	1	3.177308	0.149977	-2.093924
29	1	-0.069006	0.823249	-3.163021	63	1	4.940560	0.344696	-2.140839
30	6	0.636883	2.383628	-1.739769	64	1	3.924170	1.699635	-1.647920
31	1	1.668004	2.525016	-2.031440	65	6	4.370890	-1.395245	-0.130936
32	6	-0.045378	3.070455	-0.702293	66	1	4.445814	-1.795208	0.885966
33	1	0.381073	3.845856	-0.080815	67	1	5.314312	-1.619932	-0.639866
34	6	-2.501292	3.326496	0.144274	68	1	3.574016	-1.923069	-0.657138

Optimierte Geometrie von 6 (no imaginary frequency)

Nr.	Z	x	y	z	Nr.	Z	x	y	z
1	40	-0.020384	-0.554852	-0.017752	35	1	5.323421	-3.292251	0.072687
2	25	0.082587	2.546112	0.063116	36	1	3.808693	-4.025141	0.632019
3	6	-1.051275	1.125956	1.129884	37	6	3.290779	-2.413706	-1.565620
4	6	-1.928332	2.090484	0.488270	38	1	2.704093	-3.338090	-1.593877
5	1	-2.641913	1.872803	-0.292056	39	1	4.226401	-2.606060	-2.102312
6	6	-1.668197	3.402302	0.970528	40	1	2.740925	-1.637374	-2.106858
7	1	-2.154705	4.313101	0.644139	41	6	4.476219	-0.710502	-0.169766
8	6	-0.635482	3.305317	1.946560	42	1	3.998636	0.093122	-0.734174
9	1	-0.195913	4.129083	2.495129	43	1	5.424486	-0.948042	-0.663730
10	6	-0.275664	1.934679	2.056852	44	1	4.716148	-0.340782	0.832865
11	1	0.513721	1.574704	2.702839	45	6	-2.445402	-1.514465	-0.710867
12	6	1.117504	1.166381	-1.095003	46	6	-1.480979	-2.554097	-0.828699
13	6	2.049826	1.919899	-0.291740	47	1	-1.472046	-3.468384	-0.251110
14	1	2.701191	1.407298	0.399851	48	6	-0.563597	-2.228578	-1.861469
15	6	2.047325	3.335466	-0.223481	49	1	0.267177	-2.835218	-2.194957
16	1	2.682364	3.835504	0.501642	50	6	-0.942020	-0.971671	-2.390632
17	6	1.129969	4.086294	-0.994321	51	1	-0.446176	-0.457086	-3.200647
18	1	1.053837	5.161441	-0.872705	52	6	-2.083712	-0.525186	-1.674327
19	6	0.276820	3.399608	-1.889140	53	1	-2.614339	0.396457	-1.862223
20	1	-0.466342	3.950396	-2.457958	54	6	-3.744162	-1.632404	0.091438
21	6	0.290861	1.984100	-1.951635	55	6	-4.613521	-2.707555	-0.611397
22	1	-0.464486	1.528262	-2.578771	56	1	-4.830768	-2.421803	-1.645838
23	6	2.302041	-1.750758	0.678325	57	1	-5.567036	-2.828892	-0.084759
24	6	1.240246	-2.694780	0.757224	58	1	-4.110623	-3.679585	-0.630359
25	1	1.148762	-3.586955	0.153083	59	6	-3.473963	-2.079889	1.543404
26	6	0.346354	-2.309893	1.790643	60	1	-2.956625	-3.044730	1.580915
27	1	-0.544590	-2.840340	2.096911	61	1	-4.420080	-2.197335	2.083419
28	6	0.839885	-1.112595	2.362346	62	1	-2.866939	-1.339123	2.072432
29	1	0.386582	-0.568820	3.177779	63	6	-4.538691	-0.314926	0.123799
30	6	2.029348	-0.763816	1.674023	64	1	-4.001950	0.462606	0.670077
31	1	2.650183	0.086930	1.911596	65	1	-5.498342	-0.477265	0.626184
32	6	3.590993	-1.968666	-0.118725	66	1	-4.757281	0.051355	-0.885088
33	6	4.382266	-3.093526	0.598176					
34	1	4.621561	-2.809339	1.628119					

Berechnete UV-Vis Parameter von 2, 5 und 6 unter Verwendung des B3LYP-Funktional (TD DFT)

	2	5	6 ^{c)}	
$\lambda_{ber.}$ [nm]	542.12	587.01	460.02	494.71
$f^a)$	0.0084	0.0012	0.0002	0.0003
Übergänge ^{b)}	119→122	121*→122	117→124	116→122
	121*→122	121*→123	117→127	116→125
	121*→140	121*→124	117→128	116→129
		121*→129	117→130	116→131
		121*→130	118*→119	118*→124
		121*→133	118*→125	118*→127
		121*→135	118*→129	118*→128
			118*→131	118*→130

a) Oszillator-Stärke

b) die an der langwelligsten Absorptionsbande beteiligte MO's (* für HOMO)

c) zwei Übergänge für die langwelligste Anregung mit gleicher Oszillator-Stärke

7 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	2	5	6
CCDC-Nummer	804814	804815	804816
Empirische Formel	C ₃₀ H ₃₆ CrZr	C ₃₀ H ₃₆ CrZr	C ₂₉ H ₃₅ MnZr
Molgewicht	539.81	539.81	529.73
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c	C2/c
a [Å]	16.329(3)	16.780(5)	16.367(7)
b [Å]	19.239(3)	19.128(5)	19.183(8)
c [Å]	7.3960(12)	7.402(2)	7.386(3)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	97.846(7)	96.303(14)	97.165(11)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	2301.7(6)	2361.4(12)	2300.9(18)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.558	1.518	1.529
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.941	0.918	1.016
$F(000)$	1120	1120	1096
Beugungsbereich	$1.64 \leq \theta \leq 28.35^\circ$	$1.62 \leq \theta \leq 28.38^\circ$	$1.64 \leq \theta \leq 25.91^\circ$
Gemessene Reflexe	39152	39926	5075
Unabhängige Reflexe	2865	2931	2201
GOF	1.045	1.129	1.071
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0255, wR^2 = 0.0693	R ₁ = 0.0485, wR^2 = 0.1016	R _s 1 = 0.0599, wR^2 = 0.1609
Restelektronendichte [e·Å ⁻³] max / min	1.565 / -0.270	1.159 / -1.124	1.790 / -2.372

	7	8	10
CCDC-Nummer	832102	832103	832104
Empirische Formel	$C_{36}H_{30}CrP_2$	$C_{36}H_{52}CrP_2$	$C_{44}H_{38}Cr_2O_5P_2$
Molgewicht	576.54	598.72	812.68
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P-1$
a [Å]	8.6348(2)	14.067(3)	10.4357(6)
b [Å]	18.6822(5)	19.872(4)	10.9398(7)
c [Å]	8.9345(2)	11.342(2)	17.5197(11)
α [°]	90.00	90.00	82.997(3)
β [°]	99.7020(10)	91.392(8)	78.777(3)
γ [°]	90.00	90.00	84.337(3)
Volumen [Å ³]	1420.67(6)	3169.5(10)	1941.5(2)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.348	1.255	1.390
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.540	0.485	0.687
$F(000)$	600	1288	840
Beugungsbereich	$2.18 \leq \theta \leq 30.51^\circ$	$1.77 \leq \theta \leq 28.37^\circ$	$1.19 \leq \theta \leq 28.50^\circ$
Gemessene Reflexe	44480	8108	63166
Unabhängige Reflexe	3960	8108	9420
GOF	1.207	1.111	1.031
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0490,$ $wR^2 = 0.1099$	$R_1 = 0.0387,$ $wR^2 = 0.0962$	$R_1 = 0.0552,$ $wR^2 = 0.1582$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³] max / min	0.369 / -0.347	0.714 / -0.302	1.465 / -1.658

	11	12	13
CCDC-Nummer	832105	832106	832107
Empirische Formel	$C_{40}H_{30}CrMoO_4P_2$	$C_{80}H_{60}Cr_2O_8P_4W_2$	$2(C_{40}H_{54}Cr_2O_4P_2),$ $3(C_7H_8)$
Molgewicht	784.52	1744.86	1805.95
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.537(2)	10.5147(16)	10.7619(8)
<i>b</i> [Å]	10.998(2)	11.0026(15)	14.9029(11)
<i>c</i> [Å]	17.697(4)	17.662(3)	15.0545(11)
α [°]	82.334(9)	82.539(6)	84.561(4)
β [°]	78.593(9)	78.703(7)	76.001(4)
γ [°]	85.707(8)	85.626(6)	73.667(4)
Volumen [Å ³]	1990.0(7)	1984.1(5)	2247.3(3)
Z	2	1	8
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.309	1.460	1.334
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.704	3.287	0.599
<i>F</i> (000)	796	860	958
Beugungsbereich	$1.87 \leq \theta \leq 28.29^\circ$	$1.98 \leq \theta \leq 30.63^\circ$	$1.96 \leq \theta \leq 28.39^\circ$
Gemessene Reflexe	9749	12020	84503
Unabhängige Reflexe	9749	12020	10797
GOF	1.060	1.102	1.073
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0204,$ $wR^2 = 0.0570$	$R_1 = 0.0176,$ $wR^2 = 0.0466$	$R_1 = 0.0534,$ $wR^2 = 0.1152$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³] max / min	0.400 / -0.355	1.210 / -0.809	0.655 / -0.804

	17	19	20
CCDC-Nummer	853604	853605	853606
Empirische Formel	$C_{36}H_{54}Cl_2CrP_2Pd$	$C_{40}H_{38}Cl_2CrOP_2Pt$	$C_{36}H_{54}Cl_2CrP_2Pt$
Molgewicht	778.03	914.63	866.72
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P-1	C2/c
a [Å]	26.3695(18)	10.899(2)	26.131(3)
b [Å]	18.7072(11)	11.419(3)	18.699(2)
c [Å]	17.5347(12)	16.198(3)	17.4977(18)
α [°]	90.00	86.530(7)	90.00
β [°]	122.045(3)	70.774(8)	120.951(2)
γ [°]	90.00	67.328(6)	90.00
Volumen [Å ³]	7331.9(8)	1751.4(6)	7332.3(13)
Z	8	2	8
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1	1.734	19.359
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.044	4.576	4.365
$F(000)$	3232	904	3488
Beugungsbereich	$1.60 \leq \theta \leq 26.45^\circ$	$1.34 \leq \theta \leq 29.48^\circ$	$1.42 \leq \theta \leq 26.08^\circ$
Gemessene Reflexe	7546	7545	6921
Unabhängige Reflexe	7546	7545	6921
GOF	0.822	1.064	0.969
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0458,$ $wR^2 = 0.1471$	$R_1 = 0.0675,$ $wR^2 = 0.1713$	$R_1 = 0.0341,$ $wR^2 = 0.0671$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³] max / min	1.296 / -0.663	3.657 / -3.192	0.780 / -1.068

	23	25	26
CCDC-Nummer	853607	853608	853609
Empirische Formel	C ₃₈ H ₆₀ CrP ₂ Pd	C ₁₈ H ₂₈ CrP ₂ Pt	C ₅₈ H ₄₆ CrP ₂ Pt
Molgewicht	737.20	553.43	1051.98
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	11.2680(14)	9.3207(5)	12.4993(3)
<i>b</i> [Å]	16.9992(18)	13.1612(7)	21.6860(7)
<i>c</i> [Å]	17.921(2)	15.6194(7)	16.6229(5)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	95.335(6)	100.521(2)	97.9440(10)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	3417.9(7)	1883.84(17)	4462.6(2)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.433	1.951	1.566
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.964	8.159	3.486
<i>F</i> (000)	1552	1072	2104
Beugungsbereich	1.65 ≤ θ ≤ 27.58°	2.04 ≤ θ ≤ 26.03°	1.55 ≤ θ ≤ 28.37°
Gemessene Reflexe	144941	18169	85031
Unabhängige Reflexe	7894	3691	10959
GOF	1.046	1.230	1.100
R-Werte [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0210, wR^2 = 0.0505	R ₁ = 0.0242, wR^2 = 0.0676	R ₁ = 0.0376, wR^2 = 0.0603
Restelektronendichte [e·Å ⁻³] max / min	0.446 / -0.358	2.298 / -1.079	0.865 / -0.711

	27
CCDC-Nummer	853610
Empirische Formel	$C_{58}H_{70}CrP_2Pt$
Molgewicht	1076.17
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.8671(19)
<i>b</i> [Å]	11.902(2)
<i>c</i> [Å]	22.483(5)
α [°]	87.408(11)
β [°]	88.332(11)
γ [°]	69.159(9)
Volumen [Å ³]	2464.9(9)
Z	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	14.976
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.157
<i>F</i> (000)	1100
Beugungsbereich	$1.81 \leq \theta \leq 29.20^\circ$
Gemessene Reflexe	11364
Unabhängige Reflexe	11364
GOF	1.122
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0343,$ $wR^2 = 0.0767$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³] max / min	3.970 / -5.409

8 Literaturverzeichnis

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [3] P. F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4971.
- [4] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458–3459.
- [5] P. Jutzi, N. Burnford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990.
- [6] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1–17.
- [7] P. Jutzi, N. Burnford, *Metallocenes; Chapter 1- Main Group Metallocenes, Vol. I*, 3-54, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [8] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [9] A. Togni, R. Haltermann, *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [10] N. J. Long, *Metallocenes - An introduction to sandwich complexes*, Blackwell Science Ltd., Oxford, **1998**.
- [11] P. Grebenik, R. Grinter, R. N. Perutz, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 453–490.
- [12] A. S. H. Werner, *Synth. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1972**, *2*, 239–248.
- [13] F. W. Siegert, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 141–145.
- [14] R. D. Rogers, R. V. Bynum, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5238–5239.
- [15] E. O. Fischer, Y. Hristidu, *Z. Naturforsch.* **1962**, *173*, 275–276.
- [16] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 665–668.
- [17] E. O. Fischer, H.-O. Stahl, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1805–2012.
- [18] E. O. Fischer, H. P. Kögler, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 250–255.
- [19] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2905–2917.
- [20] M. Tamm, *Chem. Commun.* **2008**, 3089–3100.
- [21] C. Elschenbroich, O. Schiemann, O. Burghaus, K. Harms, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7452–7457.
- [22] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2213–2226.
- [23] T. H. Coffield, V. Sundel, R. Closson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5826.
- [24] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, R. Schmid, *Organometallics* **2005**, *24*, 3163–3171.
- [25] H. O. Van Oven, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 373–376.
- [26] K. L. Rinehart, R. J. Curby, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3290–3291.

- [27] K. L. Rinehart, A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4111–4112.
- [28] M. Herberhold, T. Baertl, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1692–1698.
- [29] D. M. Heinekey, C. E. Radzewich, *Organometallics* **1999**, *18*, 3070–3074.
- [30] E. W. Abel, N. J. Long, A. G. Osborne, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 117–122.
- [31] H. Braunschweig, C. von Koblinski, M. Mamuti, U. Englert, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1899–1904.
- [32] H. Braunschweig, C. von Koblinski, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 69–73.
- [33] H. Braunschweig, M. Gross, K. Hammond, M. Friedrich, M. Kraft, A. Oechsner, K. Radacki, S. Stellwag, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8972–8979.
- [34] M. J. Drewitt, S. Barlow, D. O'Hare, J. M. Nelson, P. Nguyen, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, 2153–2154.
- [35] S. Fox, J. P. Dunne, M. Tacke, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3039–3046.
- [36] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1927–1928, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1803–1804.
- [37] C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 727–729, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 684–685.
- [38] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5152–5173, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060–5081.
- [39] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acc. Chem. Rev.* **2010**, *43*, 3, 455–465.
- [40] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127–136.
- [41] C. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 157–163.
- [42] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1655–1658, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630.
- [43] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8893–8906.
- [44] H. Braunschweig, M. Fuß, T. Kupfer, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5780–5783.
- [45] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2402–2406.
- [46] D. Seyferth, H. P. Withers, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, C1–C5.
- [47] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig, A. J. Willis, *Organometallics* **1983**, *2*, 128–135.
- [48] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1633–1635, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1506–1508.
- [49] F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117–2128.
- [50] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 4959–4966.
- [51] G. R. Whittell, B. M. Partridge, O. C. Presly, C. J. Adams, I. Manners, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4426–4429.

- [52] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765–5774.
- [53] R. Broussier, A. D. Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817–1822.
- [54] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823–829.
- [55] K. Mochida, N. Shibayama, M. Goto, *Chem. Lett.* **1998**, 339–340.
- [56] U. Vogel, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3383–3387, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3321–3325.
- [57] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. J. Adams, T. Kupfer, K. Radacki, S. Schinzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376–11393.
- [58] C. J. Adams, H. Braunschweig, T. Kupfer, I. Manners, R. Richardson, G. Whittel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3886–3889, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3826–3829.
- [59] C. Elschenbroich, A. Bretschneider-Hurley, J. Hurley, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, E. Reijers, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 743–745.
- [60] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5646–5650, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5530–5534.
- [61] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones, *Organometallics* **2007**, *26*, 417–424.
- [62] H. Braunschweig, M. Fuß, S. K. Mohapatra, K. Kraft, T. Kupfer, M. Lang, K. Radacki, C. D. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11732–11743.
- [63] H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. Clentsmith, *Organometallics* **2004**, *23*, 1968–1970.
- [64] K. C. Hultsch, J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5496–5502.
- [65] C. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics* **1990**, *9*, 889–897.
- [66] C. Elschenbroich, E. Schmidt, R. Gondrum, M. Metz, O. Burghaus, W. Massa, S. Wocadlo, *Organometallics* **1997**, *16*, 4589–4596.
- [67] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Organometallics* **2007**, *26*, 4634–4638.
- [68] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25*, 4433–4435.
- [69] C. Elschenbroich, F. Paganelli, M. Nowotny, B. Neumüller, O. Burghaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1599–1606.
- [70] C. J. Adams, H. Braunschweig, M. Fuß, K. Kraft, T. Kupfer, I. Manners, K. Radacki, G. Whittel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10379–10387.
- [71] A. Bartole-Scott, H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, I. Manners, T. I. Nguyen, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1266–1273.
- [72] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792–5796, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651.
- [73] C. Elschenbroich, E. Schmidt, K. H. Bernhard Metz, *Organometallics* **1995**, *14*, 4043–4045.
- [74] I. Matas, G. R. Whittel, B. M. Partridge, J. P. Holland, M. F. Haddow, J. C. Green, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13279–13289.

- [75] I. Sänger, J. B. Heilmann, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2006**, 2027–2029.
- [76] J. Garcia-lvarez, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1123–1126, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1105–1108.
- [77] A. C. T. Kuate, S. K. Mohapatra, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4281–4292.
- [78] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742.
- [79] S. Barlow, M. J. Drewitt, T. Dijkstra, J. C. Green, D. O’Hare, C. Whittingham, H. H. Wynn, D. P. Gates, I. Manners, J. M. Nelson, J. K. Pudelski, *Organometallics* **1998**, *17*, 2113–2120.
- [80] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 263–271.
- [81] J. D. Zeinstra, W. C. Nieuwpoort, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, 103–107.
- [82] D. W. Clack, K. D. Warren, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 313–323.
- [83] J. C. Green, N. Kaltsoyannis, K. H. Sze, M. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1994–2004.
- [84] N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3727–3730.
- [85] G. Menconi, N. Kaltsoyannis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1189–1197.
- [86] C. J. Groenenboom, H. J. De Liefde Meijer, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 235–240.
- [87] C. J. Groenenboom, G. Sawatzky, H. J. De Liefde Meijer, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, C4–C6.
- [88] J. E. Anderson, E. T. Maher, L. B. Kool, *Organometallics* **1991**, *10*, 1248–1254.
- [89] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- [90] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- [91] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [92] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2354–2356.
- [93] D. P. Gates, R. Rulkens, R. Dirk, P. Nguyen, J. K. Pudelski, R. Resendes, H. Braunschweig, I. Manners, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *124 & 125*, 561–565.
- [94] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345–357.
- [95] T. H. Barr, W. E. Watts, *Tetrahedron* **1986**, *24*, 6111–6118.
- [96] R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976–10986.
- [97] C. H. Honeyman, D. A. Foucher, F. Y. Dahmen, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5503–5512.
- [98] I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [99] A. S. Abd-El-Aziz, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 995–1031.
- [100] P. Nguyen, P. Gomez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515–1548.
- [101] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5174–5197, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104.

- [102] K. Kulbaba, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 711–724.
- [103] I. Korczagin, R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, S. Golze, G. J. Vancso, *Adv. Polym. Sci* **2006**, *200*, 91–117.
- [104] E. W. Neuse, H. Rosenberg, *1970* **4**, 1–145.
- [105] A. Abe, N. Kimura, S. Tabata, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6238–6243.
- [106] M. Tanabe, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11434–11435.
- [107] M. Tanabe, G. W. M. Vandermeulen, W. Y. Chan, P. W. Cyr, L. Vanerark, D. A. Rider, I. Manners, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 467–470.
- [108] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102–4114.
- [109] I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857–865.
- [110] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12683–12695.
- [111] F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, J. A. Massey, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4231–4232.
- [112] Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637–641.
- [113] K. Temple, F. Jäkle, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1355–1364.
- [114] K. Temple, A. J. Lough, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2799–2806.
- [115] W. Y. Chan, A. Berenbaum, S. B. Clendenning, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2003**, *22*, 3796–3808.
- [116] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929–1931, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1805–1807.
- [117] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, J. S. Mahmoud, K. H. Pannell, *Organometallics* **1999**, *18*, 399–403.
- [118] M. Herberhold, F. Hertel, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 352–357.
- [119] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1019–1021, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 989–991.
- [120] J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, *15*, 2195–2197.
- [121] M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2005**, 1729–1731.
- [122] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217–8220, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [123] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Gruss, C. Lambert, K. K. Pandey, K. Radacki, D. Reitzenstein, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5230–5233.
- [124] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Gruss, T. Kupfer, *Organometallics* **2011**, *30*, 2869–2884.
- [125] H. Braunschweig, T. Kupfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4242–4243.
- [126] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab, *Organometallics* **2010**, *29*, 934–938.
- [127] H. Bera, H. Braunschweig, A. Oechsner, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2609–2613.

- [128] N. S. Jeong, W. Y. Chan, A. J. Lough, M. F. Haddow, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1253–1263.
- [129] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, J. Zheng, O. Knöll, A. J. Lough, I. Manners, *New J. Chem.* **1998**, 1409–1415.
- [130] A. B. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Stanley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6501–6506.
- [131] G. P. Sollot, J. L. Snead, S. Portnoy, W. R. Peterson, Jr., H. E. Mertwoy, *Chem. Abstr.* **1965**, *63*, 1847b.
- [132] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241–249.
- [133] B. Cornils, W. A. H. (Hrsg.), *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH Weinheim, **1996**.
- [134] O. V. Gusev, T. A. Peganova, A. M. Kalsin, N. V. Vologdin, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, A. T. Tsvetkov, I. P. Baletskaya, *Organometallics* **2006**, *25*, 2750–2760.
- [135] A. Fihri, P. Meunier, J.-C. Hierso, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2017–2055.
- [136] C. Herrera-Álvarez, V. Gómez-Benítez, R. Redón, J. J. García, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2464–2472.
- [137] T. J. Colacot, *Platinum Metals Rev.* **2001**, *45*, 22–30.
- [138] R. G. Arrayás, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7836–7878.
- [139] A. L. Boyes, I. R. Butler, S. C. Quayle, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 7763–7766s.
- [140] T. J. Colacot, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101–3118.
- [141] U. Siemeling, T.-C. Auch, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 584–594.
- [142] F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemain, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159–2232.
- [143] P. J. Guiry, C. P. Saunders, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 497–537.
- [144] H. A. McManus, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4151–4202.
- [145] O. B. Suttcliffe, M. R. Bryce, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2297–2325.
- [146] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- [147] A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854–6869.
- [148] X. F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9231–9234, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047–9050.
- [149] D. Astruc, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *399*, 1811–1814.
- [150] H.-U. Blaser, F. Spindler, *Chimia* **1997**, *51*, 297–299.
- [151] H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 17–31.
- [152] H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 3–16.
- [153] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [154] W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2–7.
- [155] C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314–321.

- [156] I. P. Baletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**.
- [157] G. T. Crisp, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 427–436.
- [158] L. B. Kool, M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 1785–1790.
- [159] M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 279–291.
- [160] S. K. Mohapatra, S. Büschel, C. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17014–17023.
- [161] A. K. Kunst, *Dissertation*, TU Braunschweig, **2006**.
- [162] M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1099–1118.
- [163] G. P. F. Van Strijdonck, M. D. K. Boele, P. C. J. Kamer, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1073–1076.
- [164] P. C. J. Kamer, M. Kranenburg, P. W. N. M. van Leeuwen, J. G. Vries, *Chem. Abstr.* **1996**, 124, 186640.
- [165] R. D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**.
- [166] I. Manners, *Science* **2001**, 294, 1664–1666.
- [167] R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, G. A. Lock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 213–220.
- [168] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Orats, M. Revers, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- [169] A. W. Rudie, D. W. Lichtenberg, M. L. Katcher, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 10, 2859–2863.
- [170] T. S. A. Hor, L.-T. Phang, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, 319–324.
- [171] G. Bandoli, A. Dolmella, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 209, 161–196.
- [172] T. Sixt, M. Sieger, M. J. Krafft, D. Bubrin, J. Fiedler, W. Kaim, *Organometallics* **2010**, 29, 5511–5516.
- [173] G. Ma, R. McDonald, M. Ferguson, R. G. Cavell, B. O. P. an B. R. James, T. Q. Hu, *Organometallics* **2007**, 26, 846–854.
- [174] A. R. Seibert, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, C. Nataro, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 364, 30–38.
- [175] B. Corain, B. Longato, G. Favero, D. Ajò, F. Pilloni, U. Rosso, F. R. Kreissl, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 157, 259–299.
- [176] A. L. Bandini, F. Banditelli, M. A. Cinellu, F. Sanna, F. Minghetti, F. Demartin, M. Manasero, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 404–410.
- [177] D.-Y. Noh, E.-M. Seo, H.-J. Lee, H.-Y. Jang, M.-G. Choi, Y. H. Kim, J. Hong, *Polyhedron* **2001**, 20, 1939–1945.
- [178] T. A. K. Al-Allaf, H. Schmidt, K. Merzweiler, C. Wagner, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 678, 48–55.
- [179] A. Jahel, N. V. Vologdin, N. Pirio, H. Cattey, P. Richard, P. Meunier, J.-C. Hierso, *Dalton Trans.* **2008**, 4206–4208.
- [180] G. M. deLima, C. A. L. Filgueiras, M. A. Gitto, Y. Mascarenhas, *Transition Met. Chem.* **1995**, 20, 380–383.

- [181] R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 313–328.
- [182] C. Elschenbroich, F. Stohler, *Angew. Chem.* **1975**, 6, 198–200.
- [183] L. E. Hagopian, A. N. Campbell, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. Nataro, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4890–4900.
- [184] P. S. Pregosin, S. N. Sze, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 1848–1855.
- [185] A. J. Cheney, B. E. Mann, B. L. Shaw, *Chem. Commun.* **1971**, 9, 431.
- [186] W.-Y. Wong, G.-L. Lu, K.-H. Choi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 659, 107–116.
- [187] C.-Y. Wong, C.-M. Che, M. C. W. Chan, J. Han, K.-H. Leung, L. D. Philips, K.-Y. Wong, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13997–14007.
- [188] L. A. Emmert, W. Choi, J. A. Marshall, J. Yang, L. A. Meyer, J. A. Brozik, *J. Phys. Chem. A.* **2003**, 107, 11340–11346.
- [189] E. R. Batista, R. L. Martin, *J. Phys. Chem. A.* **2005**, 109, 9856–9859.
- [190] T. M. Cooper, D. M. Krein, A. R. Burke, D. G. McLean, J. E. Rogers, J. E. Stagle, *J. Phys. Chem. A.* **2006**, 110, 13370–13378.
- [191] P. A. Chaloner, G. T. L. Broadwood-Strong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1039–1043.
- [192] T. G. Appleton, *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* (S. 718–722), Magnetic resonances: Heteronuclear NMR applications (La-Hg), Academic Press, London, **2000**.
- [193] V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1553–1582.
- [194] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 119–121.
- [195] K. Issleib, W. Seidel, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2681–2694.
- [196] W. Wolfsberger, *Organomet. Chem.* **1986**, 317, 167–173.
- [197] R. D. Gillard, M. F. Pilbrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 21, 2320–2325.
- [198] J. H. Teuben, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 17, 87–93.
- [199] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople **GAUSSIAN03 Revision E.01** Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2004**.
- [200] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [201] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211.
- [202] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785–789.

- [203] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohamm, V. M. Morales, F. Weinhol, *NBO 5.0*; Theoretical Institute, University of Wisconsin: Madison WI, **2001**.
- [204] U. Varetto, *MOLEKEL 5.4*; Swiss National Supercomputing Center: Manno (Switzerland), **2009**.
- [205] A. D. Becke, *Phys. Rev. A: Gen. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [206] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [207] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.