

**Synthese, Charakterisierung und Reaktivität
zinnverbrückter *ansa*-Halbsandwichkomplexe
von Molybdän und Wolfram**



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

vorgelegt von
Rainer Dörfler
aus Würzburg

Würzburg 2010

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum

3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 10.12.2010

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Für Victoria und meine Familie

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von März 2007 bis Juli 2010 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. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Radacki, *Dalton Trans.* **2008**, 440–443.

H. Braunschweig, R. Dörfler, J. Mager, K. Radacki, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1134–1137.

H. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Hammond, A. Oechsner, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12092–12098.

H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Größ, J. Köhler, K. Radacki, *in preparation*.

Mein besonderer Dank gilt

Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis meine Doktorarbeit unter idealen Bedingungen anfertigen zu können, seine stetige Diskussionsbereitschaft und das immerwährende Vertrauen in diese Arbeit.

Marco Fuß für die immer angenehme und humorvolle Laboratmosphäre, saubere Glasgeräte und Stickstoff, zahlreiche fachliche Diskussionen innerhalb und außerhalb der Chemie sowie für die sorgfältige und kritische Durchsicht dieses Manuskripts.

Dr. Holger Bera für die gute und ausführliche Einführung in die Thematik sowie unerschütterlichen Optimismus sowie *Jan Mies* für die würdige Nachfolge und seinen Enthusiasmus für diesen Teil der Chemie.

Julia Köhler und *Julian Mager* für die zuverlässige und erfolgreiche Mitarbeit im Rahmen Ihrer Forschungspraktika.

Dr. Justin Wolf, Dr. Thomas Kupfer, Dr. Fabian Seeler, Kai Hammond und *Sascha Stellwag* für die Bereitstellung von Ausgangsverbindungen sowie für Hilfe bei deren Synthese.

Dr. Krzysztof Radacki, Katrin Gruß, Dr. Fabian Seeler und *Dr. Andreas Oechsner* für zahlreiche Kristallstrukturanalysen trotz vieler *t*Bu-Gruppen und teilweise nicht so „chubscher“ Kristalle, *Dr. Carsten Kollann, Dr. Rüdiger Bertermann* und *Marie-Luise Schäfer* für NMR-Experimente sowie *Lieselotte Michels* und *Sabine Timmroth* für CHN-, DSC- und thermogravimetrische Analysen.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des *Arbeitskreises Braunschweig* für eine jederzeit gute Atmosphäre sowie zahlreiche Aktionen innerhalb und außerhalb der Universität. Vielen Dank für die schöne Zeit!

Alexander Sazyma, durch dessen ausführliche Durchsicht und Korrektur eine Arbeit in tadellosem Deutsch erhalten werden konnte.

Ein besonderer Dank gilt *meinen Eltern*, die mir das Studium nicht nur ermöglicht haben, sondern auch während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit immer an mich geglaubt haben.

Zu guter Letzt möchte ich besonders meiner Freundin *Victoria Colquhoun* danken, die mich immer mit viel Geduld unterstützt und motiviert hat und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG.....	1
Metallocene.....	1
<i>ansa</i>-Halbsandwichkomplexe	6
Kohlenstoffverbrückte <i>ansa</i> -Halbsandwichkomplexe.....	6
Constrained Geometry Complexes (CGCs)	9
Heteroatomverbrückte <i>ansa</i> -Halbsandwichkomplexe	11
ERGEBNISSE UND DISKUSSION	30
<i>ansa</i>-Halbsandwichkomplexe mit Kohlenstoff-Zinn-Henkel.....	30
Synthese von (Iodmethyl)stannylhalogeniden.....	30
Umsetzung der (Iodmethyl)stannylhalogenide mit $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$	32
Versuchte Darstellung von $[\text{W}\{\kappa^1\text{-SnR}_2\text{-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{CO}_3]$	33
Umsetzungen mit dem dimetallierten Komplex $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})\text{W}(\text{CO})_3]$	33
Synthese von dimetallierten Halbsandwichkomplexen.....	36
Kristallstruktur von $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}] \cdot 2 \text{ TMEDA}$	38
Synthese von borverbrückten <i>ansa</i>-Halbsandwichkomplexen	40
Umsetzung der dilithiierten Halbsandwichkomplexe mit $(\text{Me}_2\text{NBBR})_2$	40
Synthese von zinnverbrückten <i>ansa</i>-Halbsandwichkomplexen	46
Syntheseroute über monolithiierte Halbsandwichkomplexe	46
Versuchter Ringschluss durch Deprotonierung am Ring.....	48
Umsetzung der dimetallierten Halbsandwichkomplexe mit $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$	48
Polymerisationsversuche	51
Umsetzung der dimetallierten Halbsandwichkomplexe mit $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$	54
Umsetzung der dimetallierten Halbsandwichkomplexe mit $\text{Ph}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$	55
Umsetzung mit vierfach koordinierten Nickel(0)-Verbindungen.....	56
Reaktion mit $[\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$	56
Reaktion mit $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$	58
Reaktion mit $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$	60
Insertion von elementaren Chalkogenen	61
Reaktivität von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$	61
Reaktivität von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$	66
Reaktivität von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{M}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (M = Mo, W).....	66

Insertion von Palladium(0)-Verbindungen	71
Insertion von Platin(0)-Verbindungen	75
Umsetzung mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	75
Umsetzung mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$	76
Bis(stannyl)-Halbsandwichkomplexe	77
Synthese von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_3)\}\text{Mo}(\text{SnMe}_3)(\text{CO})_3]$	77
Schrittweise Chlorierung von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_3)\}\text{Mo}(\text{SnMe}_3)(\text{CO})_3]$	79
Versuche zur reduktiven Kopplung mit $[\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2]$	83
Versuche zur Verbrückung mit Chalkogeniden	84
ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	85
SUMMARY	91
EXPERIMENTELLER TEIL	96
Allgemeine Verfahren	96
<i>ansa</i>-Halbsandwichkomplexe mit C-Sn-Henkel	97
Synthese von dimetallierten Halbsandwichkomplexen	102
Synthese von borverbrückten <i>ansa</i>-Halbsandwichkomplexen	103
Synthese von zinnverbrückten <i>ansa</i>-Halbsandwichkomplexen	105
Umsetzung mit vierfach koordinierten Nickel(0)-Verbindungen	111
Insertion von elementaren Chalkogenen	113
Insertion von Palladium(0)-Verbindungen	120
Insertion von Platin(0)-Verbindungen	122
Bis(stannyl)-Halbsandwichkomplexe	124
ANHANG ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE	128
LITERATURVERZEICHNIS	135

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.	Abbildung	m	Multipllett
Ac	Acetat	M	Metall
AlO _x	Aluminiumoxid	Me	Methyl-
Bu	<i>neo</i> -Butyl-	Mes	Mesityl-
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl-	min	Minute(n)
BuLi	<i>neo</i> -Butyllithium	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>t</i> BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium	PE	Polyethylen
CGC	Constrained Geometry Complex	Ph	Phenyl-
Cp	Cyclopentadienyl-	PMDTA	<i>N,N,N',N',N''</i> - Pentamethyldiethylenetriamin
d	Tag(e)	ppm	parts per million
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan	<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl-
dppm	1,2-Bis(diphenylphosphino)- methan	R	Rest
dppp	1,2-Bis(diphenylphosphino)- propan	RT	Raumtemperatur
DSC	Differential Scanning Calorimetry	s	Singulett
E	Element	TGA	Thermogravimetrische Analyse
Et	Ethyl-	THF	Tetrahydrofuran
h	Stunde(n)	TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> - Tetramethylethylendiamin
HV	Hochvakuum	TMS	Tetramethylsilan
IR	Infrarot	vs.	Versus
<i>J</i>	Kopplungskonstante	vt	virtuelles Triplett
L	Ligand	VT-NMR	Various Temperature Nuclear Magnetic Resonance
LDA	Lithiumdiisopropylamid		

EINLEITUNG

METALLOCENE

Die Gruppe der Metallocene stellt eine der wichtigsten Substanzklassen der Organometallchemie dar. Mit der gezielten Synthese von Ferrocen, die im Jahr 1951 unabhängig voneinander durch *Kealy* und *Pauson*^[1] sowie der Arbeitsgruppe um *Miller*^[2] durchgeführt worden ist, wurde ein völlig neues Feld der Chemie erschlossen, das bis heute zahlreiche Verbindungen unterschiedlichster Konstitution und Reaktivität hervorgebracht hat.

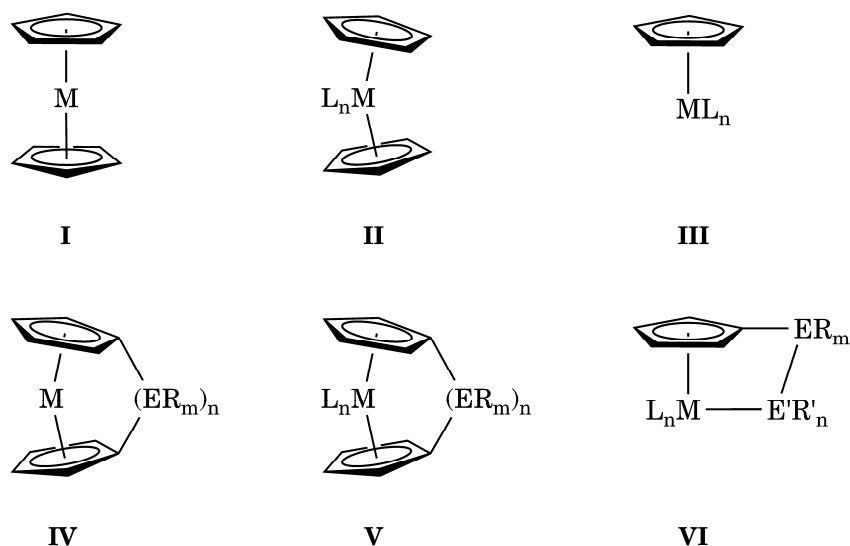


Abbildung 1. Übersicht der unterschiedlichen Struktur motive von Metallocenen, davon abgeleiteter Halbsandwichkomplexe und deren verbrückte Vertreter

Unter Metallocenen versteht man im Allgemeinen Verbindungen, bei denen ein zentrales Metallatom von zwei η^5 -koordinierten Cyclopentadienylliganden ($C_5H_5^-$, Cp^-) umgeben ist. Komplexe des Typs $[Cp_2M]$ sind für fast alle d-Metalle^[3-5] und viele Hauptgruppenelemente^[6,7] bekannt. Nehmen diese, wie im Falle des Ferrocens ($M = Fe$), eine zueinander parallele Anordnung an, so wird dieses Strukturmotiv auch als Sandwichkomplex bezeichnet (Abb. 1, Typ I).^[8-12] Statt einem Cp^- -Liganden können auch

andere aromatische Ringe gebunden sein, wie Benzol (C_6H_6), Cycloheptatrienyl ($C_7H_7^+/C_7H_7^{3-}$) oder Cyclooctatetraenyl ($C_8H_8^{2-}$), wodurch sowohl homoleptisch als auch heteroleptisch substituierte Sandwichkomplexe erhalten werden.^[13–15]

Wenn das Zentralmetallatom M noch weitere Liganden L trägt, führt dies durch deren sterischen Einfluss zu einer Abwinkelung der Cyclopentadienylringe zueinander und man spricht von gewinkelten Sandwichkomplexen (Typ **II**).^[16–21] Die Verbindungen dieser Klasse beschränken sich auf frühe Übergangsmetalle der Gruppen 4 bis 6 in hohen Oxidationsstufen. Typische Vertreter sind die Katalysatoren für die Ziegler-Natta-artige Olefinpolymerisation.^[22,23]

Eine interessante Unterklasse dieser Verbindungen stellen die Halbsandwichkomplexe (Typ **III**) dar, die nur einen η^5 -gebundenen Cyclopentadienylring besitzen. Zur koordinativen Absättigung tragen diese Komplexe noch weitere Liganden am Zentralmetallatom, wobei alle Vertreter der spektrochemische Reihe – von reinen σ -Donoren wie Halogeniden bis hin zu σ -Donoren/ π -Akzeptoren wie CO und PPh_3 – als Liganden auftreten können.^[24–26] Durch Variation der metallgebundenen funktionellen Gruppen konnte bis heute ein breites Spektrum der unterschiedlichsten Komplexe erhalten werden.^[27–49]

Werden bei den Verbindungen des Typs **I** und **II** die beiden Cyclopentadienylringe über eine ein- oder mehratomige Brücke miteinander verbunden, so spricht man von *ansa*-Sandwichkomplexen, *ansa*-Metallocenen oder Metallocenophanen (*ansa* [lat.]: Henkel),^[50] Komplexe mit anderen aromatischen Ringen werden Metalloarenophane genannt.^[51–59] Für die Metallocene des Typs **I** führt diese Verbrückung zur Abwinkelung aus der parallelen Anordnung der Cyclopentadienylringe, wodurch sich Ringspannung innerhalb des Systems bildet. Daher werden diese Verbindungen des Strukturmotivs **IV** als gespannte Metallocenophane bezeichnet.^[60–66] Das Ausmaß der Spannung ist abhängig von der Größe der Brücke und erhöht die Reaktivität zwischen den verbrückenden Atomen, der Zentralmetall-Brückenelement-Bindung sowie zwischen Zentralmetall und dem Cyclopentadienylring.^[67–69] Um diese Ringspannung abzubauen, reagiert die *ansa*-Brücke

bevorzugt unter Insertion innerhalb der Brücke,^[70–73] Substitution der Brücke oder ringöffnender Polymerisation (ROP). Letztere Reaktion steht dabei im Fokus der aktuellen Forschung an Metallocen-Verbindungen, da über diese Methode Makromoleküle mit einem Übergangsmetall in der Polymerkette erhalten werden können, die aufgrund ihrer physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften interessante Vorläuferverbindungen für neuartige Materialien darstellen.^[74–77]

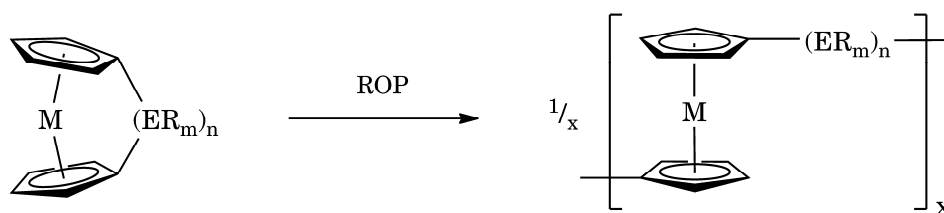
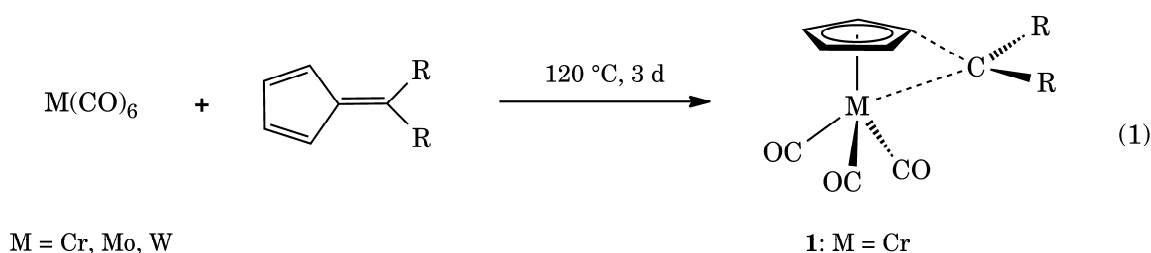


Abbildung 2. Ringöffnende Polymerisation (ROP) von gespannten Metallocenen.

Im Gegensatz dazu bewirkt die Verbrückung bei gewinkelten Spezies des Typs **II** keinen signifikanten Aufbau von Ringspannung, da die Geometrie der Verbindung nur unwesentlich verändert wird. Folglich werden Verbindungen des Typs **V** als ungespannte Metallocenophane bezeichnet. Analog zu den unverbrückten gewinkelten Metallocenen (**II**) werden diese Systeme als Prä-Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation verwendet.^[78–82] Durch die Brücke können die Eigenschaften des Prä-Katalysators in Bezug auf Aktivität, Molgewichtsverteilung und die Stereoselektivität der Polymerisation gesteuert werden.

Vertreter der Halbsandwichkomplexe lassen sich ebenfalls durch einen ein- oder mehratomigen Henkel verbrücken. In diesem Falle wird jedoch das aromatische Ringsystem mit dem Zentralmetallatom verbunden. Dadurch weist das System innerhalb der Brücke mit einer Kohlenstoff-Elementbindung am substituierten Cyclopentadienylring sowie einer Metall-Element-Bindung zwei unterschiedlich reaktive Stellen auf. Die so erhaltenen Verbindungen stehen im Fokus dieser Arbeit und werden als *ansa*-Halbsandwichkomplexe (Typ **VI**) bezeichnet.^[83,84]

Einen Sonderfall innerhalb der verbrückten Metallocene bilden Übergangsmetall-Fulven-Komplexe. Diese wurden erstmals durch Forschungen von *Wilkinson*^[85] und *Fischer*^[86] durch die Reaktion von Fulvenen mit Metallcarbonylen der Gruppe 6 dargestellt. Die genaue Bindungssituation der erhaltenen Komplexe war zunächst unklar, genauere Untersuchungen an einem Diphenylfulven-Chromkomplex $[(C_5H_4CPh_2)Cr(CO)_3]$ (**1**) zeigten, dass es sich um eine monomere Verbindung mit einem $Cr(CO)_3$ -Fragment handelt, das an den Fünfring gebunden ist.



Die Arbeitsgruppe um *Andrianov* konnte schließlich 1975 durch eine röntgendiffraktometrische Untersuchung die Molekülstruktur im Festkörper aufklären, die eine stark aus der Ebene des Fünfrings abgewinkelte CPh_2 -Gruppe aufzeigt. (Abbildung 3).^[87] Die tatsächliche Bindungssituation des Komplexes lässt sich dabei als eine Mischung zweier mesomerer Grenzstrukturen beschreiben: Zum einen kann eine $\eta^2: \eta^4$ -Koordination eines neutralen Fulven-Liganden an das Chromatom in der Oxidationsstufe 0 formuliert werden (Struktur **A**). Für diese Anordnung sprechen fünf verschiedene C–C-Bindungslängen im Ring sowie die Tatsache, dass sich das Chromatom nicht zentral unter dem Mittelpunkt des Fünfrings befindet, sondern leicht zur CPh_2 -Gruppe hin angeordnet ist. Andererseits kann die Bindungssituation auch als die eines einatomig verbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexes, also als $\eta^1: \eta^5$ -Koordination eines dianionischen Systems betrachtet werden (Struktur **B**). Dies kann aufgrund der Abwinklung des CPh_2 -Fragments angenommen werden. Außerdem weist das quartäre Kohlenstoffatom der Brücke $C\alpha$ keine planare sondern eine leicht tetraedrische Anordnung auf.

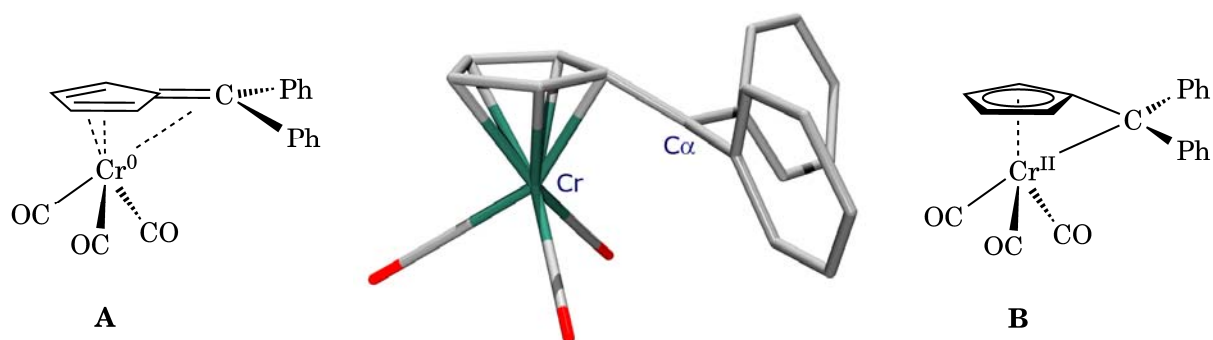


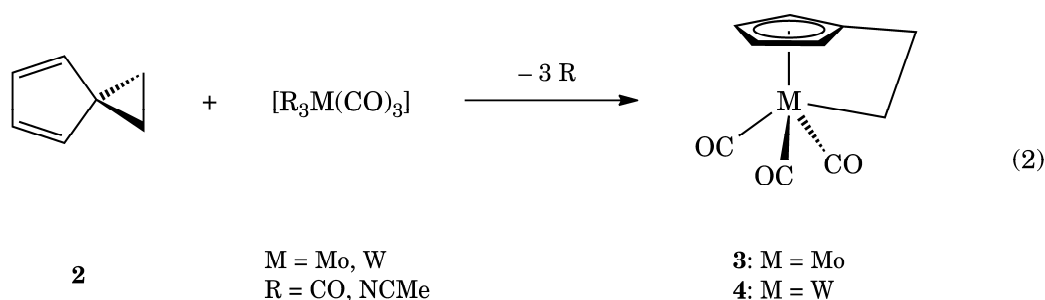
Abbildung 3: Molekülstruktur von **1** im Kristall (Mitte), sowie mesomere Grenzstrukturen der Verbindung (**A** und **B**). In den Kristallstrukturdaten sind keine Ellipsoiden vorhanden.

Weitere Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen bestätigen die Bindungssituation als Hybrid der Grenzstrukturen **A** und **B**, wobei je nach System die η^2 : η^4 - oder die η^1 : η^5 -Koordination überwiegt.^[88,89]

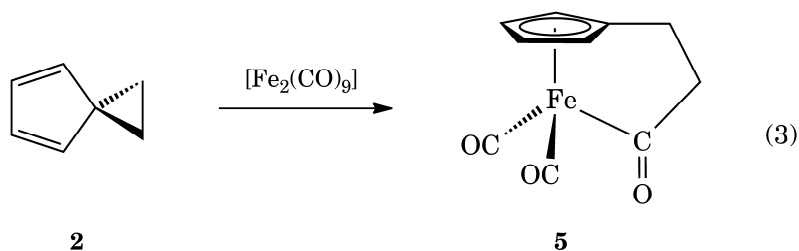
ANSA-HALBSANDWICHKOMPLEXE

Kohlenstoffverbrückte *ansa*-Halbsandwichkomplexe

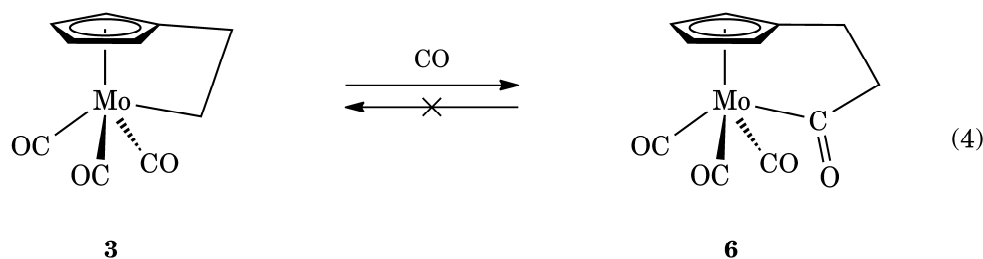
Die Synthese des ersten *ansa*-Halbsandwichkomplexes gelang der Gruppe um *Eilbracht* im Jahr 1976 durch Umsetzung von Hexacarbonylmolybdän mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**2**).^[90] Unter Abspaltung von drei Äquivalenten Kohlenmonoxid wurde der ethylenverbrückte *ansa*-Halbsandwichkomplex $[\{\eta^1\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**3**) als luftempfindliches gelbes Pulver dargestellt. Diese Reaktion konnte auch mit der analogen Wolframverbindung $[\text{W}(\text{CO})_6]$ durchgeführt werden, allerdings wurde das Produkt $[\{\eta^1\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (**4**) nur in einer geringen Ausbeute von 5% isoliert. Erst mit Verwendung des reaktiveren Komplexes $[(\text{MeCN})_3\text{W}(\text{CO})_3]$, der während der Reaktion drei Acetonitril-Liganden abspaltet, konnte **4** in einer Ausbeute von 38% dargestellt werden.^[91]



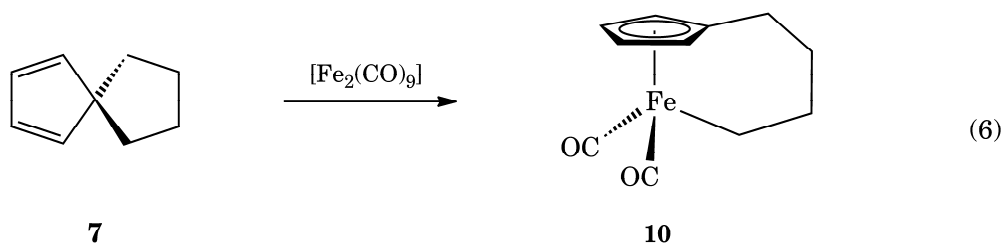
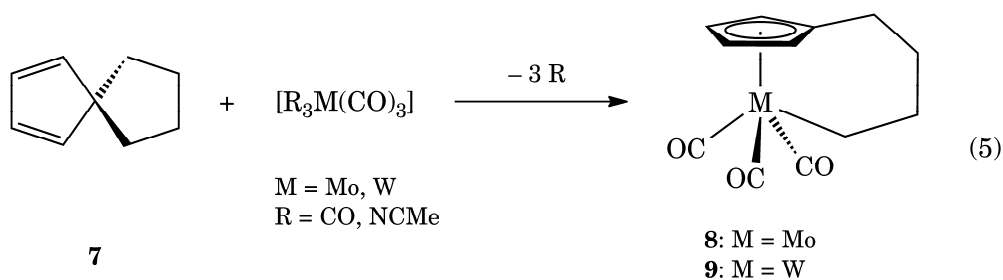
In späteren Studien konnten *Amor et al.* durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen die Molekülstruktur von **4** im Kristall aufklären.^[91,92] Die verbrückende Ethylen-Einheit ist um 21.7° aus der Ebene des Cyclopentadienylrings abgewinkelt und führt damit zu einem stark gespannten System. Daher ist die Reaktivität dieses Typus von *ansa*-Halbsandwichkomplexen analog zu Metallocenophanen des Typs **IV** (Abb. 1) zu erwarten. Wird die Spiroverbindung **2** dagegen mit Dieisennonacarbonyl $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ umgesetzt, so liefert die Reaktion nicht den analogen ethylenverbrückte *ansa*-Komplex, sondern der dreiatomig Acyl-verbrückte Komplex $[\{\eta^1\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (**5**) wird gebildet.^[93]



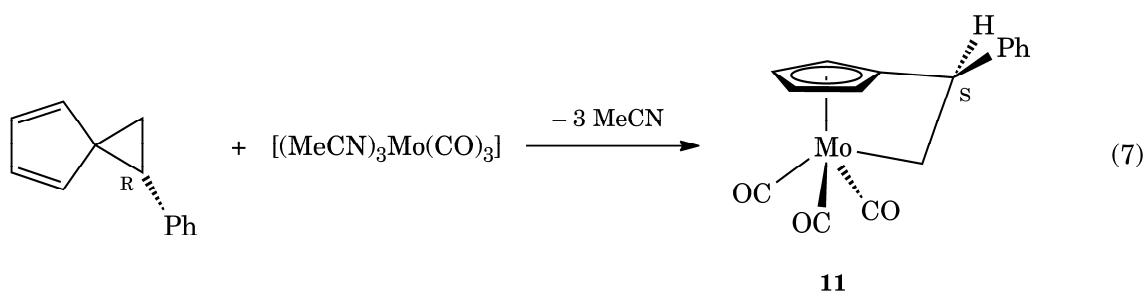
Ein zu **5** analoger Molybdänkomplex kann durch Reaktion von **3** unter CO-Druck im Autoklaven dargestellt werden. Diese Reaktion erfordert drastische Bedingungen mit einem Druck von 10 bar und Temperaturen von 100–120 °C, das gebildete Produkt $[\{\eta^1\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**6**) ist jedoch gegenüber einer Rückreaktion selbst in siedendem Benzol stabil.^[94]



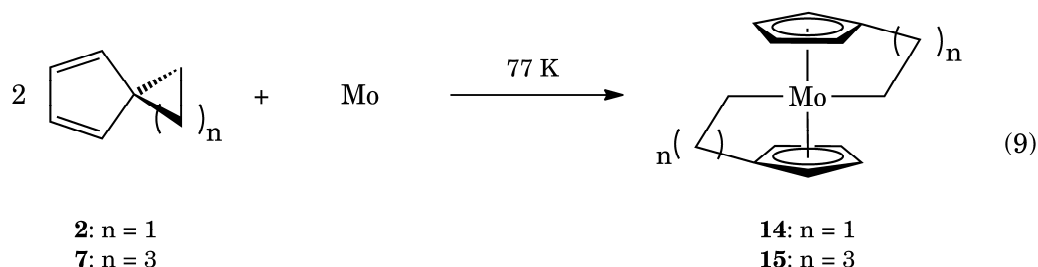
Durch Variation der Spiroverbindung können auch länger-kettige Henkel erhalten werden. Aus der Umsetzung mit Spiro[4.4]nona-1,3-dien (**7**) können sowohl für die Gruppe 6-Metalle Molybdän und Wolfram als auch für Eisen als Zentralmetallatom die vieratomig Butyl-verbrückten *ansa*-Komplexe **8**, **9** und **10** dargestellt werden. *Kühn et al.* konnten 2007 die Kristallstruktur von **9** ermitteln, die eine deutlich geringere Ringspannung als bei der analogen zweiatomig verbrückten Verbindung **4** belegt.^[95] Dadurch steigt die katalytische Aktivität bezüglich der Epoxidierung von Olefinen im Vergleich zu **4** und sogar im Vergleich zu der unverbrückten Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ deutlich, was vermutlich durch die bessere Stabilität von **8** und **9** während der Reaktion zu erklären ist. Ein dreiatomig Kohlenstoff-verbrückter *ansa*-Komplex wurde bisher nicht dargestellt, da das für die analoge Umsetzung benötigte Spiro[3.4]octa-5,7-dien nur in einer sehr aufwändigen Synthese isoliert werden kann,^[96] während **2** und **7** durch eine einfache Cycloalkylierung des Cyclopentadienylanions zugänglich sind.^[97]



Des Weiteren ist auch eine Variation an der Kohlenstoffkette des Henkels möglich. Dadurch können innerhalb der Brücke durch stereospezifische Substitution der Spiroverbindung auch in den daraus resultierenden *ansa*-Komplexen ein oder mehrere stereogene Zentren wie in Verbindung **11** erzeugt werden. Durch Einsatz einer sterisch anspruchsvollen chiralen Einheit, wie einem *cis*-ständigen Cyclopentangerüst in den Komplexen **12** und **13**, können chirale Katalysatoren für eine stereoselektive Epoxidierung von Olefinen dargestellt werden.^[98]



Kühn und Mitarbeiter zeigten, dass *tert*-Butylhydroperoxid (*t*BuOOH) in Gegenwart von **12** *cis*-Stilben in einem *cis/trans*-Verhältnis von 95:5 und *trans*-Stilben sogar in einem Verhältnis 1:99 zum Epoxid umsetzt.

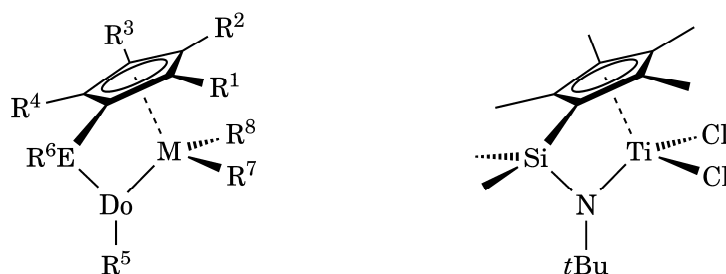


Über die gleiche Synthesestrategie ist auch der Zugang zu Bis(*ansa*)-Komplexen möglich. Durch Cokondensation von Molybdändampf in einem Hochvakuumreaktor wurde durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**2**) der kohlenstoffverbrückte Bis(*ansa*)-Molybdänkomplex $[\{\eta^1\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}\}_2\text{Mo}]$ (**14**) von Green et al. dargestellt. Bei Verwendung von Spiro[4.4]nona-1,3-dien (**7**) erfolgt eine analoge Reaktion, die in der Bildung der vieratomig verbrückten Bis(*ansa*)-Verbindung $[\{\eta^1\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}\}_2\text{Mo}]$ (**15**) resultiert.^[99]

Constrained Geometry Complexes (CGCs)

Eine spezielle Untergruppe der *ansa*-Halbsandwichkomplexe stellen die so genannten Constrained Geometry Complexes (CGCs) dar.^[100–105] Darunter versteht man generell *ansa*-Komplexe, in welchen der π -gebundene Ring mit einem weiteren Liganden, ursprünglich eine Amidofunktion, am Zentralmetallatom so verbunden ist, dass der Winkel dieser beiden Liganden mit dem Metall kleiner als im entsprechenden offenkettigen System ist. Mit der dadurch erzeugten Spannung sollte nach Angaben der Autoren und Urheber dieser Bezeichnung die katalytische Aktivität der Verbindungen steigen.^[106] Das generelle Strukturmotiv dieser Verbindungsklasse ist in Abbildung 4 aufgezeigt.

Typische Vertreter der CGCs sind Übergangsmetallkomplexe der Gruppe 4, die ähnlich zu den unverbrückten Komplexen und Metallocenophanen dieser Gruppe als Prä-Katalysatoren für die Ziegler-Natta-artige Olefinpolymerisation verwendet werden. Weitere Liganden am Zentralmetallatom sind die für den Katalysezyklus benötigten Abgangsgruppen wie Halogenide oder Amide. Deswegen sind CGCs im Gegensatz zu den kohlenstoffverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexen aufgrund ihrer Ähnlichkeit in Bezug auf Konstitution und Reaktivität analog zu den ungespannten Metallocenophanen des Typs **V** einzuordnen.



16

Abbildung 4. Strukturmotiv der CGCs (links) und einer der ersten berichteten Vertreter (**16**)

Einer der ersten CGCs wurde mit der in Abbildung 4 dargestellten Titanverbindung $[\{\kappa^1\text{-N}t\text{Bu-SiMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\}\text{TiCl}_2]$ (**16**) synthetisiert.^[107] Auch im Falle der CGCs ist eine weitreichende Variation der Atome innerhalb der Brücke und am Zentralmetallatom bekannt. So gelang der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* die Synthese eines CGC mit einer Bor–Stickstoff-Brücke $[\{\kappa^1\text{-NPh-B(N}i\text{Pr}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ti(NMe}_2\text{)}_2]$ (**17**). Aufgrund eines weiteren Aminoliganden am Bor ist die Doppelbindung über das N–B–N-Fragment delokalisiert, was zu einer Verkürzung der B–N-Bindung und somit zu einem zusätzlichen Spannungsaufbau führt.^[108,109] Auch die Verwendung von Metallen der Gruppe 6 als katalytisches Zentrum ist möglich, wie *Hermann et al.* am Beispiel des Molybdän(IV)-Komplexes $[\{\kappa^1\text{-NPh-SiMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo(NMe}_2\text{)}_2]$ (**18**) zeigten (Abbildung 5).^[110]

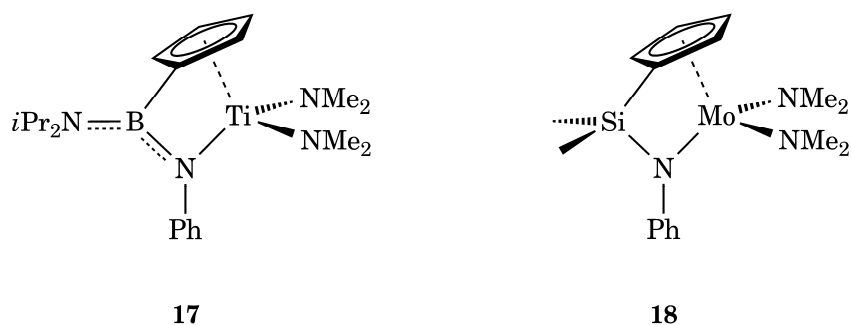


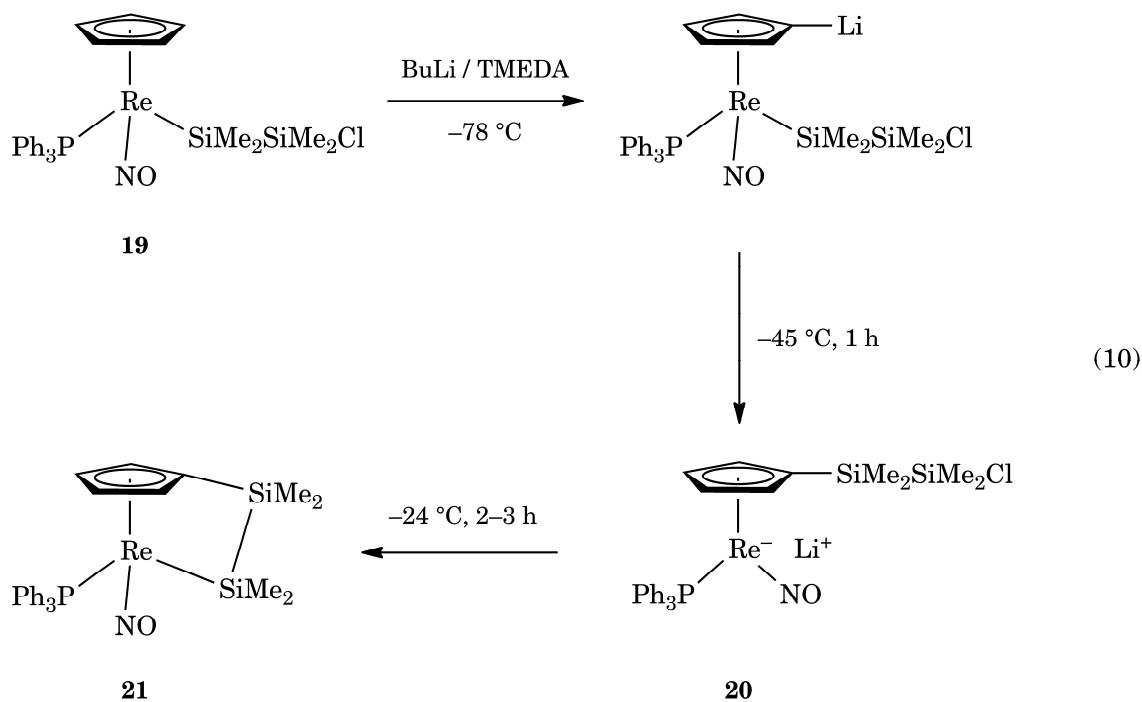
Abbildung 5. Weitere CGCs mit Bor in der Brücke (17) und Molybdän als Zentralmetallatom (18).

Heteroatomverbrückte *ansa*-Halbsandwichkomplexe

Darstellung über baseninduzierte Migration

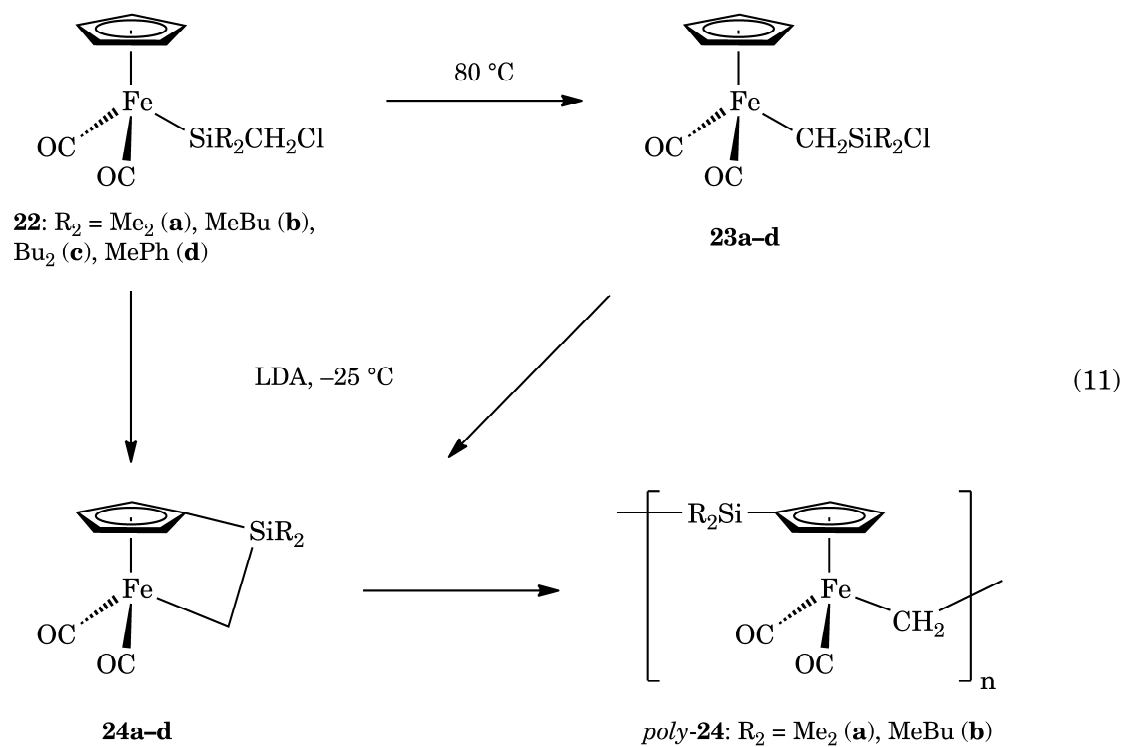
Während für kohlenstoffverbrückte *ansa*-Halbsandwichkomplexe und CGCs bereits eine große Anzahl verschiedener Verbindungen hergestellt werden konnte, sind für entsprechende heteroatomverbrückte *ansa*-Halbsandwichkomplexe, die vergleichbar zu den Metallocenophanen des Typs **IV** gespannte Brücken aufweisen, nur wenige Beispiele bekannt. Mangels geeigneter Vorstufen ist für Heteroatom-Henkel eine Synthese über Spiroverbindungen nicht möglich, so dass hierfür alternative Darstellungswege nötig sind.

Der erste heterosubstituierte *ansa*-Komplex konnte 1988 in der Arbeitsgruppe von *Gladysz* mit der Disila-verbrückten Verbindung $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{NO})]$ (**21**) dargestellt werden.^[111] Hierzu wurde der Halbsandwichkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl})(\text{PPh}_3)(\text{NO})]$ (**19**) zunächst bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer BuLi/TMEDA-Mischung am Cyclopentadienylring metalliert. Während des Auftauens tritt bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ eine silatropie Umlagerung des Disilylfragments vom Zentralmetallatom an den Cp-Ring unter Bildung des Metallanions **20** auf, dessen Existenz über $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Im weiteren Reaktionsverlauf erfolgt schließlich bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ der Ringschluss durch den nukleophilen Angriff auf die terminale Silylgruppe unter Bildung von **21**.

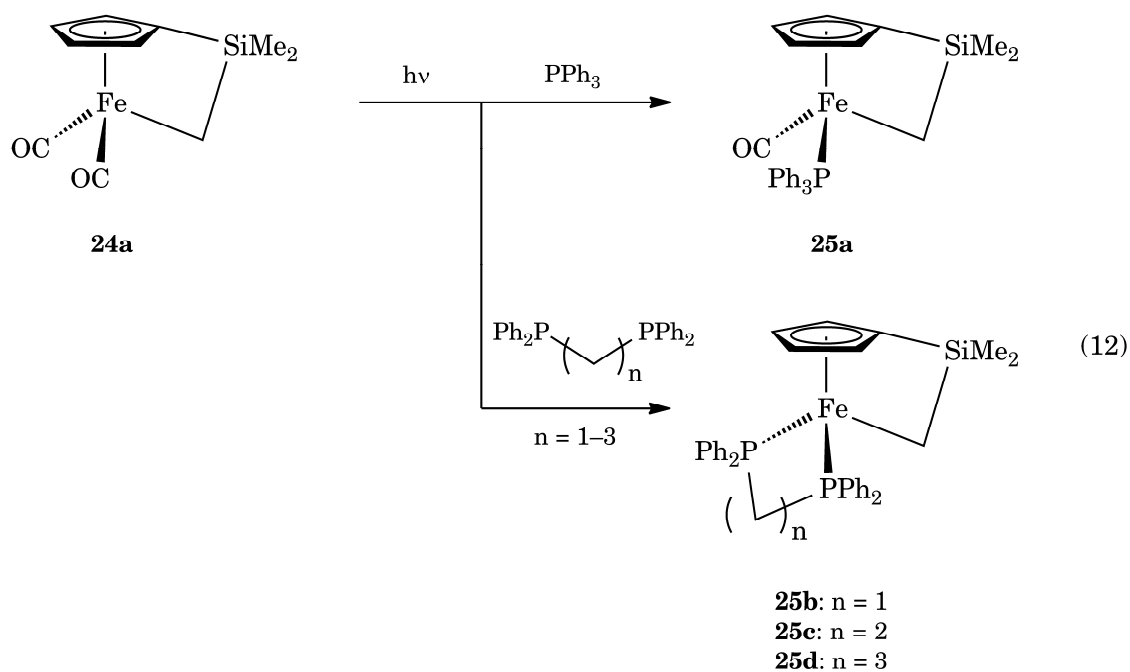


Basierend auf diesem Reaktionsschema konnten *Pannell et al.* Eisen-*ansa*-Komplexe mit einer Kohlenstoff-Silizium-Brücke darstellen.^[112] Als Ausgangsverbindungen dienen dabei die Eisen-Halbsandwichkomplexe **22a-d** mit einer (Chloromethyl)silylgruppe. Diese lagern sich unter Erwärmen quantitativ und irreversibel in die Konstitutionsisomere **23a-d** um, welche eine Fe-C-Bindung aufweisen. Nach Zugabe von LDA bei -25 °C reagieren sowohl **22a-d** als auch **23a-d** unter Ringschluss zu **24a-d** als alleinigem Produkt.

Mechanistisch bedeutet dies, dass bei den Verbindungen **22a-d** mit einer Fe-Si-Bindung nach der Metallierung am Cyclopentadienylring zunächst analog zu dem Rheniumkomplex **21** ein silatropes Shift vom Zentralmetallatom zum Ring stattfindet, bevor im zweiten Schritt der Ringschluss unter Eliminierung von LiCl erfolgt. Die beiden *ansa*-Komplexe **24a** mit zwei Methylgruppen am Silizium und **24b** mit einer Methyl- und einer Butylgruppe polymerisieren bereits bei Raumtemperatur spontan beim Entfernen des Lösungsmittels, was durch ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bewiesen werden konnte. Während für **24a** Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa $175\,000\text{ g mol}^{-1}$ erhalten wurden, konnten für **24b** nur Polymere mit einem niedrigen Molekulargewicht von etwa $9\,500\text{ g mol}^{-1}$ isoliert werden.

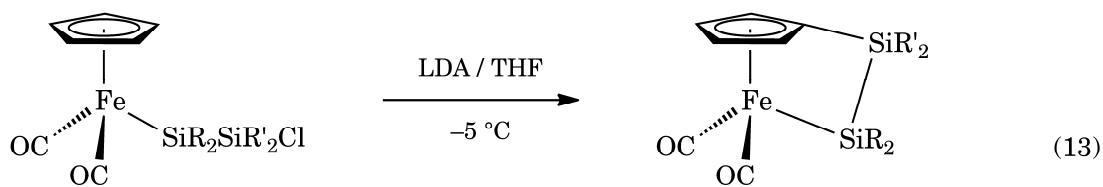


Die *ansa*-Spezies **24a** lässt sich unter photochemischen Bedingungen am Zentralmetallatom funktionalisieren. Durch Umsetzung mit PPh_3 konnte ein Carbonyl durch einen Triphenylphosphan-Liganden ausgetauscht werden (**25a**).^[113]



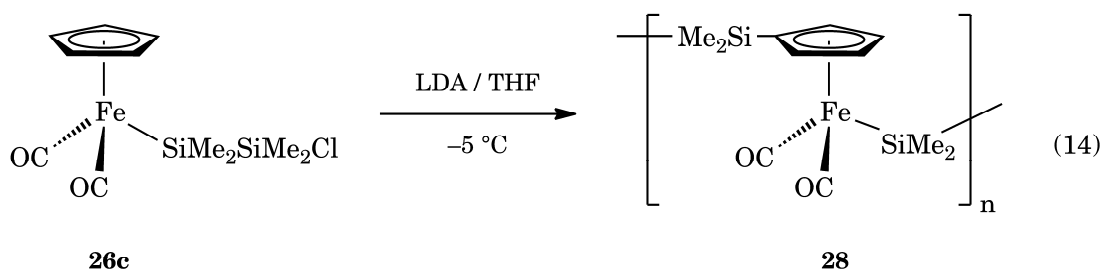
Bei Reaktion mit den chelatisierenden Diphosphanen dppm ($n = 1$), dppe ($n = 2$) und dppp ($n = 3$) erfolgte eine Abspaltung beider Carbonylgruppen unter Bildung der phosphansubstituierten *ansa*-Komplexe **25b-d**.

Durch Verwendung geeigneter Ausgangsverbindungen lassen sich auf diese Weise auch Disila-*ansa*-Halbsandwichkomplexe mit sowohl gleichartig als auch unterschiedlich substituierten Silylgruppen darstellen. Durch die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{SiR}_2\text{-SiR}'_2\text{Cl})(\text{CO})_2]$ (**26a**: $\text{R} = \text{R}' = \text{Bu}$, **26b**: $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Bu}$) mit LDA in THF konnte die Gruppe um *Pannell* die butyl- bzw. gemischtsubstituierten Disila-*ansa*-Halbsandwichkomplexe $[\{\kappa^1\text{-SiR}_2\text{-SiR}'_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Fe}](\text{CO})_2]$ (**27a,b**) synthetisieren.^[114] Im Gegensatz zu **24a,b** befindet sich die eisengebundene Silylengruppe SiR_2 auch nach Ringschluss am Zentralmetallatom, eine baseninduzierte Migration bzw. Umlagerung kann jedoch mangels eines beobachteten Zwischenprodukts weder bewiesen noch ausgeschlossen werden. Wird die zu **19** analoge Tetramethylverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl})(\text{CO})_2]$ (**26c**) unter denselben Reaktionsbedingungen umgesetzt, so kann aus der Reaktionsmischung ohne vorherige Bildung der *ansa*-Spezies direkt die polymere Verbindung **28**, die jedoch nur ein sehr niedriges Molekulargewicht von $6\,400\text{ g mol}^{-1}$ aufweist, isoliert werden.



26a: $\text{R} = \text{R}' = \text{Bu}$
26b: $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Bu}$

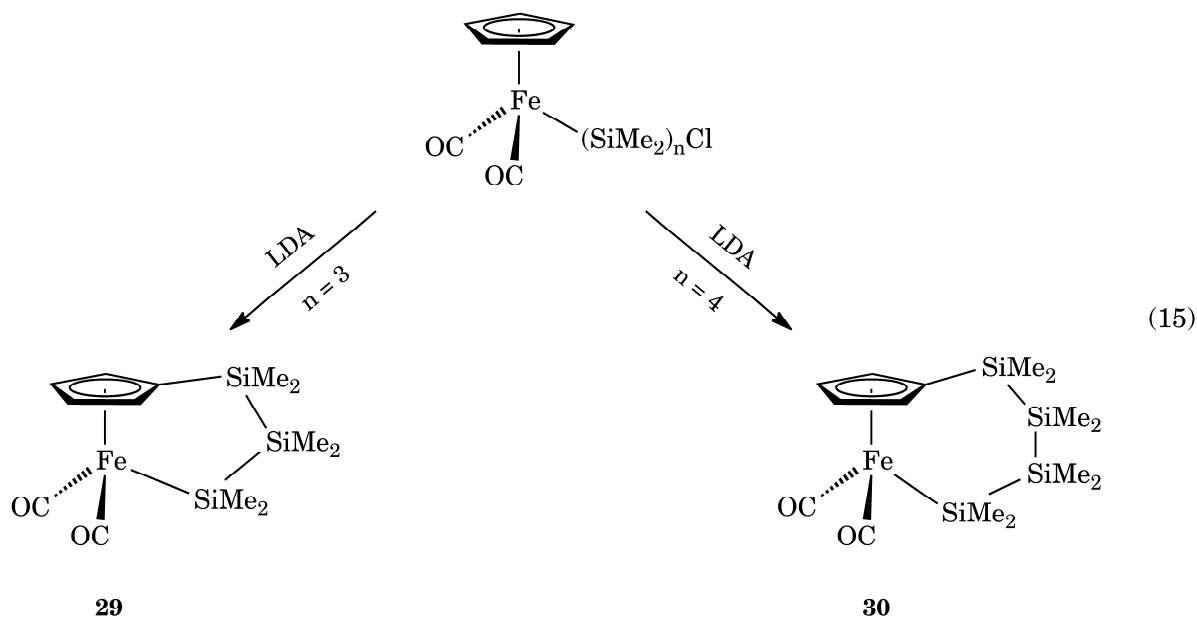
27a: $\text{R} = \text{R}' = \text{Bu}$
27b: $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Bu}$



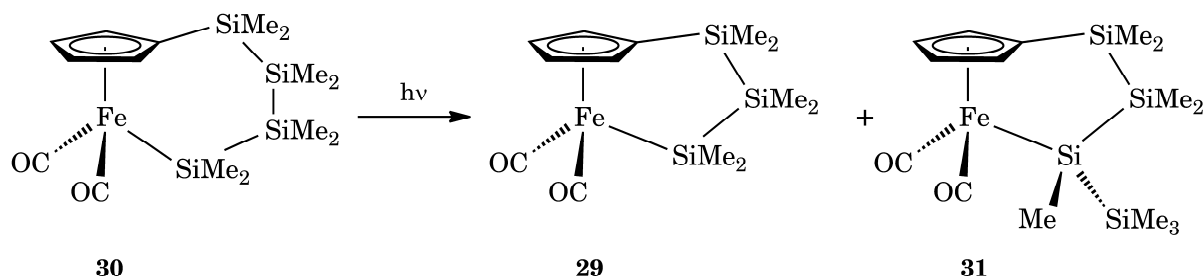
26c

28

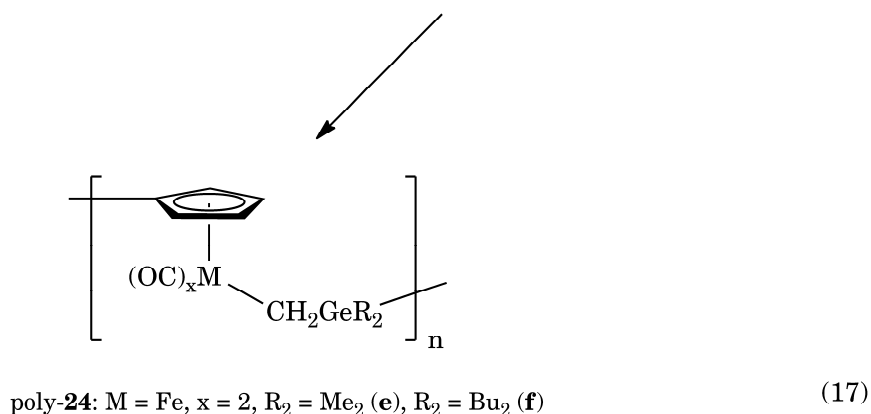
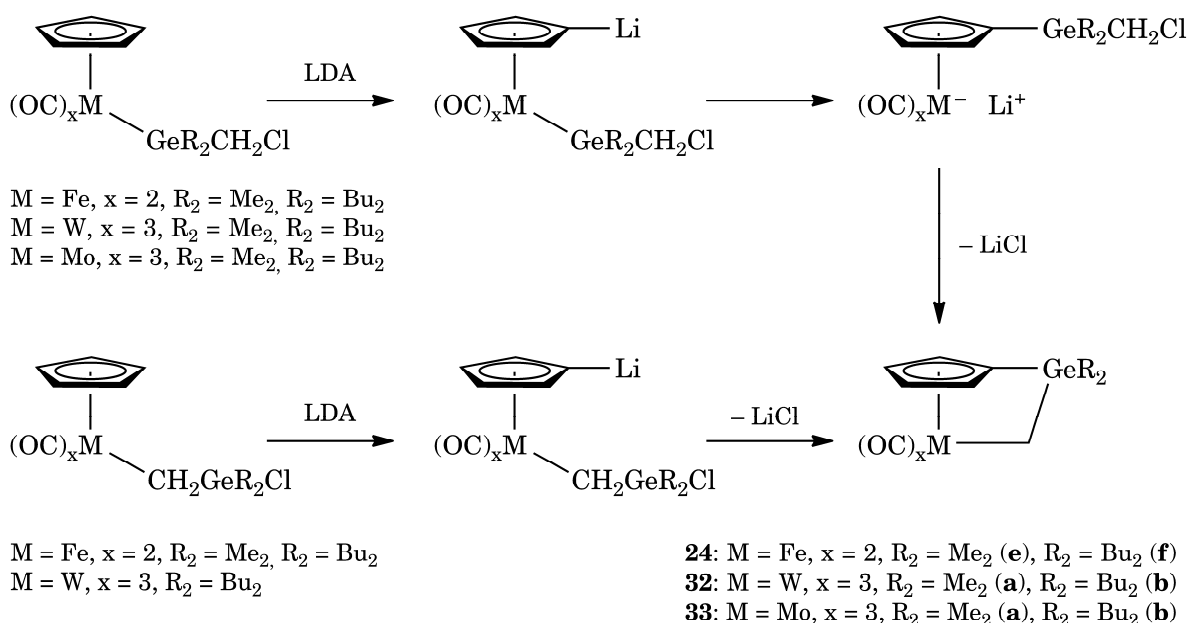
Die entsprechenden Trisila- und Tetrasila-*ansa*-Halbsandwichkomplexe **29** und **30** werden auf analogen Weg durch baseninduzierten Ringschluss erzeugt.^[115] Während eine röntgendiffraktometrische Untersuchung bei **29** noch eine geringe Ringspannung aufzeigt, kann anhand der ²⁹Si-NMR-Daten für **30** ein ungespanntes System angenommen werden.



Unter photochemischen Bedingungen zeigte sich **30** als nicht stabil und reagiert zum einen unter Abspaltung einer SiMe₂-Gruppe zum dreiatomig verbrückten **29**. Zum Anderen trat als Hauptprodukt der Umsetzung der Trisila-*ansa*-Komplex **31** auf, der durch Insertion eines SiMe₂-Fragments in die Si-C-Bindung der metallgebundenen Silylgruppe entstand, wobei **29** und **31** nach zehn Stunden Reaktionsdauer im Verhältnis 1:3 gebildet wurden.



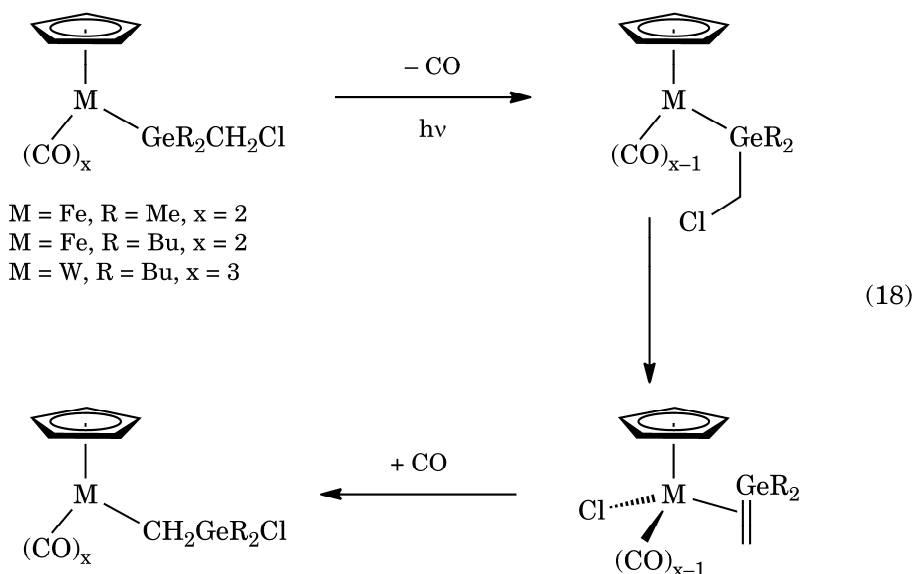
Das Reaktionsprinzip der baseninduzierten Migration beschränkt sich nicht nur auf Kohlenstoff- und Siliziumhenkel, sondern lässt sich auch auf Germanium als Brückenatom ausweiten (**24e,f**). Dadurch konnten in der Arbeitsgruppe um Pannell die zu **24e,f** analogen *ansa*-Halbsandwichkomplexe mit Kohlenstoff-Germanium-Brücke dargestellt werden (**32a,b** und **33a,b**).^[116] Zudem konnte die Reaktivität auch bei den Cyclopentadienyl-Tricarbonyl-Halbsandwichkomplexen von Molybdän und Wolfram beobachtet werden.



Für alle drei Zentralmetallatome wird jeweils nur der *ansa*-Komplex mit einer Metall-Kohlenstoff-Bindung und einer am Cyclopentadienylring gebundenen Germylgruppe gebildet. Die Synthese kann dabei über zwei verschiedene Ausgangsverbindungen erfolgen: Bei Verwendung eines (Chlormethyl)germylsubstituierten

Halbsandwichkomplexes erfolgt nach Metallierung mit LDA eine germatrope Migration des Liganden vom Zentralmetallatom zum Cyclopentadienylring mit anschließendem Ringschluss. Alternativ führt die Reaktion der Halbsandwichkomplexe mit einem (Chlorogermyl)methyl-Liganden nach Zugabe von LDA zum Ringschluss ohne vorherige Migration. Zusätzlich konnten von den beiden Spezies mit Eisen als Zentralmetallatom niedermolekulare Polymere mit einem Molekulargewicht von $2\,500\text{ g mol}^{-1}$ im Falle der Variante mit Methylgruppen am Germanium sowie $5\,400\text{ g mol}^{-1}$ bei Butyl als organischem Rest synthetisiert werden.

Die Verbindungen mit einer Metall-Germanium-Bindung können unter photochemischen Bedingungen zum thermodynamisch stabileren Produkt mit einer Fe–C-Bindung umgelagert werden, allerdings beschränkt sich diese Reaktion auf die beiden Eisenkomplexe und die Wolframspezies mit Butylgruppen am Germanium. Weiterhin postulieren die Autoren in ihrer Veröffentlichung den Mechanismus der Umlagerung:

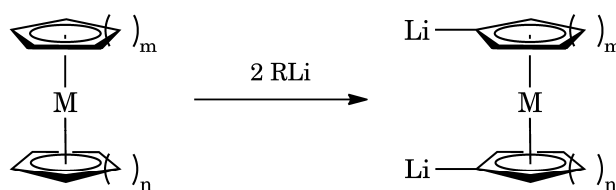


Unter Bestrahlung erfolgt zunächst die Abspaltung eines Carbonylliganden. Der daraus entstandene 16-Elektronenkomplex erreicht seine koordinative Absättigung durch Abspaltung eines Chlorids und ruft eine *side-on*-Anlagerung der Kohlenstoff–Germanium-Doppelbindung hervor. Die Rekoordination des Carbonyls führt zur Migration des

Chlorids an das Germaniumatom. Die Triebkraft der Reaktion ist die höhere Bindungsenergie der Ge–Cl-Bindung ($E = 83.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) gegenüber der C–Cl-Bindung ($E = 68.3 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Darstellung über dilithiierte Halbsandwichkomplexe

Dimetallierte Metallocene stellen wichtige Vorläufer für die Synthese von ein- oder zweifach verbrückten Metallocenophanen dar. Diese werden durch Deprotonierung der beiden Cyclopentadienylringe, meist in Gegenwart einer koordinierenden Hilfsbase wie TMEDA oder PMDTA, dargestellt. Abbildung 6 zeigt einen kurzen Einblick über Sandwichverbindungen, für die die selektive Dimetallierung bewerkstelligt werden konnte.^[117–120]

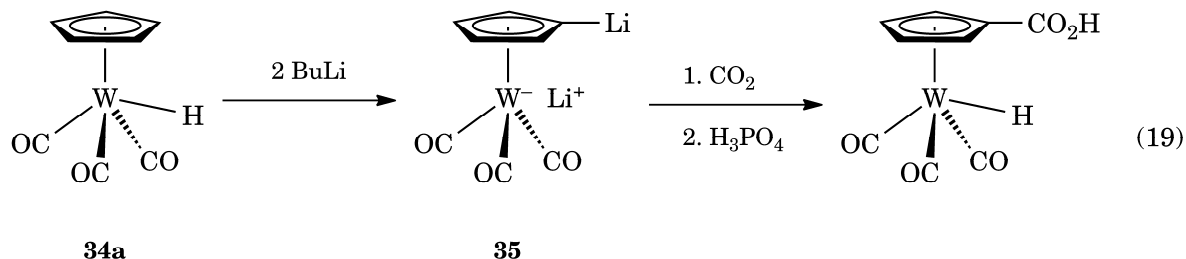


M	m	n	RLi	Amin
Fe	1	1	<i>n</i> BuLi	tmeda
Cr	1	3	<i>t</i> BuLi	tmeda
Mn	1	2	<i>n</i> BuLi	pmdta
Cr	2	2	<i>n</i> BuLi	tmeda

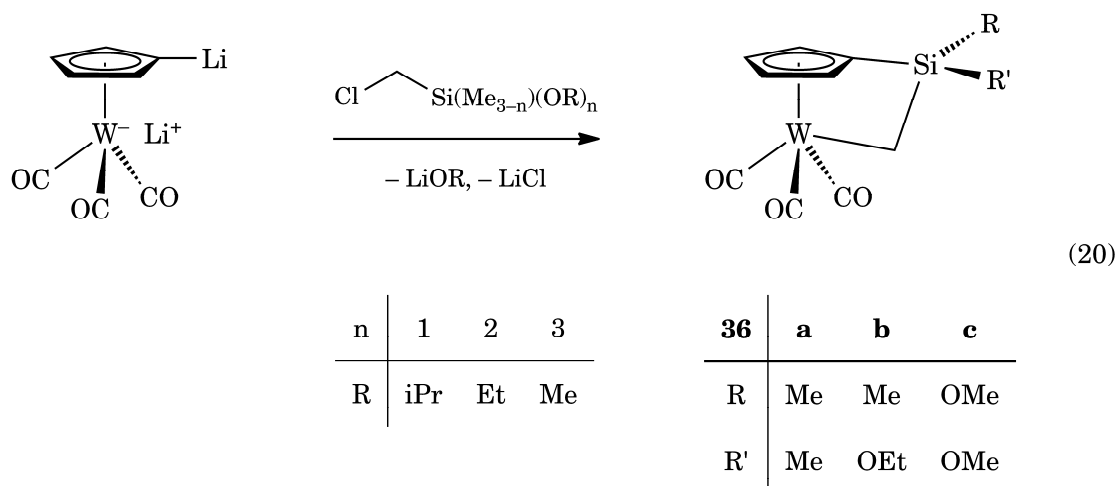
Abbildung 6. Ausgewählte dimetallierte Sandwichkomplexe.

Dieses Reaktionsprinzip lässt sich auch auf Halbsandwichkomplexe anwenden. So konnten *Bullock et al.* durch einfache Deprotonierung von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}] \cdot 0.1 \text{ DME}$ bzw. zweimalige Deprotonierung von $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH}]$ (**34a**) mit BuLi in THF den dimetallierten

Komplex $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{W}]$ *in situ* darstellen, der durch weitere Reaktion mit CO_2 und Protonierung als $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})(\text{CO})_3\text{WH}]$ isoliert werden konnte.^[121]



Dieser dimetallierte Komplex konnte von *H. Bera* im Rahmen seiner Dissertation in guten Ausbeuten isoliert werden.^[122] Aus NMR-Experimenten, in denen der dimetallierte Halbsandwichkomplex mit Essigsäure protoniert oder mit einem Elektrophil wie z.B. Me_3SiCl umgesetzt wird, kann durch Integration der Signale darauf geschlossen werden, dass wahrscheinlich vier Äquivalente THF koordiniert sind und somit die Verbindung $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{W}] \cdot 4 \text{ THF}$ (**35**) im Festkörper vorliegt. Durch Umsetzung mit geeigneten Elementdihalogenverbindungen bietet sich somit ein einstufiger Zugang zu *ansa*-Halbsandwichkomplexen.

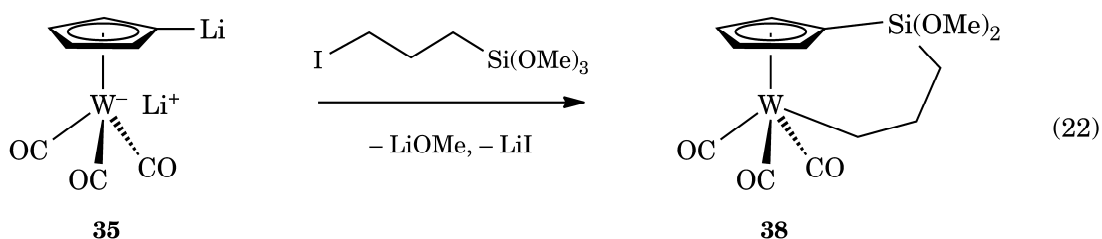
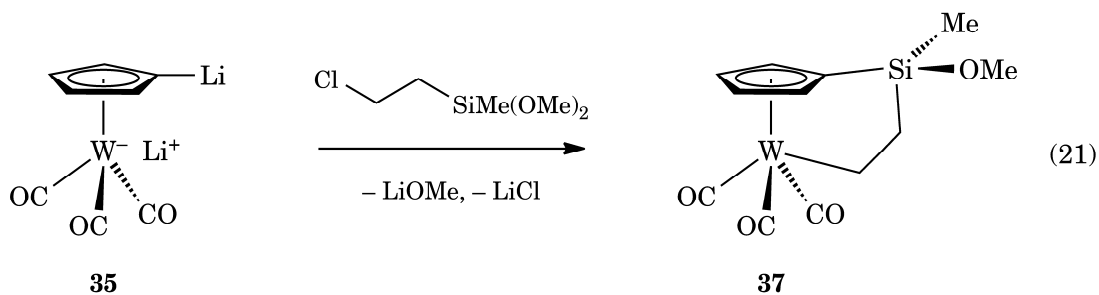


Auf diese Weise konnten durch Umsetzung von **35** mit diversen (Chloromethyl)siloxanen eine Reihe unterschiedlicher *ansa*-Halbsandwichkomplexe (**36a-c**) mit einem Silizium-

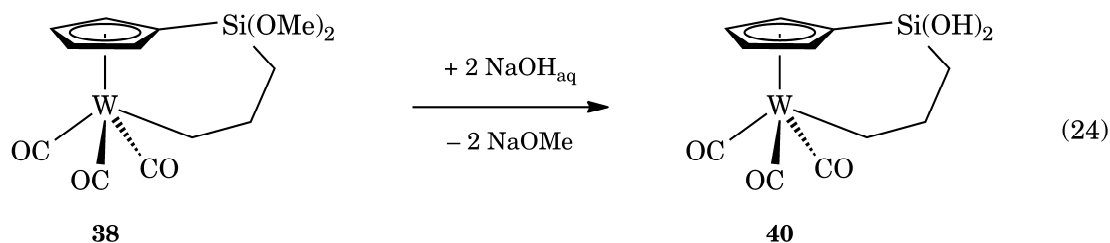
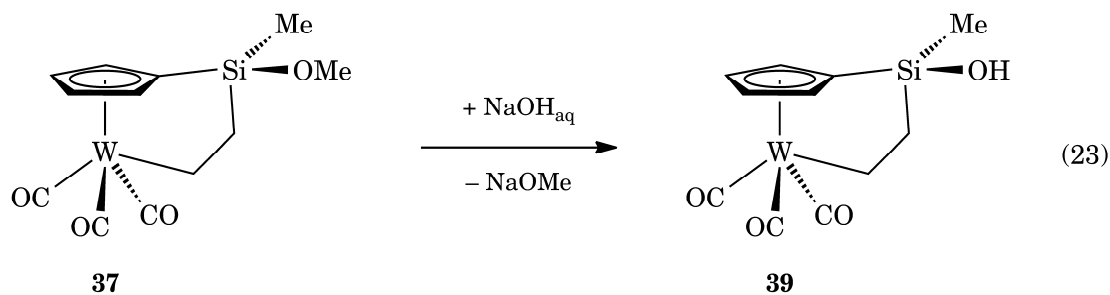
Kohlenstoff-Henkel erhalten werden, wobei die Silylgruppe jeweils mit dem Cyclopentadienyling verknüpft ist. Als Abgangsgruppe am Siliziumatom wird statt eines Halogenids eine Alkoxygruppe verwendet.

Die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen aller Verbindungen deuten auf eine hohe Spannung im Molekül hin, was auch durch die Kristallstruktur von **36a** belegt wurde. Die Silylgruppe ist mit 27.6° sehr stark unter die vom Cyclopentadienyling aufgespannte Ebene abgewinkelt, während die $\text{W}-\text{C}-\text{Si}$ - ($94.54(11)^\circ$) und $\text{C}-\text{Si}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Winkel ($96.26(12)^\circ$) ebenfalls deutlich von Werten für eine sp^3 -Hybridisierung abweichen.

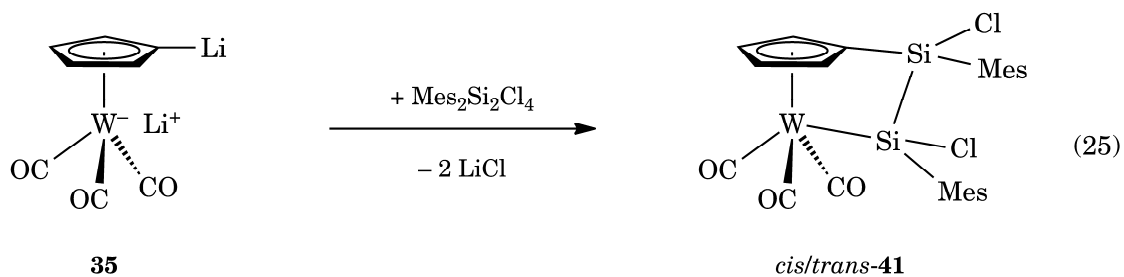
Auf gleiche Art sind auch die entsprechenden drei- (**37**) bzw. vieratomig (**38**) verbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe zugänglich, wobei wiederum trotz zweier möglicher Isomere nur das Produkt mit am Cyclopentadienyling gebundenen Siliziumatom gebildet wird.



Mit steigender Anzahl der Brückenatome wird die Spannung innerhalb der Brücke nahezu vollständig aufgehoben, wie aus der Kristallstruktur von **38** ersichtlich ist, die fast tetrahedrale Winkel an den Kohlenstoffatomen des Henkels sowie eine geringe Abweichung der Silylgruppe aus der Ringebene von 4.5° aufweist.



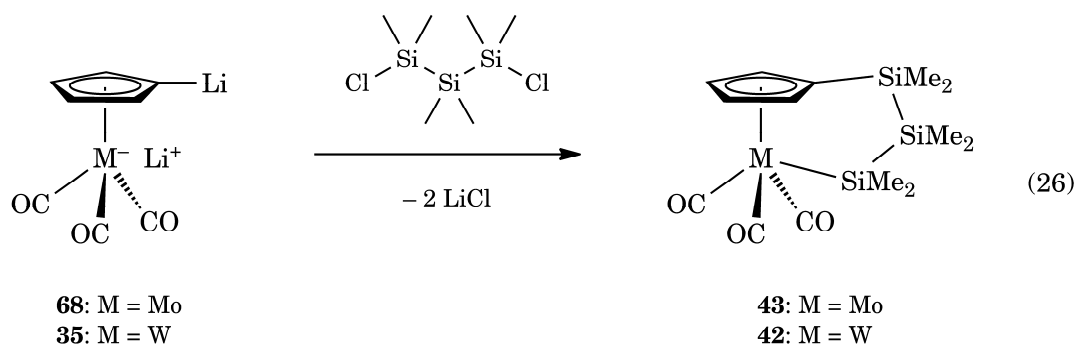
37 und **38** zeichnen sich durch eine hohe Stabilität in Lösung aus und lassen sich durch Reaktion mit wässriger NaOH zum entsprechenden Silanol **39** bzw. sogar zum Disilanol **40** hydrolysieren, wobei selbst nach langen Reaktionszeiten von einer Woche bzw. zwei Wochen im Fall von **40** keinerlei Anzeichen von Zersetzung zu erkennen sind.



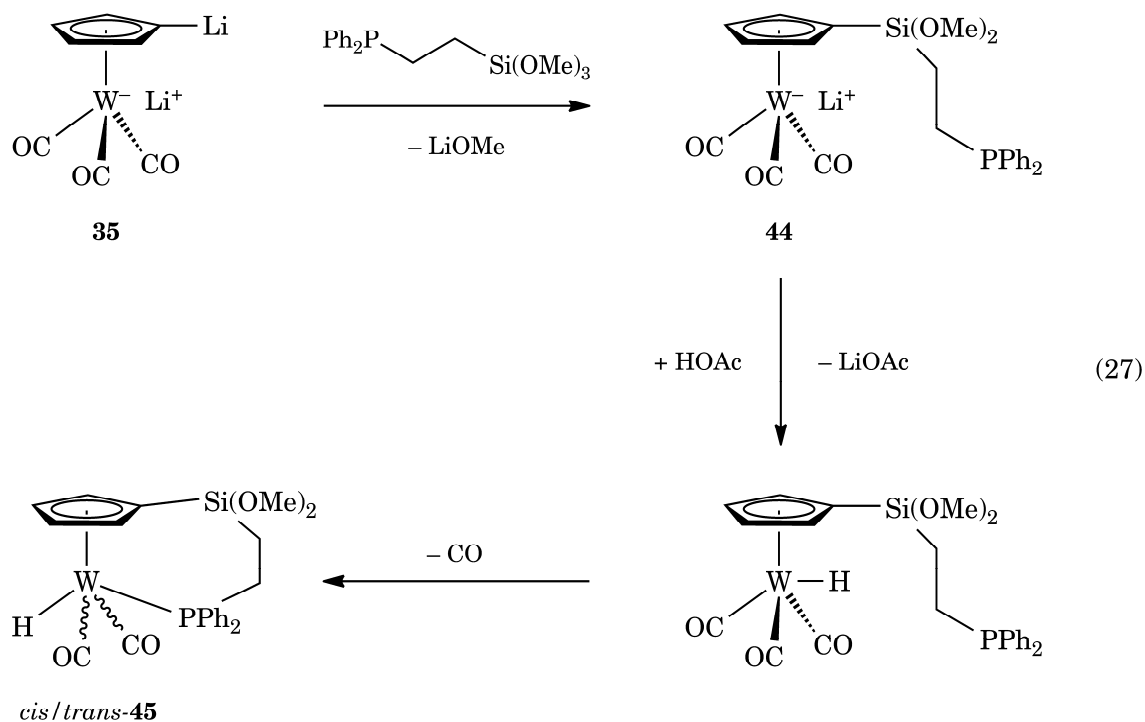
Bei Verwendung des symmetrischen Disilans $\text{Mes}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ wird durch Reaktion mit **35** der Disila-ansa-Halbsandwichkomplex $[\{\kappa^1\text{-(SiClMes)}\text{-(SiClMes)}\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}\}\text{W(CO)}_3]$ (**41**) zugänglich, der aufgrund der freien Drehbarkeit der Si-Si-Bindung als *cis/trans*-Gemisch im Verhältnis 60:40 gebildet wird. Fraktionierte Umkristallisation ermöglicht die Isolation des *cis*-Isomers und eine röntgendiffraktometrische Untersuchung der Verbindung zeigt eine stark gespannte Disila-Brücke auf. Zwar verringert sich die Abwinkelung aus der Cp-Ebene durch das größere Siliziumatom mit 15.1° deutlich gegenüber **36a** (27.6°), doch

weist die Verbindung mit $90.48(17)^\circ$ ($C_{\text{ipso}}\text{-Si-Si}$) und $85.25(6)^\circ$ (Si-Si-W) sehr kleine Winkel im Henkel auf. Für beide Effekte ist der sterische Anspruch der Mesitylgruppen verantwortlich, die einerseits einen größtmöglichen Abstand zueinander anstreben, andererseits aber auch dem sperrigen Halbsandwichfragment ausweichen wollen.

Wird die Umsetzung mit dem Halogentrisilan $\text{Me}_6\text{Si}_3\text{Cl}_2$ als Elektrophil durchgeführt, so erfolgt in einer analogen Reaktion die Bildung des Trisila-verbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexes $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (**42**). Über den zu **35** analogen dimetallierten Halbsandwichkomplex **68**, der im Zuge dieser Arbeit hergestellt und im allgemeinen Teil diskutiert wird, ist außerdem der Zugang zur entsprechenden Molybdänverbindung **43** möglich, wie *J. Mies* in seinen Forschungen zeigen konnte.



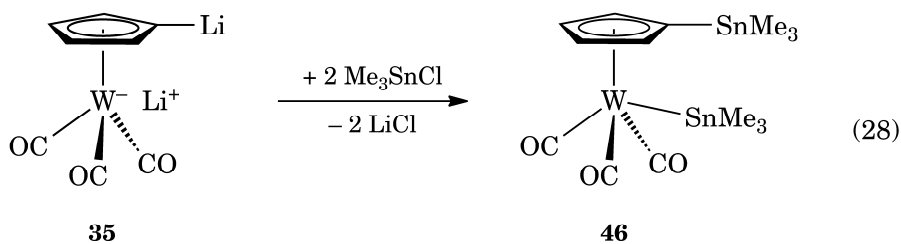
Über eine besonders interessante Syntheseroute konnte ein *ansa*-Halbsandwichkomplex mit je einem Silizium- und Phosphoratom in einer vieratomigen Brücke dargestellt werden. Durch Umsetzung von **35** mit (2-Diphenylphosphino)ethyltrimethoxysilan wurde zunächst das am Cyclopentadienyling substituierte Monoanion **44** gebildet.



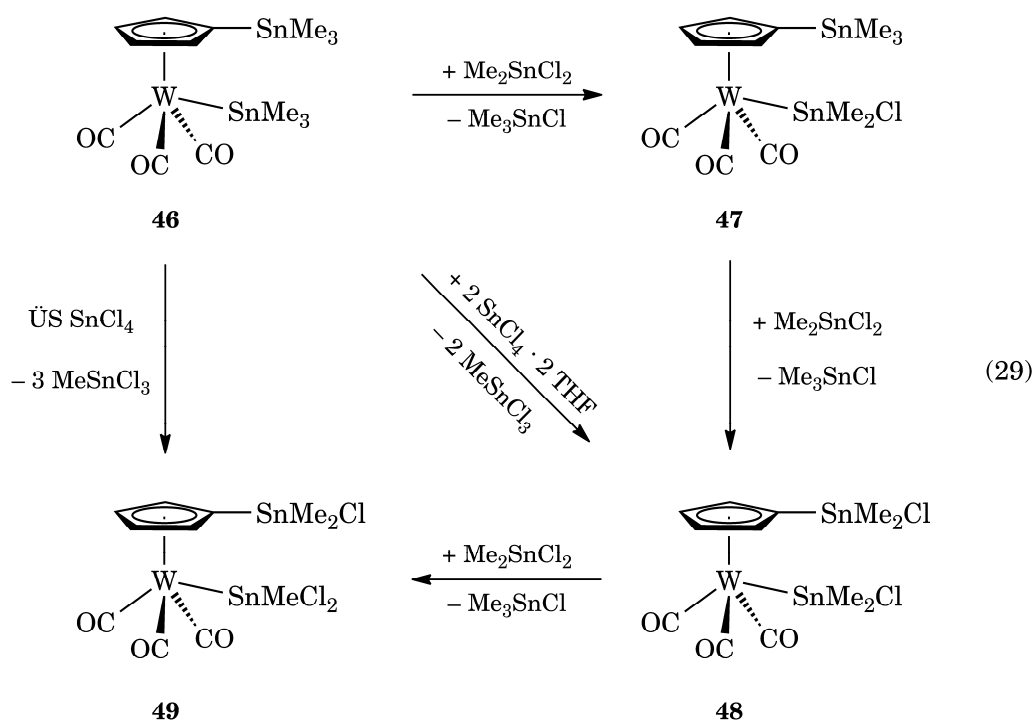
Nach Protonierung mit Essigsäure erfolgt spontan der Ringschluss unter Abspaltung eines Carbonylliganden, wobei das Produkt $[\{\kappa^1\text{-PPh}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si(OMe)}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}\}\text{WH(CO)}_2]$ (**45**) aufgrund der verschiedenen Angriffsmöglichkeiten als *cis/trans*-Gemisch isoliert wurde.

Darstellung über Bis(Element)-Halbsandwichkomplexe

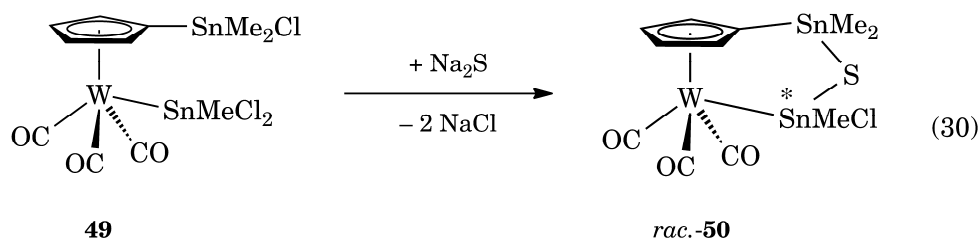
Neben der direkten Umsetzung mit Dihalogenelementverbindungen kann die dilithiierte Spezies **35** auch als Vorstufe zur Synthese von Bis(Element)-Halbsandwichkomplexen genutzt werden.



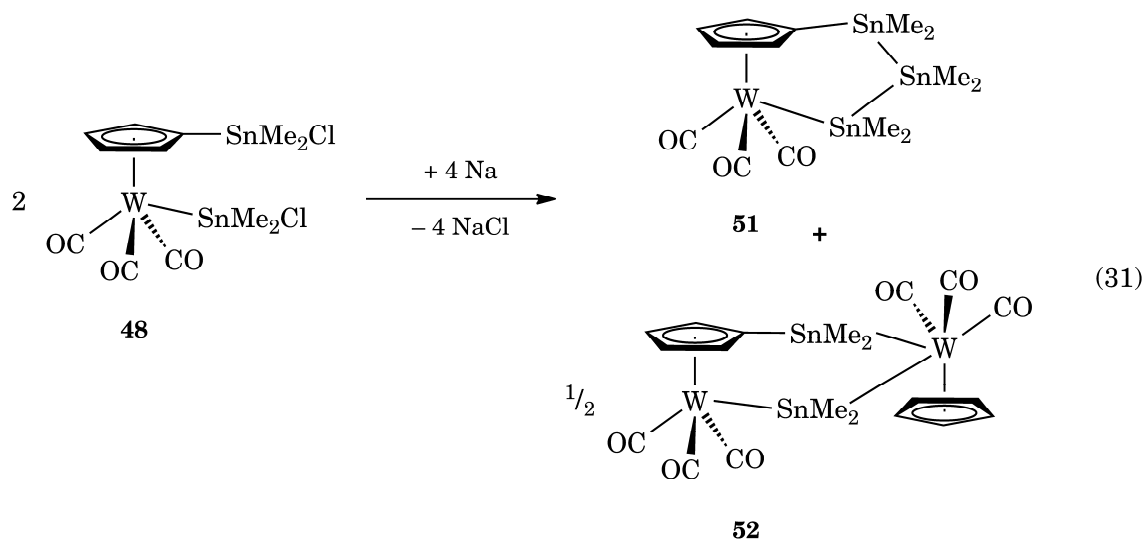
Die so erhaltenen Verbindungen können weiter funktionalisiert und zur Darstellung von *ansa*-Halbsandwichkomplexen eingesetzt werden. So wurde in der Arbeitsgruppe von *Braunschweig* durch die Reaktion von **35** mit zwei Äquivalenten Me_3SnCl der Bis-(Trimethylstannyl)-Wolframhalbsandwichkomplex $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_3)\}\text{W}(\text{CO})_3(\text{SnMe}_3)]$ (**46**) in nahezu quantitativer Ausbeute dargestellt.^[123] Durch eine schrittweise Chlorierung mit Me_2SnCl_2 , die selektiv zuerst an der metallgebundenen Stannylgruppe stattfindet, können nacheinander die Verbindungen **47**, **48** und **49** synthetisiert werden. Damit besitzen **48** und **49** an jeder Stannyleinheit mindestens ein Chloratom und somit eine Abgangsgruppe für Folgereaktionen.



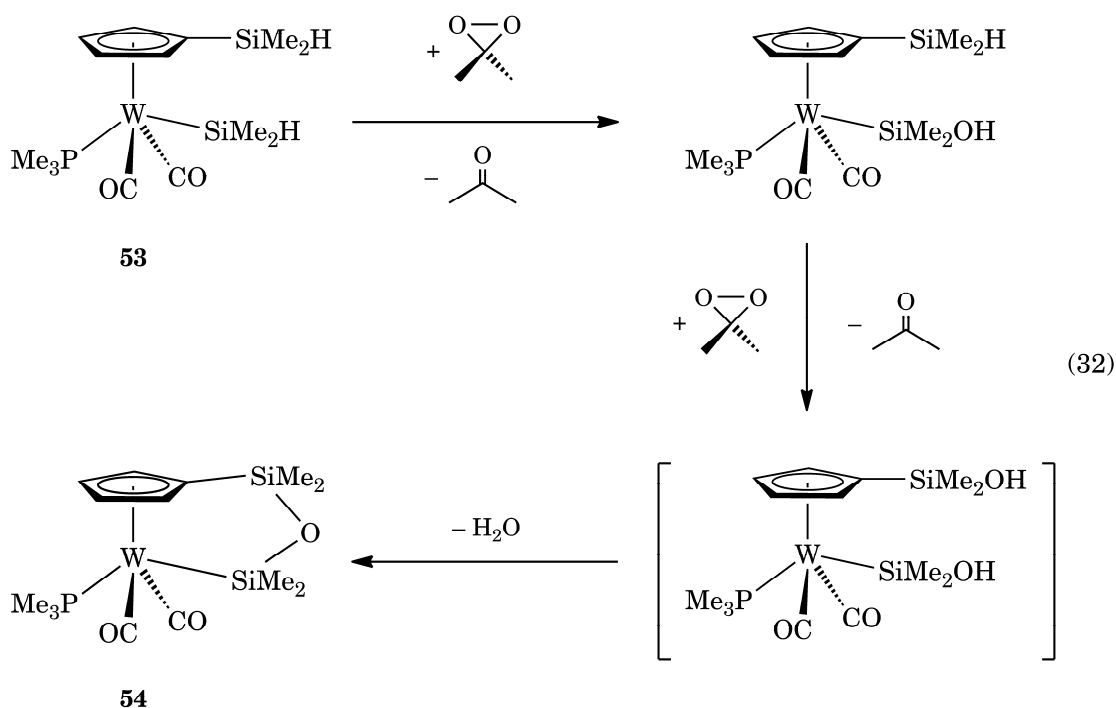
Durch Umsetzung von **49** mit Na_2S als Nukleophil wurde durch eine zweifache Salzeliminierung der 1,3-Distanna-2-thia-*ansa*-Halbsandwichkomplex **50** dargestellt, der am metallgebundenen Zinnatom ein Chiralitätszentrum besitzt und folglich als Racemat gebildet wird. Die Kristallstruktur von **50** zeigt nur eine geringe Spannung innerhalb der Brücke mit Winkeln von $99.81(7)^\circ$ ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Sn-S}$), $111.863(17)^\circ$ (W-Sn-S) und $97.76(2)^\circ$ (Sn-S-Sn).



Eine reduktive Kopplung der beiden Halogenstannylgruppen von **48** mit elementarem Natrium führte nicht wie erwartet zum Distanna-Komplex, sondern zur Bildung des Tristanna-*ansa*-Halbsandwichkomplexes $[\{\kappa^1\text{-SnMe}_2\text{-SnMe}_2\text{-SnMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (**51**), der durch die Reaktion mit einer zusätzlichen SnMe_2 -Einheit entsteht.



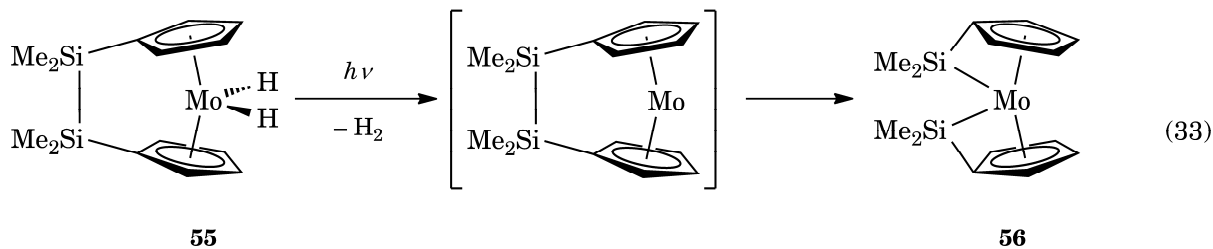
Als zweites Produkt entsteht der zweikernige Komplex $[\{\text{Me}_2\text{Sn-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]_2$ (**52**), der durch Abspaltung eines SnMe_2 -Fragments und Reaktion mit einem weiteren Molekül gebildet wird.



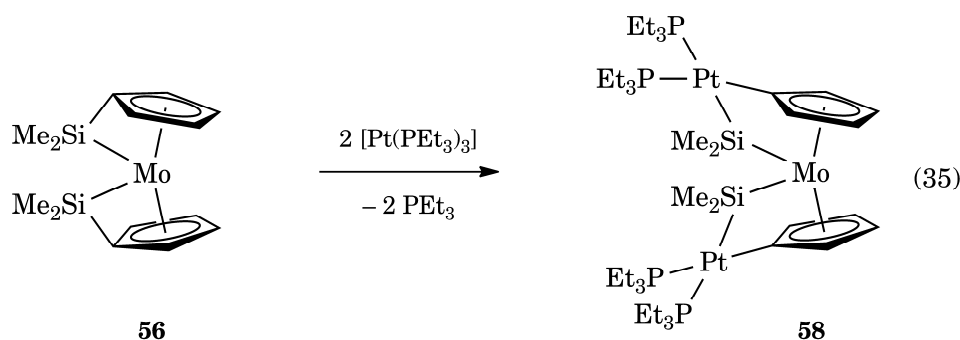
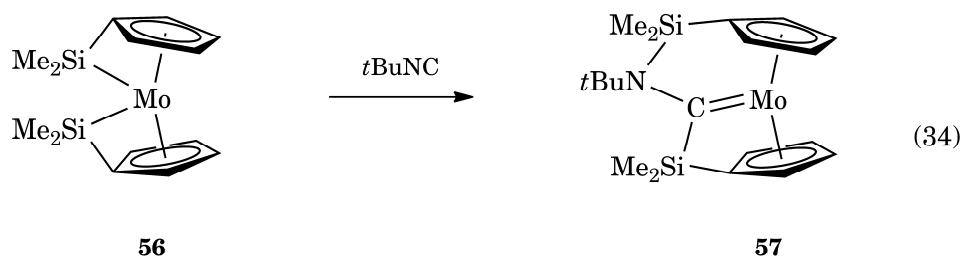
H. Bera konnte in seiner Dissertation einen entsprechenden Bis(dimethylsilyl)-Halbsandwichkomplex (53) als Ausgangsverbindung zur Synthese von dreiatomig verbrückten *ansa*-Komplexen einsetzen. Beide Silylgruppen wurden dabei nacheinander mit Dimethyloxiran zur Silanolfunktion oxidiert, wobei die metallgebundene Gruppe zuerst reagiert. Während der zweiten Oxidation kommt es spontan zur Kondensation der Silanole unter Abspaltung von Wasser und zur Bildung des *ansa*-Halbsandwichkomplexes $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2]$ (54) mit einem Siloxan-Henkel.

Heteroatomverbrückte Bis-ansa-Halbsandwichkomplexe

Analog zu dem kohlenstoffverbrückten Bis(*ansa*)-Molybdänkomplex **14** ist auch die Darstellung einer ähnlichen Verbindung mit Silizium als Brückenatom möglich, wobei dieser jedoch nur über eine andere Syntheseroute möglich ist. *M. Groß* aus der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* konnte die Di-Sila-*ansa*-Molybdänverbindung $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (56) durch Bestrahlung von Disila[2]molybdänocendihydrid (55) unter Abspaltung von Wasserstoff darstellen.^[124]



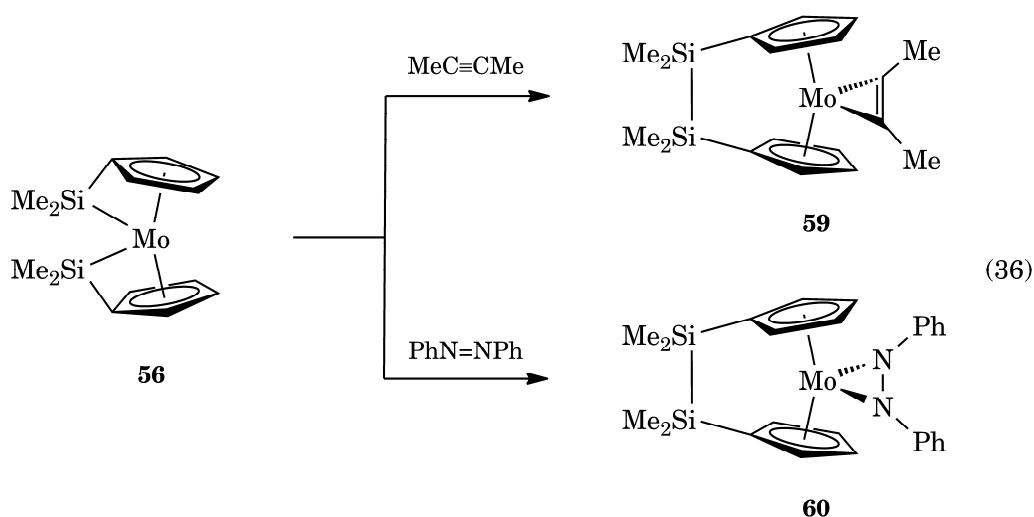
56 ist damit der erste Vertreter eines *ansa*-Komplexes mit einem einatomigen, η^1 -koordinierendem Henkel vom η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl zum Zentralmetallatom. Theoretische Studien der Verbindung bestätigen diese Anordnung und schließen eine η^2 : η^4 -Bindungssituation wie bei den bereits erwähnten Fulvenkomplexen aus.^[125] Dadurch tritt eine starke intramolekulare Spannung innerhalb von **56** auf, die sich unter anderem durch spitze Mo–Si–C_{ipso}-Winkel von 61.13(4) und 61.15(4)° sowie einer Auslenkung der Silylgruppe aus der Cyclopentadienylebene von 48.7 und 48.9° äußert.



Als Folge dessen zeigt sich die Brücke als besonders reaktiv gegenüber einer Insertion in die Silizium-Metall-Bindung, um die Spannung zu verringern. Bei Zugabe von *tert*-Butylisocyanid erfolgt bereits bei Raumtemperatur eine formale Addition der beiden Silylgruppen an die C≡N-Bindung und die Koordination des Isonitril-Kohlenstoffatoms

unter Ausbildung einer carbenoiden Metall–Kohlenstoff-Doppelbindung an das Zentralmetallatom, wodurch die ungewöhnliche Verbindung **57** entsteht. Die Strukturparameter sowie quantenchemische Berechnungen deuten darauf hin, dass es sich bei **57** um einen *ansa*-Carben–Übergangsmetallkomplex des Fischer-Typs handelt.

Mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ findet eine für diese Verbindung typische Insertion in die *ansa*-Brücke statt, wobei mit entsprechender Stöchiometrie beide Henkel oxidativ an je ein Platinfragment addiert werden können.^[126] Das entstandene $[2],[2]$ Molybdänocenophan **58** weist noch eine signifikante Ringspannung innerhalb der Brücke auf, da das Platinzentrum weiterhin eine quadratisch-planare Geometrie anstrebt und dadurch einer tetrahedralen Anordnung am Silizium entgegenwirkt.



Eine dazu gegensätzliche Reaktivität wurde jedoch gegenüber unpolaren ungesättigten Verbindungen beobachtet. Bei Umsetzung mit 2-Butin bzw. *trans*-Azobenzol erfolgt jeweils eine *side-on*-Koordination an das Metallzentrum unter Spaltung der Mo–Si-Bindungen und der Bildung einer Si–Si-*ansa*-Brücke, woraus die Alkin- bzw. Azo-Komplexe **59** und **60** isoliert werden konnten.

Zielsetzung

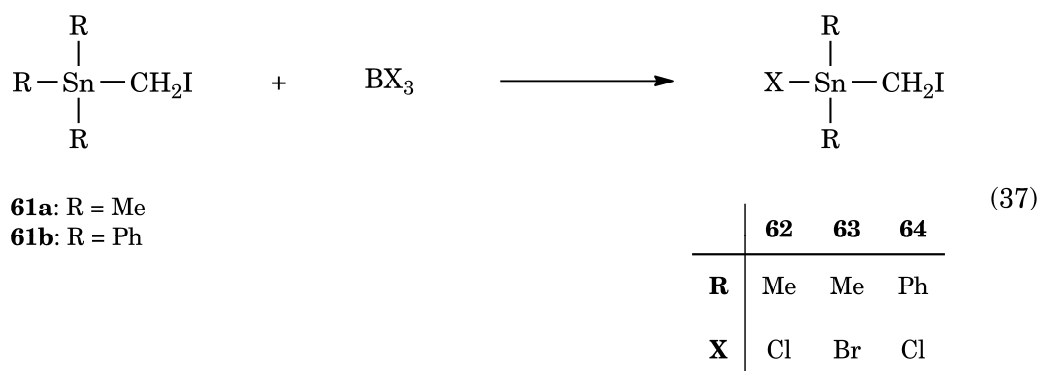
Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuartiger *ansa*-Halbsandwichkomplexe mit Vertretern der Gruppe 6 als Zentralmetallatom. Hierzu soll versucht werden, zu Verbindung **35** analoge dimetallierte Komplexe von Molybdän und Chrom als geeignete Ausgangsmaterialien darzustellen. Als verbrückende Elemente sollen dabei Bor und Zinn verwendet werden, die zu Beginn der Forschung dieser Arbeit noch nicht zur Synthese von *ansa*-Halbsandwichkomplexe genutzt werden konnten. Die daraus erhaltenen gespannten Verbindungen sollen auf ihre Reaktivität gegenüber Chalkogenen und Komplexen der Gruppe 10 untersucht werden. Abschließend sollen analog zu den Ergebnissen von *Pannell* Versuche zur ringöffnenden Polymerisation durchgeführt werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

ANSA-HALBSANDWICHKOMPLEXE MIT KOHLENSTOFF-ZINN-HENKEL

Synthese von (Iodmethyl)stannylhalogeniden

Langsames Zutropfen einer Lösung von BCl_3 in Hexan zu einer Lösung von $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$ (**61a**) in Hexan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ führt zum chlorierten Stannan $\text{ClMe}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$ (**62**). Nach Abdampfen des Solvens verbleibt ein viskoses gräuliches Öl, aus dem durch Zugabe von Pentan ein schwarzer Feststoff – vermutlich elementares Zinn – ausgefällt und abgetrennt werden kann. Bei Lagerung an Licht verfärbt sich **62** jedoch wieder innerhalb eines Tages und wird daher im Kühlschrank bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei über Monate hin keine weitere Zersetzung beobachtet werden kann.



Der Austausch einer Methylgruppe durch einen Chloridrest führt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei beiden Signalen erwartungsgemäß zu einem Tieffeldshift bezüglich der Ausgangsverbindung **61**. Das Intensitätsverhältnis der Signale der Iodomethyleinheit bei $\delta = 1.78\text{ ppm}$ gegenüber der Resonanz der Methylgruppen bei $\delta = 0.30\text{ ppm}$ von 2:6 beweist zudem zweifelsfrei die Substitution eines Methyls am Zinnatom.

Die Darstellung der analogen Bromverbindung $\text{BrMe}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$ **63** erfolgt durch Verwendung von BBr_3 in Hexan unter gleichen Bedingungen wie bei **62**. Das erhaltene Produkt zeigt jedoch eine noch geringere Stabilität, die an einer raschen Rotfärbung durch entstehendes Brom bzw. Iod innerhalb weniger Stunden zu erkennen ist. Die Signale im

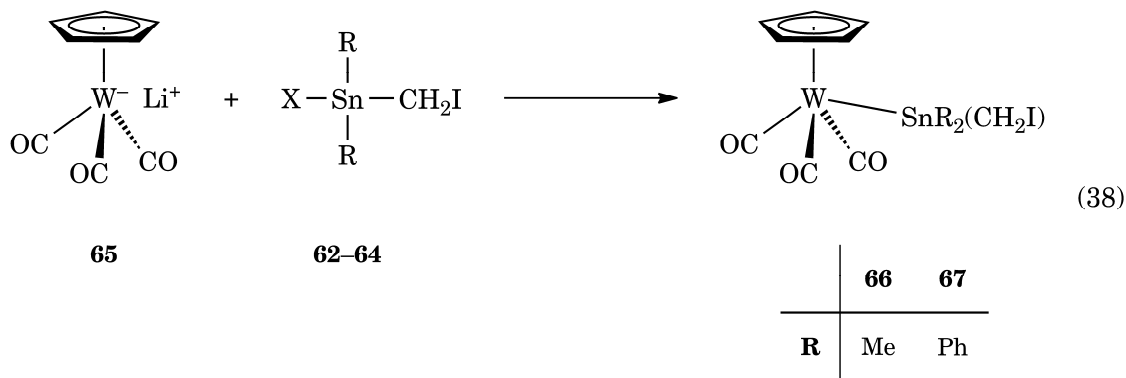
^1H -NMR-Spektrum sind gegenüber **62** mit Resonanzen bei $\delta = 1.89$ und 0.46 ppm nochmals tieffeldverschoben.

Die Darstellung des Carbostannans $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$ (**64**) geschieht entsprechend der methylsubstituierten Verbindungen durch Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$ (**61b**) mit BCl_3 . Das Produkt kann von der Ausgangsverbindung und Nebenprodukten durch fraktionierende Destillation bei einem Druck von 1.2 mbar und einer Übergangstemperatur von 120 °C abgetrennt werden. Das erhaltene hochviskose Öl erstarrt unterhalb von 20 °C als wachsartiger farbloser Feststoff und kann ohne Anzeichen von Zersetzung mehrere Monate bei RT unter Schutzgas gelagert werden.

Die spektroskopischen Daten für das CH_2I -Fragment im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entsprechen mit Verschiebungen von $\delta = 1.78$ und -25.2 ppm nahezu den Signalen der analogen Methylverbindung **62** ($\delta = 1.73$ und -23.2 ppm). Lediglich im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist die Resonanz der Phenylverbindung ($\delta = 38$ ppm) tieffeldverschoben (**62**: $\delta = -18$ ppm), was wahrscheinlich auf den größeren sterischen Platzbedarf des Phenylrests zurückzuführen ist.

Umsetzung der (Iodmethyl)stannylhalogenide mit $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$

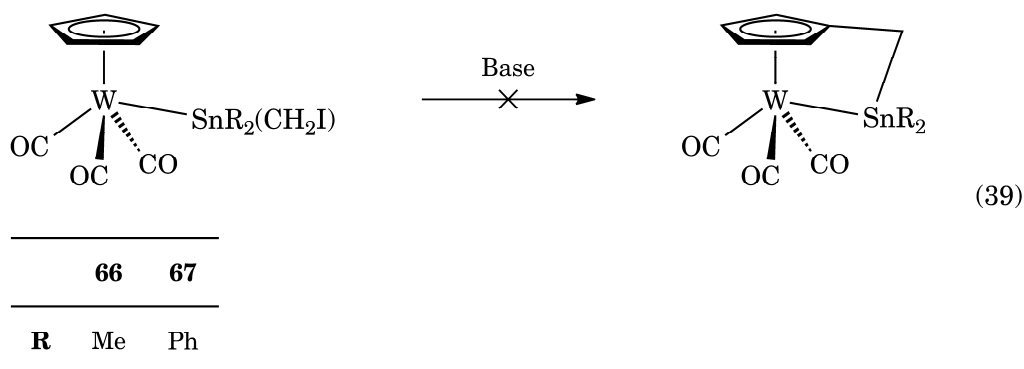
Die Reaktion des Lithiumsalzes $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$ (**65**) mit den methylsubstituierten Carbostannanen $\text{Me}_2(\text{X})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$ ($\text{X} = \text{Cl}$: **62**, $\text{X} = \text{Br}$: **63**) führt trotz zweier möglicher Abgangsgruppen nur zum Produkt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}\{\text{SnMe}_2(\text{CH}_2\text{I})\}(\text{CO})_3]$ (**66**) mit einer W–Sn-Bindung, wobei zwischen den beiden Carbostannanen kein Unterschied in der Reaktivität beobachtet werden kann. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist nur ein einziges Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 40$ ppm auf, das zudem von Wolframsatelliten flankiert ist. Ein weiterer Beweis dafür ist das Signal der CH_2I -Einheit im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 2.17$ ppm, das eine $^2J_{\text{SnH}}$ -Kopplung von 15.1 Hz aufweist. Dieses Reaktionsverhalten steht im Einklang mit der bekannten Darstellung von **24**, bei der ebenfalls ausschließlich das Produkt mit Fe–Si-Bindung gebildet wird. Im Gegensatz zu **24** für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}\{\text{SnMe}_2(\text{CH}_2\text{I})\}(\text{CO})_3]$ keine Umlagerung zum W–C-Komplex bei RT zu beobachten.



Das gleiche Verhalten zeigt sich auch bei der Umsetzung von $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$ mit **65**. Trotz der sterischen Hinderung der Phenylreste erfolgt ausschließlich die Bildung des Wolfram-Stannylkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}\{\text{SnPh}_2(\text{CH}_2\text{I})\}(\text{CO})_3]$ (**67**). Zwar können im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgrund zu geringer Konzentration keine Wolframsatelliten an der Resonanz bei $\delta = 114$ ppm detektiert werden, doch zeigt das ^1H -NMR-Spektrum wiederum ein Signal bei $\delta = 2.64$ ppm mit einer Kopplung von 15.0 Hz, wodurch die Konstitution von **67** zweifelsfrei bewiesen wird.

Versuchte Darstellung von $[\text{W}\{\kappa^1\text{-SnR}_2\text{-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}\}\text{(CO)}_3]$

Die Deprotonierung am Cyclopentadienylring und der anschließende Ringschluss durch intramolekulare nukleophile Substitution lassen sich trotz Verwendung verschiedener Basen und unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sowohl für **66** als auch für **67** nicht realisieren.

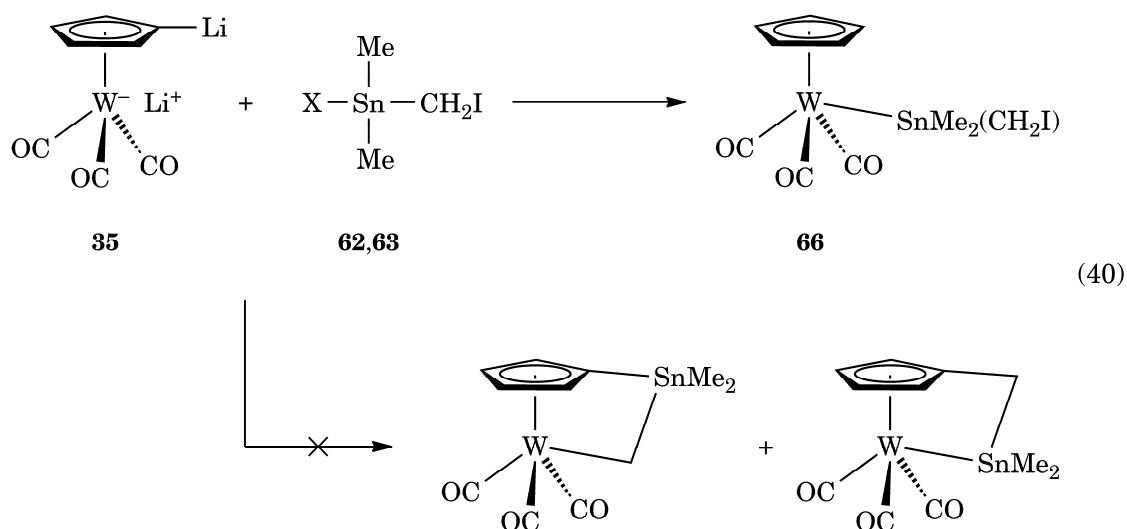


Bei Einsatz der starken, aber nukleophilen Base BuLi erfolgt ausschließlich Zersetzung von **66** durch Abspaltung der Stannylgruppe. Die Umsetzung mit der nicht nukleophilen Base LDA zeigt bei RT auch nach drei Tagen keine Reaktion, bei Erwärmen auf 60 °C ist nach kurzer Zeit eine Rotfärbung, gleichbedeutend mit Zersetzung zu erkennen, was durch mehrere Signale von $\delta = 0\text{--}1$ ppm sowie das Fehlen von Resonanzen im Bereich für die CH_2 -Einheit von etwa $\delta = 1.5\text{--}2.5$ ppm belegt wird. Auch bei Verwendung der sterisch nicht anspruchsvollen Base NaH wird das gleiche Verhalten wie mit LDA beobachtet.

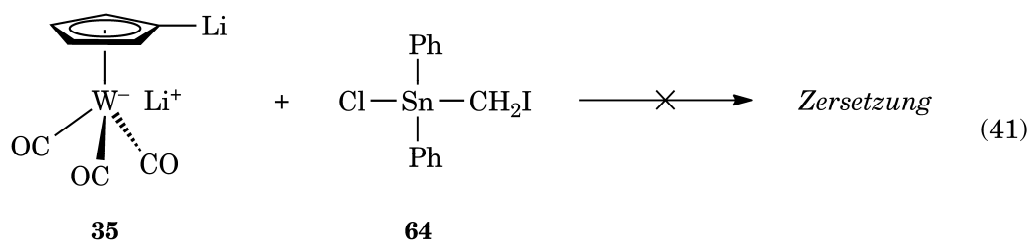
Umsetzungen mit dem dimetallierten Komplex $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})\text{W}(\text{CO})_3]$

Da die Deprotonierung der Wolfram-Stannylkomplexe **66** und **67** am Cyclopentadienylring nicht durchzuführen ist, wird versucht, die Darstellung in einer einstufigen Reaktion mit dem von *H. Bera* isolierten dilithiierten Halbsandwichkomplex $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})\text{W}(\text{CO})_3]$ (**35**) zu erreichen. Der Nachteil dieser Reaktion ist allerdings die

hohe Reaktivität des metallierten Cyclopentadienylrings und die damit verbundene geringe Selektivität bezüglich einer nukleophilen Substitution. Im Falle der methylsubstituierten Carbostannane kommt es daher bei Umsetzung in C_6D_6 bei RT vermutlich zur Bildung beider möglichen *ansa*-Halbsandwichkomplexe mit einer W–Sn- bzw. einer W–C-Bindung.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Sätze von je zwei Multipletts für die Cyclopentadienylprotonen bei $\delta = 4.96$ und 4.79 ppm bzw. $\delta = 4.91$ und 4.77 ppm, die in einem Verhältnis von 1:1.4 auftreten. Als Nebenprodukt wird zudem der bereits gezielt hergestellte Komplex **66** gebildet, der durch Reprotonierung des Cyclopentadienylrings entsteht. Die Verwendung von frisch destillierten Lösungsmitteln lässt darauf schließen, dass das Carbostannan **62** hierbei als Protonenquelle dient. Eine Trennung der Produkte ist aufgrund deren Ähnlichkeit weder durch Säulenchromatographie noch durch Kristallisation zu erreichen. Die Verringerung der Reaktionstemperatur auf 0°C bzw. -78°C favorisiert die Reprotonierung und führt zur Bildung von **66** als Haupt- (0°C) bzw. alleinigem Produkt (-78°C) der Umsetzung.

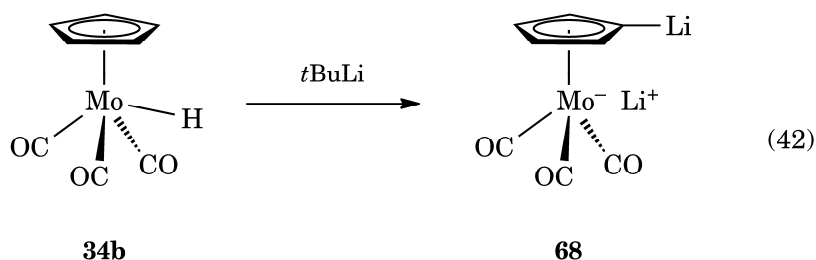


Im Falle der analogen Phenylverbindung $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$ (**64**) führt die Reaktion sowohl bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ als auch bei RT zur sofortigen Zersetzung beider Edukte.

SYNTHESE VON DIMETALLIERTEN HALBSANDWICHKOMPLEXEN

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, kann durch Umsetzung des Wolfram-Halbsandwichkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WH}]$ (**34a**) mit einem Überschuss von drei Äquivalenten BuLi die dilithiierte Verbindung $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{W}] \cdot 4 \text{ THF}$ (**35**) isoliert werden.

Führt man die Reaktion unter diesen Bedingungen mit dem analogen Molybdänkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoH}]$ (**34b**) durch, so kann im NMR-Spektrum nur ein Umsatz zur dimetallierten Spezies von ca. 10% neben der einfach metallierten Verbindung $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]$ beobachtet werden. Verwendet man jedoch das reaktivere *tert*-Butyllithium in einem doppelten Überschuss von vier Äquivalenten als Base, so kann das dilithiierte Salz $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{Mo}] \cdot 4 \text{ THF}$ (**68**) in guten Ausbeuten von 65–75% analysenrein dargestellt werden.



Bei **68** handelt es sich um ein ockerfarbenedes pyrophores Pulver, das sich an Atmosphäre augenblicklich unter Braunfärbung und Rauchentwicklung zersetzt. Bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ und unter Schutzgasatmosphäre ist dieses jedoch über mehrere Monate stabil. Es ist unlöslich in aliphatischen und aromatischen Lösemitteln und nur mäßig löslich in THF. Die NMR-Spektren von **68** stehen im Einklang mit einer Metallierung am Cp-Ring und dem Entfernen des Protons am Zentralmetallatom. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum neben den Signalen der koordinierten THF-Moleküle zwei Signale für die Protonen des Cp-Rings mit einer relativen Intensität von 2:2 und ebenfalls zwei Signale für die CH-Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Für die Kohlenstoffatome der CO-Liganden wird nur ein Signal beobachtet, was für eine lokale C_3 -Symmetrie der CO-

Liganden um das Zentralmetallatom spricht. Das ^7Li -NMR-Spektrum weist nur ein einziges breites Signal für die beiden chemisch nicht äquivalenten Lithiumatome bei $\delta = 0.2$ ppm auf.

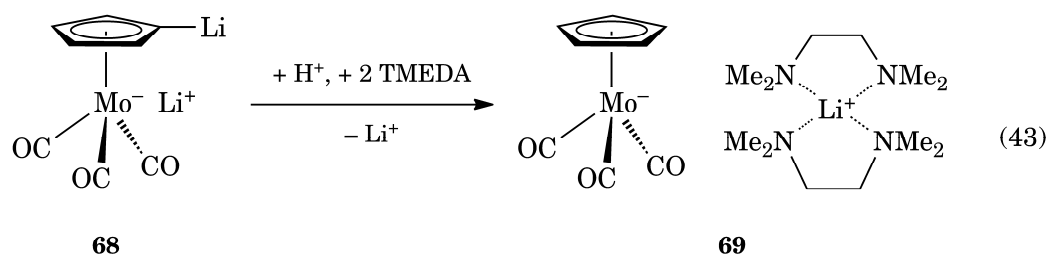
Sowohl im Falle der Molybdän- als auch der Wolframverbindung lassen sich die koordinierten THF-Moleküle durch Zugabe von TMEDA während der Metallierung durch zwei Moleküle des Amins ersetzen. Dies kann von Vorteil sein, wenn Reaktionspartner verwendet werden, die während der Reaktion mit THF reagieren können, wie z.B. Halogenborane.

Will man die THF-Moleküle durch PMDTA ersetzen, so kann dies nicht *in situ* während der Dimetallierung erfolgen. Bei Zugabe von zwei Äquivalenten PMDTA zum ausgefallenen Salz **68** geht dieses wieder in Lösung und lässt sich auch nicht durch Verringerung der Polarität der Reaktionsmischung durch Verwendung von aliphatischen Lösungsmitteln wieder ausfällen. Auch Versuche zum Austausch von komplexiertem TMEDA durch Zugabe von PMDTA zu einer Suspension in Hexan scheitern.

Die Darstellung des analogen Chromkomplexes $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{Cr}] \cdot 4 \text{ THF}$ gelingt unter den gleichen Reaktionsprodukten weder mit *n*BuLi noch mit *t*BuLi. Führt man die Dimetallierungsreaktion bei -78 °C durch, so kann während des Erwärmens auf RT der Niederschlag eines gelben Feststoffes beobachtet werden, der sich jedoch bei etwa -30 °C zu einem dunklen Öl zersetzt. Bei Isolierung des gelben Feststoffes bei -40 °C erhält man jedoch nur die einfach lithiierte Verbindung $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cr}]$.

KRISTALLSTRUKTUR VON $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}] \cdot 2 \text{ TMEDA}$

Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von **68** in TMEDA auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ bildete sich nach einer Woche ein für Röntgendiffraktometrie geeigneter gelber Einkristall. Dieser wurde jedoch als die monolithiierte Verbindung $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2][\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (**69**) identifiziert, welche durch Protonierung des lithiierten Cyclopentadienylrings von **68** entsteht.



Die Struktur von **69** im Kristall ist in Abbildung 7 gezeigt. Sie besteht aus zwei vollständig voneinander getrennten Ionen, was durch den großen Mo–Li-Abstand von 6.375 \AA ersichtlich ist. Diese Trennung wird durch die sterische Abschirmung und die koordinative Absättigung des Lithiumkations mit zwei TMEDA-Molekülen verursacht. Die Geometrie des Molybdänanions entspricht einer nicht verzerrten dreibeinigen Klavierstuhl-Struktur mit fast identischen Mo–C(O)-Bindungslängen und $\text{Cp}_{\text{Cent}}\text{-Mo-C(O)}$ -Bindungswinkeln für die drei Carbonylliganden. Die fünf Mo–C-Abstände des η^5 -Cyclopentadienylrings besitzen sehr ähnliche Werte von $2.385(2)\text{--}2.398(3)\text{ \AA}$, was eine symmetrische Anordnung des Molybdänatoms unter dem Ring bedeutet, das Halbsandwichfragment besitzt somit eine lokale C_{3v} -Symmetrie. Die beiden zweizähligen TMEDA-Liganden komplexieren das Lithiumion fast rechtwinklig zueinander, was bereits für andere $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+$ -Fragmente beobachtet wurde.^[127–129] Die chelatisierenden Stickstoffatome bilden dabei spitze Winkel von $87.96(15)$ (N11-Li1-N21) und $87.18(19)^\circ$ (N12-Li1-N22), während die intermolekularen Winkel zwischen $116.9(2)$ und $124.9(2)^\circ$ liegen, was mit den Bindungswinkeln in $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]\text{I}$ im Einklang steht ($88(1)$; $119(1)\text{--}124(2)^\circ$).^[130] Auch bei den Bindungslängen von $2.103(4)\text{--}2.155(6)\text{ \AA}$ sind ähnliche Werte zu beobachten

([Li(TMEDA)₂]I: 2.09(3)–2.13(2) Å), wodurch ein Einfluss des Anions auf die Bindungssituation am Kation ausgeschlossen werden kann.

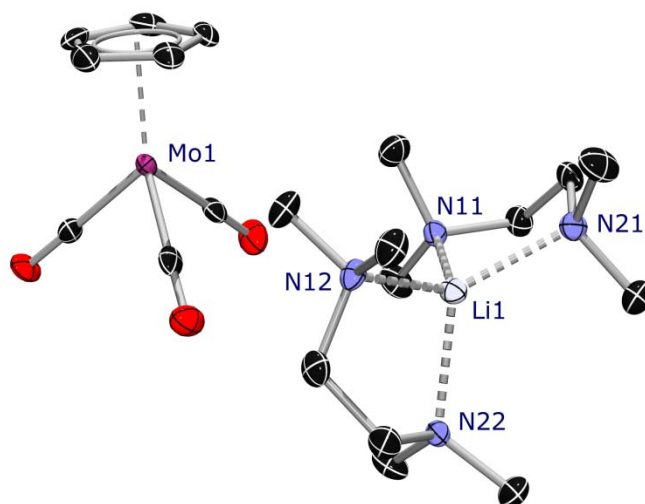
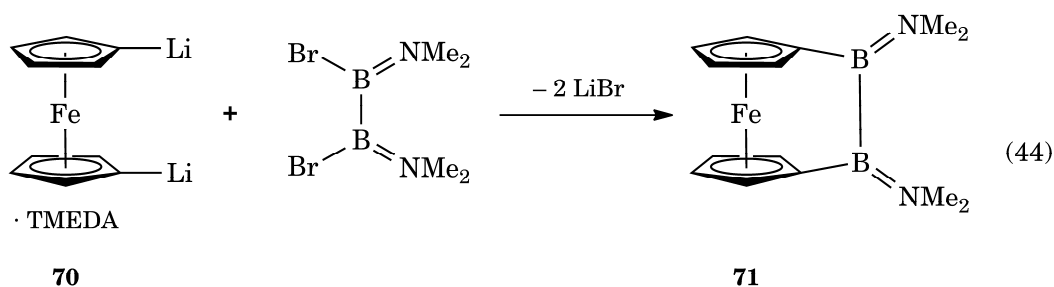


Abbildung 7. Molekülstruktur von **69** im Kristall. Wasserstoffatome und Fehlordnungen in den TMEDA-Molekülen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

SYNTHESE VON BORVERBRÜCKTEN ANSA-HALBSANDWICHKOMPLEXEN

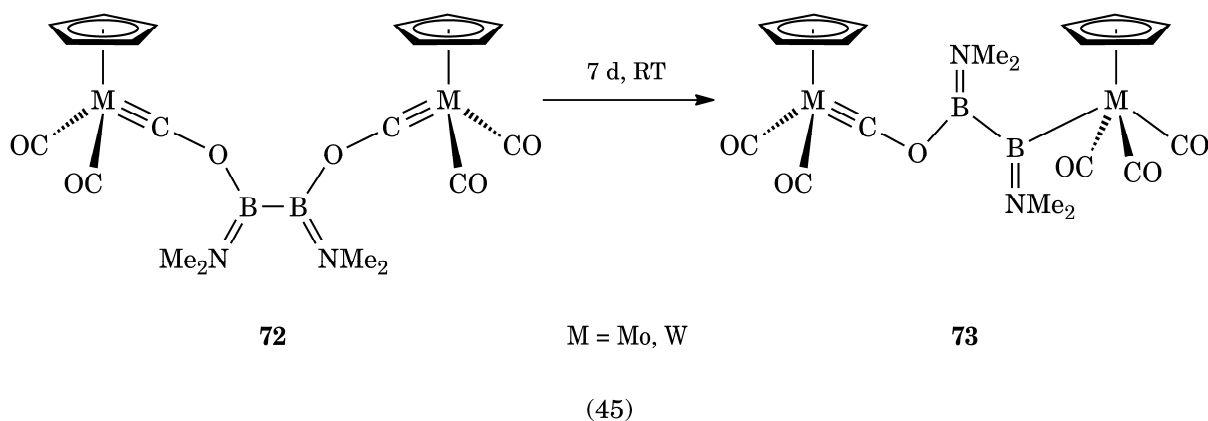
Umsetzung der dilithiierten Halbsandwichkomplexe mit $(\text{Me}_2\text{NBBR})_2$

Aus der Chemie der Metallocenophane ist bekannt, dass die Umsetzung von dimetalliertem Ferrocen **70** mit $(\text{Me}_2\text{NBBR})_2$ zum 1,2-Dibora-[2]Ferrocenophan **71** führt.^[131]



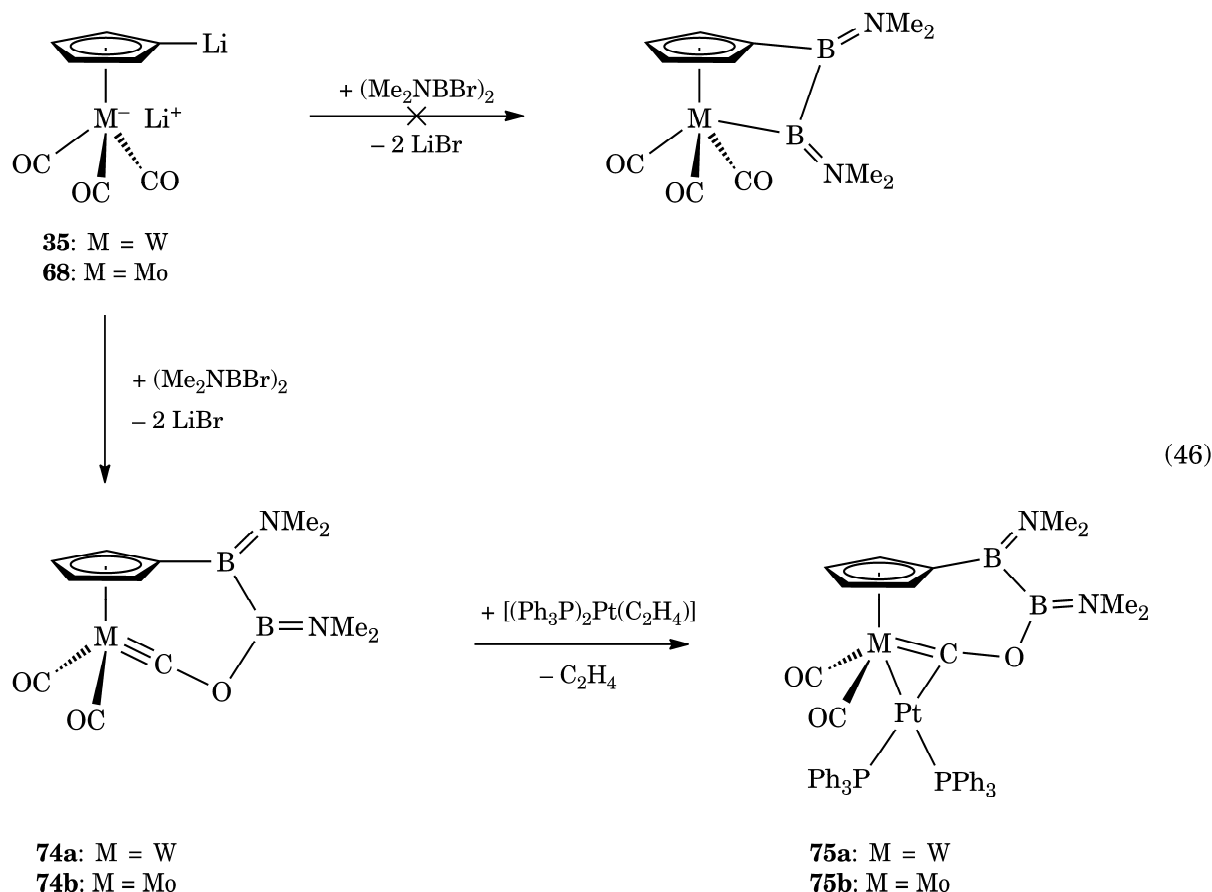
Daher soll auf diesem Reaktionsweg die Darstellung eines Dibora-ansa-Halbsandwichkomplexes erfolgen. Aus Arbeiten von *Braunschweig* ist jedoch ersichtlich, dass Diboran(4)-Verbindungen mit Metallcarbonylato-Gruppen der Gruppe 6 auf zwei verschiedene Weisen reagieren können: Setzt man $(\text{Me}_2\text{NBI})_2$ mit zwei Äquivalenten $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) um, so werden zunächst die Oxycarbinkomplexe **72** gebildet, die durch Angriff eines Carbonyls am oxophilen Boratom entstehen.^[132–136]

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt für **72** ein Signal im charakteristischen Bereich einer Bor-Sauerstoff-Bindung bei $\delta \approx 30$ ppm. Bei weiterer Reaktionsdauer kommt es zu einem 1,3-Shift einer Boryleinheit vom Carbonyl-Sauerstoff zum Metallzentrum unter Bildung des thermodynamisch stabileren Produkts **73**. Aus sterischen Gründen kommt es jedoch nur zu einer einfachen Umlagerung. Das metallgebundene Boratom erfährt durch die geringere Abschirmung einen Tieffeldshift ($\delta \approx 65$ ppm).



Bei Umsetzung des dilithiierten Salzes **35** mit $(\text{Me}_2\text{NBBr})_2$ in Toluol erhält man nach Reaktion und Aufarbeitung nur ein Gemisch aus vielen undefinierbaren Zersetzungsprodukten. Wird die Reaktion jedoch direkt nach Zusammengabe der Reaktanden NMR-spektroskopisch untersucht, so kann das Auftreten von Signalen beobachtet werden, die im Einklang mit der Bildung des Diboranyl-Oxycarbin-Komplexes $[\text{W}\{\eta^1\text{-CO-B}(\text{NMe}_2)\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2]$ (**74a**) stehen. Die geringe Stabilität von **74a** in Lösung verhindert jedoch die Isolierung des Produkts sowie die Messung eines ^{13}C -NMR-Datensatzes. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren liefern jedoch klare Indizien für die Entstehung einer *ansa*-Brücke. Am bemerkenswertesten ist die Aufspaltung der Signale des Cyclopentadienylrings in vier Multipletts bei $\delta = 5.91, 5.63, 5.47$ und 5.40 ppm, was gleichbedeutend mit dem Auftreten einer C_1 -Symmetrie der Verbindung in Lösung ist. Diese charakteristische Aufspaltung wurde bereits von *Braunschweig* bei dem borverbrückten Constrained-Geometry-Komplex $[\text{Ti}\{\kappa^1\text{-NPh-(BNSiMe}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ beobachtet, der ebenfalls C_1 -Symmetrie besitzt.^[137] Damit verbunden ist eine Verdrehung der $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ -Oxycarbin-*ansa*-Brücke bezüglich der Ebene senkrecht zum Cyclopentadienylring, was durch das Auftreten von vier einzelnen Resonanzen für die Methylgruppen am Stickstoff bei $\delta = 3.07, 3.00, 2.80$ und 2.73 ppm belegt wird. Einen weiteren spektroskopischen Beweis für die C–O–B–B-Verbrückung liefert das ^{11}B -NMR-Spektrum mit zwei Signalen bei $\delta = 44.3$ und 35.7 ppm. Das erste Signal liegt im charakteristischen Bereich einer B–C-Bindung, was auch schon bei der bereits erwähnten Verbindung $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{BNMe}_2)_2\}]$ (**71**) ($\delta = 44.4$ ppm) beobachtet wurde, und lässt sich somit dem Boratom am Cp-Ring zuordnen. Das zweite Signal liegt ähnlich wie bei **72**

im Bereich einer B–O-Bindung und ist daher dem Boratom am Oxycarbinliganden zuzuweisen.



Um die intermediäre Bildung einer Metall-Bor-Bindung auszuschließen, wird ein VT-NMR-Spektrum in einem Bereich von -50 bis 20 °C in Schritten von 10 °C aufgenommen. Bei allen Spektren sind jedoch nur Signale der Ausgangsverbindungen und des Produkts **74a** zu erkennen. Ein Signal für eine W–B-Bindung, das durch die geringere Abschirmung im Tieffeldbereich von $\delta_B > 60$ ppm erwartet wurde, konnte zu keiner Zeit beobachtet werden. Ein Grund für die Bevorzugung der B–O- über die W–B-Bindung ist vermutlich die bessere Zugänglichkeit des CO-Liganden gegenüber dem Metallzentrum durch die relativ kurze Diboranyleinheit. Die geringe Stabilität der Verbindung in Lösung kann durch die hohe Spannung innerhalb der Brücke erklärt werden, die zum einen durch die lineare W≡C–O-Einheit, und zum anderen durch die sp^2 -Hybridisierung der beiden Borzentren verursacht wird.

Versetzt man die Reaktionslösung aus **35** und $(\text{Me}_2\text{NBBr})_2$ kurz nach Vermischung mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$, so wird der bimetallische μ -Diboranyl-Oxycarbin-verbrückte Platin-Wolfram-Komplex $[\text{W}\{\eta^1, \mu\text{-CO-B(NMe}_2\text{)-B(NMe}_2\text{)-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{(CO)}_2\{\text{Pt(PPh}_3\text{)}_2\}]$ (**75a**) in einer Ausbeute von 35% isoliert. Die Komplexbildung mit dem $[\text{Pt(PPh}_3\text{)}_2]$ -Fragment bewirkt eine Änderung der Hybridisierung am Carbin-Kohlenstoffatom von sp nach sp^2 , was zu einer Reduzierung der Ringspannung und somit zur höheren thermischen Stabilität bezüglich der Vorläuferverbindung **74a** führt. Dadurch kann **75a** durch Extraktion mit Cyclohexan als gelbes Pulver isoliert werden, das bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argonatmosphäre mehrere Monate ohne Zersetzung gelagert werden kann.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen sich - wie bei **74a** - je vier Multipletts ($\delta = 5.41, 5.37, 5.11$ und 4.89 ppm) für die Protonen des Cyclopentadienylrings sowie vier Singulets der Methylgruppen an den Stickstoffatomen bei $\delta = 2.75, 2.62, 2.34$ und 1.74 ppm . Die Komplexbildung der $\text{W}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung bewirkt keine nennenswerte Änderung der Signale im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum, die bei $\delta = 43.1\text{ (C-B)}$ und 34.8 ppm (B-O) detektiert werden. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum treten zwei Signale bei $\delta = 41.4$ und 31.6 ppm auf, die jeweils von $^{195}\text{Pt-}^{31}\text{P}$ -Satelliten begleitet werden. Das Singulett bei $\delta = 41.4\text{ ppm}$ weist eine Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PtP}} = 4293\text{ Hz}$ auf und kann daher dem Phosphanliganden *trans* zu der Pt-W-Bindung zugeordnet werden. Das Phosphoratom bei $\delta = 31.6\text{ ppm}$ besitzt eine Kopplung von $^1J_{\text{PtP}} = 2825\text{ Hz}$ und ist somit in *cis*-Stellung angeordnet.

Durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung von **75** in C_6D_6 konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erzeugt werden, durch die die Konstitution im Festkörper aufgeklärt wird. Die gesamte C-O-B-B-ansa-Brücke ist fehlgeordnet und deren Daten können daher nur mit Vorsicht betrachtet werden (Abbildung 8).

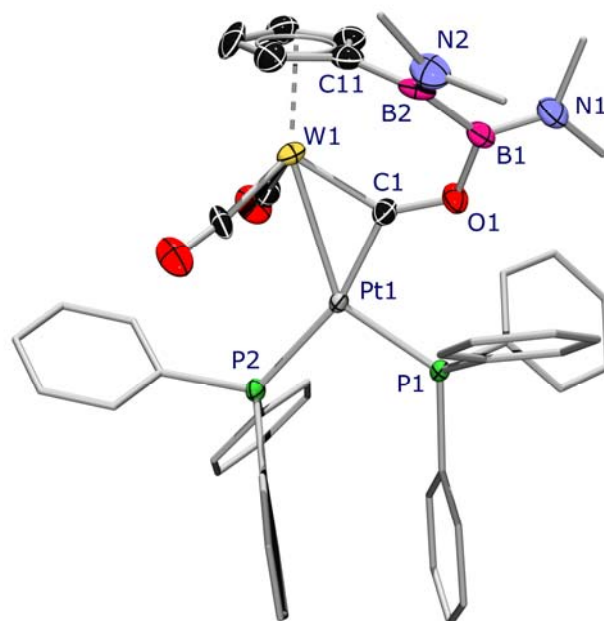


Abbildung 8. Molekülstruktur von **75a** im Kristall. Wasserstoffatome, Fehlordnungen und die Ellipsoiden der Phenyl- und Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

Das zentrale Strukturelement der Verbindung - die C–O–B–B-*ansa*-Brücke - weist nur eine geringe Spannung auf, was anhand des C–B–B- (C11–B2–B1: 115.2(8)°) und des B–B–O-Winkels (B2–B1–O1: 117.2(8)°) zu erkennen ist, die beide nur etwas kleiner sind, als für ein sp^2 -hybridisiertes Boratom zu erwarten ist. Der Bor–Bor-Abstand (B1–B2: 1.702(17) Å) wird weder durch die Verbrückung noch durch die Komplexierung mit dem Pt⁰-Fragment beeinflusst und ist fast identisch zu dem in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{W}\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}\}]$ (1.690(1) Å) und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}\equiv\text{CO}\}\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}\}]$ (1.704(6) Å) beobachteten Abständen. Ein weiteres charakteristisches Strukturelement ist der aus Wolfram, Kohlenstoff und Platin bestehende Dreiring, dessen Bindungslängen (W1–Pt1: 2.7748(4) Å, W1–C1: 1.98(1) Å, Pt1–C1: 1.99(1) Å) sich nur unwesentlich von denen des ähnlichen Komplexes $[\text{W}(\mu\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\}]$ unterscheiden. Da die W1–C1-Bindung deutlich länger (ca. 0.16 Å) ist als in den Carbin-Komplexen $[\text{W}(\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ oder $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}\equiv\text{CO}\}\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}\}]$ (1.82(2) bzw. 1.825(4) Å),

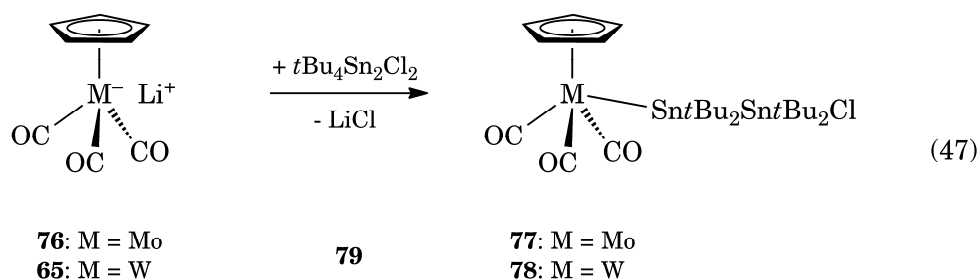
kann man annehmen, dass in **75a** eine W–C-Doppelbindung vorliegt, wobei eine Delokalisierung innerhalb des W–C–Pt-Dreirings ebenfalls möglich wäre.

Auf dem gleichen Reaktionsweg lässt sich, ausgehend vom dimetallierten Salz **68**, die analoge Molybdän-Verbindung $[\text{Mo}\{\eta^1, \mu\text{-CO-B(NMe}_2\text{)-B(NMe}_2\text{)-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{(CO)}_2\{\text{Pt(PPh}_3\text{)}_2\}]$ (**75b**) darstellen. Die NMR-spektroskopischen Parameter weichen dabei nur geringfügig von denen des Wolfram-Oxycarbin-Komplexes ab, so dass die Existenz und Geometrie der Verbindung auch ohne eine Kristallstrukturanalyse als bewiesen betrachtet wird.

SYNTHESE VON ZINNVERBRÜCKTEN ANSA-HALBSANDWICHKOMPLEXEN

Syntheseroute über monolithierte Halbsandwichkomplexe

Die Umsetzung von $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ mit jeweils einem Äquivalent **65** bzw. der analogen Molybdänverbindung $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**76**) in Diethylether liefert die beiden Stannylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}$: **77**, $\text{M} = \text{W}$: **78**) durch einfache Salzeliminierung in einer Ausbeute von 64 und 53%. **77** und **78** werden als gelbe pulverige Feststoffe isoliert und sind in allen unpolaren Lösemitteln sehr gut löslich. Bemerkenswerterweise kommt es auch bei Verwendung von zwei oder mehr Äquivalenten des lithiierten Halbsandwichkomplexes nicht zu einer zweiten Substitution am Distannanfragment unter Ausbildung eines zweikernigen Komplexes.



Die ^1H -NMR-Spektren zeigen wie erwartet drei Singulets für die Protonen des Cyclopentadienylrings sowie jeweils einer $\text{Sn}t\text{Bu}_2$ -Einheit in einem Verhältnis von 5:18:18. Die beiden letzteren Signale sind dabei jeweils von $^3J_{\text{SnH}}$ - sowie $^4J_{\text{SnH}}$ -Kopplungen umgeben, was eine unsymmetrisch substituierte Distannadiyl-Einheit beweist. Die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen je zwei Singulets für die beiden unterschiedlichen Stannylgruppen. Die Zuordnung des metallgebundenen Zinnatoms erfolgt im Falle der Molybdänverbindung **77** anhand der Tieffeldverschiebung des Signals bei $\delta = 197$ ppm, während für **78** $^1J_{\text{SnW}}$ -Satelliten um die Resonanz bei $\delta = 96$ ppm zu erkennen sind, die jedoch aufgrund zu geringer Auflösung nicht quantitativ bestimmt werden können.

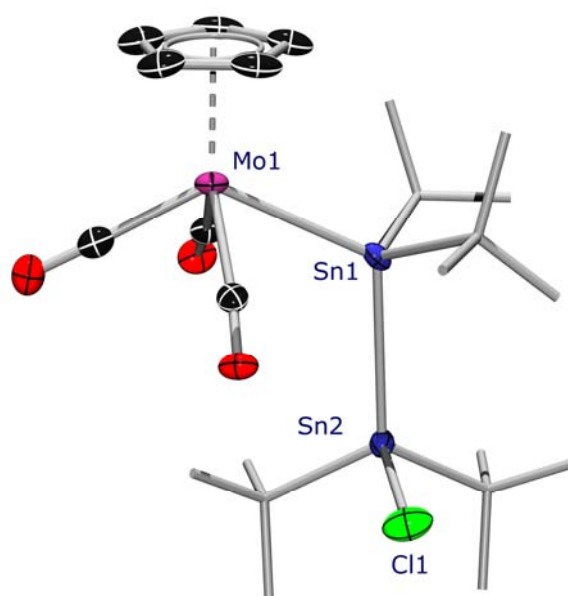
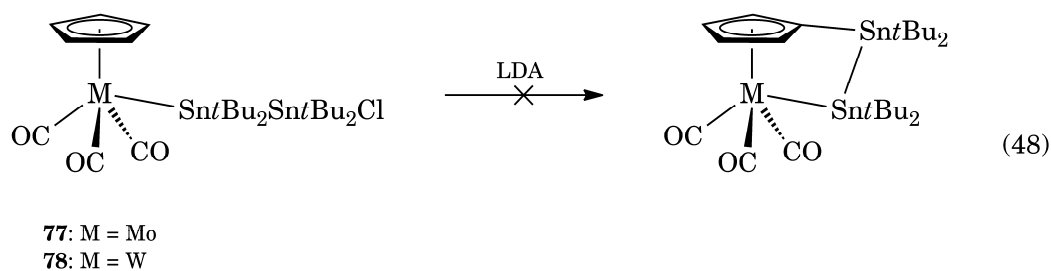


Abbildung 9. Molekülstruktur von **77** im Kristall. Wasserstoffatome, Fehlorderungen und Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

Das langsame Verdampfen einer Lösung in Pentan führte zu geeigneten Einkristallen von **77** (Abbildung 9). Der Austausch eines Chloratoms durch das Halbsandwichfragment führt zu einer drastischen Veränderung der Bindungswinkel der Distannaneinheit bezüglich der Ausgangsverbindung $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ (**79**). Der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppen führt in **79** zu kleinen Cl–Sn–C-Winkeln von $101.01(13)$ und $103.15(12)^\circ$ sowie großen C–Sn–C-Winkeln von $115.69(18)^\circ$ und $117.61(17)^\circ$. Dagegen besitzt das molybdängebundene Zinnatom Sn1 in **77** mit Bindungswinkeln von $109.39(3)$ – $111.38(3)^\circ$ eine nahezu tetraedrische Anordnung, in die es von den vier sterisch anspruchsvollen Resten gezwungen wird. Die Geometrie um das terminale Zinnatom Sn2 ist hingegen von der Substitution kaum beeinflusst und weist ähnliche Bindungslängen und -winkel wie im Ausgangsmaterial **79** auf. Die Molekülstruktur gibt außerdem Aufschluss darüber, warum eine zweite Substitution scheitert: Durch das an die Stannylgruppe gebundene Molybdänfragment und die metallgebundene Stannylgruppe um Sn1 wird der für eine

nukleophile Substitution nötige Rückseitenangriff eines großen Halbsandwichkomplexanions sterisch unmöglich.

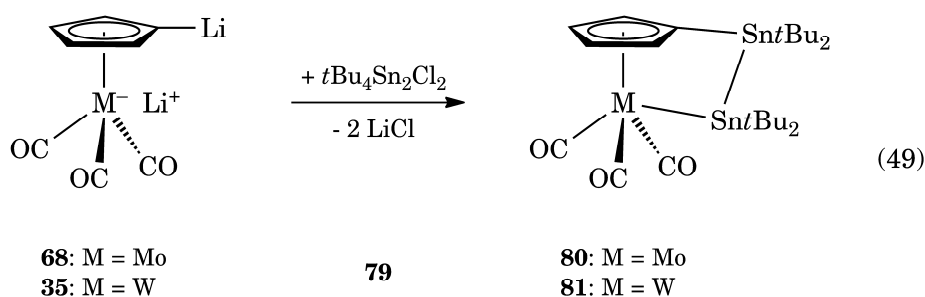
Versuchter Ringschluss durch Deprotonierung am Ring



Nach Zugabe von LDA zu einer Lösung von **77** bzw. **78** in THF kann nach Rühren über Nacht zunächst optisch keine Reaktion beobachtet werden. Eine Reaktionskontrolle der eingedampften und in C_6D_6 gelösten Reaktionsmischung zeigt jedoch die vollständige Zersetzung des Edukts in beiden Fällen, was am vollständigen Fehlen von Signalen im Bereich für die Cyclopentadienylprotonen im Bereich von $\delta = 5.5\text{--}4.5$ ppm ersichtlich ist. Das Fehlen einer nicht löslichen Komponente der Reaktionsmischung in C_6D_6 schließt zudem das Auftreten einer ionischen Spezies als Zwischenprodukt der Reaktion aus. Da auch eine Migration vom Zentralmetallatom zum Cyclopentadienylring nicht erkennbar ist, kann die zweistufige Synthese der gewünschten *ansa*-Komplexe als nicht erfolgreich betrachtet werden.

Umsetzung der dimetallierten Halbsandwichkomplexe mit $tBu_4Sn_2Cl_2$

Die Umsetzung von $tBu_4Sn_2Cl_2$ mit einer Suspension von **35** bzw. **68** in THF bei RT liefert sofort nach Zugabe eine gelbbraune Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion mit Pentan können die Distannandiyl-*ansa*-Komplexe $[\{\kappa^1\text{-Sn}tBu_2\text{-Sn}tBu_2(\eta^5\text{-}C_5H_4)\}M(CO)_3]$ (M = Mo: **80**; M = W: **81**) als leuchtend gelbe Pulver analysenrein in Ausbeuten von 72% (**80**) und 89% (**81**) isoliert werden.



Die NMR-Daten beider Verbindungen stehen im Einklang mit den erwarteten Signalen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei virtuelle Triplets für die Protonen des Cyclopentadienylrings sowie zwei Singulets für die *tert*-Butylgruppen an den Zinnatomen mit Intensitäten von 2:2:18:18. Das Auftreten von sowohl $^3J_{\text{SnH}}$ - als auch $^4J_{\text{SnH}}$ -Kopplungen an beiden *t*Bu-Resonanzen beweist zudem das Vorhandensein der Distannandiyl-Einheit. Während für die $^3J_{\text{SnH}}$ -Satelliten sowohl die ^{119}Sn - als auch die ^{117}Sn -Kopplung einzeln zu erkennen sind, fallen die beiden Satelliten der $^4J_{\text{SnH}}$ -Kopplung aufgrund der spektroskopischen Auflösung zu einem Signal zusammen. Zusätzlich dazu zeigt das ^{119}Sn -NMR-Spektrum wegen der chemischen Inäquivalenz wie erwartet zwei Resonanzen (**80**: $\delta = -68, -97$, **81**: $\delta = -75, -176$ ppm) für die Zinnatome der Distannandiyl-Brücke, die wiederum von $^1J_{\text{SnSn}}$ -Kopplungen flankiert sind. Das Signal bei -176 ppm im Falle der Wolframverbindung weist außerdem noch eine $^1J_{\text{WSn}}$ -Kopplung von 349 Hz auf, was die Zuordnung der Signale ermöglicht. Der Vergleich dieses deutlichen Tieffeldshifts der Signale mit dem Signal der Ausgangsverbindung $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ ($\delta = +110$ ppm) lässt auf eine hohe Spannung innerhalb der Brücke schließen, da ein ähnliches Verhalten bereits für Sn^{IV} -Kerne in gespannten cyclischen Systemen berichtet wurde.^[138]

Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung in Pentan konnten geeignete Einkristalle von **80** und **81** erhalten werden. Die Mo–Sn- und W–Sn-Bindungslängen (2.9167(10) bzw. 2.9222(3) Å) sind geringfügig länger als in dem entsprechenden unverbrückten Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoSn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}(\text{Cl})t\text{Bu}_2]$ (**77**), was sterische Gründe zur Ursache haben könnte. Die Sn–Sn-Bindungslängen weisen mit 2.8200(12) und 2.8234(4) Å keinen Unterschied im Rahmen der Standardabweichung gegenüber dem

analogen Distanna[2]Ferrocenophan $[(C_5H_4SnBu_2)_2Fe]$ (**82**) (2.8267(15) Å) auf.^[139] Am auffälligsten sind jedoch die spitzen Winkel innerhalb der Distannandiylbrücke (**80**: Sn2–Sn1–Mo 82.46(3)°, C1–Sn2–Sn1 83.98(6)°; **81**: Sn2–Sn1–W1 82.270(11)°, C1–Sn2–Sn1 83.29(9)°), die stark von einem idealen Tetraederwinkel für sp^3 -hybridisierte Atome abweichen und dadurch die hohe Ringspannung innerhalb des Systems verdeutlichen.

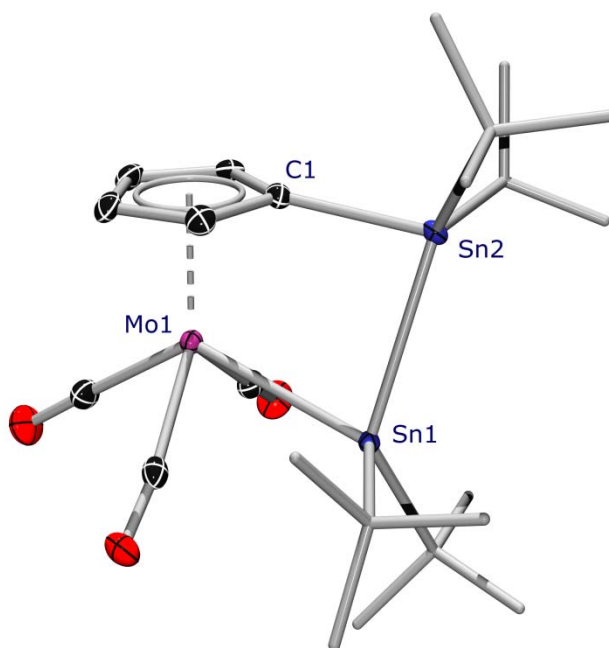


Abbildung 10. Molekülstruktur von **80** im Kristall. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

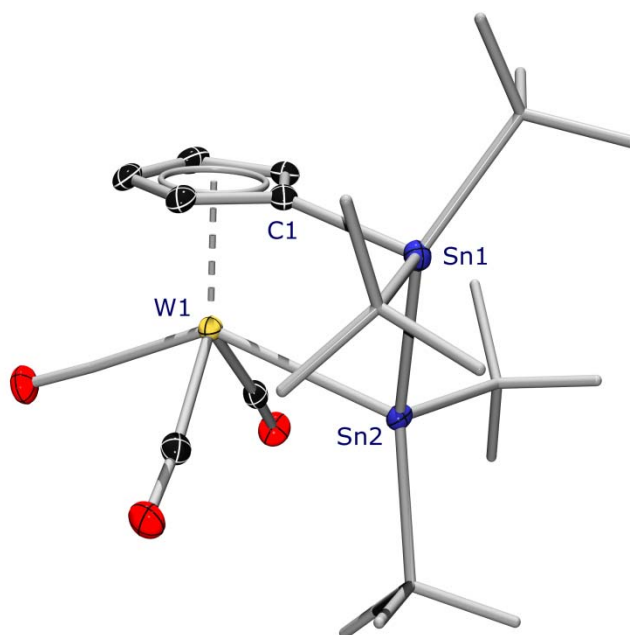


Abbildung 11. Molekülstruktur von **81** im Kristall. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit.

Polymerisationsversuche

Um erste Anzeichen für eine Polymerisation bei der Erwärmung zu erhalten, wird ein DSC-Thermogramm (DSC: Differential Scanning Calorimetry) von **81** aufgenommen (Abbildung 12, blaue Kurve). Das erhaltene Spektrum zeigt dabei zunächst bei 165 °C einen endothermen Verlauf, der dem Schmelzvorgang der Verbindung entspricht. Bei weiterer Erhitzung kommt es aus der Schmelze zu einer Energieabgabe des Systems, was im Falle einer Polymerisation der freiwerdenden Ringspannung entsprechen würde. Dieser Kurvenverlauf wurde bereits für das gespannte [1]Vanadoarenophan $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{Me})i\text{Pr}]$ beobachtet, das mit Karstedts Katalysator unter Ringöffnungspolymerisation reagiert.^[140]

Zur Untersuchung in größerem Maßstab wird **81** im Metallbad für 2 Stunden auf 220 °C erhitzt, wobei sich die Reaktionsmischung von gelb nach schwarz verfärbt. Der

entstandene viskose Rückstand zeigt pyrophores Verhalten und lässt sich selbst in THF nur schwer lösen, was eine NMR-spektroskopische Untersuchung verhindert.

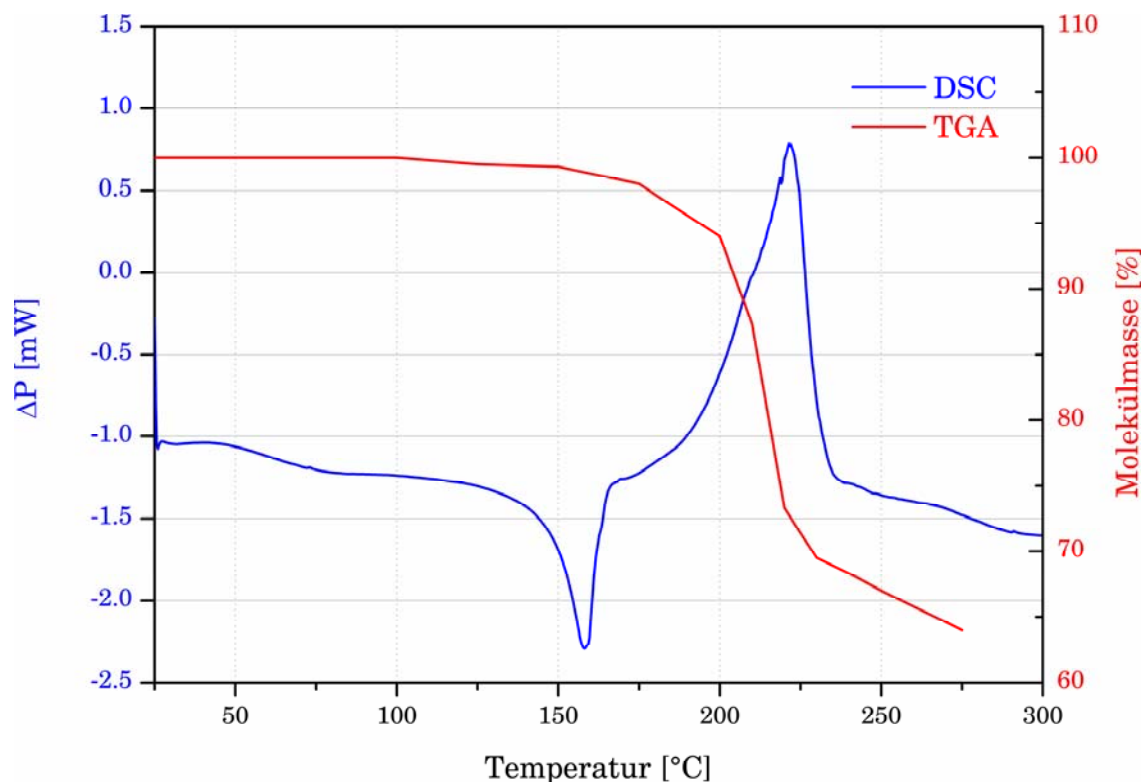
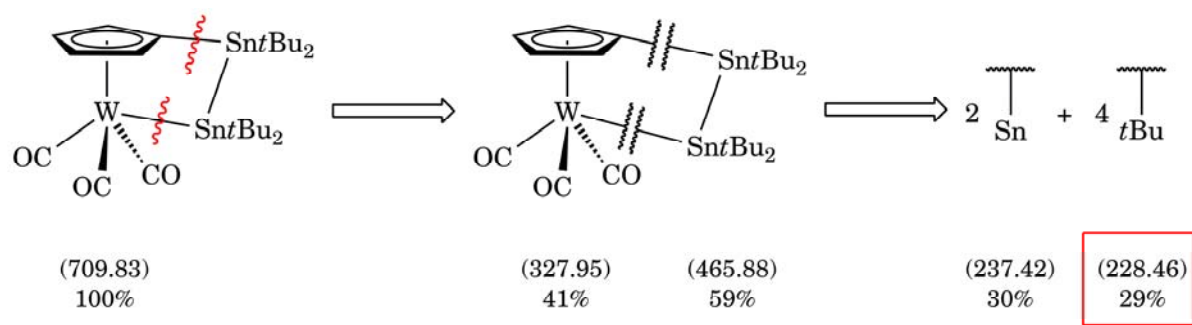


Abbildung 12. DSC-Thermogramm (blaue Kurve/linke Abszisse) und TGA (rote Kurve/rechte Abszisse) von **81** bei einer Heizrate von 10 K/min. Negative Werte von ΔP entsprechen dabei der Aufnahme von Energie durch die Probe.

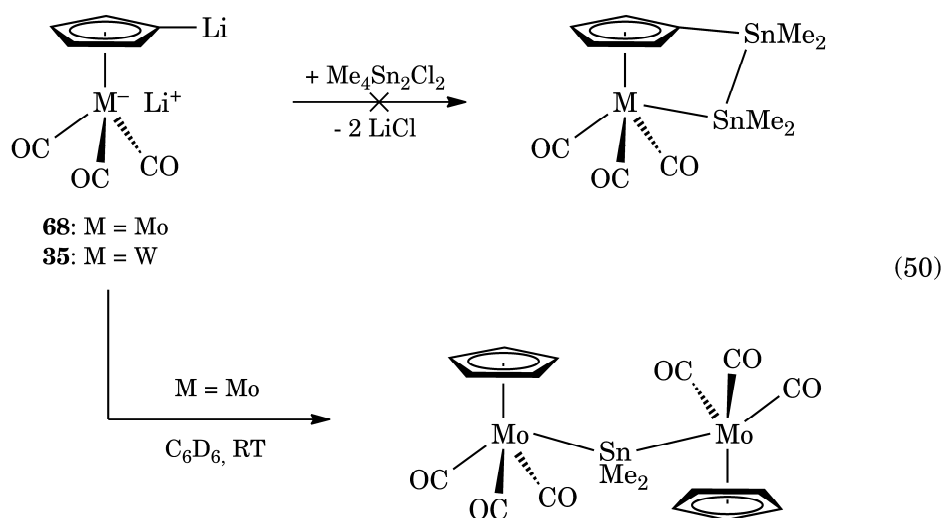
Der Verlauf und die Produkte der Reaktion können schließlich durch eine thermogravimetrische Analyse (TGA) geklärt werden. Hierbei wird eine Probe auf einer Platinwaagschale erhitzt und dabei die Masse im Verlauf des Erwärmens protokolliert. Dabei kann bei **81** oberhalb von 175 °C im Bereich der Energieabgabe im DSC-Spektrum ein Massenverlust von 30% beobachtet werden. Ab einer Temperatur von etwa 225 °C ist analog zum DSC-Spektrum die langsame Zersetzung der Verbindung zu erkennen.



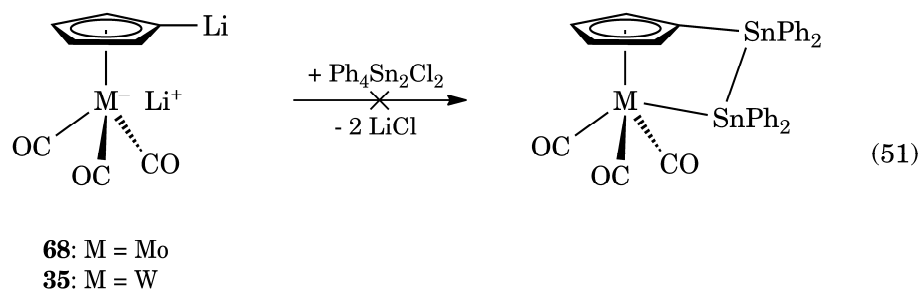
Schema 1. Postulierte Zersetzung von **81** bei Erwärmen. Molare Massen in g mol^{-1} in runden Klammern, Anteil an der Gesamtmasse in Prozent.

Aufgrund dieser Daten lässt sich folgender Zersetzungsprozess formulieren (Schema 1): Aus der Schmelze heraus kommt es zunächst zu einer Abspaltung der *ansa*-Brücke und damit zur Freisetzung von Energie, die im DSC-Spektrum als exothermer Peak detektiert wird. Die Distannyleinheit zerfällt weiterhin zu elementarem Zinn und die *tert*-Butylgruppen verdampfen als nicht weiter bestimmbare niedrigsiedende Verbindungen aus der Probe, wodurch es zu einem Massenverlust von 29% bezüglich der Gesamtmasse kommt. Dieser Mechanismus wird zusätzlich durch eine weitere DSC-Messung bestätigt: Wird der Tiegel nach Abkühlen noch ein zweites Mal erhitzt, so wird im Spektrum nur ein einziger endothermer Peak bei 231 °C beobachtet, der dem Schmelzpunkt von elementarem Zinn entspricht.

Das gleiche Reaktionsverhalten ist ebenfalls bei Verwendung der Molybdänverbindung **80** zu beobachten. Das DSC-Spektrum zeigt bei Erhitzen zuerst einen endothermen Peak für den Schmelzvorgang bei 148 °C sowie anschließend einen exothermen Kurvenverlauf. Nach Abkühlen der Probe wird bei erneutem Heizen wiederum metallisches Zinn bei 231 °C detektiert, was einen Zerfall analog zum oben postulierten Mechanismus andeutet.

Umsetzung der dimetallierten Halbsandwichkomplexe mit $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ 

Eine analoge Synthese von Tetramethyl-Distanna-*ansa*-Halbsandwichkomplexen entsprechend zu **80** und **81** durch eine zweifache nukleophile Substitution führt nicht zu den gewünschten Produkten. Im Falle von Wolfram als Zentralmetallatom wird sowohl bei RT in C_6D_6 als auch bei tieferen Temperaturen von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung von THF oder Toluol als Lösungsmittel nur die Zersetzung des Distannans beobachtet. Das gleiche Reaktionsverhalten tritt bei tiefen Temperaturen bei Verwendung der Molybdänverbindung **68** auf. Wird die Umsetzung bei RT in C_6D_6 durchgeführt, kann der literaturbekannte zweikernige Komplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{SnMe}_2]$ als alleiniges Produkt der Reaktion NMR-spektroskopisch identifiziert werden.^[165]

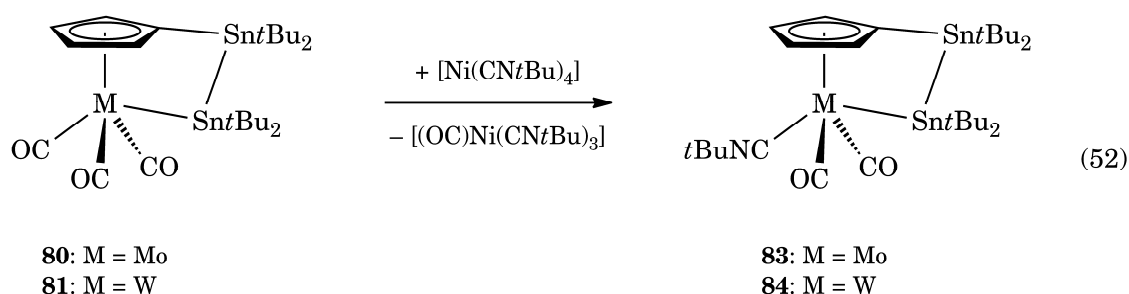
Umsetzung der dimetallierten Halbsandwichkomplexe mit $\text{Ph}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ 

Auch die Reaktionen von 1,1,2,2-Tetraphenyldichlordistannan mit **68** bzw. **35** liefern nicht die gewünschten *ansa*-Halbsandwichkomplexe. Sowohl bei RT in C_6D_6 als auch bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF führt die Umsetzung zu einem sofortigen Farbumschlag von braun nach rot. In den NMR-Spektren kann lediglich die vollständige Zersetzung beider Ausgangsstoffe beobachtet werden.

UMSETZUNG MIT VIERFACH KOORDINIERTEN NICKEL(0)-VERBINDUNGEN

Reaktion mit $[\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$

Die Umsetzung von **81** mit einer stöchiometrischen Menge $[\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$ im NMR-Röhrchen führt nach etwa einem Tag zur vollständigen Umsetzung der Edukte. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich zwei Multipletts und zwei Singulets bei neuen Verschiebungen von $\delta = 5.63, 5.08, 1.75, 1.44$ ppm sowie ein breites Singulett bei 0.98 ppm, wodurch sich noch keine Aussagen über das neu entstandene Produkt ergeben. Erst mit der Isolierung eines gelben Feststoffs durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid V mit Hexan als Laufmittel kann die Konstitution durch Multikern-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Eine Insertion in die Sn–Sn-Bindung findet nicht statt, stattdessen erfolgt der Austausch eines Carbonylliganden durch eine *tert*-Butylisonitrilgruppe unter Bildung des *ansa*-Komplexes $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (**84**).



Im ^1H -NMR-Spektrum sind weiterhin fünf Signale bei den bereits beobachteten Verschiebungen zu erkennen, jedoch wird das Signal bei $\delta = 0.98$ ppm nun als scharfes Singulett detektiert. Die Integration ergibt ein Verhältnis von 2:2:18:18:9, was die Anwesenheit einer weiteren *tert*-Butylgruppe belegt. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = -69$ und -146 ppm, die im Vergleich zu **81** ($\delta = -75$ und -176 ppm) zwar tieffeldverschoben sind, sich aber weiterhin in einem Bereich befinden, der auf eine hohe Spannung im Molekül hinweist. Die großen $^1J_{\text{SnSn}}$ -Kopplungen von 720 und 695 Hz schließen zusätzlich eine Insertion in die Brücke aus. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist

neben einer Resonanz bei $\delta = 220.7$ ppm zusätzlich ein Signal bei $\delta = 202.9$ ppm zu beobachten, was für ein metallgebundenes CN*t*Bu-Fragment spricht. Das gleiche Reaktionsverhalten kann auch bei Verwendung der analogen Molybdänverbindung **80** beobachtet werden, wobei sich in den ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ebenfalls die entsprechenden Signalsätze bei ähnlichen Verschiebungen zeigen und somit die Bildung von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (**83**) bestätigen.

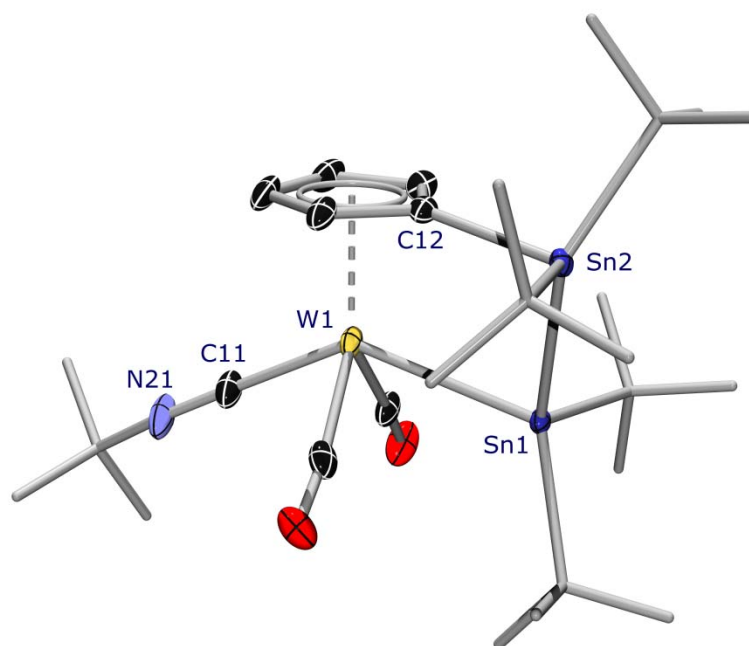


Abbildung 13. Molekülstruktur von **84** im Kristall. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

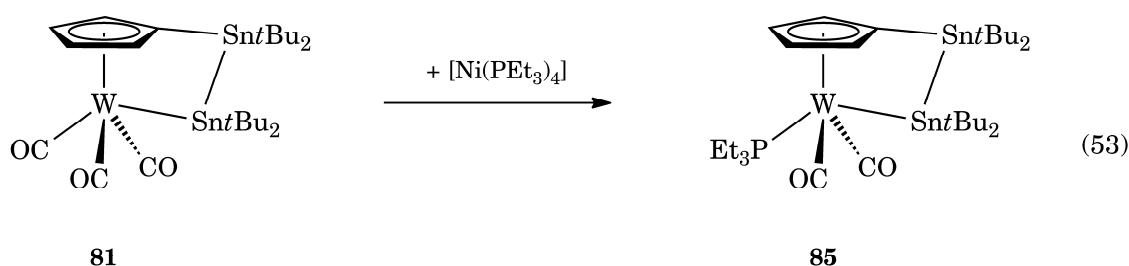
Durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung von **84** in Pentan konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gebildet werden (Abbildung 13). Wie von den spektroskopischen Daten bereits angedeutet, wird durch die Umsetzung der Carbonylligand *trans* zur *ansa*-Brücke durch eine *tert*-Butylisonitrilgruppe ausgetauscht. Die gespannte Geometrie des Henkels wird dadurch nicht aufgehoben, was an den nahezu unverändert vorliegenden Winkeln C12–Sn2–Sn1 und Sn2–Sn1–W der Stannylgruppen ersichtlich ist (**81**: $83.29(9)^\circ$ und $82.270(11)^\circ$, **84**: $82.53(7)^\circ$ und $83.211(7)^\circ$). Da die *tert*-

Butylisonitrilgruppe im Vergleich zu CO ein besserer σ -Donor und gleichzeitig schlechterer π -Akzeptor ist, führt dies zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Wolfram und somit erwartungsgemäß zu einer Verkürzung der W–Sn-Bindungslänge um etwa 5 pm (**81**: 2.9222(3) Å, **84**: 2.8685(8) Å).

Die Umsetzung von **81** mit freiem *tert*-Butylisonitril führt auch nach längerem Erhitzen zu keiner Reaktion, was vermuten lässt, dass die Ligandensubstitution über eine Nickelspezies verläuft. Dies wird mit der Isolation eines Einkristalls aus der Reaktionsmischung bestätigt, der als die literatur- und strukturbekannte Verbindung $[(OC)Ni(CNtBu)_3]$ identifiziert werden konnte.^[141]

Reaktion mit $[Ni(PEt_3)_4]$

Die Reaktion von $[Ni(PEt_3)_4]$ mit **80** führt nach 18 Stunden Rühren in Benzol bei RT zur vollständigen Zersetzung beider Ausgangsstoffe. Eine NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle weist im 1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl an Signalen im Bereich von $\delta = 5.8$ –4.5 ppm sowie im Bereich von $\delta = 1.8$ –0.5 ppm sehr breite Peaks verschiedenster Zersetzungsprodukte auf.



Die Umsetzung mit der analogen Wolframverbindung **81** liefert dagegen nach 18 Stunden Reaktionszeit den phosphansubstituierten Komplex $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(PEt_3)(CO)_2]$ (**85**), der ähnlich zu **83** und **84** durch Ligandensubstitution gebildet wird. Ein Übergang des Carbonylliganden auf den Nickelkomplex kann zwar

spektroskopisch nicht beobachtet werden, jedoch ist dieser zumindest wahrscheinlich, da eine Ligandenaustausch-Reaktion mit freiem PEt_3 nicht stattfindet.

Die NMR-spektroskopischen Daten stehen in vollem Einklang mit der erwarteten Konstitution. Die Signale im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = -60$ und -146 ppm lassen vermuten, dass weiterhin ein gespanntes System vorliegt. Der leichte Tieffeldshift gegenüber **81** ist dabei auf die geänderte elektronische Situation am Zentralmetallatom zurückzuführen. Die einzige Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR bei $\delta = 15.6$ ppm wird von drei verschiedenen Kopplungen flankiert, einer $^1J_{\text{WP-}}$, $^2J_{\text{SnP-}}$ und $^3J_{\text{SnP-}}$ -Kopplung mit Werten von 280, 95 und 28 Hz.

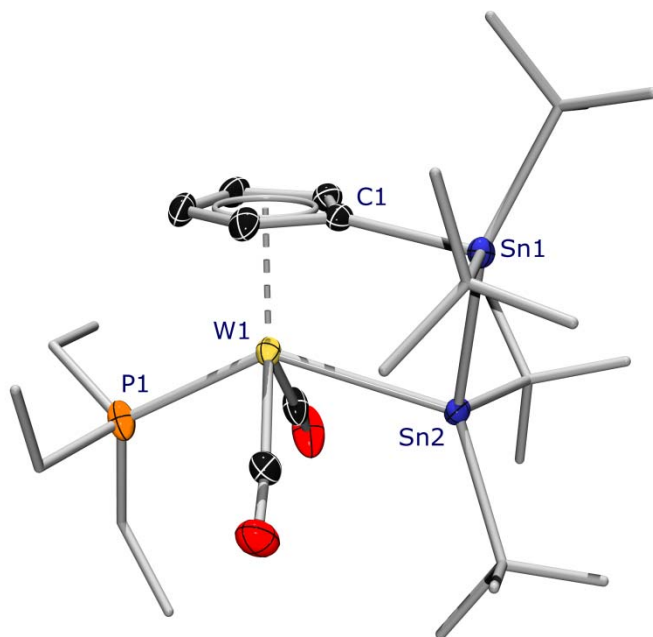
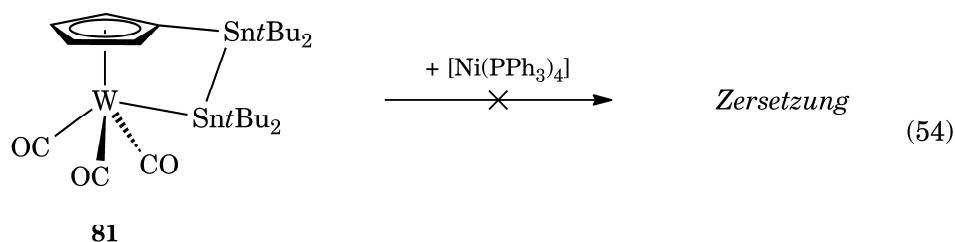


Abbildung 14. Molekülstruktur von **85** im Kristall. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butyl- und Ethylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit.

Die Kristallstruktur von **85** zeigt, dass die Ligandensubstitution auch in diesem Fall selektiv *trans* zum Stannyligenanden erfolgt (Abbildung 14). Diese hat jedoch nur geringen Einfluss auf die Ringspannung, was durch Winkel von $83.211(7)^\circ$ (W1-Sn2-Sn1) und $81.22(5)^\circ$ (C1-Sn1-Sn2) belegt wird. Die W-Sn -Bindung ist wiederum um etwa 5 pm

gegenüber **81** (2.9222(3) Å) verkürzt und hat mit 2.8719(3) Å eine ähnliche Bindungslänge wie in **84** (2.8685(8) Å), was auf die σ -Donor- bzw. π -Akzeptoreigenschaften von PEt_3 zurückzuführen ist.

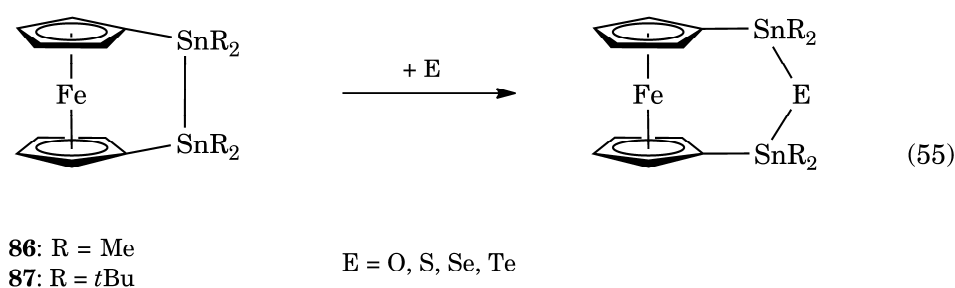
Reaktion mit $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$



Die Umsetzung von **81** mit $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ in Benzol bei RT führt nach Reaktion über Nacht nicht zur Bildung eines PPh_3 -substituierten Wolframkomplexes. Stattdessen wird im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung das unveränderte Vorliegen des *ansa*-Komplexes **81** beobachtet, während im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verschiedene Zersetzungsprodukte von $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ detektiert werden. Es ist anzunehmen, dass die analog mit PEt_3 ablaufende CO-Substitutionsreaktion durch den sterischen Anspruch der Triphenylphosphan-Liganden verhindert wird.

INSERTION VON ELEMENTAREN CHALKOGENEN

Die Insertion von elementaren Chalkogenen in die Sn–Sn-Bindung ist bei Hexamethyldistannanen im Falle von Sauerstoff und Schwefel schon seit 1925 aus Forschungen von *Kraus* und *Sessions* bekannt, obwohl die Autoren nicht das Vorliegen von $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$, sondern das Monomer $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot$ als Reagenz vermuteten.^[142] Diese Reaktion konnten *Herberhold et al.* auf das fast ungespannte Distanna[2]ferrocenophan $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_2)_2]$ (**86**) übertragen und neben Sauerstoff und Schwefel auch elementares Selen und Tellur insertieren.^[143]

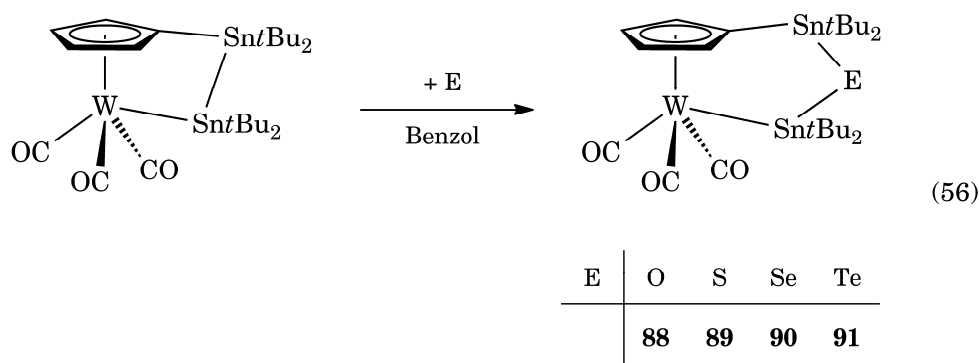


In allen vier Fällen wird das Produkt nach zwölf Stunden Refluxieren in Toluol isoliert, im Falle von Sauerstoff werden statt elementarem Chalkogen 5 mol% NaOEt zugegeben. *R. Sigrütz* aus der Arbeitsgruppe *Braunschweig* konnte die gleiche Reaktivität an dem zu **80** und **81** analogen Distanna[2]ferrocenophan $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}_2)_2]$ (**87**) beobachten.^[144] Die Übertragbarkeit dieser Reaktion auf die dargestellten *ansa*-Komplexe **80**, **81**, **83** und **84** wird in diesem Abschnitt präsentiert.

Reaktivität von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (81**)**

Die neuartigen 1,3-Distanna-2-chalkogena-*ansa*-Halbsandwichkomplexe $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-E-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ [E = O: **88**, E = S: **89**, E = Se: **90**, E = Te: **91**] können durch Umsetzung von **81** mit einem Überschuss Chalkogen in Benzol dargestellt werden. Die Reaktionsbedingungen und -zeiten weichen jedoch stark von denen der

Distanna[2]ferrocenophane **86** und **87** ab. Die Insertion von Schwefel ist bereits nach wenigen Minuten bei RT NMR-spektroskopisch zu beobachten und innerhalb einer Stunde abgeschlossen. Diese erhöhte Reaktivität im Vergleich zu **86** und **87** wird durch die hohe Ringspannung von **81** hervorgerufen. Die Verringerung der Spannung und der dadurch hervorgerufene Energieverlust sind die Triebkraft dieser Reaktion. Für die analoge Reaktion mit Se und Te sind jedoch drastischere Reaktionsbedingungen nötig, eine Insertion wird erst nach einer Stunde bzw. 48 Stunden Refluxieren in Benzol erreicht. Dies ist auf die geringe Löslichkeit von Selen und Tellur in Benzol zurückzuführen, zumindest bei Tellur scheint aber auch die Größe des zu insertierenden Atoms Einfluss auf die Reaktivität zu haben. Da im Falle von **86** die Insertion von Tellur trotz geringerer Spannung in der *ansa*-Brücke schneller abläuft, muss die sterische Hinderung der *tert*-Butylgruppen an den Stannylgruppen für diesen Effekt verantwortlich sein.



Die Darstellung der analogen Sauerstoffverbindung muss auf einem anderen Weg erfolgen, da aufgrund der Empfindlichkeit der W–Sn-Bindung gegenüber Nucleophilen die Verwendung von NaOEt nicht möglich ist. **88** ist durch fünftägiges Rühren bei RT in Benzol zugänglich, jedoch kommt es durch Luftfeuchtigkeit zu einer teilweisen Zersetzung der Ausgangsverbindung unter Auftreten eines farblosen Niederschlags. Dadurch wird **88** trotz der Verwendung eines CaCl₂-Trockenrohrs nur in geringer Ausbeute von 17% isoliert. Wird die Reaktion unter einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff durchgeführt, so können in den NMR-Spektren nur Zersetzungsprodukte detektiert werden. Alle Insertionsprodukte weisen eine hohe thermische Stabilität auf,

erkennbar an den Schmelzpunkten von 165 bis 191 °C, und können bei RT unter Argonatmosphäre mehrere Monate ohne Zersetzung gelagert werden.

Der Abbau der Ringspannung zeigt sich am deutlichsten in den Verschiebungen im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Beide Stannylgruppen zeigen große Tieffeldverschiebungen von bis zu 300 ppm, wobei das wolframgebundene Sn-Atom stärker beeinflusst wird als das Cyclopentadienylgebundene (siehe Tabelle 1) und damit einen deutlichen Hinweis auf die Annäherung der Bindungswinkel an ideale Winkel für sp^3 -Hybridisierung gibt. Zusätzlich kommt es durch die Insertion der Chalkogene zu einer Verringerung der Sn–Sn-Kopplungskonstanten, wobei die Werte mit steigendem Atomradius des Chalkogens abnehmen. Zusätzlich weisen **90** und **91** einen Satz weiterer Satelliten auf, die durch $^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se})$ - bzw. $^1J(^{119}\text{Sn}-^{125}\text{Te})$ -Kopplung hervorgerufen werden und die Insertion bestätigen.

Tabelle 1: ^{119}Sn -NMR-Daten und W–Sn-Bindungsabstände des *ansa*-Komplexes **81** und seiner Insertionsprodukte **88–91**

	81	88	89	90	91
$\delta^{119}\text{Sn}$ NMR (W–Sn) [ppm]	–176	170	172	156	114
$\delta^{119}\text{Sn}$ NMR (C–Sn) [ppm]	–75	–36	42	42	42
$J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ [Hz]	446	404	198	175	126
d (W–Sn) [Å]	2.9222(3)	–	2.8821(2)	2.8770(3)	2.8743(3)

Von **89–91** konnten Einkristalle isoliert werden, welche die Struktur im Kristall aufklären (Abbildungen 15 bis 17). Alle Moleküle zeigen eine deutliche Verringerung der Spannung, was durch fast tetraedrische Winkel W1–Sn–E von $108.670(17)^\circ$ (E = S), $109.809(13)^\circ$ (E = Se) und $109.356(9)^\circ$ (E = Te) belegt wird. Um dem Platzbedarf der dreiatomigen

Brücke ohne Spannungsaufbau zu entsprechen, sind die Stannylgruppen zueinander verdreht, wobei mit größerem Atomradius des Chalkogens ein größerer Torsionswinkel Sn–W–C_{ipso}–Sn beobachtet wird (S: 29.75(15)°, Se: 34.9(2)°, Te: 37.83(18)°). Zusätzlich dazu nimmt die cyclopentadienylgebundene Stannylgruppe eine Position über der Ebene des Cyclopentadienylrings gebogen (S: 6.9°, Se: 5.3°, Te: 7.7°) (**81**: 9.6° unterhalb der Cyclopentadienylebene).

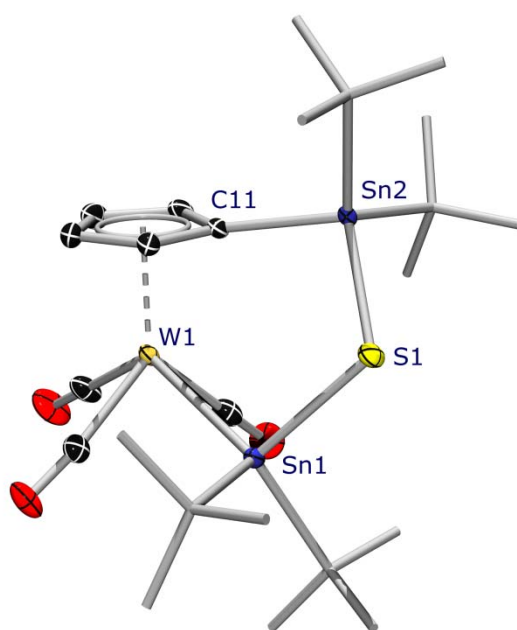


Abbildung 15. Molekülstruktur von **89** im Kristall. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

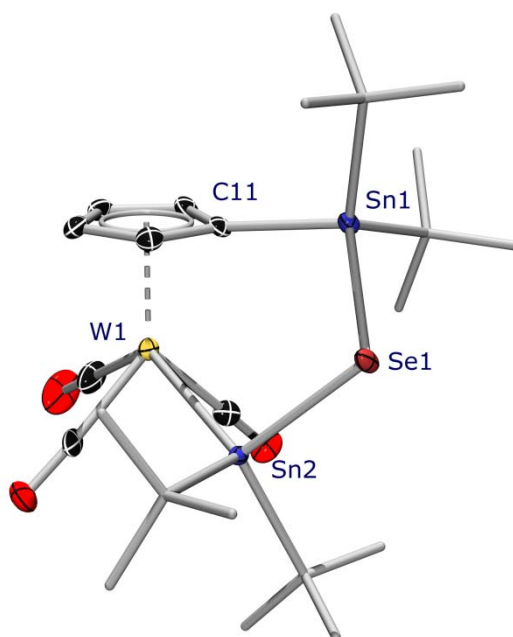


Abbildung 16. Molekülstruktur von **90** im Kristall. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

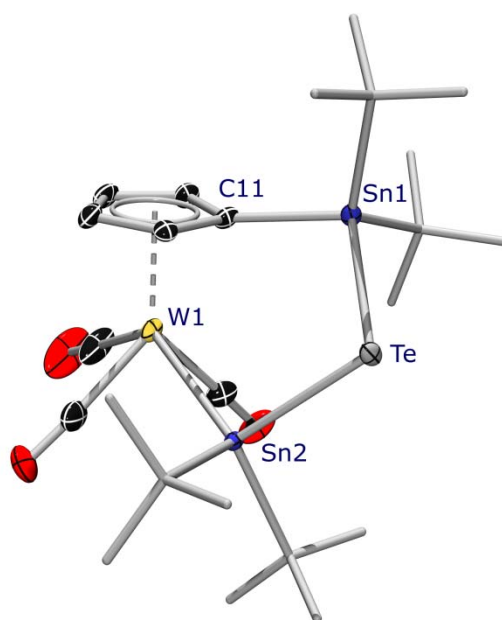
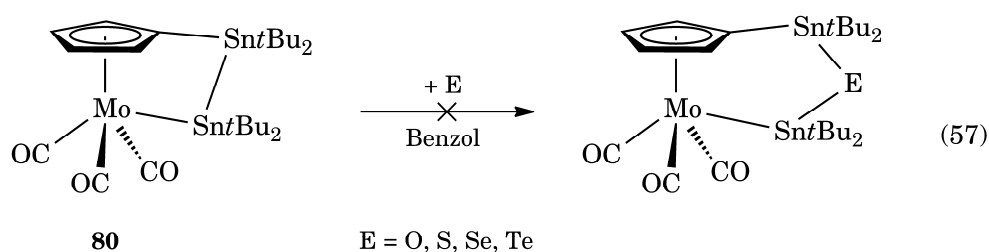


Abbildung 17. Molekülstruktur von **91** im Kristall. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

Reaktivität von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (80**)**

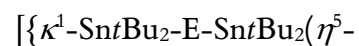
Trotz der großen strukturellen Ähnlichkeit mit **81** kann für den Molybdänkomplex **80** überraschend keine analoge Reaktion beobachtet werden. Bei Umsetzung mit Schwefel wird zwar etwa 10% des gewünschten Insertionsprodukts im NMR-Spektrum detektiert, das mit Verschiebungen von $\delta = 5.26$ und 4.78 für die Protonen des Cyclopentadienylrings sowie $\delta = 1.61$ und 1.28 ppm für die *tert*-Butylgruppen am Zinn ähnliche Werte wie die analoge Wolframverbindung **89** aufweist. Dieses kann jedoch weder durch Kristallisation noch durch Säulenchromatographie von den entstandenen Nebenprodukten abgetrennt werden.



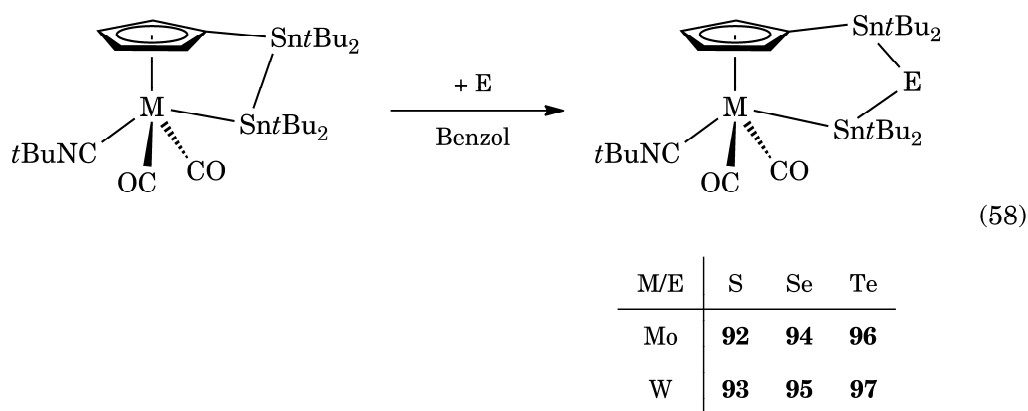
Im Falle von Sauerstoff, Selen und Tellur wird bei RT nur die Zersetzung von **80** ohne vorherige Insertion des Chalkogens beobachtet.

Reaktivität von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{M}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (83**: M = Mo) und (**84**: M = W)**

Obwohl die Substitution eines Carbonylliganden durch eine *tert*-Butylisocyanidgruppe die Ringspannung nur unwesentlich beeinflusst, wird dadurch die Reaktivität gegenüber einer Insertion von Chalkogenen entscheidend erhöht. Im Gegensatz zu den *ansa*-Komplexen **80** und **81** mit drei Carbonylliganden können auch für den Molybdänkomplex **83** Schwefel, Selen und Tellur in die Sn–Sn-Bindung insertiert und dadurch die 1,3-Distanna-2-chalkogena-*ansa*-Halbsandwichkomplexe



$C_5H_4\}M(CNtBu)(CO)_2]$ **92–97** dargestellt werden. Die Reaktionszeiten zeigen dabei ähnliche Werte wie bei den tricarbonylsubstituierten Wolframverbindungen **89–91**, wobei aufgrund des immer leicht unterschiedlichen Überschusses an Chalkogen keine verlässlichen Vergleichswerte erhalten werden. Die Tatsache, dass die Selenverbindung **95** im Gegensatz zu **90** bereits teilweise bei RT gebildet wird, bestätigt jedoch eine erhöhte Reaktivität durch die *tert*-Butylisonitrilgruppe. Interessanterweise weichen die beiden Schwefel-Insertionsprodukte **92** und **93** in Bezug auf thermische Stabilität von allen übrigen Insertionsprodukten ab. Bereits während der Reaktion kommt es in Lösung nach etwa 30 Minuten zur Bildung eines braunen Zersetzungsproduktes, auch nach Isolation der Verbindungen bleibt die Stabilität in Lösung gering. Dies wird außerdem durch die DSC-Spektren von **92** und **93** belegt, aus denen ersichtlich ist, dass beide Komplexe sich ab 155 (**92**) bzw. 160 °C (**93**) zersetzen, ohne vorher zu schmelzen, während **94–97** hohe Schmelzpunkte von 191 bis 216 °C aufweisen.



Wie auch bei **88–91** führt die Insertion zu einem starken Tieffeldshift der Signale im $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Spektrum, die im Falle der Wolframverbindungen ähnliche Werte wie die Komplexe **88–91** aufweisen. Die metallgebundene Stannylgruppe der Insertionsprodukte mit Molybdän als Zentralmetallatom ist im Vergleich zu den analogen Wolframkomplexen wiederum um etwa 100 ppm weiter im Tieffeld anzutreffen, die $^2J_{SnSn}$ -Satelliten sind von der Art des Zentralmetallatoms jedoch nicht beeinflusst und weisen jeweils fast identische Kopplungen auf. Für **94–97** treten darüber hinaus noch

zusätzliche Satelliten auf, die durch das insertierte Chalkogen hervorgerufen werden und sich im selben Bereich wie die entsprechenden Tricarbonyl-Komplexe **90** und **91** bewegen. Durch langsames Verdampfen von gesättigten Lösungen in Pentan bei +5 °C wurden Einkristalle von **94–97** erhalten, aus denen mittels Röntgendiffraktometrie die Strukturen im Festkörper ermittelt werden konnten (Abbildungen 18 bis 21). Bei alle Verbindungen ist die Ringspannung wiederum signifikant verringert, was durch M–Sn–E-Winkel von $107.579(9)^\circ$ (**94**), $107.853(15)^\circ$ (**95**), $107.55(2)^\circ$ (**96**) und $107.294(18)^\circ$ (**97**) belegt wird, die eine annähernd tetrahedrale Anordnung besitzen. Des weiteren tritt durch die Insertion eine Verkürzung der W–Sn-Bindung auf, die mit etwa 2 pm jedoch weniger ausgeprägt ist wie bei den tricarbonylsubstituierten Verbindungen, in denen sich der W–Sn-Bindungsabstand um etwa 5 pm verkürzt.

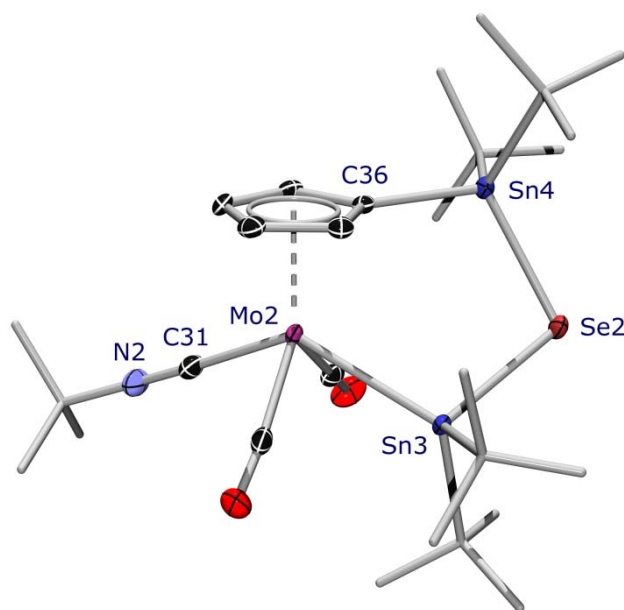


Abbildung 18. Molekülstruktur von **94** im Kristall. Nur ein Molekül der Elementarzelle ist abgebildet. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

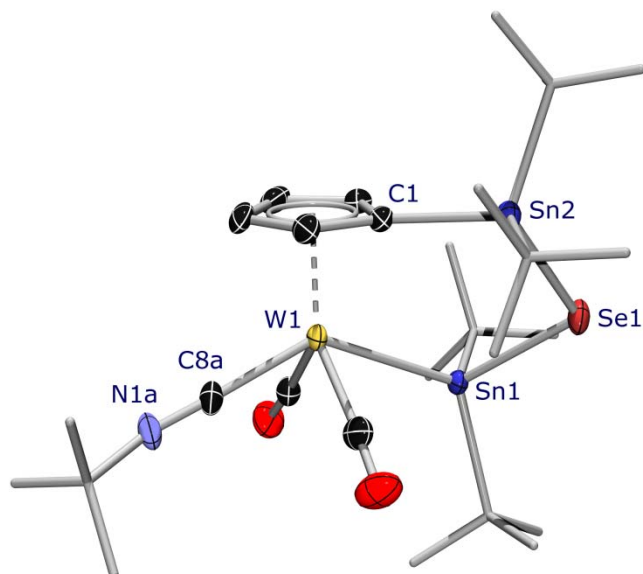


Abbildung 18. Molekülstruktur von **95** im Kristall. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit.

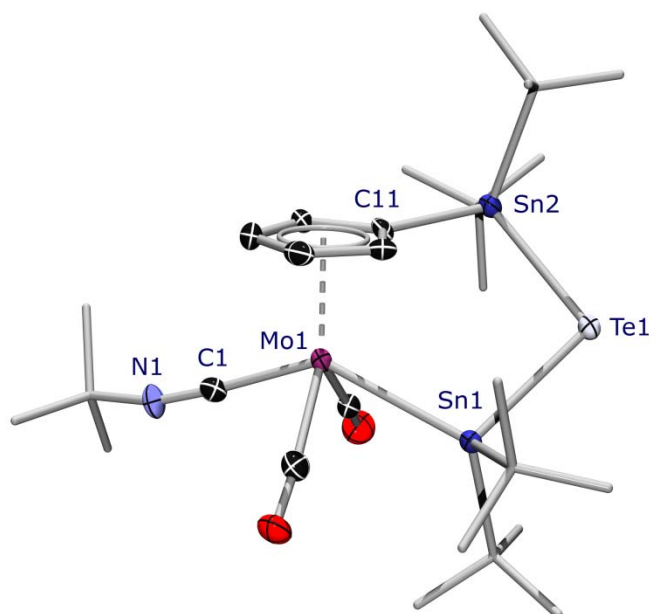


Abbildung 19. Molekülstruktur von **96** im Kristall. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

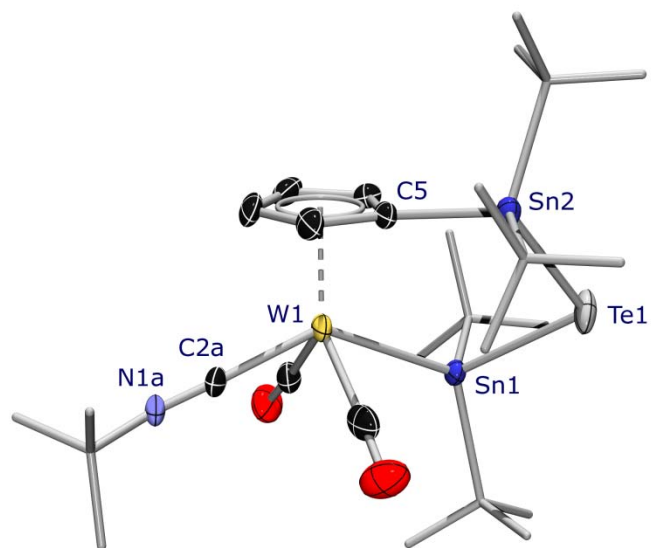
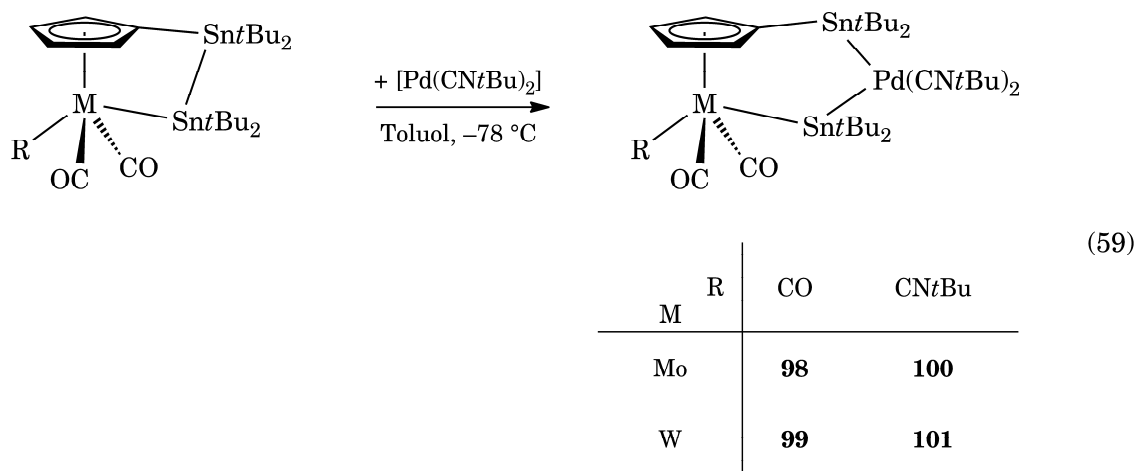


Abbildung 20. Molekülstruktur von **97** im Kristall. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit.

INSERTION VON PALLADIUM(0)-VERBINDUNGEN

Obwohl zweiatomig verbrückte *ansa*-Halbsandwichkomplexe eine deutlich höhere Ringspannung aufweisen als analoge [2]Metallocenophane, konnte eine oxidative Addition der *ansa*-Brücke an späte Übergangsmetalle der Oxidationsstufe 0 bisher nicht beobachtet werden.^[72,73,145] Durch den stöchiometrischen Umsatz der tricarbonylsubstituierten *ansa*-Halbsandwichkomplexe **80** und **81** sowie deren *tert*-Butylisocyanid-Vertreter **83** und **84** mit einem Äquivalent $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ kann erstmals eine Insertion eines Gruppe 10-Übergangsmetalls in die Sn–Sn-Bindung unter oxidativer Addition am Pd realisiert werden. Hierdurch können die neuartigen 1,3-Distanna-2-Pallada-*ansa*-Halbsandwichkomplexe $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-}\{\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2\}\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{M}(\text{R})(\text{CO})_2]$ [M = Mo, R = CO: **98**, M = W, R = CO: **99**, M = Mo, R = CN*t*Bu: **100**, M = W, R = CN*t*Bu: **101**] als gelbe Pulver isoliert werden.



Die Reaktion läuft bei RT in Benzol direkt nach dem Vermischen spontan ab, was an der Bildung einer roten Lösung beobachtet wird. Durch die hohe Reaktivität kommt es jedoch primär zur Bildung von diversen nicht genau bestimmbar Nebenprodukten sowie elementarem Palladium in Form eines schwarzen Niederschlags. Die Umsetzung bei -78 °C in Toluol vermindert die Bildung dieser Nebenprodukte, was im Falle der *tert*-Butylisocyanid-Vertreter **100** und **101** zu einer deutlich helleren Reaktionslösung mit orange-roter Färbung führt. Alle vier Verbindungen, vor allem die Komplexe **98** und **99**

mit drei Carbonylliganden weisen auch bei tiefen Temperaturen eine gute Löslichkeit in allen aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln auf. Verbunden mit einer geringen Stabilität in Lösung, die bereits nach kurzer Zeit zur Bildung von schwarzem Palladium und Rotfärbung durch Zersetzung des Komplexes führt, können die Verbindungen nur in schlechten Ausbeuten isoliert werden. Dies zeigt sich auch in den DSC-Spektren der Verbindungen, die die Zersetzung der Verbindungen bei bereits geringen Temperaturen von 70 bis 123 °C belegen.

Die NMR-spektroskopischen Daten stehen in vollem Einklang mit der oxidativen Addition der Sn–Sn-Brücke an das Palladiumatom. Die Nähe des quadrupolaren Palladiumkerns (^{105}Pd) führt zu einer Verbreiterung der Signale der *tert*-Butylgruppen an den Stannylgruppen sowie zur Verbreiterung des Multipletts für die Cyclopentadienylprotonen an den Kohlenstoffatomen C2 und C5, die sich in direkter Nachbarschaft zu C_{ipso} befinden. Zusätzlich belegt das Auftreten eines weiteren breiten Singulets die Anwesenheit des $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ -Fragments. Die Insertion führt erwartungsgemäß zu einem weiteren signifikanten Tieffeldshift der Signale im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, wobei im Gegensatz zur Chalkogeninsertion auch die Stannylgruppe am Cyclopentadienylring eine Verschiebung von über 200 ppm erfährt und somit noch weiter im tiefen Feld beobachtet wird (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Übersicht der $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der cyclopentadienylgebundenen Stannylgruppe von $\{[\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-E-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{M}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{CO})_2\}$ (δ in [ppm], in C_6D_6).

M / E	–	S	Se	Te	Pd
Mo	–69	49	43	16	144
W	–60	52	47	21	158

Aus Lösungen in C_6D_6 konnten jeweils nach wenigen Tagen für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von **100** und **101** isoliert werden

(Abbildungen 22 und 23). Die Struktur im Festkörper gibt dabei Aufschluss über die geringe Stabilität in Lösung. Trotz des sterischen Zwangs der beiden quasi chelatisierenden Stannylgruppen nimmt das Palladiumzentrum eine fast perfekt quadratisch planare Koordinationssphäre ein, was sich in der Summe der Bindungswinkel von 360.16 (**100**) bzw. 360.14° (**101**) zeigt. Dadurch werden die Winkel an beiden Zinnatomen trotz der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen innerhalb der *ansa*-Brücke bis auf Werte annähernd einer sp^2 -Hybridisierung aufgeweitet (**83**: C11–Sn2–Pd1 $119.43(6)^\circ$, Mo1–Sn1–Pd1 $119.780(8)^\circ$; **84**: C11–Sn2–Pd1 $118.84(6)^\circ$, W1–Sn1–Pd1 $118.377(6)^\circ$), was einerseits den sehr starken Tieffeldshift im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, andererseits die geringe thermische Stabilität der Verbindungen durch die vorhandene Spannung erklärt. Im Einklang damit liegt die Metall-Zinn-Bindung (**100**: $2.9368(4)$ Å, **101**: $2.9437(2)$ Å) gegenüber den Distanna-*ansa*-Komplexen **80** ($2.8821(2)$ Å) und **81** ($2.8770(3)$ Å) um etwa 5 ppm verlängert vor, um dem Platzbedarf des quadratisch planaren Palladium-Fragments zu entsprechen. Die Sn2–Pd-Bindungslängen befinden sich mit $2.5914(3)$ Å (**100**) bzw. $2.5879(2)$ Å (**101**) in einem ähnlichen Bereich wie bei dem ungespannten Komplex *cis*- $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SnMe}_3)_2]$ ($2.604(1)$ und $2.607(1)$ Å).^[146] Die Länge der Bindung des Palladiumatoms zum metallgebundenen Zinn (Pd–Sn1) ist jedoch mit $2.6659(3)$ Å (**100**) bzw. $2.6632(2)$ Å (**101**) signifikant größer, was vermutlich wiederum auf die starre Geometrie der Verbindung zurückzuführen ist.

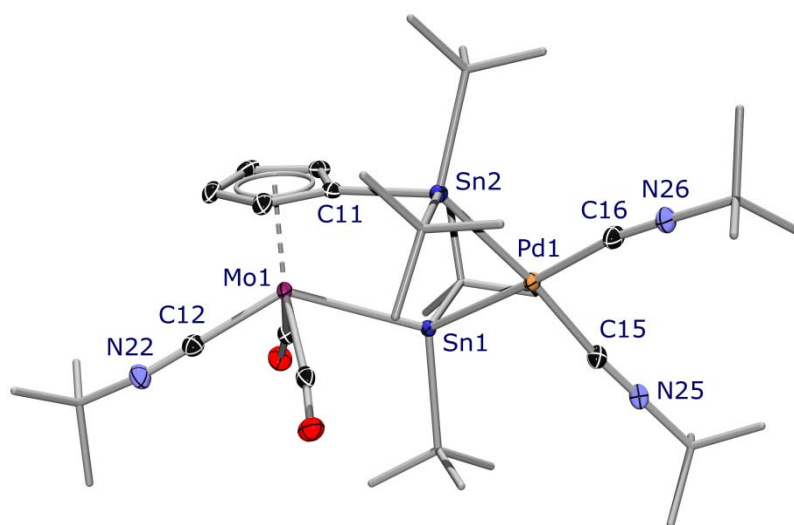


Abbildung 22. Molekülstruktur von **100** im Kristall. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

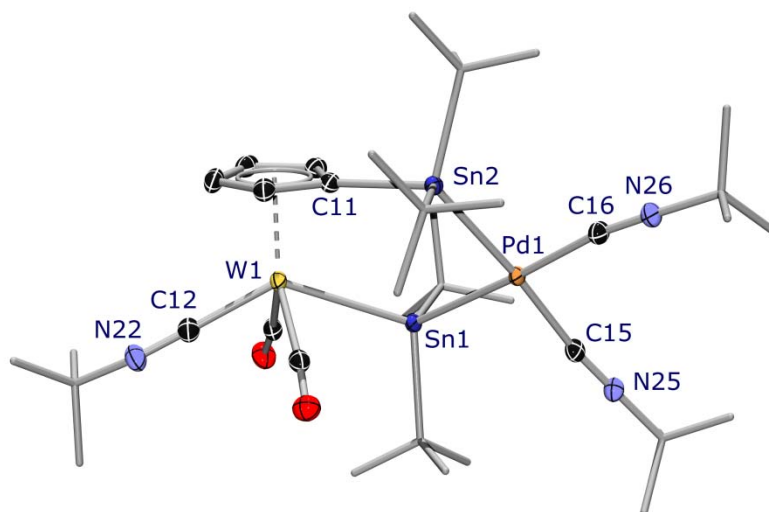
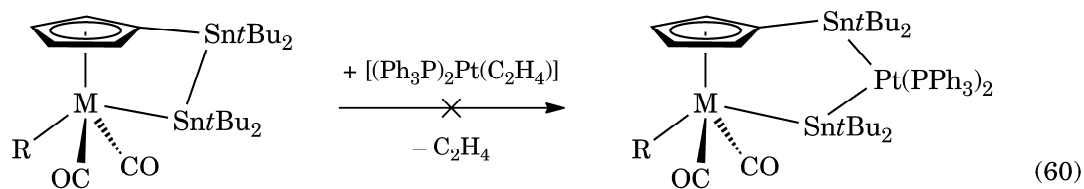


Abbildung 23. Molekülstruktur von **101** im Kristall. Wasserstoffatome und die Ellipsoiden der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

INSERTION VON PLATIN(0)-VERBINDUNGEN

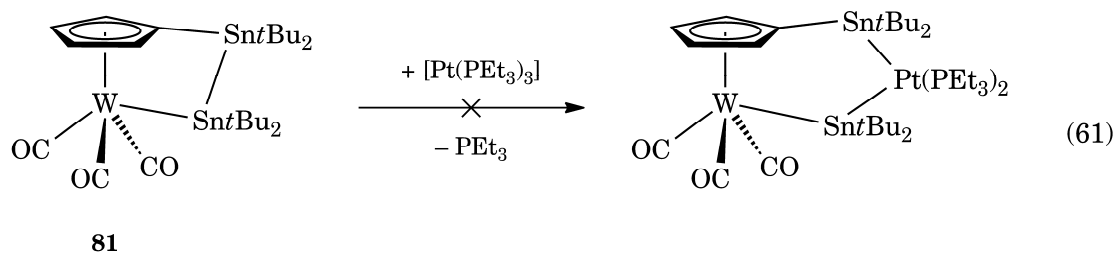
Umsetzung mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 

81: M = W, R = CO

83: M = Mo, R = CN*t*Bu

84: M = W, R = CN*t*Bu

Die Reaktion von **81** mit einem Äquivalent $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ in C_6D_6 führt bei RT auch nach drei Tagen zu keiner Reaktion. Nach Erhitzen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ kann durch Integration der Signale im ^1H -NMR- und anhand des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums festgestellt werden, dass sich $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ langsam zersetzt, während der *ansa*-Komplex **81** unverändert vorliegt. Auch bei der analogen Umsetzung mit **83** und **84** kommt es zu demselben Reaktionsverhalten. Da die Insertion von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ bereits für das weniger gespannte Distanna[2]ferrocenophan **86** bekannt ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Insertion durch den sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen am Zinn verhindert wird.

Umsetzung mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ 

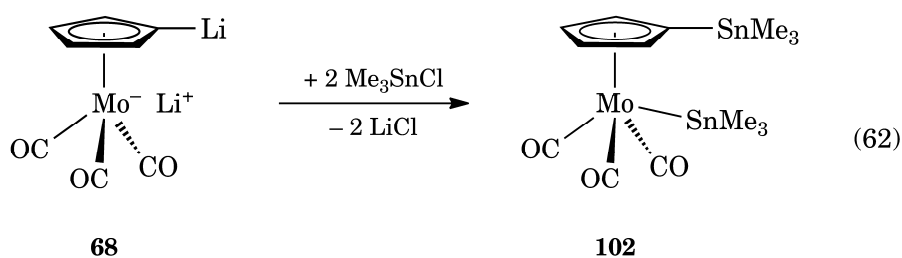
Die Reaktion des Distanna-*ansa*-Halbsandwichkomplexes **81** mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ in C_6D_6 läuft spontan bei Zugabe ab, wobei sich die Lösung erst von hell- nach dunkelrot verfärbt, ehe sie sich nach fünf Minuten orange verfärbt. Im ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann die vollständige Zersetzung von $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ sowie das unveränderte Vorliegen von **81** beobachtet werden.

BIS(STANNYL)-HALBSANDWICHKOMPLEXE

Wie bereits in der Einleitung erwähnt konnten Bis(stannyl)metallocene als Ausgangsverbindung für sowohl zwei- als auch dreiatomig verbrückte *ansa*-Komplexe eingesetzt werden. Bei Verwendung von Bis(stannyl)-Wolfram-Halbsandwichkomplexen wurden zudem Tristanna- bzw. 1,3-Distanna-2-thia-*ansa*-Halbsandwichkomplexe dargestellt. Daher wurde versucht, analoge Bis(stannyl)-Halbsandwichkomplexe zu synthetisieren und diese nach Funktionalisierung zu verbrücken.

Synthese von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_3)\}\text{Mo}(\text{SnMe}_3)(\text{CO})_3]$ (**102**)

Der Bis(Trimethylstannyl)-Molybdän-Komplex $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_3)\}\text{Mo}(\text{SnMe}_3)(\text{CO})_3]$ (**102**) kann durch Reaktion des dilithiierten Salzes **68** mit Me_3SnCl in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Durch Verwendung eines geringen Überschusses an **68** kann **102** durch Extraktion mit Pentan oder Hexan über eine Filterkanüle vom nicht umgesetzten Edukt und entstandenem LiCl abgetrennt und als beiger Feststoff isoliert werden. Der Komplex ist in allen unpolaren Lösungsmitteln löslich und kann unter Argonatmosphäre nahezu unbegrenzt gelagert werden.



Die spektroskopischen Daten im ^1H -NMR-Spektrum zeigen ähnliche Verschiebungen wie bei der analogen Wolframverbindung **46**. Die Methylprotonen an den Stannylgruppen zeigen Signale bei $\delta = 0.53$ und 0.16 ppm (**46**: $\delta = 0.56$ und 0.14 ppm), wobei das tieffeldverschobene Signal bei $\delta = 0.53$ ppm der Stannylgruppe am Molybdän zuzuordnen ist. Die Protonen des Cyclopentadienylrings treten als zwei Multipletts bei $\delta = 4.78$ und

4.68 ppm in Resonanz, wobei das erste Signal den Protonen an C2 und C5 entspricht. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß zwei Peaks bei $\delta = 121$ und -11 ppm, die auch ohne ein zweidimensionales Spektrum identifiziert werden können. Die Resonanz bei $\delta = -11$ ppm weist eine nahezu identische Verschiebung wie bei **46** auf ($\delta = -9$ ppm) und wird daher von der Stannyleinheit am Cyclopentadienylring erzeugt, während das Signal bei $\delta = 121$ ppm aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Umgebung deutlich tieffeldverschoben gegenüber der analogen Wolframverbindung ($\delta = 43$ ppm) detektiert wird.

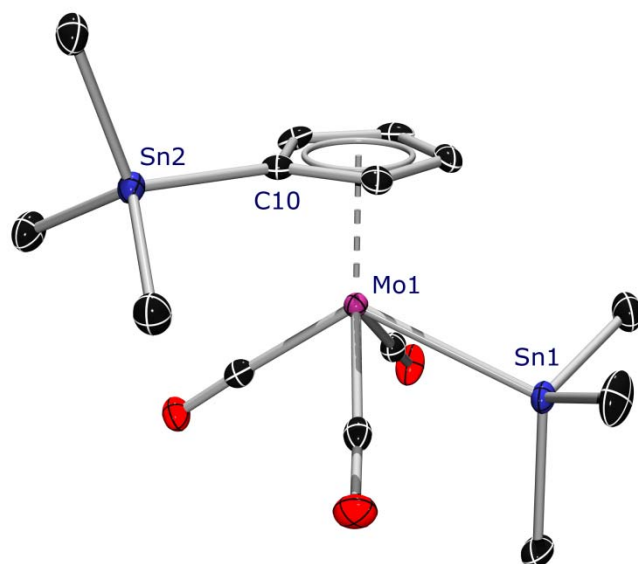


Abbildung 24. Molekülstruktur von **102** im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

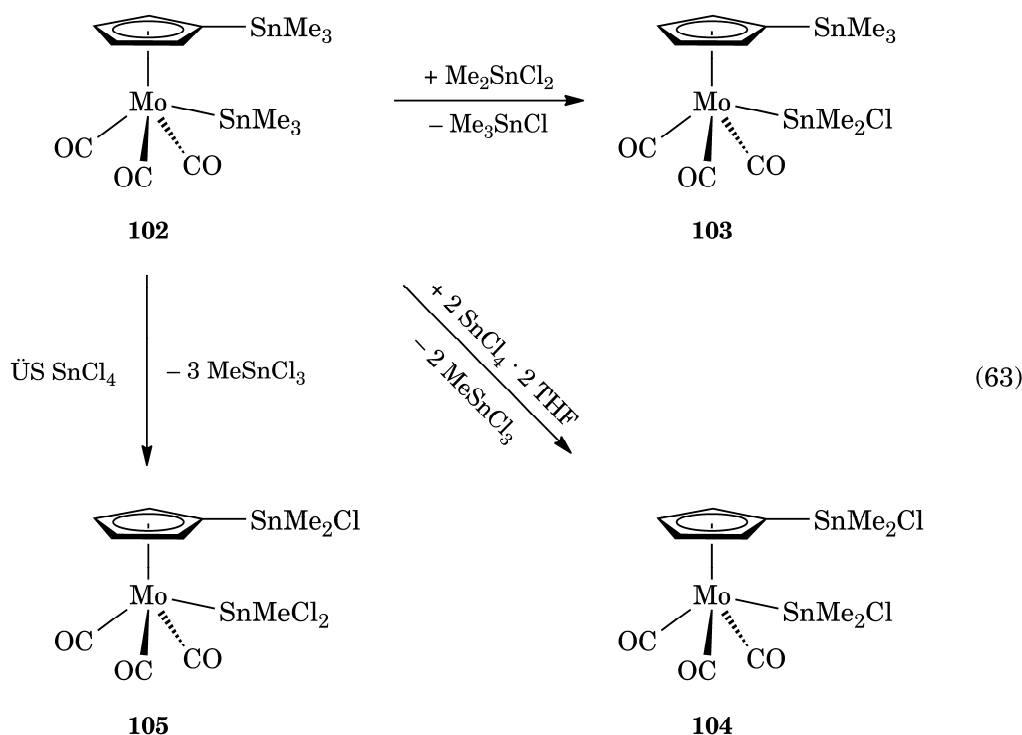
Durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung in Pentan bei $+5$ °C konnten Einkristalle von **102** erhalten werden (Abbildung 24). **102** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von farblosen Plättchen. Die am Cyclopentadienylring gebundene SnMe_3 -Gruppe weist eine C10–Sn2-Bindungslänge von $2.153(3)$ Å auf, die sich kaum von der Bindungslänge der analogen Wolframverbindung unterscheidet

(2.147(6) Å). Die Länge der Mo–Sn-Bindung ist mit 2.8443(4) Å von der Substitution am Cyclopentadienylring unbeeinflusst und weist einen fast identischen Wert wie der analoge unsubstituierte Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{SnMe}_3)(\text{CO})_3]$ auf, der eine Bindungslänge von 2.8546(3) Å besitzt.^[165] Erwartungsgemäß sind beide Stannylgruppen nicht ekliptisch angeordnet, sondern um den Torsionswinkel Sn1–Mo1–C10–Sn2 von 54.86(12)° zueinander verdrillt, um der sterischen Abstoßung zu entgehen. Da alle C–Sn–C-Winkel der SnMe₃-Einheiten eine nahezu tetraedrische Anordnung besitzen, scheint das Molekül vollkommen spannungsfrei vorzuliegen.

Schrittweise Chlorierung von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_3)\}\text{Mo}(\text{SnMe}_3)(\text{CO})_3]$ (**102**)

In Anlehnung an die Ergebnisse von *Braunschweig et al.* können die Stannylgruppen schrittweise chloriert werden. Als Reagenzien dienen dafür verschiedene Chlorstannane, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktivität für jeden Chlor/Methyl-Austausch spezifisch verwendet werden.

Die Reaktion von **102** mit einem Äquivalent Me₂SnCl₂ führt nach dreitägigem Refluxieren in Benzol zur Bildung von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_3)\}\text{Mo}(\text{SnMe}_2\text{Cl})(\text{CO})_3]$ (**103**), wobei selektiv nur die Stannylgruppe am Molybdän chloriert wird. Als Nebenprodukt der Reaktion wird Me₃SnCl gebildet, das aufgrund seines niedrigen Siedepunkts im Hochvakuum abgetrennt werden kann. Die Chlorierung führt bei der SnMe₂Cl-Einheit zu einem Tieffeldshift im ¹H-NMR-Spektrum von $\delta = 0.53$ ppm für **102** nach 0.87 ppm, während das Singulett für die cyclopentadienylgebundene SnMe₃-Gruppe nahezu unverändert bei $\delta = 0.12$ ppm (**102**: $\delta = 0.16$ ppm) beobachtet wird. Der gleiche Trend zeigt sich im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum: während für das SnMe₃-Fragment kaum eine Änderung der Verschiebung zu erkennen ist [$\delta = -11$ ppm (**102**) vs. $\delta = -8$ ppm (**103**), tritt die Resonanz für die SnMe₂Cl-Einheit stark tieffeldverschoben bei $\delta = 343$ ppm auf (**102**: $\delta = 121$ ppm).



Der zweifach chlorierte Halbsandwichkomplex $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{SnMe}_2\text{Cl})(\text{CO})_3]$ (**104**) mit je einer SnMe_2Cl -Gruppe am Cyclopentadienyling und am Zentralmetallatom lässt sich durch Reaktion von **102** mit zwei Äquivalenten $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ bzw. $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ OEt}_2$ darstellen. Die Verwendung von $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ mit zwei koordinierten Ethermolekülen wird dabei gegenüber SnCl_4 bevorzugt, da es sich um einen nur mäßig korrosiven Feststoff handelt, der ein besseres stöchiometrisches Arbeiten ermöglicht. Die Reaktion läuft innerhalb weniger Minuten ab. Um eine Weiterreaktion zu vermeiden, werden nach 30 Minuten das Lösemittel und das entstandene MeSnCl_3 im HV entfernt. **104** wird als gelbes Pulver isoliert und zeigt eine deutlich geringere Löslichkeit in aliphatischen Lösemitteln als **102** und **103**. Die NMR-spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit je einer einfachen Chlorierung der Stannylgruppen, während die Verschiebungen der molybdängebundenen SnMe_2Cl -Einheit ($\delta^{119}\text{Sn}$: 359 ppm) einen ähnlichen Wert zeigt wie in **103** ($\delta^{119}\text{Sn}$: 343 ppm), kommt es durch die Chlorierung des Zinnatoms am C_5H_4 -Ring wiederum zu einem Tieffeldshift des Signals bei $\delta = 78 \text{ ppm}$ gegenüber den SnMe_3 -Fragmenten von **102** und **103** ($\delta = -11 \text{ ppm}$ und -8 ppm).

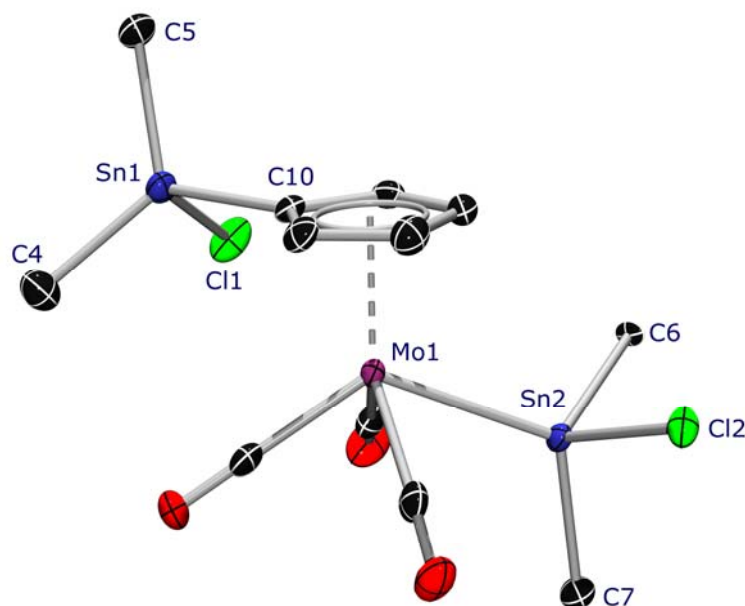


Abbildung 25. Molekülstruktur von **104** im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

Eine dritte Chlorierung von **102** findet an der metallgebundenen Stannylgruppe statt und führt zur Bildung von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{SnMeCl}_2)(\text{CO})_3]$ (**105**) durch die Reaktion mit einem Überschuss von SnCl_4 . Die Umsetzung läuft spontan und vollständig ab, eine weitere Chlorierung wird auch mit einem sehr großen Überschuss an SnCl_4 nicht beobachtet, was den Ergebnissen der analogen Wolframkomplexe entspricht. **105** wird als gelber Feststoff isoliert und ist in aliphatischen Lösemitteln nur schlecht löslich, wodurch die Nebenprodukte der Reaktion durch Waschen mit Hexan leicht abgetrennt werden können. Das ^1H -NMR-Spektrum von **105** weist für die Protonen der SnMeCl_2 -Gruppe ein tieffeldverschobenes Singulett bei $\delta = 1.03$ ppm auf (**104**: $\delta = 0.78$ ppm), während sich die Verschiebung der Resonanz im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 377$ ppm nur geringfügig ändert (**104**: $\delta = 359$ ppm).

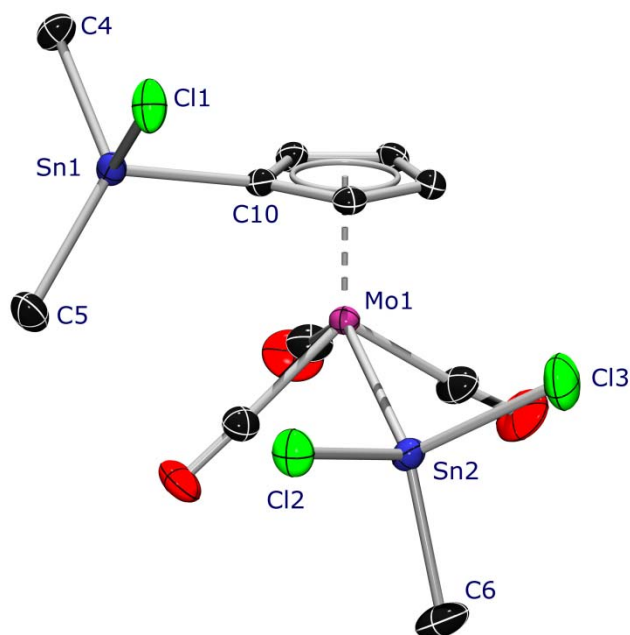
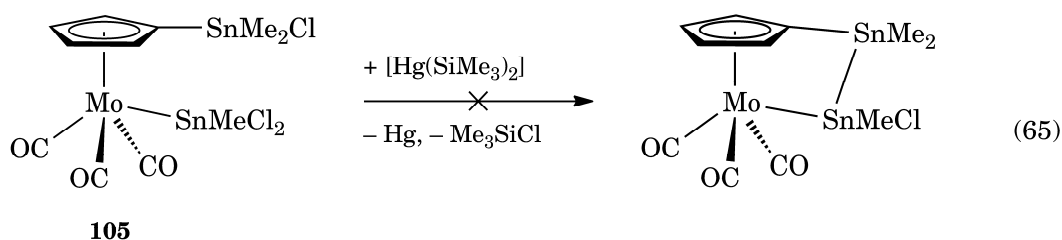
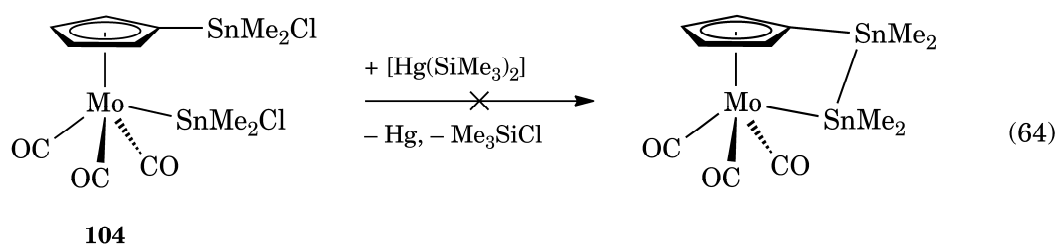


Abbildung 26. Molekülstruktur von **105** im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit.

Von den beiden chlorierten Verbindungen **104** und **105** konnten Einkristalle isoliert und mit dieser Röntgendiffraktometrie durchgeführt werden (Abbildungen 25 und 26). Die Mo–Sn-Bindungslänge verkürzt sich mit steigender Chlorierung von 2.8443(4) Å (**102**) über 2.7519(4) Å (**104**) auf 2.7194(3) Å für die zweifach chlorierte Stannylgruppe von **105**. Der $C_{\text{ipso}}\text{–Sn}$ -Abstand wird dagegen nicht beeinflusst und zeigt für alle drei Verbindungen nahezu identische Werte (**102**: 2.153(3) Å, **104**: 2.138(3) Å, **105**: 2.145(3) Å). Der Austausch einer Methylgruppe gegen ein sterisch weniger anspruchsvolles Chlorid hat einen signifikanten Einfluss auf die Molekülgeometrie der Stannylfragmente aus. Sowohl **104** als auch **105** zeigen bei der cyclopentadienylgebundenen SnMe_2Cl -Einheit kleine C–Sn–Cl-Winkel von 98.79(10) und 103.28(11)° (**104**) sowie 99.99(10) und 102.74(9)° (**105**) gegenüber großen C–Sn–C-Winkeln von 120.10(14) (**104**) und 126.91(13)° (**105**).

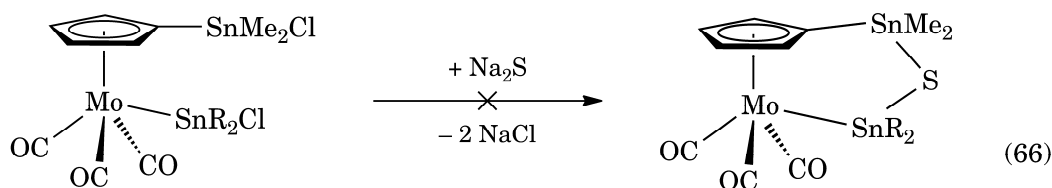
Versuche zur reduktiven Kopplung mit $[\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2]$

Die Umsetzung von **104** bzw. **105** mit einem Äquivalent $[\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2]$ in C_6D_6 liefert kurz nach Reaktionsstart eine gelbe Lösung, wobei im NMR-Spektrum keine Umsetzung zu erkennen ist. Nach zwei Tagen bei RT entfärbt sich die Lösung und elementares Quecksilber scheidet sich am Boden des NMR-Rohrs ab.



Die NMR-Spektren zeigen in beiden Fällen jedoch nur verschiedene nicht zu identifizierende Zersetzungsprodukte. Da die Reaktion im Falle des Bis(stannyl)ferrocens $[\{(\text{ClMe}_2\text{Sn})\text{C}_5\text{H}_4\}_2\text{Fe}]$ zum Distanna[2]ferrocenophan **86** führt, liegt die Vermutung nahe, dass im Verlauf der Reaktion die W–Sn-Bindung gespalten wird, was schlussendlich zur vollständigen Zersetzung der Edukte führt.

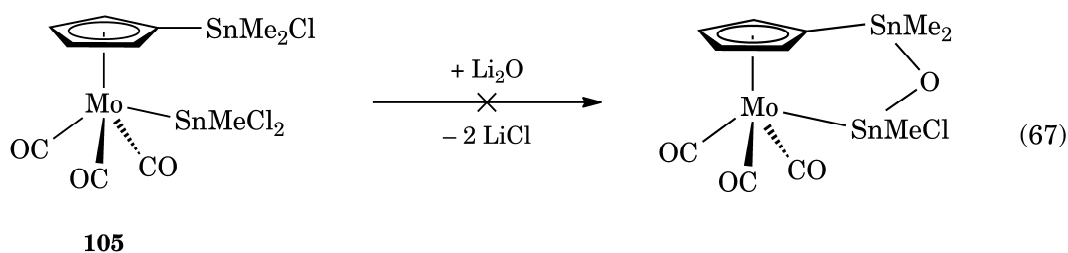
Versuche zur Verbrückung mit Chalkogeniden



104: R = Me₂

105: R = Me, Cl

Die Reaktion von **105** mit Na₂S führt im Gegensatz zur Umsetzung mit dem analogen Wolframkomplex **49** nicht zum gewünschten 1,3-Distanna-2-thia-ansa-Komplex. Weder eine Variation des Lösungsmittels von Benzol über Diethylether nach THF noch eine unterschiedliche Reaktionsdauer führen zur Bildung des Produkts. Auch eine Veränderung der Menge an Na₂S von einem bis hin zu drei Äquivalenten sowie Erhitzen auf 60 °C führt zu keinem Erfolg. Bei allen Ansätzen zeigen die NMR-Spektren hauptsächlich Signale des Edukts und auftretender Zersetzungsprodukte. Auch mit der zweifach chlorierten Spezies **104** führt die analoge Reaktion nur zur Zersetzung der Ausgangsverbindung.



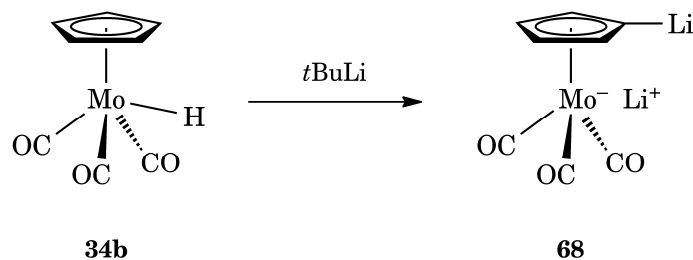
Die Umsetzung von **105** mit Li₂O in THF führt nach 24 Stunden Reaktionsdauer ebenfalls nicht zur Verbrückung. Das NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt neben Signalen des Edukts nur mehrere Zersetzungsprodukte.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

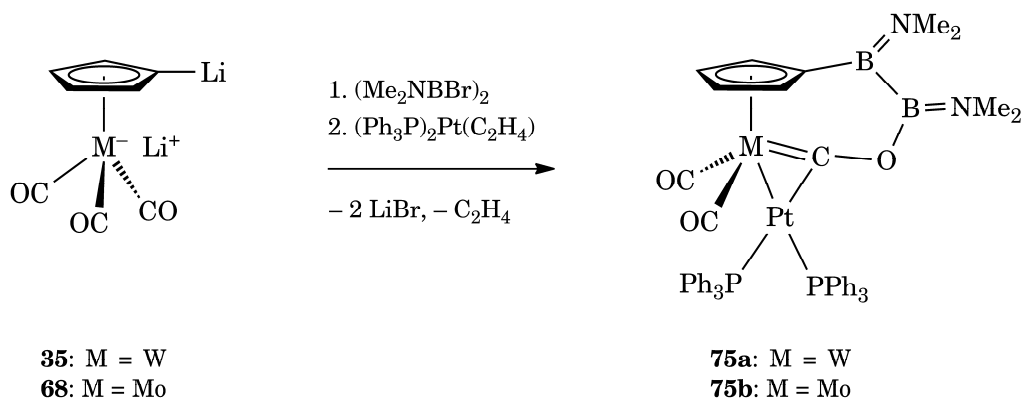
Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Distanna-*ansa*-Halbsandwichkomplexe mit Molybdän und Wolfram als Zentralmetallatome hergestellt und charakterisiert. Die chemischen Eigenschaften der Verbindungen wurden bestimmt, und ihr Verhalten bei Erwärmung und ihre Reaktivität gegenüber Gruppe 10-Komplexen und elementaren Chalkogenen untersucht.

Als eine weitere Ausgangsverbindung wurde die zum bereits bekannten dimetallierten Halbsandwichkomplex **35** analoge dilithiierte Molybdänspezies $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{Mo}] \cdot 4 \text{ THF}$ (**68**) in guten Ausbeuten dargestellt.

Der Austausch der koordinierten THF-Moleküle durch Zugabe von TMEDA als Hilfsbase bewerkstelligt werden, wohingegen die Umsetzung mit PMDTA scheiterte.

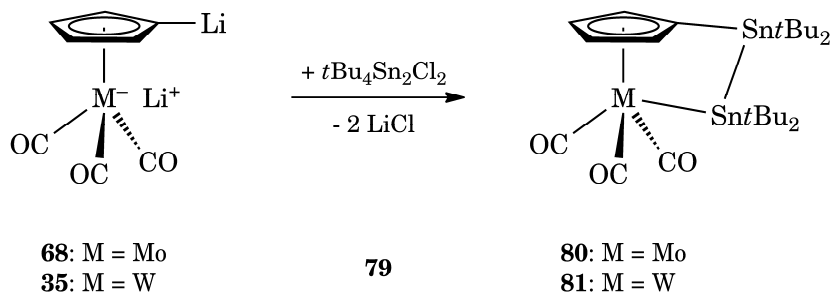


Diese beiden hochreaktiven Verbindungen wurden durch Umsetzung mit $(\text{Me}_2\text{NBBr})_2$ erfolgreich zur Darstellung der Diboranyl-Oxycarbin-Komplexe $[\text{M}\{\eta^1\text{-CO-B}(\text{NMe}_2)\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{(CO)}_2]$ ($\text{M} = \text{W}$: **74a**, $\text{M} = \text{Mo}$: **74b**) verwendet, die jedoch nur eine geringe thermische Stabilität zeigten. Durch Reaktion mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ konnte durch Komplexierung der $\text{W}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung die Spannung des Moleküls signifikant reduziert und damit die μ -Diboranyl-Oxycarbin-verbrückte Platin-Komplexe $[\text{M}\{\eta^1, \mu\text{-CO-B}(\text{NMe}_2)\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{(CO)}_2\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}]$ ($\text{M} = \text{W}$: **75a**, $\text{M} = \text{Mo}$: **75b**) isoliert werden.



Die Kristallstruktur von **75a** steht im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten und zeigt weiterhin eine geringe Spannung innerhalb der Brücke.

Die Synthese von Distanna-*ansa*-Halbsandwichkomplexen mit *tert*-Butyl-Gruppen am Zinn führte über eine zweistufige Syntheseroute nicht zum Erfolg, obwohl mit der Synthese der Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}\{\text{SnR}_2(\text{CH}_2\text{I})\}(\text{CO})_3]$ (**66**: R = Me, **67**: R = Ph) geeignete Ausgangsverbindungen dargestellt werden konnten. Diese wurden jedoch durch die Reaktion der beiden dilithiierten Spezies **68** und **35** mit $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ in guten Ausbeuten dargestellt. Beide Verbindungen wurden vollständig charakterisiert und kristallografisch untersucht. Die Verbindungen $[\{\kappa^1\text{-SntBu}_2\text{-SntBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{M}(\text{CO})_3]$ (M = Mo: **80**; M = W: **81**) zeichnen sich trotz enger Winkel innerhalb des Henkels als unter Schutzatmosphäre bemerkenswert stabile Verbindungen mit hohen Schmelzpunkten von 149 und 165 °C aus.

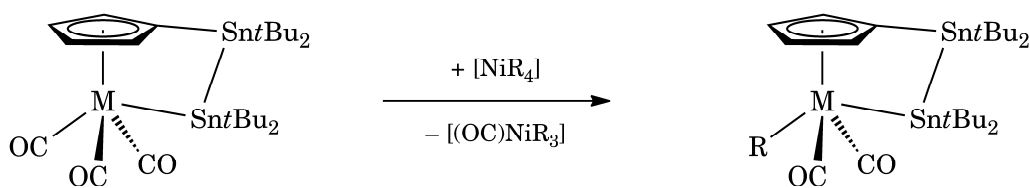


Die an beiden Komplexen durchgeführten Polymerisationsversuche führten nicht zur erwünschten ringöffnenden Polymerisation (ROP), sondern zur Zersetzung der

Verbindungen unter Spaltung der *ansa*-Brücke, was durch DSC- und thermogravimetrische Analyse bewiesen werden konnte.

Aus der analogen Umsetzung der dimetallierten Komplexe mit $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ und $\text{Ph}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ konnten trotz Variation der Reaktionsbedingungen nicht die gewünschten Distanna-*ansa*-Spezies erhalten werden, sondern in beiden Fällen lediglich Zersetzung der Ausgangsstoffe beobachtet werden.

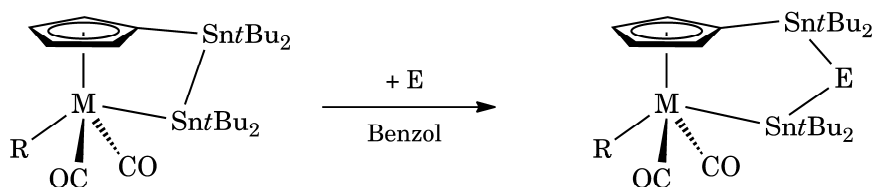
Die Reaktion von **80** und **81** mit vierfach homoleptisch koordinierten Nickel(0)-Komplexen führte selektiv zum Austausch des zur Stannylgruppe *trans*-ständigen Carbonylliganden durch einen Liganden der Nickelverbindung, woraus **83**, **84**, und **85** dargestellt werden konnten.



	83	84	85
M	Mo	W	W
R	<i>t</i> BuNC	<i>t</i> BuNC	PEt ₃

Aus den Kristallstrukturen von **84** und **85** ist ersichtlich, dass sich die Strukturparameter der Verbindungen nur geringfügig hinsichtlich ihrer tricarbonyl-substituierten Vorläuferkomplexe unterscheiden.

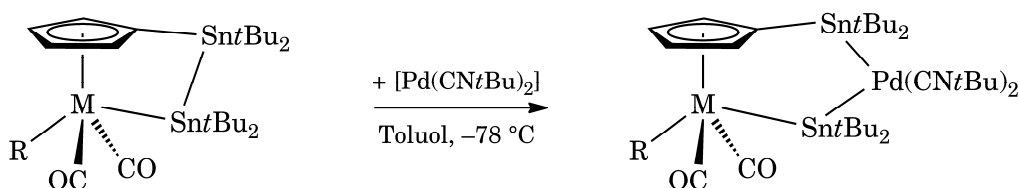
Durch Umsetzungen mit elementaren Chalkogenen wurde jedoch gezeigt, dass der Austausch eines Carbonylliganden durch ein *tert*-Butylisocyanid die Reaktivität im Hinblick auf eine Insertion in die Sn–Sn-Bindung entscheidend erhöht. Im Falle von drei Carbonylliganden am Zentralmetallatom war die Insertion nur für den Wolframkomplex **81** möglich, während sowohl **83** als auch **84** mit Schwefel, Selen und Tellur reagierten.



R		O	S	Se	Te
CO	W	88	89	90	91
<i>t</i> BuNC	Mo	–	92	94	96
<i>t</i> BuNC	W	–	93	95	97

Auf diese Weise konnten zahlreiche Insertionsprodukte dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie die Strukturen im Festkörper beweisen den nahezu vollständigen Abbau der Ringspannung durch die dreiatomige Brücke.

Bei Zugabe von $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ erfolgte spontan die Insertion in die Sn–Sn-Bindung, wodurch die neuartigen 1,3-Distanna-2-Pallada-*ansa*-Halbsandwichkomplexe $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-}\{\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2\}\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{M}(\text{R})(\text{CO})_2]$ synthetisiert wurden. Diese Reaktion ist die erste oxidative Addition einer Halbsandwichkomplex-*ansa*-Brücke an ein Gruppe 10-Übergangsmetall.

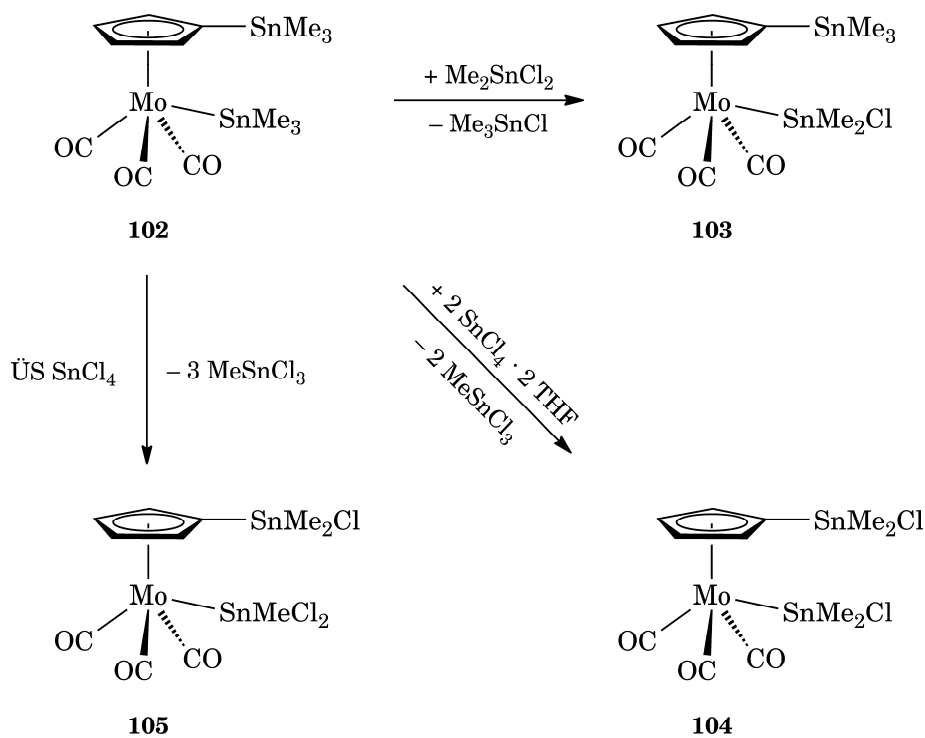


M / R	CO	CN <i>t</i> Bu
Mo	98	100
W	99	101

Die Molekülstrukturen von **100** und **101** im Festkörper zeigen ein nahezu perfekt quadratisch-planares Palladiumzentrum, wodurch die Winkel innerhalb der *ansa*-Brücke an den Stannylgruppen bis auf fast 120° geweitet werden. Folglich besitzen **98–101** nur eine geringe thermische Stabilität und zersetzen sich laut DSC-Spektren bereits vor einem Schmelzvorgang.

Eine entsprechende Insertion von Pt(0)-Verbindungen wurde nicht realisiert. Die Reaktionen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ und $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ mit den *ansa*-Komplexen führten jeweils zur Zersetzung der Platinspezies.

Es wurde ebenfalls versucht, die Darstellung von *ansa*-Halbsandwichkomplexen durch die Kopplung bzw. die Verbrückung von Bis(stannyl)-Halbsandwichverbindungen zu erreichen. Durch eine selektive Chlorierung des Bis(trimethylstannyl)-Komplexes **102** konnten die dafür notwendigen Ausgangsverbindungen **104** und **105** synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.



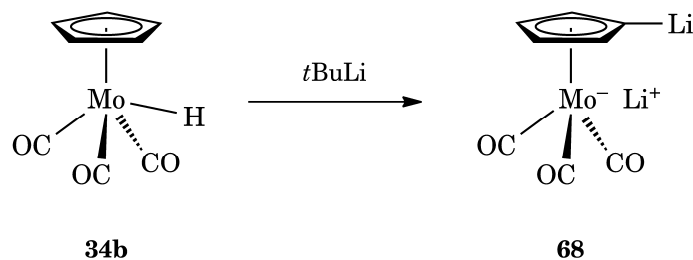
Eine reduktive Kopplung mit $[\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2]$ sowie eine Verbrückung von **104** und **105** mit Li_2O oder Na_2S wurden jedoch nicht erreicht, stattdessen wurde nur Zersetzung beobachtet.

SUMMARY

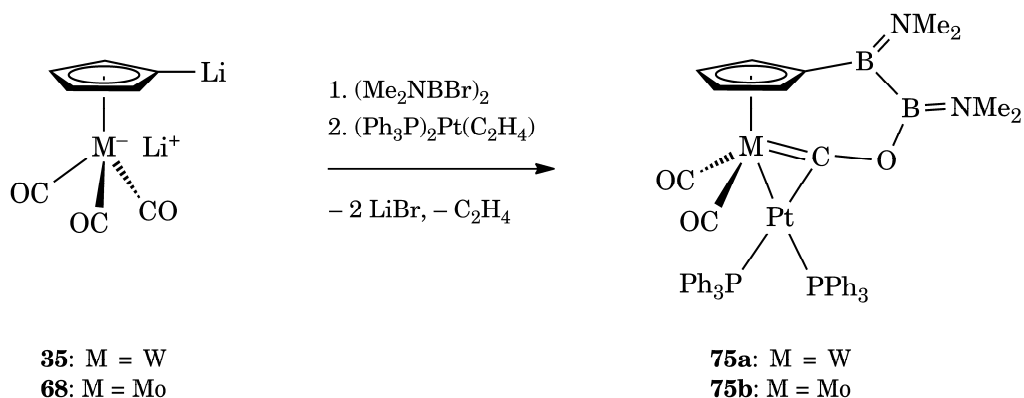
Within the scope of this work, novel Distanna-*ansa*-half sandwich complexes with molybdenum and tungsten as central metal atom could be prepared and characterized. The chemical properties of these compounds were investigated; their behavior upon warming and their reactivity towards complexes of Group 10 and elemental chalcogens were studied.

The dilithiated molybdenum species $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{Mo}] \cdot 4 \text{ THF}$ (**68**) could be synthesized in good yields in an analogous manner to the already established dimetallated half sandwich compound **35**.

The coordinated THF molecules could be exchanged with TMEDA, while a substitution with the amine PMDTA failed.

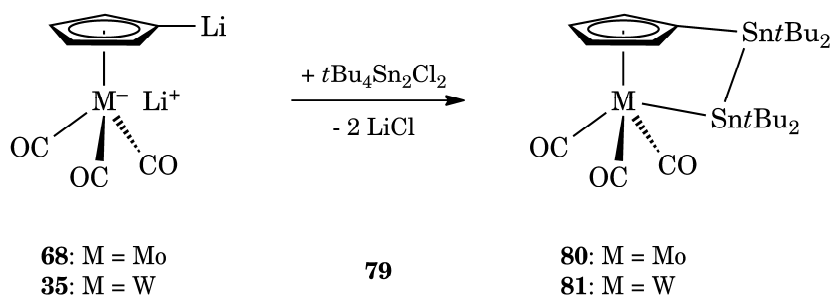


These highly reactive compounds could be successfully used for the preparation of the diboranyl oxycarbonyl complexes $[\text{M}\{\eta^1\text{-CO-B}(\text{NMe}_2)\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{W}$: **74a**, $\text{M} = \text{Mo}$: **74b**) upon treatment with $(\text{Me}_2\text{NBBR})_2$ which showed poor thermal stability in solution. The stability could be increased through complexation of the $\text{W}\equiv\text{C}$ triple bond upon reaction with $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$, which decreases the strain within the molecule and yields the μ -diboranyl oxycarbonyl bridged platinum complexes $[\text{M}\{\eta^1, \mu\text{-CO-B}(\text{NMe}_2)\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}]$ ($\text{M} = \text{W}$: **75a**, $\text{M} = \text{Mo}$: **75b**).



The molecular structure of **75a** is in agreement with the NMR spectroscopic data and demonstrates a moderate ring strain within the bridge.

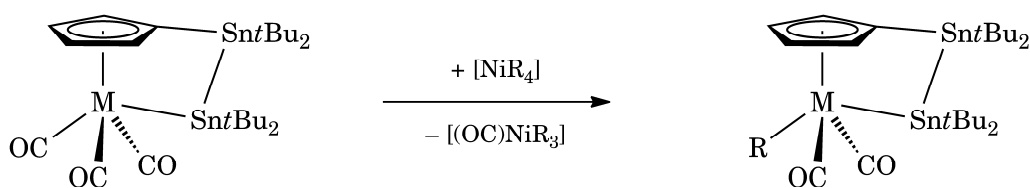
The synthesis of distanna-*ansa*-half sandwich complexes bearing *tert*-butyl at the tin atoms could not be realized via a two-step reaction pathway despite the preparation of the complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}\{\text{SnR}_2(\text{CH}_2\text{I})\}(\text{CO})_3]$ (**66**: R = Me, **67**: R = Ph) as ideal precursors. Nonetheless, these compounds could be obtained in good yields by reaction of **68** and **35** with $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$, respectively. The compounds $[\{\kappa^1\text{-SntBu}_2\text{-SntBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{M}(\text{CO})_3]$ (M = Mo: **80**; M = W: **81**) were fully characterized by NMR spectroscopy and X-ray diffraction and showed remarkable stability under argon atmosphere despite acute angles within the bridge, as indicated by high melting points of 149 °C and 165 °C, respectively.



Polymerization experiments with both complexes did not lead to the desired ring-opening polymerization (ROP), but to decomposition by cleavage of the *ansa* bridge, which could be proved by DSC and thermogravimetric analyses.

The analogous reaction of the dimetallated complexes with $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ and $\text{Ph}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$, respectively, did not lead to the desired distanna-*ansa*-half sandwich complexes despite variation of the reaction conditions but only results in decomposition of the starting materials in both cases.

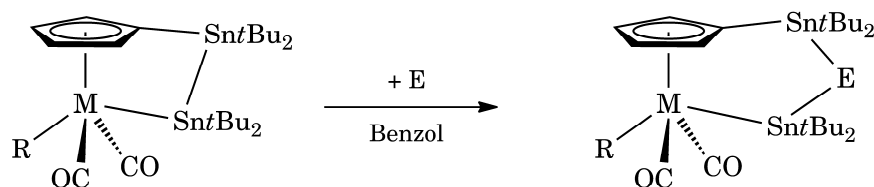
The treatment of **80** and **81** with quaternary homoleptic coordinated nickel(0) species results in the selective exchange of the carbonyl *trans* to the stannyl group by a ligand of the nickel compound, leading to the synthesis of **83**, **84** and **85**.



	83	84	85
M	Mo	W	W
R	<i>t</i> BuNC	<i>t</i> BuNC	PEt ₃

The molecular structures of **84** and **85** show that the structural parameters only deviate slightly from those of their tricarbonyl substituted precursors.

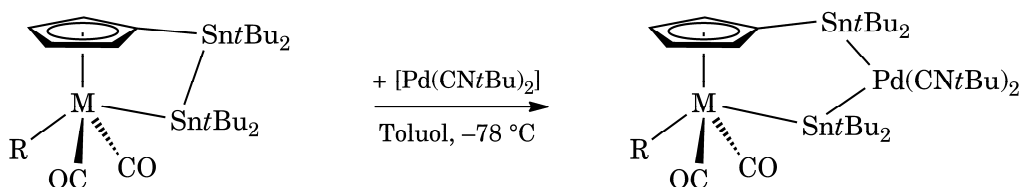
Insertion reactions with elemental chalcogens show that the substitution of one carbonyl with a *tert*-butyl isonitrile ligand significantly enhances the reactivity towards insertion into the tin-tin bond, which is only possible in case of tungsten bearing three carbonyl ligands at the central metal atom. With one bound *tert*-butyl isonitrile group, **83** as well as **84** react with sulfur, selenium and tellurium, generating a variety of insertion products, which could be fully characterized.



R		O	S	Se	Te
CO	W	88	89	90	91
<i>t</i> BuNC	Mo	–	92	94	96
<i>t</i> BuNC	W	–	93	95	97

The NMR spectroscopic data and the solid structures obtained by X-ray crystallography show almost full depletion of the ring strain within the now triatomic bridge.

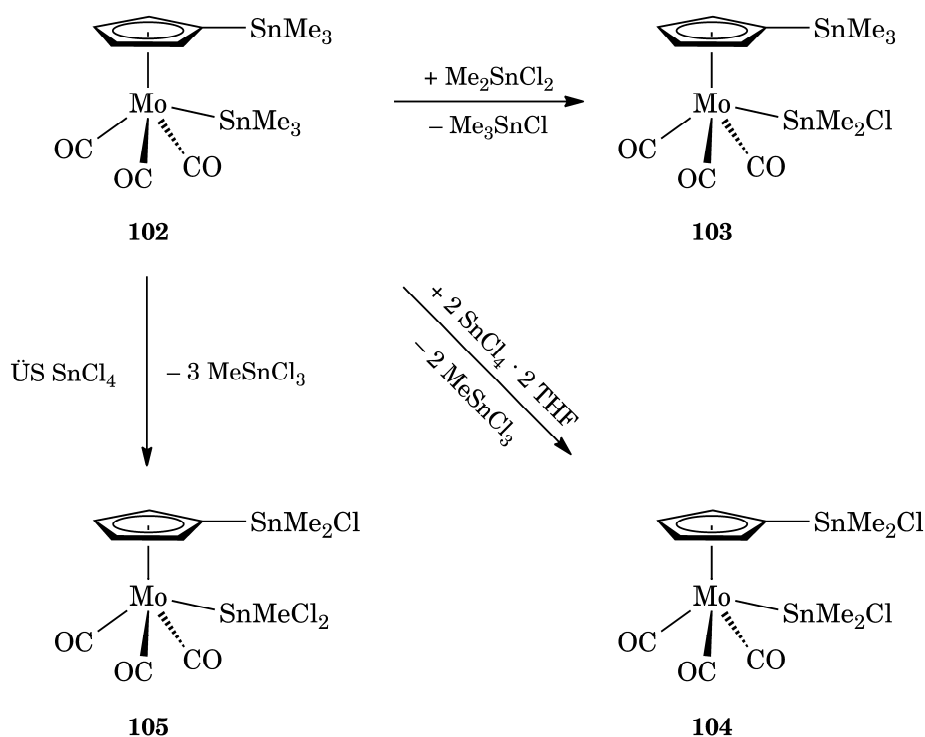
Upon the addition of $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$, an immediate insertion into the tin-tin bond occurs, from which the novel 1,3-distanna-2-pallada-*ansa*-half sandwich complexes $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-}\{\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2\}\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{M}(\text{R})(\text{CO})_2]$ could be prepared. These are the first example of an oxidative addition by a half sandwich *ansa*-bridge to a Group 10 transition metal. The molecular structures of **100** and **101** show an almost perfect square planar palladium center, which evokes an enlargement of the angles at the stannyl groups within the bridge to almost 120° .



M / R	CO	CN <i>t</i> Bu
Mo	98	100
W	99	101

A similar insertion of platinum(0) fragments could not be achieved. The reactions of $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ and $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ with the *ansa* compounds results only in decomposition of the platinum compounds.

Additionally, the formation of *ansa*-half sandwich complexes by reductive coupling or bridging of bis(stannyl) half sandwich complexes was attempted. The required precursors **104** and **105** were obtained by selective chlorination of the bis(trimethyl stannyl) complex **102** and fully characterized by NMR spectroscopy and X-ray diffraction.



However, a reductive coupling with $[\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2]$ as well as a bridging of **104** and **105** with Li_2O and Na_2S , respectively, could not be realized and only afforded decomposition of all compounds.

EXPERIMENTELLER TEIL

ALLGEMEINE VERFAHREN

Arbeitstechnik und Analytik

Alle Reaktionen wurden aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der eingesetzten Verbindungen unter einer Argonatmosphäre in trockenen entgasten Lösemitteln unter Verwendung von üblichen Schlenktechniken oder in einer Glovebox durchgeführt. Die Lösemittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, entgast und über Molekularsieb (4 Å) gelagert: Toluol (Natrium), Benzol (Kalium), Cyclohexan Hexan, Pentan, Tetrahydrofuran und Diethylether (Natrium-Kalium-Legierung). Deuterierte Lösemittel wurden durch mehrere *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast und über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

NMR-Experimente wurden an Bruker Avance 200- (^1H : 200.1 MHz, ^{11}B : 64.3 MHz, ^{31}P : 81.0 MHz), DRX 300- (^1H : 300.1 MHz, ^7Li : 116.6 MHz, ^{11}B : 96.3 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz, ^{31}P : 121.5 MHz, ^{119}Sn : 111.9 MHz), AMX-400- (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz) und Avance 500- (^1H : 500.1 MHz, ^{11}B : 160.5 MHz, ^{13}C : 125.8 MHz, ^{31}P : 202.5 MHz, ^{119}Sn : 186.5 MHz) Spektrometern durchgeführt. Die Messtemperatur betrug 296 K.

Alle Heterokern-Spektren (^7Li , ^{11}B , ^{13}C , ^{31}P und ^{119}Sn) wurden ^1H -Breitband-entkoppelt aufgenommen, als Standard für ^1H - und ^{13}C -Messungen wurde das Restprotonensignal des Lösemittels (^1H) oder das Lösemittelsignal selbst (^{13}C) gewählt. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm und bezieht sich auf TMS (^1H , ^{13}C), LiCl (^7Li), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B), 85% H_3PO_4 (^{31}P) oder SnMe_4 (^{119}Sn , auf -1.99 ppm kalibriert) als externen Standard. Infrarotspektren wurden entweder in Lösung auf einem Bruker Vector 22 IR-Spektrometer im angegebenen Lösungsmittel oder als Festkörper auf einem Bruker Alpha IR-Spektrometer gemessen.

TGA-Spektren wurden mit einem DuPont 952 Thermogravimetric Analyzer unter Stickstoffstrom aufgenommen.

Alle DSC-Untersuchungen wurden auf einem Kalorimeter der Firma TA Instruments (TA DSC Q1000, V 8.1, Build 261) unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von 25–300 °C durchgeführt. Die Proben wurden unter einer Argonatmosphäre in einer Glovebox in verschließbare Aluminiumtiegel präpariert.

Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt:

$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$,^[147] $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$,^[148] $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]$,^[149] $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{W}] \cdot 4 \text{ THF}$,^[122] $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Br}_2$,^[150] $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$,^[151] $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]$,^[152] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MH}]$ (M = Cr, Mo, W),^[153] $t\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{Sn-Sn}(\text{Cl})t\text{Bu}_2$,^[138] $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn-Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$,^[154] $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{Sn-Sn}(\text{Cl})\text{Ph}_2$,^[155] $[\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$,^[156] $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$,^[157] $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$,^[158] $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$,^[159] $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$,^[160] $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ OEt}_2$,^[161,162] $[\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2]$.^[163]

ANSA-HALBSANDWICHKOMPLEXE MIT C-SN-HENKEL

ClMe₂Sn(CH₂I) (62)

Zu einer Lösung von 1.53 g (5.02 mmol) $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$ (**61a**) in 5 mL Hexan werden bei 0 °C 11.0 mL (5.52 mmol, 1.1 Äq.) einer 0.5 M Lösung von BCl_3 in Hexan langsam zugetropft. Nach Auftauen auf RT wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand mit 3 × 5 mL Pentan extrahiert. Die Pentanphasen werden vereinigt und das Solvens im HV entfernt.

Ausbeute: 1.23 g (3.79 mmol, 75%). Farbloses Öl.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.73 (s, ²J_{HCSn} = 24.9 Hz, 2 H, SnCH₂I), 0.30 (s, ²J_{HCSn} = 61.2, 58.5 Hz, 6 H, SnMe₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.8 (s, ¹J_{CSn} =

410, 392 Hz, SnMe₂), -23.2 (s, ¹J_{CSn} = 368, 352 Hz, SnCH₂I) ppm. ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = 18 (s) ppm.

C₃H₈ClISn (324.15 g/mol).

BrMe₂Sn(CH₂I) (63)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.86 g (6.10 mmol) Me₃SnCH₂I (**61a**) in 10 mL Hexan werden mit einer Spritze 0.63 mL (1.68 g, 6.71 mmol, 1.1 Äq.) BBr₃ gegeben, woraufhin sich die Lösung sofort rot verfärbt. Nach 30 min Rühren bei 0 °C wird nach Auftauen auf RT das Lösungsmittel im HV entfernt. Das dunkelrote Öl wird mit 4 × 5 mL Hexan extrahiert und die vereinigten Extrakte über Celite filtriert. Nach Abdampfen des Solvens im HV verbleibt ein rotbraunes Öl.

Ausbeute: 1.76 g (4.76 mmol, 78%).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.89 (s, ²J_{HCSn} = 24.5, 23.6 Hz, 2 H, SnCH₂I), 0.46 (s, ²J_{HCSn} = 60.6, 57.9 Hz, 6 H, SnMe₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.5 (s, ¹J_{CSn} = 400, 382 Hz, SnMe₂), -23.9 (s, ¹J_{CSn} = 357, 341 Hz, CH₂) ppm. ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = 75 (s) ppm.

C₃H₈BrISn (369.60 g/mol).

Ph₂(Cl)Sn(CH₂I) (64)

Eine Lösung von 3.70 g (7.54 mmol) Ph₃SnCH₂I (**61b**) in 10 mL Hexan wird im Trockeneis/Ethanol-Kältebad auf -78 °C abgekühlt und langsam 21.9 mL BCl₃ (6.78 mmol, 0.31 M Lösung in Hexan) zugegeben. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird die klare Lösung vom Lösungsmittel entfernt und der Rückstand fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 2.71 g (6.03 mmol, 80%). Farbloses Öl.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.4–6.9 (m, 10 H, Ph₂), 1.78 (s, ²J_{HCSn} = 53.6, 51.6 Hz, 2 H, CH₂I) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 135.5 (s, Ph), 131.5 (s, Ph), 129.6 (s, Ph), -25.2 (s, CH₂) ppm. ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = -38 (s) ppm.

C₁₃H₁₂ClISn (449.29 g/mol).

$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}\{\text{SnMe}_2(\text{CH}_2\text{I})\}(\text{CO})_3] \text{ (66)}$$

Zu einer Suspension von 0.79 g (2.32 mmol, 1.1 Äq.) $\text{Li}[\text{W}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (**65**) in 10 mL Ether werden bei RT 0.69 g (2.12 mmol, 1.0 Äq) $\text{Me}_2\text{ClSnCH}_2\text{I}$ (**62**) in 5 mL Ether gegeben, woraufhin sich die Lösung sofort trübt. Nach Rühren über Nacht wird das Solvens im HV entfernt und der ölige Rückstand dreimal mit je 10 mL Hexan extrahiert. Die vereinigen Extrakte werden über Celite filtriert und das Lösungsmittel im HV entfernt.

Ausbeute: 1.19 g (1.91 mmol, 90%). Gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.48$ (s, 5 H, H_5C_5), 2.17 (s, $^2J_{\text{HCSn}} = 15.1$ Hz, 2H, SnCH_2I), 0.56 (s, $^2J_{\text{HCSn}} = 49.0, 46.8$ Hz, 6 H, SnMe_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 87.2$ (s, C_5H_5), -5.1 (s, SnMe_2), -22.8 (s, SnCH_2I) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 39$ (s, $^1J_{\text{SnW}} = 197$ Hz) ppm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{IO}_3\text{SnW}$ (622.68 g/mol).

$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}\{\text{SnPh}_2(\text{CH}_2\text{I})\}(\text{CO})_3] \text{ (67)}$$

Zu einer Lösung von 172 mg (0.46 mmol) $\text{Li}[\text{W}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (**65**) in 5 mL THF werden 210 mg (0.46 mmol) $\text{Ph}_2\text{ClSnCH}_2\text{I}$ (**64**) gegeben. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 3×5 mL Pentan extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden über Celite filtriert und anschließend im HV bis zur Trockne eingedampft.

Ausbeute: 110 mg (0.15 mmol, 32%). Gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.5\text{--}7.2$ (m, 10 H, Ph_2), 4.66 (s, 5 H, H_5C_5), 2.64 (s, $^2J_{\text{HCSn}} = 15.0$ Hz, 2H, SnCH_2I) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 135.1$ (s, Ph), 129.6 (s, Ph), 128.8 (s, Ph), 88.7 (s, C_5H_5), -18.1 (s, CH_2) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 114$ (s) ppm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{IO}_3\text{SnW}$ (746.82 g/mol).

Versuchte Darstellung von $[\text{W}\{\kappa^1\text{-SnR}_2\text{-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}\}\text{(CO)}_3]$

a) durch Deprotonierung von $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})\text{Me}_2\}\text{(CO)}_3]$ mit BuLi bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF

Eine Lösung von 211 mg (0.34 mmol) $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})\text{Me}_2\}\text{(CO)}_3]$ (**66**) in 5 mL THF wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und über eine Spritze langsam 0.25 mL (0.41 mmol, 1.2 Äq.) 1.6 M BuLi zugetropft. Nach Auftauen auf RT und Rühren über Nacht werden 0.5 mL der Reaktionsmischung entnommen, eingedampft, mit C_6D_6 versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Es kann jedoch nur die Zersetzung des Edukts beobachtet werden.

b) durch Deprotonierung von **66** mit LDA bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF

Analog zu a) aus 211 mg (0.34 mmol) **66** in 5 mL THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.25 mL (0.37 mmol, 1.1 Äq.) 1.5 M LDA. Keine Umsetzung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennbar.

c) durch Deprotonierung von **66** mit NaH bei RT in TMEDA

Analog zu a) aus 0.28 mg (0.45 mmol) **66** in 5 mL TMEDA und 12 mg (0.49 mmol, 1.1 Äq.) NaH bei RT. Nach Rühren über Nacht wird keine Umsetzung beobachtet. Nach 4 Tagen Erhitzen bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ teilweise Zersetzung neben dem Edukt beobachtbar, keine Reaktion zum Produkt.

d) durch Deprotonierung von **66** mit LDA bei RT in TMEDA

Durchführung wie a) aus 0.28 g (0.45 mmol) **66** in 5 mL TMEDA und 0.3 mL (0.45 mmol) 1.5 M LDA bei RT. Keine Reaktion nach Rühren über Nacht. Nach 2 h Erhitzen auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fast die vollständige Zersetzung in viele, nicht identifizierbare Produkte beobachtet werden.

e) durch Deprotonierung von **67** mit LDA bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF

Zu einer Lösung von 110 mg (0.15 mmol) **67** in 5 mL THF werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Spritze langsam 0.12 mL (0.18 mmol, 1.2 Äq.) 1.5 M LDA zugetropft. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich bei Zugabe von LDA sofort rot. Nach Auftauen auf RT wird eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht, wobei eine vollständige Zersetzung des Edukts zu erkennen ist.

Umsetzung von $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3] \cdot 4\text{ THF}$ mit $\text{XMe}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

a) in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$

368 mg (0.58 mmol) **35** werden in 5 mL THF suspendiert und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach Zugabe von 188 mg (0.58 mmol) **62** färbt sich die Lösung von hellbraun nach dunkelrot. Nach Auftauen auf RT wird eine Probe entnommen, diese eingedampft und der Rückstand in C_6D_6 gelöst.

b) in C_6D_6 bei RT

Analog zu a), aus 55 mg (0.09 mmol) **35** und 32 mg **63** in 0.7 mL C_6D_6 bei RT.

c) in C_6D_6 bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Wie b), aus 65 mg (0.10 mmol) **35** und 38 mg **63** in 0.7 mL C_6D_6 bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

d) in Hexan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$

Analog zu a), aus 77 mg (0.12 mmol) **35** und 45 mg **63** in 2 mL Hexan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Umsetzung von $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3] \cdot 4 \text{ THF}$ mit $\text{BrPh}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})$

Zu einer Suspension von 250 mg (0.39 mmol) **35** in 10 mL THF werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 177 mg (0.39 mmol) **64** zugegeben, woraufhin sich die Trübung sofort auflöst und die Farbe sich von hellbraun nach dunkelrot ändert. Nach Auftauen auf RT wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der klebrige Rückstand mit $4 \times 5 \text{ mL}$ Hexan extrahiert. Die erhaltene gelbe Lösung wird stark eingeeengt und zur Kristallisation über Nacht im $-70\text{ }^\circ\text{C}$ -Kühlschrank aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird von der überstehenden Lösung abgetrennt, im HV getrocknet, in C_6D_6 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich jedoch nur Signale, die weder den Edukten noch dem gewünschten Produkt zugeordnet werden können.

SYNTHESE VON DIMETALLIERTEN HALBSANDWICHKOMPLEXEN

 $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{Mo}] \cdot 4 \text{ THF}$ (68**)**

2.54 g (10.3 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}(\text{CO})_3\text{Mo}]$ (**34b**) werden in 18 mL THF gelöst und im Eisbad auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden langsam 19.3 mL (30.9 mmol, 1.6 M Lösung in Pentan) *t*BuLi zugegeben, woraufhin nach kurzer Zeit ein heller Feststoff ausfällt. Das Kühlbad wird entfernt und die Suspension zur Vervollständigung der Reaktion noch 2 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Pentan ($3 \times 10 \text{ mL}$) gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 3.65 g (6.68 mmol, 65%). Ockerfarbenes Pulver.

$^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF): $\delta = 5.19$ (m, 2 H, C_5H_4), 4.81 (m, 2 H, C_5H_4), 3.62 (m, 16 H, THF), 1.73 (m, 16 H, THF) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF): $\delta = 241.6$ (s, CO), 99.8 (s, C_5H_4), 90.6 (s, C_5H_4), 87.3 (s, C_q), 68.4 (s, THF), 26.6 (s, THF) ppm. $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (116.6 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF): $\delta = 0.22$ (s) ppm.

IR (TMEDA): $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}} = 1909, 1812, 1715 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Li}_2\text{MoO}_7$ (546.36 g mol $^{-1}$)

Versuchte Darstellung von $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{Cr}] \cdot 4 \text{ THF}$

Zu einer Lösung von 340 mg (1.68 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}(\text{CO})_3\text{Cr}]$ (**34c**) werden 0.8 mL TMEDA zugeben und die Lösung auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Es werden langsam 3.8 mL (5.89 mmol, 1.6 M Lösung in Pentan) zugetropft, was nach etwa 30 min zum Ausfallen eines ockerfarbenen Feststoffs führt. Bei weiterem Aufwärmen wandelt sich dieser jedoch ab etwa $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in einen schwarzes klebriges Öl um, was auf Zersetzung schließen lässt. Deswegen wird der Ansatz erneut mit 236 mg (1.17 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}(\text{CO})_3\text{Cr}]$, 0.6 mL TMEDA und 2.0 mL (3.80 mmol, 1.9 M Lösung in Pentan) *t*BuLi durchgeführt. Nach Ausfallen des ockerfarbenen Feststoffs wird noch 15 min bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und die überstehende Lösung vom Feststoff abgetrennt. Dieser wird mit Hexan (2×5 mL) gewaschen, in weiteren 10 mL Hexan suspendiert und mit 1 mL Me_3SiCl versetzt. Die entstandene Suspension wird eingedampft und zur spektroskopischen Untersuchung mit 0.7 mL C_6D_6 extrahiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt jedoch nur Signale von TMEDA, der literaturbekannten Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}(\text{CO})_3\text{Cr}]$ ^[164] sowie nicht bestimmbarer Zersetzungsprodukte.

SYNTHESE VON BORVERBRÜCKTEN ANSA-HALBSANDWICHKOMPLEXEN **$[\text{W}\{\eta^1\text{-CO-B}(\text{NMe}_2)\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{(CO)}_2]$ (**74a**)**

Zu einer Suspension von 0.52 g (0.82 mmol) $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{W}]$ (**35**) in 10 mL Benzol werden 8.84 mL (0.22 g, 0.82 mmol, 0.97 M Lösung in Toluol) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)\text{Br}_2$ gegeben und bei RT kurz gerührt. Das Solvens wird im HV entfernt und der Rückstand zur spektroskopischen Untersuchung mit 0.7 mL C_6D_6 extrahiert. Die Isolation des Produkts ist aufgrund der geringen Stabilität nicht möglich.

$^1\text{H NMR}$ (200.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.91$ (m, 1 H, C_5H_4), 5.63 (m, 1 H, C_5H_4), 5.47 (m, 1 H, C_5H_4), 5.40 (m, 1 H, C_5H_4), 3.07 (s, 3 H, Me), 3.00 (s, 3 H, Me), 2.80 (s, 3 H, Me), 2.73 (s, 3 H, Me) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.32$ (br, B–C), 35.7 (br, B–O) ppm.

$C_{12}H_{16}B_2N_2O_3W$ (441.73 g mol⁻¹)

[W{ η^1, μ -CO-B(NMe₂)-B(NMe₂)-(η^5 -C₅H₄)}(CO)₂{Pt(PPh₃)₂}] (75a)

Analog zu **74a** werden 350 mg (0.55 mmol) Li[(η^5 -C₅H₄Li)(CO)₃W] (**35**) in 10 mL Benzol mit 570 μ L (0.22 g, 0.82 mmol, 0.97 M Lösung in Toluol) B₂(NMe₂)Br₂ versetzt. Nach 5 min werden 412 mg (0.55 mmol) [Pt(η^2 -C₂H₄)(PPh₃)₂] hinzugegeben und die Lösung für 2 h gerührt. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand mit Cyclohexan (6 \times 15 mL) über eine Filterkanüle extrahiert. Das Solvens wird erneut entfernt und der Rückstand erst mit Cyclohexan (1 \times 3 mL), dann mit Pentan (3 \times 5 mL) gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

Ausbeute: 224 mg (0.19 mmol, 35%) eines gelben Pulvers.

¹H-NMR (500.0 MHz, C₆D₆): δ = 7.9–6.8 (m, 30 H, Ph), 5.41 (m, 1 H, C₅H₄), 5.37 (m, 1 H, C₅H₄), 5.11 (m, 1 H, C₅H₄), 4.89 (m, 1 H, C₅H₄), 2.75 (s, 3 H, Me), 2.62 (s, 3 H, Me), 2.34 (s, 3 H, Me), 1.74 (s, 3 H, Me) ppm. ¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 43.4 (br, B-C), 34.8 (br, B-O) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 99.5 (s, C₅H₄), 94.6 (s, C₅H₄), 91.5 (s, C₅H₄), 85.2 (s, C₅H₄), 45.0 (s, Me), 41.3 (s, Me), 39.4 (s, Me), 35.8 (s, Me) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = 41.5 (d, ¹J_{Pt-P} = 4293 Hz, ²J_{P-P} = 33 Hz, PPh₃), 31.6 (d, ¹J_{Pt-P} = 2825 Hz, ²J_{P-P} = 33 Hz, PPh₃) ppm.

IR (Hexan) $\tilde{\nu}_{C=O}$ = 1939, 1920 cm⁻¹.

$C_{48}H_{46}B_2N_2O_3P_2PtW$ (1161.38 g mol⁻¹).

[Mo{ η^1, μ -CO-B(NMe₂)-B(NMe₂)-(η^5 -C₅H₄)}(CO)₂{Pt(PPh₃)₂}] (75b)

Wie **75a**, aus 161 mg (0.30 mmol) Li[(η^5 -C₅H₄Li)(CO)₃Mo] (**69**), 0.30 mL (0.13 g, 0.30 mmol, 0.97 M Lösung in Toluol) B₂(NMe₂)Br₂ und 220 mg (0.30 mmol) [Pt(η^2 -C₂H₄)(PPh₃)₂] in 7 mL Benzol. Nach 1 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Cyclohexan über eine Filterkanüle (4 \times 10 mL) extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Solvens wird der Rückstand mit Pentan (2 \times 3 mL) gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 55 mg (0.051 mmol) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H NMR}$ (400.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.0\text{--}6.9$ (m, 30 H, Ph), 5.53 (m, 1 H, C_5H_4), 5.37 (m, 1 H, C_5H_4), 5.25 (m, 1 H, C_5H_4), 5.16 (m, 1 H, C_5H_4), 2.86 (s, 3 H, Me), 2.62 (s, 3 H, Me), 2.43 (s, 3 H, Me), 1.83 (s, 3 H, Me) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 103.2$ (s, C_5H_4), 95.3 (s, C_5H_4), 94.5 (s, C_5H_4), 90.9 (s, C_5H_4), 44.8 (s, Me), 41.5 (s, Me), 39.6 (s, Me), 36.1 (s, Me) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 37.1$ (d, $^1J_{\text{Pt-P}} = 4210$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 38$ Hz, PPh_3), 33.8 (d, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2930$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 38$ Hz, PPh_3) ppm.

$\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{MoN}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Pt}$ (1073.48 g mol $^{-1}$).

SYNTHESE VON ZINNVERBRÜCKTEN ANSA-HALBSANDWICHKOMPLEXEN

Verbesserte Synthese von $t\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{Sn-Sn}(\text{Cl})t\text{Bu}_2$ (79)

In einem 2 L-Dreihalskolben mit 250 mL-Tropftrichter werden 300 mL THF vorgelegt, mit einem Eisbad gekühlt und der Tropftrichter mit 130 g (58.6 mL, 0.50 mol) SnCl_4 gefüllt. Das SnCl_4 wird langsam innerhalb von drei Stunden zugetropft, wobei sofort bei Zugabe ein weißer Niederschlag ausfällt.

In einem zweiten 1 L-Dreihalskolben mit Metallkühler und 500 mL-Tropftrichter werden 31.9 g (1.31 mol, 5% Überschuss) Magnesiumspäne vorgelegt und mit THF überschichtet (ca. 160–170 mL). Das Magnesium wird vorsichtig mit 5 mL (6.25 g, 0.063 mol, 5%) Dichlorethan in kleinen Portionen aktiviert. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10% des *tert*-Butylchlorids (13.5 mL, 0.125 mol) gestartet und danach das restliche *tert*-Butylchlorid (122.5 mL, 1.125 mol) in 470 mL THF (insgesamt 6 Äq.) zugetropft.

Der 2 L-Dreihalskolben mit der $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ -Suspension wird mit einem KPG-Rührer und einem 500 mL-Tropftrichter bestückt. Das auf Raumtemperatur abgekühlte Grignard-Reagenz wird innerhalb von vier Stunden langsam zugetropft, an der Eintropfstelle kommt es dabei zu einer gelbgrünlichen Verfärbung, die jedoch bei weiterem Rühren schnell wieder verschwindet. Anschließend werden KPG-Rührer und

Tropftrichter entfernt und die Mischung 2 h refluxiert, wodurch eine grünlige Lösung erhalten wird.

Das THF wird im HV entfernt, wobei eine große Menge eines weißen Feststoffes verbleibt. Der Feststoff wird von der Kolbenwand entfernt, zerkleinert und anschließend noch einmal gut getrocknet. Der Rückstand wird mit Hexan (3×350 mL) extrahiert, wobei wegen der großen Menge an Feststoff ein KPG-Rührer eingesetzt wird. Die Hexanphasen werden mit einem PE-Schlauch über eine Fritte in einen 1 L-Kolben überführt. Das Hexan wird entfernt und der verbleibende Rückstand gut getrocknet. Der weiße Rückstand wird in einen 100 mL-NS29-Kolben überführt, mit einem Steigrohr versehen und bei 80 °C und voll angelegtem Ölpumpen-Vakuum sublimiert. Die Temperatur des Ölbad soll dabei nicht überschritten werden, da dies sonst zur Zersetzung des Distannans führt, die durch Abscheidung von metallischem Zinn an der Kolbenwand beobachtet wird. Wenn das Steigrohr komplett mit Monostannan bedeckt ist wird die Reaktion belüftet, abgekühlt und der Kolben durch einen Auffangkolben ersetzt. Die Prozedur wird so lange wiederholt, bis sich kein Zinn mehr abscheidet. Das verbliebene Rohprodukt wird aus möglichst wenig Hexan bei -30 °C umkristallisiert.

Ausbeute: 15.8 g (29.5 mmol, 12%) eines weißen, kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.36$ (s, 36 H, $^3J_{\text{HSn}} = 87.0, 83.1$ Hz, $^4J_{\text{HSn}} = 7.3$ Hz, *t*Bu) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 39.5$ (s, $^1J_{\text{CSn}} = 270, 258$ Hz, $^2J_{\text{HSn}} = 39$ Hz, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 30.5 (s, $^2J_{\text{CSn}} = 11$ Hz, CH_3) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 110$ (s, $^1J_{\text{SnSn}} = 1489$ Hz, Sn) ppm.

$[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}(\text{Cl})t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_3]$ (77)

Zu einer Suspension von 250 mg (0.99 mmol, 1.1 Äq.) $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (76) in 15 mL Ether werden 484 mg (0.90 mmol) $t\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{Sn-Sn}(\text{Cl})t\text{Bu}_2$ (79) gegeben und die Reaktionsmischung für 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan (2×15 mL) extrahiert. Die Extrakte werden vereinigt, über Celite filtriert und das Solvens im HV entfernt.

Ausbeute: 535 mg (0.72 mmol, 82%). Gelber Feststoff. Smp.: 106 °C.

$^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.89$ (s, 5 H, Cp), 1.52 (s, 18 H, $^3J_{\text{HSn}} = 73.4$, 70.2 Hz, $^4J_{\text{HSn}} = 6.5$ Hz, $t\text{Bu}_2$), 1.50 (s, 18 H, $^3J_{\text{HSn}} = 73.4$, 70.2 Hz, $^4J_{\text{HSn}} = 5.4$ Hz, $t\text{Bu}_2$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 231.6$, 226.6 (s, CO), 89.7 (s, Cp), 39.1 (s, $2 \times \text{C}_{\text{quart.}}$), 34.8 (s, $^2J_{\text{HSn}} = 9$ Hz, CH_3), 31.7 (s, $^2J_{\text{HSn}} = 16$ Hz, CH_3) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 197$ (s, MoSn), 99 (s, $\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl}$) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}} = 1995$, 1924, 1897 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{ClO}_3\text{MoSn}_2$ (746.39 g mol^{-1}): ber.: C 38.62, H 5.54%. gef.: C 38.04, H 5.55%.

$[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}(\text{Cl})t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_3]$ (78)

138 mg (0.41 mmol, 1.1 Äq.) $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (65) werden in 10 mL Ether gelöst und mit 200 mg (0.37 mmol) $t\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{Sn-Sn}(\text{Cl})t\text{Bu}_2$ (79) versetzt. Nach einer Stunde Rühren wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt mit 2×10 mL Hexan aus dem Rückstand extrahiert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 167 mg (0.20 mmol, 53%). Gelber pulveriger Feststoff. Smp.: 113 °C.

^1H NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.90$ (s, 5 H, Cp), 1.52 (s, 18 H, $^3J_{\text{SnH}} = 72.7$, 69.4 Hz, $^4J_{\text{SnH}} = 6.6$ Hz, $t\text{Bu}_2$), 1.51 (s, 18 H, $^3J_{\text{SnH}} = 73.0$, 69.7 Hz, $^4J_{\text{SnH}} = 5.4$ Hz, $t\text{Bu}_2$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 219.2$ (s, CO), 216.5 (s, CO), 88.4 (s, Cp), 38.9 (s, $2 \times \text{C}_q$), 35.0 (s, $^2J_{\text{SnC}} = 8$ Hz, CH_3), 31.7 (s, $^2J_{\text{SnC}} = 16$ Hz, CH_3) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 96$ (s, $\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl}$), 90 (s, WSn) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}} = 1992$, 1917, 1890 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{ClO}_3\text{Sn}_2\text{W}$ (834.29 g mol^{-1}): ber.: C 34.55, H 4.95%. gef.: C 34.63, H 5.01%.

$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (80)

Zu einer Suspension von 400 mg (0.73 mmol, 1.1 Äq.) $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$ (68) in 15 mL THF werden 357 mg (0.66 mmol) $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ (79) gegeben, woraufhin sich die Suspension sofort nach Zugabe aufklart. Nach einer Stunde Rühren bei RT wird das

Lösemittel im HV entfernt und der braune Rückstand mit Pentan (3×15 mL) über eine Filterkanüle extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck verbleibt ein leuchtend gelbes Pulver.

Ausbeute: 375 mg (0.53 mmol, 72%). Smp.: 149 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.37$ (vt, 2 H, C_5H_4), 4.86 (vt, 2 H, C_5H_4), 1.57 (s, 18 H, $^3J_{\text{HSn}} = 74.2, 71.9$ Hz, $^4J_{\text{HSn}} = 6.2$ Hz, MoSn*t*Bu), 1.33 (s, 18 H, $^3J_{\text{HSn}} = 67.9, 65.4$ Hz, $^4J_{\text{HSn}} = 4.2$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 235.7$ (s, *trans*-CO), 228.6 (s, *cis*-CO), 112.0 (s, *ipso*- C_5H_4), 99.5 (s, $^2J_{\text{CSn}} = 22$ Hz, C_5H_4), 93.5 (s, $^3J_{\text{CSn}} = 14$ Hz, C_5H_4), 34.6 (s, $^1J_{\text{CSn}} = 224, 215$ Hz, C_q), 34.4 (s, $^2J_{\text{CSn}} = 7$ Hz, CH_3), 32.5 (s, $^2J_{\text{CSn}} = 11$ Hz, CH_3), 32.4 (s, $^1J_{\text{CSn}} = 228, 218$ Hz, C_q) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -68$ (s, $^1J_{\text{SnSn}} = 508, 472$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Sn}$), -97 (s, $^1J_{\text{SnSn}} = 508, 472$ Hz, MoSn) ppm.

IR (Hexan) $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1990, 1919, 1892$ cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{MoO}_3\text{Sn}_2$ (709.93 g mol^{-1}). ber.: C 40.50, H 5.68%. gef.: C 40.54, H 5.56%.

$\{[\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{W}(\text{CO})_3\}$ (81)

Analog zu (80), aus 437 mg (0.69 mmol) $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$ (35) und 371 mg (0.69 mmol) $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ (79) in 7 mL Benzol.

Ausbeute: 500 mg (89%). Hellgelber Feststoff. Smp.: 165 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.37$ (vt, 2 H, C_5H_4), 4.73 (vt, 2 H, C_5H_4), 1.58 (s, 18 H, $^3J_{\text{HSn}} = 76.0, 72.0$ Hz, $^4J_{\text{HSn}} = 6.0$ Hz, $\text{WSn}t\text{Bu}$), 1.30 (s, 18 H, $^3J_{\text{HSn}} = 68.0, 64.0$ Hz, $^4J_{\text{HSn}} = 4.0$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 238.9$ (s, *trans*-CO), 229.4 (s, *cis*-CO), 108.6 (s, *ipso*- C_5H_4), 97.8 (s, $^2J_{\text{CSn}} = 20, ^1J_{\text{CW}} = 6$ Hz, C_5H_4), 92.2 (s, $^3J_{\text{CSn}} = 13, ^1J_{\text{CW}} = 6$ Hz, C_5H_4), 34.9 (s, $^1J_{\text{CSn}} = 225, 214$ Hz, C_q), 34.4 (s, $^2J_{\text{CSn}} = 7$ Hz, CH_3), 32.6 (s, $^1J_{\text{CSn}} = 228, 218$ Hz, C_q), 32.3 (s, $^2J_{\text{CSn}} = 12$ Hz, CH_3) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -75$ (s, $^1J_{\text{SnSn}} = 446, 416$ Hz, $^2J_{\text{SnW}} = 73$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Sn}$), -176 (s, $^1J_{\text{SnSn}} = 446, 416$ Hz, $^1J_{\text{SnW}} = 349$ Hz, WSn) ppm.

IR (Hexan) $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1987, 1914, 1888$ cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Sn}_2\text{W}$ (797.83 g mol^{-1}). ber.: C 36.16, H 5.05%. gef.: C 36.08, H 5.26%.

Versuchte Darstellung von $[\{\kappa^1\text{-SnMe}_2\text{SnMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$

a) in Benzol bei RT

33 mg (60 μmol) $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$ (**68**) und 20 mg (54 μmol) $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ werden in jeweils 3 mL Benzol gelöst und miteinander vermischt. Der Ansatz wird 24 h bei RT gerührt, das Lösemittel entfernt und der gelbe Rückstand in C_6D_6 gelöst. Als einziges Produkt der Reaktion wird nur die literaturbekannte Verbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{SnMe}_2]$ ^[165] anhand der NMR-Verschiebungen identifiziert.

b) in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$

Analog zu a), aus 24.5 mg (45 μmol) $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$ (**68**) und 15 mg (41 μmol) $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ in jeweils 3 mL Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Im $^1\text{H-NMR}$ sind nur Signale der Edukte sowie unbestimmbare Zersetzungsprodukte zu erkennen.

c) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$

Analog zu a), aus 49 mg (90 μmol) $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$ (**68**) und 30 mg (81 μmol) $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ in jeweils 6 mL THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Es wird ein brauner Feststoff erhalten, der aus verschiedenen nicht identifizierbaren Produkten besteht.

Versuchte Darstellung von $[\{\kappa^1\text{-SnMe}_2\text{SnMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$

a) in Benzol bei RT

Zu einer Lösung von 41 mg (64 μmol) $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$ (**35**) in 3 mL Benzol werden 21 mg (58 μmol) $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ in 3 mL Benzol gegeben und über Nacht gerührt. Eine Reaktionskontrolle zeigt nur Signale der Ausgangsstoffe. Nach 30 min Erhitzen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine vollständige Zersetzung beider Reaktanden beobachtet.

b) in Toluol bei -78 °C

Entsprechend a), aus 29 mg (45 μmol) $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$ (**35**) und 15 mg (41 μmol) $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ in jeweils 3 mL Toluol bei -78 °C. Nach 2 h Rühren kann nur eine vollständige Zersetzung detektiert werden.

c) in THF bei -78 °C

Wie a), mit 57 mg (90 μmol) $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$ (**35**) und 30 mg (81 μmol) $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ in jeweils 6 mL THF bei -78 °C. Nach Aufwärmen auf RT wird nur ein unbestimmbares Produktgemisch im $^1\text{H-NMR}$ erkannt.

Versuchte Darstellung von $[\{\kappa^1\text{-SnPh}_2\text{SnPh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$

14 mg (26 μmol) $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$ (**68**) und 14 mg (23 μmol) $\text{Ph}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ werden bei -78 °C in jeweils 2 mL THF miteinander vermischt. Nach Auftauen auf RT zeigt das $^1\text{H-NMR}$ jedoch nur Eduktsignale. Nach 1 h Erhitzen auf 80 °C kann nur die vollständige Zersetzung der Ausgangsverbindungen beobachtet werden.

Versuchte Darstellung von $[\{\kappa^1\text{-SnPh}_2\text{SnPh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$

a) in C_6D_6 bei RT

Eine Lösung von 22 mg (35 μmol) $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$ (**35**) in 0.7 mL C_6D_6 wird 22 mg (34 μmol) $\text{Ph}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ versetzt und gut durchmischt, wobei ein weißes Salz ausfällt. Die spektroskopische Untersuchung zeigt allerdings keine Reaktion. Auch nach einem Tag Erhitzen bei 80 °C kann keinerlei Reaktion beobachtet werden.

b) in THF bei RT

Die Lösungen von 18 mg (28 μmol) $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$ (**35**) und 15 mg (24 μmol) $\text{Ph}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ in jeweils 1.5 mL THF werden zusammengegeben und die entstandene Lösung einige Minuten gerührt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt jedoch nur Signale der Ausgangsverbindungen. Es tritt eine vollständige Zersetzung nach 2 h auf 80 °C auf.

c) in THF bei -78 °C

mit gleicher Ansatzgröße wie b), bei -78 °C. Es ist jedoch nur eine vollständige Zersetzung von $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$ zu beobachten.

UMSETZUNG MIT VIERFACH KOORDINIERTEN NICKEL(0)-VERBINDUNGEN

$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (**83**)

Zu einer Lösung von 200 mg (0.28 mmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**80**) in 7 mL Benzol werden 121 mg (0.31 mmol, 1.1 Äq.) $[\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$ gegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Das Lösemittel wird im HV entfernt und der Rückstand durch Chromatographie über AlO_x V mit Hexan als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 169 mg (0.22 mmol, 78%). Gelber Feststoff. Smp.: 161 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 5.63 (vt, 2 H, C_5H_4), 5.08 (vt, 2 H, C_5H_4), 1.75 (s, 18 H, $^3J_{\text{SnH}} = 68.7, 66.5$ Hz, $\text{Sn}t\text{Bu}_2$), 1.44 (s, 18 H, $^3J_{\text{SnH}} = 63.8, 61.1$ Hz, $\text{Sn}t\text{Bu}_2$), 0.98 (s, 9 H, $\text{CN}t\text{Bu}$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 231.1 (s, CO), 202.9 (s, $\text{MoCN}t\text{Bu}$), 98.0 (s, $^2J_{\text{SnC}} = 24$ Hz, C_5H_4), 92.8 (s, $^2J_{\text{SnC}} = 14$ Hz, C_5H_4), 58.2 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.8 (s, $^2J_{\text{SnC}} = 8$ Hz, $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 33.1 (s, $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 32.7 (s, $^2J_{\text{SnC}} = 13$ Hz, $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.4 (s, $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.7 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (186.5 MHz, C_6D_6): δ = -53 (s, MoSn), -64 (s, CSn) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ = 2095 (w, CN), 1914 (w, CO), 1860 (m, CO) cm^{-1} .

$C_{28}H_{49}MoNO_2Sn_2$ (765.05 g mol⁻¹): ber.: C 43.95, H 6.45, N 1.83%; gef.: C 43.89, H 6.72, N 2.06%.

[{ κ^1 -Sn*t*Bu₂Sn*t*Bu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CN*t*Bu)(CO)₂] (84)

Analog zu **83**, aus 200 mg (0.25 mmol) [{ κ^1 -Sn*t*Bu₂Sn*t*Bu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CO)₃] (**81**) und 100 mg (0.27 mmol, 1.1 Äq.) [Ni(CN*t*Bu)₄] in 7 mL Benzol.

Ausbeute: 100 mg (0.12 mmol, 47%). Gelber Feststoff. Smp.: 168 °C.

¹H NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 5.63 (vt, 2 H, C₅H₄), 5.00 (vt, 2 H, C₅H₄), 1.74 (s, 18 H, ³J_{SnH} = 68.7, 66.1 Hz, *t*Bu₂), 1.44 (s, 18 H, ³J_{SnH} = 63.3, 60.5 Hz, *t*Bu₂), 1.00 (s, 9 H, CN*t*Bu) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 220.7 (s, CO), 202.9 (s, MoC*Nt*Bu), 96.4 (s, C₅H₄), 91.3 (s, C₅H₄), 58.5 (s, NC(CH₃)₃), 35.0 (s, SnC(CH₃)₃), 32.6 (s, SnC(CH₃)₃), 31.8 (s, SnC(CH₃)₃), 31.7 (s, SnC(CH₃)₃), 31.0 (s, NC(CH₃)₃) ppm. **¹¹⁹Sn {¹H} NMR** (111.9 MHz, C₆D₆): δ = -69 (s, ¹J_{SnSn} = 1045, 1015 Hz, CSn), -146 (s, ¹J_{SnSn} = 1045, 1015 Hz, ¹J_{WSn} = 198 Hz, WSn) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ = 2094 (w, CN), 1909 (w, CO), 1857 (m, CO) cm⁻¹.

$C_{28}H_{49}NO_2Sn_2W$ (852.95 g mol⁻¹): ber.: C 39.42, H 5.79, N 1.64%; gef.: C 39.55, H 5.74, N 1.84%.

[{ κ^1 -Sn*t*Bu₂Sn*t*Bu₂(η^5 -C₅H₄)}W(PEt₃)(CO)₂] (85)

145 mg (0.27 mmol, 1.25 Äq.) [Ni(PEt₃)₄] werden zu einer Lösung von 174 mg (0.22 mmol) [{ κ^1 -Sn*t*Bu₂Sn*t*Bu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CO)₃] (**81**) in 7 mL Benzol gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösemittel wird im HV entfernt und der Rückstand durch Chromatographie über AlO_x III mit Hexan als Laufmittel isoliert. Das Rohprodukt wird aus Pentan bei -60 °C umkristallisiert.

Ausbeute: 36 mg (0.04 mmol, 19%). Gelber Feststoff. Smp.: 222 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 5.67 (vt, 2 H, C₅H₄), 4.72 (vt, 2 H, C₅H₄), 1.80 (s, 18 H, ³J_{SnH} = 65.4 Hz, *t*Bu₂), 1.50 (s, 18 H, ³J_{SnH} = 60.2 Hz, *t*Bu₂), 1.49–1.44 (m, 6 H, CH₂), 0.85–0.75 (m, 9 H, CH₃) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 226.2 (d,

$^2J_{PC} = 17$ Hz, CO), 94.9 (s, C₅H₄), 91.1 (s, C₅H₄), 35.2 (s, SnC(CH₃)₃), 32.7 (s, SnC(CH₃)₃), 31.9 (s, SnC(CH₃)₃), 31.6 (s, SnC(CH₃)₃), 22.5 (d, $^1J_{PC} = 31$ Hz, CH₂CH₃), 8.4 (d, $^2J_{PC} = 2$ Hz, CH₂CH₃) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 15.6$ (s, $^1J_{WP} = 280$ Hz, $^2J_{SnP} = 95$ Hz, $^3J_{SnP} = 28$ Hz) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (186.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -60$ (s, $^3J_{SnP} = 28$ Hz, CSn), -146 (s, $^2J_{SnP} = 97$ Hz, WSn) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1883$ (w, CO), 1817 (m, CO) cm⁻¹.

C₂₉H₅₅O₂PSn₂W (887.98 g mol⁻¹): ber.: C 39.23, H 6.24%; gef.: C 39.60, H 6.37%.

Versuchte Darstellung von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_2]$

Zu einer Lösung von 20 mg (23 μmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (**81**) in 0.7 mL C₆D₆ wurden 28 mg (25 μmol) [Ni(PPh₃)₄] gegeben und der rotbraune Reaktionsansatz gut vermischt. Im ¹H-NMR-Spektrum sind jedoch nur Signale der Ausgangsverbindung **81** zu erkennen, während das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum verschiedene Zersetzungsprodukte der Nickelverbindung aufweist. Der Ansatz wird verworfen.

INSERTION VON ELEMENTAREN CHALKOGENEN

$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-O-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (**88**)

Eine Lösung von 200 mg (0.25 mmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (**81**) in 10 mL Benzol wird in einem Kolben mit CaCl₂-Trockenrohr für 5 Tage an Luft gerührt. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 \times 5 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Celite filtriert und das Lösungsmittel im HV entfernt.

Ausbeute: 35 mg (0.043 mmol, 17%). Gelber Feststoff. Smp.: 183 °C.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.11$, 4.75 (vt, 2 H, C₅H₄), 1.61 (s, 18 H, $^3J_{HSn} = 77.9$, 74.5 Hz, *t*Bu₂), 1.27 (s, 18 H, $^3J_{HSn} = 80.5$, 76.9 Hz, *t*Bu₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 219.4$ (s, *trans*-CO), 215.7 (s, *cis*-CO), 106.8 (s, *ipso*-C₅H₄), 95.7 (s, C₅H₄), 91.1 (s, C₅H₄), 40.6 (s, C_{quar.}), 34.6 (s, C_{quar.}), 31.7 (s, CH₃), 31.1 (s, CH₃) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -

NMR (111.9 MHz, C₆D₆): $\delta = 170$ (s, $^2J_{\text{SnSn}} = 404$ Hz, $^1J_{\text{SnW}} = 200$ Hz, WSn), -36 (s, $^2J_{\text{SnSn}} = 404$ Hz, C₅H₄Sn) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1995, 1922, 1897$ cm⁻¹.

C₂₄H₄₀O₄Sn₂W (813.83 g mol⁻¹): ber.: C 35.41, H 4.95%; gef.: C 35.12, H 5.09%.

[{ κ^1 -SntBu₂-S-SntBu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CO)₃] (89)

Zu einer Lösung von 303 mg (0.38 mmol) [{ κ^1 -SntBu₂SntBu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CO)₃] (**81**) in 10 mL Benzol werden 32 mg (1.00 mmol) Schwefel gegeben, woraufhin sich die Farbe der Lösung unmittelbar nach Zugabe von gelb nach orange änderte. Es wird noch eine Stunde gerührt und das Lösemittel im HV entfernt. Der Rückstand wird durch Chromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 266 mg (0.32 mmol, 85%). Gelboranger Feststoff. Smp.: 165 °C.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.18$ (vt, 2 H, C₅H₄), 4.69 (vt, 2 H, C₅H₄), 1.61 (s, 18 H, $^3J_{\text{HSn}} = 78.4, 74.9$ Hz, *t*Bu₂), 1.31 (s, 18 H, $^3J_{\text{HSn}} = 81.6, 77.9$ Hz, *t*Bu₂) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 219.6$ (s, *trans*-CO), 215.5 (s, *cis*-CO), 106.3 (s, *ipso*-C₅H₄), 95.5 (s, $^2J_{\text{CSn}} = 29$ Hz, C₅H₄), 92.4 (s, $^3J_{\text{CSn}} = 24$ Hz, C₅H₄), 39.0 (s, $^1J_{\text{CSn}} = 279$ Hz, C_{quar.}), 34.3 (s, $^1J_{\text{CSn}} = 136$ Hz, C_{quar.}), 32.4 (s, CH₃), 31.2 (s, CH₃) ppm. **¹¹⁹Sn{¹H}-NMR** (111.9 MHz, C₆D₆): $\delta = 172$ (s, $^1J_{\text{SnW}} = 244$ Hz, $^2J_{\text{SnSn}} = 198$ Hz, WSn), 42 (s, $^2J_{\text{SnSn}} = 198$ Hz, C₅H₄Sn) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{(C=O)}} = 1999, 1928, 1903$ cm⁻¹.

C₂₄H₄₀O₃SSn₂W (829.90 g mol⁻¹): ber.: C 34.73, H 4.85, S 3.86%; gef.: C 34.80, H 4.71, S 3.85%.

[{ κ^1 -SntBu₂-Se-SntBu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CO)₃] (90)

40 mg (0.51 mmol) graues Selen werden zu einer Lösung von 300 mg (0.38 mmol) [{ κ^1 -SntBu₂SntBu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CO)₃] (**81**) in 10 mL Benzol gegeben und die Mischung eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand in 25 mL

Hexan suspendiert. Die Suspension wird über Celite filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 240 mg (0.27 mmol, 73%). Oranger Feststoff, Smp.: 166 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 5.21 (vt, 2 H, C_5H_4), 4.71 (vt, 2 H, C_5H_4), 1.59 (s, 18 H, $^3J_{\text{HSn}} = 78.3, 74.8$ Hz, $t\text{Bu}_2$), 1.27 (s, 18 H, $^3J_{\text{HSn}} = 81.9, 78.3$ Hz, $t\text{Bu}_2$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 219.7 (s, *trans*-CO), 215.7 (s, *cis*-CO), 107.2 (s, *ipso*- C_5H_4), 95.7 (s, $^2J_{\text{CSn}} = 28$ Hz, C_5H_4), 92.6 (s, $^3J_{\text{CSn}} = 23$ Hz, C_5H_4), 38.2 (s, $\text{C}_{\text{quar.}}$), 34.1 (s, $\text{C}_{\text{quar.}}$), 32.7 (s, CH_3), 31.3 (s, CH_3) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, C_6D_6): δ = 156 (s, $^1J_{\text{SnSe}} = 988$ Hz, $^1J_{\text{SnW}} = 243$ Hz, $^2J_{\text{SnSn}} = 175$ Hz, WSn), 42 (s, $^1J_{\text{SnSe}} = 1427$ Hz, $^2J_{\text{SnSn}} = 175$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Sn}$) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1998, 1928, 1903$ cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Sn}_2\text{SeW}$ (876.79 g mol^{-1}): ber.: C 32.88, H 4.60%; gef.: C 32.76, H 4.68%.

$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Te-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (91)

Analog zu **90**, aus 164 mg (0.21 mmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (**81**) und 50 mg (0.39 mmol) Tellur in 10 mL Benzol, 48 h unter Rückfluss.

Ausbeute: 137 mg (0.15 mmol, 72%). Oranger Feststoff. Smp.: 191 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 5.27 (vt, 2 H, C_5H_4), 4.76 (vt, 2 H, C_5H_4), 1.56 (s, 18 H, $^3J_{\text{HSn}} = 78.1, 74.6$ Hz, $t\text{Bu}_2$), 1.26 (s, 18 H, $^3J_{\text{HSn}} = 81.9, 78.2$ Hz, $t\text{Bu}_2$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 219.9 (s, *trans*-CO), 216.2 (s, *cis*-CO), 108.8 (s, *ipso*- C_5H_4), 96.2 (s, C_5H_4), 92.5 (s, C_5H_4), 36.3 (s, $\text{C}_{\text{quar.}}$), 33.5 (s, $\text{C}_{\text{quar.}}$), 33.2 (s, CH_3), 31.4 (s, CH_3) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, C_6D_6): δ = 114 (s, $^1J_{\text{SnTe}} = 2311$ Hz, $^1J_{\text{SnW}} = 234$ Hz, $^2J_{\text{SnSn}} = 126$ Hz, WSn), 42 (s, $^1J_{\text{SnTe}} = 3679$ Hz, $^2J_{\text{SnSn}} = 126$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Sn}$) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1998, 1928, 1902$ cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Sn}_2\text{TeW}$ (925.43 g mol^{-1}): ber.: C 31.15, H 4.36%; gef.: C 31.26, H 4.31%.

Versuchte Darstellung von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-O-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$

Eine Lösung von 177 mg (0.25 mmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**80**) in 10 mL Benzol wird in einem Kolben mit CaCl_2 -Trockenrohr für 5 Tage an Luft gerührt. Im $^1\text{H-NMR}$ sind jedoch neben Signalen des Edukts **80** nur Resonanzen verschiedener nicht bestimmbarer Zersetzungsprodukte zu erkennen. Der Ansatz wird verworfen.

Versuchte Darstellung von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-S-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$

30 mg (42.3 μmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**80**) werden in 0.7 mL C_6D_6 gelöst und mit einem Überschuss Schwefel versetzt, woraufhin sich die Lösung schlagartig von gelb nach rot verfärbt. Im $^1\text{H-NMR}$ sind neben Signalen des Produkts bei $\delta = 5.36$, 4.78, 1.61 und 1.28 ppm in einer Ausbeute von etwa 10% viele Resonanzen verschiedener nicht bestimmbarer Zersetzungsprodukte zu erkennen, die weder durch Säulenchromatographie über AlO_x V mit Hexan als Laufmittel noch mittels Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Hexan abgetrennt werden können. Ein Reaktionsansatz gleicher Größe bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol führt zu demselben Ergebnis. Der Ansatz wird verworfen.

Versuchte Darstellung von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Se-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$

Zu einer Lösung von 35.5 mg (50.0 μmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**80**) in 0.7 mL C_6D_6 wird eine Spatelspitze graues Selen gegeben und der Ansatz gut durchmischt. Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt neben geringen Spuren der Ausgangsverbindung noch Singulettverschiedener Zersetzungsprodukte bei $\delta = 4.92$, 4.73, 1.50, 1.41 und 1.32 ppm.

Versuchte Darstellung von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Te-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$

Analog zu **91**, aus 35.5 mg (50.0 μmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**80**) in 0.7 mL C_6D_6 mit einer Spatelspitze Tellur bei RT. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden die

gleichen Signale bei $\delta = 4.92, 4.73, 1.50, 1.41$ und 1.32 ppm wie bei der Reaktion mit Selen detektiert, was auf einen identischen Zersetzungsprozess schließen lässt.

[{ κ^1 -SntBu₂-S-SntBu₂(η^5 -C₅H₄)}Mo(CN*t*Bu)(CO)₂] (92)

Eine Lösung von 57 mg (75 μ mol) [{ κ^1 -SntBu₂SntBu₂(η^5 -C₅H₄)}Mo(CO)₃] (**83**) in 0.7 mL C₆D₆ wird mit einer Spatelspitze Schwefel versetzt und der Reaktionsfortschritt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach etwa einer Stunde wird die vollständige Umsetzung beobachtet, daraufhin das Lösungsmittel entfernt und der braune Rückstand durch Säulenchromatographie über AlOx III mit Hexan als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 22 mg (28 μ mol, 37%). Gelber Feststoff. Smp.: 155 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.35, 5.04$ (vt, 2 H, Cp), 1.77 (s, 18 H, ³J_{HSn} = 71.8, 68.6 Hz, *t*Bu₂), 1.39 (s, 18 H, ³J_{HSn} = 78.6, 75.1 Hz, *t*Bu₂), 0.96 (s, 9 H, CN*t*Bu) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 230.9$ (s, CO), 104.9 (s, C_{ipso}), 94.7, 93.4 (s, C₅H₄), 58.6 (s, CNC(CH)₃), 38.3, 33.5 (s, C(CH)₃), 32.6, 31.4 (s, C(CH)₃), 30.5 (s, CNC(CH)₃) ppm. ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): $\delta = 299$ (s, ²J_{SnSn} = 185 Hz, Mo-Sn), 49 (s, ²J_{SnSn} = 185 Hz, C-Sn) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 2117$ (w, CN), 1929 (w, CO), 1858 (m, CO) cm⁻¹.

C₂₈H₄₉MoNO₂SSn₂ (797.12 g mol⁻¹): ber.: C 42.19, H 6.20, N 1.76, S 4.02; gef.: C 41.27, H 6.13, N 1.73, S 3.65.

[{ κ^1 -SntBu₂-S-SntBu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CN*t*Bu)(CO)₂] (93)

Wie **92**, aus 64 mg (75 μ mol) [{ κ^1 -SntBu₂SntBu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CO)₃] (**84**) in 0.7 mL C₆D₆. Reaktionsdauer 2 h.

Ausbeute: 39 mg (44 μ mol, 59%). Hellgelber Feststoff. Smp.: 159 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.36$ (pt, 2 H, C₅H₄), 5.00 (pt, 2 H, C₅H₄), 1.77 (s, 18 H, ³J_{SnH} = 71.3, 68.2 Hz, *t*Bu₂), 1.38 (s, 18 H, ³J_{SnH} = 79.1, 75.5 Hz, *t*Bu₂), 0.98 (s, 9 H, CN*t*Bu) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 220.3$ (s, CO), 158.5 (s, CNC(CH)₃), 102.1 (s, C_{ipso}), 92.9 (s, ²J_{SnC} = 31 Hz, C₅H₄), 92.7 (s, ³J_{SnC} = 26 Hz, C₅H₄), 58.8 (s,

CNC(CH₃)₃, 37.5 (s, ¹J_{SnC} = 263, 251 Hz, SnC(CH₃)₃), 33.7 (s, ¹J_{SnC} = 406, 388 Hz, SnC(CH₃)₃), 32.7 (s, SnC(CH₃)₃), 31.4 (s, SnC(CH₃)₃), 30.7 (s, CNC(CH₃)₃) ppm.
¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = 193 (s, ¹J_{W_{Sn}} = 341 Hz, ²J_{SnSn} = 178 Hz, MoSn), 52 (s, ²J_{SnSn} = 178 Hz, CSn) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2107 (w, CN), 1923 (w, CO), 1849 (m, CO) cm⁻¹.

C₂₈H₄₉NO₂SSn₂W (887.10 g mol⁻¹). ber.: C 38.00, H 5.58, N 1.58, S 3.62; gef.: C 38.01, H 5.70, N 1.45, S 3.31.

[{κ¹-SntBu₂-Se-SntBu₂(η⁵-C₅H₄)}Mo(CNtBu)(CO)₂] (94)

Zu einer Lösung von 57 mg (75 μmol) [{κ¹-SntBu₂SntBu₂(η⁵-C₅H₄)}Mo(CNtBu)(CO)₂] (83) in 1 mL C₆D₆ wird ein Überschuss graues Selen gegeben und die Suspension für 3.5 h auf 80 °C erhitzt, bis eine ¹H-NMR-Kontrolle vollständigen Umsatz detektiert. Das Lösemittel wird im HV entfernt und der Rückstand in 5 mL Hexan suspendiert. Die Mischung wird über Celite filtriert, um überschüssiges Selen zu entfernen. Die erhaltene Lösung wird eingedampft und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 33 mg (39 μmol, 52%). Gelber Feststoff. Smp.: 191 °C.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 5.37, 5.06 (vt, 2 H, Cp), 1.75 (s, 18 H, ³J_{H_{Sn}} = 71.7, 68.5 Hz, tBu₂), 1.38 (s, 18 H, ³J_{H_{Sn}} = 78.9, 75.4 Hz, tBu₂), 0.96 (s, 9 H, CNtBu) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 230.9 (s, CO), 106.2 (s, C_{ipso}), 94.9, 93.5 (s, C₅H₄), 58.7 (s, CNC(CH)₃), 37.5, 33.3 (s, C(CH)₃), 32.8, 31.5 (s, C(CH)₃), 30.4 (s, CNC(CH)₃) ppm. ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = 290 (s, ¹J_{SnSe} = 932 Hz, ²J_{SnSn} = 163 Hz, Mo-Sn), 43 (s, ¹J_{SnSe} = 1405 Hz, ²J_{SnSn} = 163 Hz, C-Sn) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2108 (w, CN), 1922 (w, CO), 1853 (m, CO) cm⁻¹.

C₂₈H₄₉MoNO₂SeSn₂ (844.01 g mol⁻¹): ber.: C 39.85, H 5.85, N 1.66%, gef.: C 40.20, H 5.94, N 1.84%.

[{ κ^1 -Sn*t*Bu₂-Se-Sn*t*Bu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CN*t*Bu)(CO)₂] (95)

Wie **94**, aus 61 mg (72 μ mol) [{ κ^1 -Sn*t*Bu₂Sn*t*Bu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CN*t*Bu)(CO)₂] (**84**) in 1 mL C₆D₆ mit einem Überschuss Selen, 3 h bei 80 °C.

Ausbeute: 11 mg (12 μ mol, 17%). Gelber Feststoff.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 5.37, 5.02 (vt, 2 H, Cp), 1.76 (s, 18 H, ³J_{H_{Sn}} = 71.2, 68.1 Hz, *t*Bu₂), 1.37 (s, 18 H, ³J_{H_{Sn}} = 79.3, 75.8 Hz, *t*Bu₂), 0.97 (s, 9 H, CN*t*Bu) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 220.4 (s, CO), 103.3 (s, C_{ipso}), 93.1, 92.9 (s, C₅H₄), 58.8 (s, CNC(CH)₃), 36.7, 33.5 (s, C(CH)₃), 32.9, 31.5 (s, C(CH)₃), 30.7 (s, CNC(CH)₃) ppm.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = 184 (s, ¹J_{SnSe} = 918 Hz, ¹J_{W_{Sn}} = 340 Hz, ²J_{SnSn} = 155 Hz, W-Sn), 43 (s, ¹J_{SnSe} = 1429 Hz, ²J_{SnSn} = 155 Hz, C-Sn) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2105 (w, CN), 1916 (w, CO), 1846 (m, CO) cm⁻¹.

C₂₈H₄₉NO₂SeSn₂W (931.91 g mol⁻¹): ber.: C 36.09, H 5.30, N 1.50%, gef.: C 36.44, H 5.46, N 1.55%.

[{ κ^1 -Sn*t*Bu₂-Te-Sn*t*Bu₂(η^5 -C₅H₄)}Mo(CN*t*Bu)(CO)₂] (96)

Wie **94**, aus 57 mg (75 μ mol) [{ κ^1 -Sn*t*Bu₂Sn*t*Bu₂(η^5 -C₅H₄)}Mo(CN*t*Bu)(CO)₂] (**83**) in 1 mL C₆D₆ mit einem Überschuss grauem Tellur, 48 h bei 80 °C.

Ausbeute: 22 mg (25 μ mol, 33%). Gelber Feststoff. Smp.: 216 °C.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 5.41, 5.10 (vt, 2 H, Cp), 1.73 (s, 18 H, ³J_{H_{Sn}} = 71.5, 68.4 Hz, *t*Bu₂), 1.38 (s, 18 H, ³J_{H_{Sn}} = 79.0, 75.5 Hz, *t*Bu₂), 0.96 (s, 9 H, CN*t*Bu) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 231.2 (s, CO), 109.0 (s, C_{ipso}), 95.6, 93.5 (s, C₅H₄), 58.7 (s, CNC(CH)₃), 35.6 (s, C(CH)₃), 33.3 (s, C(CH)₃), 32.7 (s, C(CH)₃), 31.6 (s, C(CH)₃), 30.5 (s, CNC(CH)₃) ppm.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = 255 (s, ¹J_{SnTe} = 2150 Hz, ²J_{SnSn} = 102 Hz, Mo-Sn), 16 (s, ¹J_{SnTe} = 3635 Hz, ²J_{SnSn} = 102 Hz, C-Sn) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2111 (w, CN), 1923 (w, CO), 1853 (m, CO) cm⁻¹.

C₂₈H₄₉MoNO₂TeSn₂ (892.65 g mol⁻¹): ber.: C 37.67, H 5.53, N 1.57%, gef.: C 38.42, H 5.82, N 1.82%.

[{ κ^1 -Sn*t*Bu₂-Te-Sn*t*Bu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CN*t*Bu)(CO)₂] (97)

Wie **94**, aus 64 mg (75 μ mol) [{ κ^1 -Sn*t*Bu₂Sn*t*Bu₂(η^5 -C₅H₄)}W(CN*t*Bu)(CO)₂] (**84**) in 1 mL C₆D₆ mit einem Überschuss grauem Tellur, 48 h bei 80 °C.

Ausbeute: 43 mg (44 μ mol, 58%). Gelber Feststoff. Smp.: 201 °C. ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 5.39, 5.08 (vt, 2 H, Cp), 1.73 (s, 18 H, ³J_{HSn} = 71.0, 67.9 Hz, *t*Bu₂), 1.37 (s, 18 H, ³J_{HSn} = 79.4, 76.0 Hz, *t*Bu₂), 0.98 (s, 9 H, CN*t*Bu) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 220.6 (s, CO), 105.7 (s, C_{ipso}), 93.9, 93.0 (s, C₅H₄), 58.9 (s, CNC(CH)₃), 34.9 (s, C(CH)₃), 33.3 (s, C(CH)₃), 32.9 (s, C(CH)₃), 31.6 (s, C(CH)₃), 30.8 (s, CNC(CH)₃) ppm. ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = 152 (s, ¹J_{SnTe} = 2130 Hz, ¹J_{WSn} = 335 Hz, ²J_{SnSn} = 95 Hz, W-Sn), 21 (s, ¹J_{SnTe} = 3700 Hz, ²J_{SnSn} = 95 Hz, C-Sn) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2102 (w, CN), 1916 (w, CO), 1844 (m, CO) cm⁻¹.

C₂₈H₄₉NO₂TeSn₂W (980.55 g mol⁻¹): ber.: C 34.30, H 5.04, N 1.43%, gef.: C 34.95, H 5.19, N 1.63%.

INSERTION VON PALLADIUM(0)-VERBINDUNGEN

[{ κ^1 -Sn*t*Bu₂-{Pd(CN*t*Bu)₂}-Sn*t*Bu₂(η^5 -C₅H₄)}Mo(CN*t*Bu)(CO)₂] (98)

Eine Lösung von 30 mg (39 μ mol) [{ κ^1 -Sn*t*Bu₂Sn*t*Bu₂(η^5 -C₅H₄)}Mo(CN*t*Bu)(CO)₂] (**83**) in 1 mL Toluol wird bei -78 °C mit einer Lösung von 11 mg (39 μ mol) [Pd(CN*t*Bu)₂] in 2 mL Toluol versetzt und langsam auf RT erwärmt. Das Lösemittel wird entfernt, der Rückstand in 10 mL Hexan suspendiert und über Celite filtriert. Das Filtrat wird bis auf etwa 0.5 mL eingeeengt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Die Reaktionsmischung wird auf -60 °C abgekühlt und mit Hexan gewaschen (3 \times 0.5 mL).

Ausbeute: 19 mg (18 μ mol, 47%). Leuchtend gelber Feststoff. Smp.: 123 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 5.83 (br.s., 2 H, C₅H₄), 5.01 (vt, 2 H, C₅H₄), 1.80 (s, 18 H, ³J_{SnH} = 61.4, 58.8 Hz, Sn*t*Bu₂), 1.50 (s, 18 H, Sn*t*Bu₂), 0.97 (s, 18 H, PdCN*t*Bu) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 225.9 (s, CO), 118.0 (s, C_{ipso}), 98.3 (s, C₅H₄), 92.3 (s., C₅H₄), 56.2 (s, PdCNC(CH₃)₃), 36.0 (br.s., SnC(CH₃)₃), 33.4 (br.s., SnC(CH₃)₃), 31.6 (s.,

$\text{Sn}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$, 30.6 (s, $\text{Sn}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 29.7 (br.s., $\text{PdCNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), ppm. $^{119}\text{Sn}\{\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 254$ (s, $^2J_{\text{SnSn}} = 162$ Hz, MoSn), 127 (s, $^2J_{\text{SnSn}} = 162$ Hz, CSn) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2152$ (w, CN), 2132 (w, CN), 1905 (w, CO), 1851 (m, CO) cm^{-1} .

$\text{C}_{38}\text{H}_{67}\text{MoN}_3\text{O}_2\text{PdSn}_2$ (1037.74 g mol^{-1}).

$[\{\kappa^1\text{-SntBu}_2\text{-}\{\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2\}\text{-SntBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (99)

Wie **98**, aus 85 mg (100 μmol) $[\{\kappa^1\text{-SntBu}_2\text{SntBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (**84**) und 28 mg (100 μmol) $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ in 5 mL Toluol.

Ausbeute: 40 mg (36 μmol , 36%). Leuchtend gelber Feststoff. Smp.: 90 °C (Zersetzung).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.85$ (br.s., 2 H, C_5H_4), 5.00 (vt, 2 H, C_5H_4), 1.81 (s, 18 H, $^3J_{\text{SnH}} = 61.0, 58.5$ Hz, SntBu_2), 1.49 (s, 18 H, $^3J_{\text{SnH}} = 57.8, 55.9$ Hz, SntBu_2), 0.96 (s, 18 H, $\text{PdCN}t\text{Bu}$) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 224.8$ (s, CO), 115.3 (s, C_{ipso}), 97.2 (s, C_5H_4), 91.7 (s., C_5H_4), 56.6 (s, $\text{PdNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 36.2 (br.s., $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 33.4 (s, $\text{Sn}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 33.4 (br.s., $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 32.2 (s, $\text{Sn}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 29.7 (br.s., $\text{PdC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), ppm. $^{119}\text{Sn}\{\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 167$ (s, $^2J_{\text{SnSn}} = 205$ Hz, $^1J_{\text{WSn}} = 98$ Hz, W-Sn), 139 (s, $^2J_{\text{SnSn}} = 205$ Hz, C-Sn) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2153$ (w, CN), 2134 (w, CN), 1898 (w, CO), 1847 (m, CO) cm^{-1} .

$\text{C}_{38}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_2\text{PdSn}_2\text{W}$ (1125.64 g mol^{-1}).

$[\{\kappa^1\text{-SntBu}_2\text{-}\{\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2\}\text{-SntBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (100)

Wie **98**, aus 53 mg (75 μmol) $[\{\kappa^1\text{-SntBu}_2\text{SntBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**80**) und 21 mg (75 μmol) $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ in 5 mL Toluol.

Ausbeute: 16 mg (16 μmol , 22%). Gelber Feststoff. Smp.: 70 °C (Zersetzung).

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.92$ (br.s., 2 H, C_5H_4), 5.25 (vt, 2 H, C_5H_4), 1.94 (s, 18 H, $^3J_{\text{SnH}} = 56.8, 54.7$ Hz, SntBu_2), 1.60 (s, 18 H, $^3J_{\text{SnH}} = 55.5, 53.8$ Hz, SntBu_2), 1.09 (s, 9 H, $\text{CN}t\text{Bu}$), 0.99 (s, 18 H, $\text{PdCN}t\text{Bu}$) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 184.1$ (s, $\text{Mo}\underline{\text{C}}\text{N}t\text{Bu}$), 115.1 (s, C_{ipso}), 96.3 (s, C_5H_4), 92.6 (br.s., C_5H_4), 58.0 (s, $\text{PdNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 56.2 (s, $\text{MoNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 36.4 (br.s., $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 33.6 (br.s., $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$),

31.2 (s, $2 \times \text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.1 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 29.6 (br.s., $\text{PdC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (186.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 259$ (s, $^2J_{\text{SnSn}} = 230$ Hz, Mo–Sn), 144 (s, $^2J_{\text{SnSn}} = 230$ Hz, C–Sn) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2158$ (w, CN), 2139 (w, CN), 1976 (m, CO), 1905 (w, CO), 1881 (m, CO) cm^{-1} .

$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{MoN}_2\text{O}_2\text{PdSn}_2$ (982.62 g mol^{-1}).

$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-}\{\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2\}\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (101)

Wie **98**, aus 120 mg (150 μmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (**81**) und 41 mg (150 μmol) $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ in 7 mL Toluol.

Ausbeute: 63 mg (59 μmol , 39%). Leuchtend gelber Feststoff. Smp.: 86 °C (Zersetzung).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.85$ (br.s., 2 H, C_5H_4), 5.00 (pt, 2 H, C_5H_4), 1.81 (s, 18 H, $^3J_{\text{SnH}} = 61.0, 58.5$ Hz, $\text{Sn}t\text{Bu}_2$), 1.49 (s, 18 H, $^3J_{\text{SnH}} = 57.8, 55.9$ Hz, $\text{Sn}t\text{Bu}_2$), 0.96 (s, 18 H, $\text{PdCN}t\text{Bu}$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 224.8$ (s, CO), 115.3 (s, C_{ipso}), 97.2 (s, C_5H_4), 91.7 (s., C_5H_4), 56.6 (s, $\text{PdCNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 36.2 (br.s., $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 33.4 (s, $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 33.4 (br.s., $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 32.2 (s, $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 29.7 (br.s., $\text{PdCNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 167$ (s, $^2J_{\text{SnSn}} = 205$ Hz, $^1J_{\text{WSn}} = 98$ Hz, WSn), 139 (s, $^2J_{\text{SnSn}} = 205$ Hz, CSn) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2158$ (w, CN), 2139 (w, CN), 1973 (m, CO), 1899 (w, CO), 1876 (m, CO) cm^{-1} .

$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2\text{PdSn}_2\text{W}$ (1070.52 g mol^{-1}).

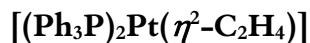
INSERTION VON PLATIN(0)-VERBINDUNGEN

Reaktion von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (81**) mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$**

Zu einer Lösung von 20.0 mg (25 μmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (**81**) in 0.7 mL C_6D_6 werden 19.0 mg (25 μmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ gegeben und der Ansatz gut

vermischt. Eine NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt auch nach zwei Tagen bei RT keine Reaktion.

Reaktion von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (83**) mit**



Analog zu **81**, aus 8.0 mg (11 μmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Mo}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (**83**) und 7.0 mg (11 μmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ in 0.7 mL C_6D_6 . Keine Reaktion bei RT, nach 2 h Erhitzen auf 80 °C wird die langsame Zersetzung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ beobachtet

Reaktion von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (84**) mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$**

Analog zu **81**, aus 21.0 mg (25.0 μmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (**84**) und 19.0 mg (25.0 μmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ in 0.7 mL C_6D_6 .

Reaktion von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (81**) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$**

16.7 mg (25 μmol) $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ werden im HV mit einer Heißluftpistole erhitzt, bis sich $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ als oranges Öl bildet. Es wird noch 15 min im Vakuum getrocknet, um überschüssiges PEt_3 zu entfernen. Das Öl wird in 0.3 mL C_6D_6 gelöst und mit einer Lösung von 20.0 mg (25 μmol) $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}(\text{CO})_3]$ (**81**) in 0.7 mL C_6D_6 versetzt, woraufhin sich die Reaktionsmischung erst leicht rot färbt, nach etwa 5 min abdunkelt und nach 30 min eine orange Lösung ergibt. Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben Signalen des *ansa*-Komplexes **81** nur sehr breite Signale im Bereich der Ethylgruppen zu erkennen, das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zeigt eine vollständige Zersetzung von $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$.

BIS(STANNYL)-HALBSANDWICHKOMPLEXE

[{ η^5 -C₅H₄(SnMe₃)}Mo(CO)₃(SnMe₃)] (102)

Zu einer Suspension von 773 mg (1.41 mmol) Li[Mo(η^5 -C₅H₄Li)(CO)₃] (**68**) in 15 mL THF werden 620 mg (3.10 mmol, 2.2 Äq.) Me₃SnCl gegeben. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand über eine Filterkanüle mit Pentan (3 × 15 mL) extrahiert. Das Solvens wird unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Feststoff im HV getrocknet.

Ausbeute: 533 mg (0.93 mmol, 66%), Hellgelber Feststoff. Smp.: 64 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 4.80, 4.70 (vt, 2 H, Cp), 0.53 (s, 9 H, ²J_{H_{Sn}} = 48.6, 46.4 Hz, SnMe₃), 0.17 (s, 9 H, ²J_{H_{Sn}} = 56.8, 54.3 Hz, SnMe₃) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 227.9 (s, *trans*-CO), 225.7 (s, 2x *cis*-CO), 95.7 (s, ²J_{C_{Sn}} = 42 Hz, Cp), 93.4 (s, ³J_{C_{Sn}} = 32 Hz, Cp), -4.2 (s, ¹J_{C_{Sn}} = 273, 260 Hz, SnMe₃), -11.3 (s, ¹J_{C_{Sn}} = 369, 353 Hz, SnMe₃) ppm. **¹¹⁹Sn{¹H}-NMR** (186.5 MHz, C₆D₆): δ = 121 (s, ¹J_{SnC} = 271 Hz, SnMe₃), -11 (s, ¹J_{SnC} = 369 Hz, SnMe₃) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 1994, 1922, 1898 cm⁻¹.

C₁₄H₂₂MoO₃Sn₂ (571.68 g mol⁻¹): ber.: C 29.41, H 3.88%; gef.: C 29.23, H 3.92%.

[{ η^5 -C₅H₄(SnMe₃)}Mo(CO)₃(SnMe₂Cl)] (103)

Zu einer Lösung von 250 mg (0.44 mmol) [{C₅H₄(SnMe₃)}Mo(CO)₃(SnMe₃)] (**102**) in 10 mL Benzol werden 95 mg (0.44 mmol) Me₂SnCl₂ gegeben und die Mischung für drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wird im HV entfernt und der Rückstand vier Stunden bei 80 °C unter Vakuum getrocknet, um das entstandene Me₃SnCl zu entfernen. Das Rohprodukt wird über AlO_x V mit Hexan als Laufmittel chromatographiert, woraufhin ein gelber Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 71 mg (0.12 mmol, 27%). Smp.: 61 °C.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 4.99, 4.76 (vt, 2 H, Cp), 0.87 (s, 6 H, ²J_{H_{Sn}} = 46.9, 44.8 Hz, SnMe₃), 0.12 (s, 9 H, ²J_{H_{Sn}} = 58.1, 55.6 Hz, SnMe₃) ppm. **¹³C{¹H}-NMR**

(75.5 MHz, C₆D₆): δ = 230.0 (s, *trans*-CO), 224.6 (s, 2x *cis*-CO), 96.9 (s, ²J_{CSn} = 39 Hz, Cp), 94.9 (s, ³J_{CSn} = 29 Hz, Cp), 4.5 (s, ¹J_{CSn} = 268, 256 Hz, SnMe₃), -8.3 (s, ¹J_{CSn} = 371, 354 Hz, SnMe₃) ppm. ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ = 343 (s, SnMe₂Cl), -8 (s, SnMe₃) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})}$ = 1994, 1931, 1901 cm⁻¹.

C₁₃H₁₉ClO₃MoSn₂ (592.10 g mol⁻¹): ber.: C 26.37, H 3.23%; gef.: C 26.86, H 3.40%.

[{ η^5 -C₅H₄(SnMe₂Cl)}Mo(CO)₃(SnMe₂Cl)] (104)

200 mg (0.35 mmol) [{C₅H₄(SnMe₃)}Mo(CO)₃(SnMe₃)] (102) werden in 5 mL Benzol gelöst und mit einer Lösung von 286 mg (0.70 mmol, 2 Äq.) SnCl₄ · 2 OEt₂ in 10 mL Benzol versetzt. Nach 20 min Rühren wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand 2 h im HV bei 50 °C getrocknet. Der Rückstand wird mit Hexan (4 × 10 mL) über eine Filterkanüle extrahiert und nach Entfernen des Solvens *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 127 mg (0.21 mmol, 59%). Gelber pulveriger Feststoff. Smp.: 85 °C.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 4.96, 4.71 (vt, 2 H, Cp), 0.78 (s, 6 H, ²J_{HSn} = 46.5, 44.4 Hz, SnMe₂Cl), 0.17 (s, 6 H, ²J_{HSn} = 66.3, 63.3 Hz, SnMe₂Cl) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 228.0 (s, *trans*-CO), 223.7 (s, 2x *cis*-CO), 97.0 (s, ²J_{CSn} = 52 Hz, Cp), 94.2 (s, ³J_{CSn} = 39 Hz, Cp), 4.5 (s, ¹J_{CSn} = 264, 252 Hz, SnMe₂Cl), 0.8 (s, ¹J_{CSn} = 459, 439 Hz, SnMe₂Cl) ppm. ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (186.5 MHz, C₆D₆): δ = 77 (s, SnMe₂Cl), -9 (s, SnMe₂Cl) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})}$ = 2017, 1950, 1917 cm⁻¹.

C₁₂H₁₆Cl₂O₃MoSn₂ (612.52 g mol⁻¹): ber.: C 23.53, H 2.63%; gef.: C 24.00, H 2.75%.

[{ η^5 -C₅H₄(SnMe₂Cl)}Mo(CO)₃(SnMeCl₂)] (105)

Zu einer Lösung von 981 mg (1.72 mmol) [{C₅H₄(SnMe₃)}Mo(CO)₃(SnMe₃)] (102) in 20 mL Benzol werden 0.60 mL (1.34 g, 5.15 mmol, 3 Äq.) SnCl₄ gegeben und die Lösung für 1 h gerührt. Das Lösemittel wird im HV entfernt und der Rückstand mit Hexan (2 × 10 mL) gewaschen.

Ausbeute: 794 mg (1.25 mmol, 73%): Gelber Feststoff. Smp.: 93 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 5.02, 4.66 (vt, 2 H, Cp), 1.03 (s, 3 H, $^2J_{\text{HSn}} = 45.0$, 43.3 Hz, SnMeCl_2), 0.60 (s, 6 H, $^2J_{\text{HSn}} = 66.2$, 63.2 Hz, SnMe_2Cl) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 226.6 (s, *trans*-CO), 222.5 (s, 2x *cis*-CO), 98.1 (s, $^2J_{\text{CSn}} = 51$ Hz, Cp), 95.2 (s, $^3J_{\text{CSn}} = 36$ Hz, Cp), 13.3 (s, $^1J_{\text{CSn}} = 277$ Hz, SnMeCl_2), 0.8 (s, $^1J_{\text{CSn}} = 457$, 437 Hz, SnMe_2Cl) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (186.5 MHz, C_6D_6): δ = 377 (s, SnMeCl_2), 81 (s, SnMe_2Cl) ppm.

IR (Dichlormethan): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2033, 1969, 1935 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{MoO}_3\text{Sn}_2$ (632.94 g mol $^{-1}$): ber.: C 20.87, H 2.07%; gef.: C 21.24, H 2.24%.

Versuche zur reduktiven Kopplung mit $[\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2]$

a) Umsetzung mit $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMe}_2\text{Cl})]$ (**104**)

Zu einer Lösung von 25 mg (41 μmol) $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMe}_2\text{Cl})]$ (**104**) in 0.7 mL C_6D_6 werden 14 mg (41 μmol) $[\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2]$ gegeben und der Reaktionsansatz gut vermischt. Nach etwa einer Stunde bildet sich ein schwarzer Niederschlag, eine Reaktionskontrolle zeigt jedoch nur Signale der Ausgangsverbindungen. Nach drei Tagen ist der Reaktionsansatz vollständig entfärbt und am Boden des NMR-Röhrchens befindet sich abgeschiedenes elementares Quecksilber. Die Resonanzen im ^1H - und ^{119}Sn -NMR geben jedoch keine Anzeichen für eine erfolgte Verbrückung, sondern weisen auf viele verschiedene Zersetzungsprodukte hin.

b) Umsetzung mit $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMeCl}_2)]$ (**105**)

Analog zu a), aus 26 mg (41 μmol) $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMe}_2\text{Cl})]$ (**105**) und 14 mg (41 μmol) $[\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2]$ in 0.7 mL C_6D_6 . Nach Entfärbung der Reaktionslösung ist wiederum nur Zersetzung zu erkennen.

Versuche zur Verbrückung mit Chalkogeniden

a) Umsetzung von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMe}_2\text{Cl})]$ (**104**) mit Na_2S in Benzol

Eine Lösung von 184 mg (0.30 mmol) $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMe}_2\text{Cl})]$ (**104**) in 7 mL Benzol wird mit 70 mg (0.90 mmol, 3 Äq.) Na_2S versetzt und über Nacht gerührt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Reaktionskontrolle zeigt jedoch nur eine vollständige Zersetzung der Ausgangsstoffe.

b) Umsetzung von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMeCl}_2)]$ (**105**) mit Na_2S in Diethylether

analog zu a) aus 192 mg (0.30 mmol) $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMeCl}_2)]$ (**105**) und 70 mg (0.90 mmol, 3 Äq.) Na_2S in 5 mL Diethylether. Keine Reaktion nach zwei Tagen.

c) Umsetzung von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMeCl}_2)]$ (**105**) mit Na_2S in THF

entsprechend zu a) aus 107 mg (0.18 mmol) $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMeCl}_2)]$ (**105**) und 13 mg (0.18 mmol, 1 Äq.) Na_2S in 5 mL THF. Nach zwei Tagen Rühren bei RT sind in einer Reaktionskontrolle nur Resonanzen des Edukts sowie nicht identifizierbarer Zersetzungsprodukte zu erkennen.

d) Umsetzung von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMeCl}_2)]$ (**105**) mit Li_2O in THF

247 mg (0.39 mmol) $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMeCl}_2)]$ (**105**) werden mit 12 mg (0.39 mmol, 1 Äq.) Li_2O in 5 mL THF für 24 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein NMR-Spektrum des Rückstands gemessen, das jedoch nur Signale der Ausgangsverbindung sowie Zersetzungsprodukte aufzeigt.

ANHANG ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE

Verbindung	69	75	77
CCDC-Nummer	696044	661353	696041
Empirische Formel	C ₂₀ H ₃₇ LiMoN ₄ O ₃	C ₄₈ H ₄₆ B ₂ N ₂ O ₃ P ₂ PtW	C ₂₄ H ₄₁ ClMoO ₃ Sn ₂
Molgewicht [g mol ⁻¹]	484.42	1161.37	746.34
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 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>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.0688(5)	10.4940(2)	9.8708(7)
<i>b</i> [Å]	26.7704(12)	24.5737(6)	13.0979(9)
<i>c</i> [Å]	10.2856(5)	17.0162(4)	24.4224(16)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	101.126(3)	93.4940(10)	110.113(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
V [Å ³]	2450.2(2)	4379.92(17)	2964.9(4)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.313	1.761	1.672
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.560	5.932	2.199
Kristallgröße [mm]	0.300×0.040×0.030	0.180×0.100×0.090	0.200×0.100×0.055
Beugungsbereich	2.16 ≤ θ ≤ 26.19°	2.05 ≤ θ ≤ 26.23°	1.78 ≤ θ ≤ 30.85°
Gemessene Reflexe	37954	146108	166356
Unabhängige Reflexe	4890	8742	8472
GOF	1.047	1.098	1.202
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0318, wR^2 = 0.0618	R ₁ = 0.0458, wR^2 = 0.1068	R ₁ = 0.0374, wR^2 = 0.0724
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.0540, wR^2 = 0.0686	R ₁ = 0.0523, wR^2 = 0.1114	R ₁ = 0.0603, wR^2 = 0.0883
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.634 / -0.593	7.537 / -6.696	1.952 / -1.516
Diffraktometer	X8APEX	X8APEX	X8APEX

F ANHANG ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE

Verbindung	80	81	84
CCDC-Nummer	722636	722635	–
Empirische Formel	C ₂₄ H ₄₀ MoO ₃ Sn ₂	C ₂₄ H ₄₀ O ₃ Sn ₂ W	C ₂₈ H ₄₉ NO ₂ Sn ₂ W
Molgewicht [g mol ⁻¹]	709.88	797.79	852.91
Temperatur [K]	100(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	Pī	Pī	Pī
<i>a</i> [Å]	8.818(4)	9.6065(9)	10.953(3)
<i>b</i> [Å]	11.321(7)	11.4280(11)	14.230(4)
<i>c</i> [Å]	15.414(6)	13.1102(13)	22.311(6)
<i>α</i> [°]	92.000(15)	76.114(2)	85.601(10)
<i>β</i> [°]	106.520(9)	81.710(2)	80.273(11)
<i>γ</i> [°]	109.788(18)	83.544(2)	71.190(9)
V [Å ³]	1373.4(12)	1378.1(2)	3243.3(16)
Z	2	2	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.717	1.923	1.747
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.274	5.982	5.088
Kristallgröße [mm]	0.190×0.120×0.035	0.260×0.100×0.030	0.190×0.170×0.090
Beugungsbereich	1.93 ≤ <i>θ</i> ≤ 34.09°	1.84 ≤ <i>θ</i> ≤ 26.15°	0.93 ≤ <i>θ</i> ≤ 30.54°
Gemessene Reflexe	58089	20750	159348
Unabhängige Reflexe	9759	5472	17645
GOF	1.040	1.032	1.320
R-Wert [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0253, <i>w</i> R ² = 0.0576	R ₁ = 0.0233, <i>w</i> R ² = 0.0520	R ₁ = 0.0176, <i>w</i> R ² = 0.0545
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.0301, <i>w</i> R ² = 0.0600	R ₁ = 0.0273, <i>w</i> R ² = 0.0533	R ₁ = 0.0208, <i>w</i> R ² = 0.0698
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	3.255 / -1.140	1.023 / -0.647	1.475 / -2.217
Diffraktometer	X8APEX	APEX D8	X8APEX

F ANHANG ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE

Verbindung	85	89	90
CCDC-Nummer	–	722637	732220
Empirische Formel	C ₂₉ H ₅₅ O ₂ PSn ₂ W	C ₂₄ H ₄₀ O ₃ SSn ₂ W	C ₂₄ H ₄₀ O ₃ SeSn ₂ W
Molgewicht [g mol ⁻¹]	887.93	829.85	876.75
Temperatur [K]	173(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	18.1230(19)	17.3567(4)	15.9123(7)
<i>b</i> [Å]	11.6141(12)	10.5700(2)	23.3491(10)
<i>c</i> [Å]	16.1766(17)	16.6135(3)	17.1422(7)
<i>α</i> [°]	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> [°]	93.124(2)	106.8010(10)	113.306(2)
<i>γ</i> [°]	90.00	90.00	90.00
V [Å ³]	3399.8(6)	2917.82(10)	5849.3(4)
Z	4	4	8
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.735	1.889	1.991
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.902	5.724	6.883
Kristallgröße [mm]	0.020×0.080×0.470	0.300×0.160×0.150	0.220×0.180×0.170
Beugungsbereich	2.08 ≤ <i>θ</i> ≤ 26.23°	2.28 ≤ <i>θ</i> ≤ 30.54°	1.39 ≤ <i>θ</i> ≤ 30.52°
Gemessene Reflexe	76286	207480	286385
Unabhängige Reflexe	6841	8665	16857
GOF	1.061	1.287	1.143
R-Wert [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0191, <i>w</i> R ² = 0.0457	R ₁ = 0.0191, <i>w</i> R ² = 0.0543	R ₁ = 0.0307, <i>w</i> R ² = 0.0686
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.0219, <i>w</i> R ² = 0.0472	R ₁ = 0.0224, <i>w</i> R ² = 0.0662	R ₁ = 0.0358, <i>w</i> R ² = 0.0711
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.018 / -0.410	1.839 / -2.011	6.247 / -4.067
Diffraktometer	APEX D8	X8APEX	X8APEX

F ANHANG ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE

Verbindung	91	94	95
CCDC-Nummer	722638	–	–
Empirische Formel	C ₂₄ H ₄₀ O ₃ Sn ₂ TeW	C ₂₈ H ₄₉ MoNO ₂ SeSn ₂	C ₂₈ H ₄₉ NO ₂ SeSn ₂ W
Molgewicht [g mol ⁻¹]	925.39	843.96	931.87
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	174(2)
Wellenlänge [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 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>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.0679(5)	18.7809(6)	15.445(2)
<i>b</i> [Å]	23.9277(13)	12.3651(4)	12.3236(17)
<i>c</i> [Å]	13.6874(7)	30.3829(11)	18.898(3)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	94.765(2)	102.9040(10)	102.354(2)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
V [Å ³]	2959.5(3)	6877.6(4)	3513.7(8)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	2.077	1.630	1.762
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.539	2.881	5.734
Kristallgröße [mm]	0.220×0.220×0.130	0.27×0.24×0.08	0.310×0.180×0.050
Beugungsbereich	1.70 ≤ θ ≤ 30.53°	1.78 ≤ θ ≤ 28.32°	2.21 ≤ θ ≤ 28.36°
Gemessene Reflexe	70461	100224	64037
Unabhängige Reflexe	8181	16900	8769
GOF	1.193	1.021	1.029
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0250, <i>w</i> R ² = 0.0656	R ₁ = 0.0244, <i>w</i> R ² = 0.0487	R ₁ = 0.0328, <i>w</i> R ² = 0.0698
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.0283, <i>w</i> R ² = 0.0734	R ₁ = 0.0352, <i>w</i> R ² = 0.0529	R ₁ = 0.0462, <i>w</i> R ² = 0.0756
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.459 / -2.061	1.585 / -0.949	2.587 / -1.530
Diffraktometer	X8APEX	X8APEX	APEX D8

F ANHANG ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE

Verbindung	96	97	100
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C ₂₈ H ₄₉ MoNO ₂ Sn ₂ Te	C ₂₈ H ₄₉ NO ₂ Sn ₂ TeW	C ₄₄ H ₇₃ MoN ₃ O ₂ PdSn ₂
Molgewicht [g mol ⁻¹]	892.60	980.51	1115.77
Temperatur [K]	100(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	15.314(6)	15.576(4)	11.8836(11)
<i>b</i> [Å]	12.144(4)	12.399(3)	23.225(2)
<i>c</i> [Å]	19.069(7)	19.125(5)	17.7910(16)
<i>α</i> [°]	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> [°]	99.575(19)	102.502(4)	92.918(2)
<i>γ</i> [°]	90.00	90.00	90.00
V [Å ³]	3497(2)	3605.8(16)	4903.8(8)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.695	1.806	1.511
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.610	5.371	1.652
Kristallgröße [mm]	0.360×0.32×0.200	0.210×0.10×0.035	0.180×0.140×0.090
Beugungsbereich	1.35 ≤ <i>θ</i> ≤ 27.26°	1.97 ≤ <i>θ</i> ≤ 28.32°	1.44 ≤ <i>θ</i> ≤ 28.33°
Gemessene Reflexe	160628	94153	14523
Unabhängige Reflexe	7698	8979	14718
GOF	1.297	1.286	1.080
R-Wert [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0440, <i>w</i> R ² = 0.0873	R ₁ = 0.0498, <i>w</i> R ² = 0.1028	R ₁ = 0.0253, <i>w</i> R ² = 0.0605
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.0779, <i>w</i> R ² = 0.1122	R ₁ = 0.0560, <i>w</i> R ² = 0.1051	R ₁ = 0.0307, <i>w</i> R ² = 0.0645
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.881 / -1.537	2.868 / -0.981	0.925 / -0.586
Diffraktometer	X8APEX	APEX D8	X8APEX

F ANHANG ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE

Verbindung	101	102	104
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C ₄₅ H ₇₅ N ₃ O ₂ PdSn ₂ W	C ₁₄ H ₂₂ MoO ₃ Sn ₂	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ MoO ₃ Sn ₂
Molgewicht [g mol ⁻¹]	1217.71	571.64	612.47
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.0560(5)	11.7372(10)	13.9786(12)
<i>b</i> [Å]	23.2372(9)	7.6069(7)	17.3584(17)
<i>c</i> [Å]	17.7022(7)	21.5171(19)	16.3851(16)
<i>α</i> [°]	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> [°]	93.083(2)	100.382(4)	113.306(3)
<i>γ</i> [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	4952.1(3)	1889.7(3)	3651.4(6)
<i>Z</i>	4	4	8
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.633	2.009	2.228
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.705	3.279	3.686
Kristallgröße [mm]	0.170×0.090×0.080	0.205×0.195×0.040	0.300×0.160×0.060
Beugungsbereich	1.45 ≤ <i>θ</i> ≤ 28.33°	1.92 ≤ <i>θ</i> ≤ 30.85°	1.59 ≤ <i>θ</i> ≤ 28.33°
Gemessene Reflexe	393937	72396	131745
Unabhängige Reflexe	12322	5456	8882
GOF	1.123	1.048	1.017
R-Wert [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0183, <i>w</i> R ² = 0.0448	R ₁ = 0.0287, <i>w</i> R ² = 0.0559	R ₁ = 0.0258, <i>w</i> R ² = 0.0538
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.0200, <i>w</i> R ² = 0.0461	R ₁ = 0.0376, <i>w</i> R ² = 0.0589	R ₁ = 0.0399, <i>w</i> R ² = 0.0572
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.268 / -1.090	0.960 / -0.944	1.184 / -1.395
Diffraktometer	X8APEX	X8APEX	X8APEX

Verbindung	105
CCDC-Nummer	–
Empirische Formel	$C_{11}H_{13}Cl_3MoO_3Sn_2$
Molgewicht [g mol ⁻¹]	632.88
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	MoK_{α} 0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [Å]	27.9689(15)
b [Å]	10.7325(6)
c [Å]	13.0698(7)
α [°]	90.00
β [°]	104.3320(10)
γ [°]	90.00
V [Å ³]	3801.1(4)
Z	8
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	2.212
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.680
Kristallgröße [mm]	0.170×0.160×0.160
Beugungsbereich	$2.04 \leq \theta \leq 26.09^\circ$
Gemessene Reflexe	34108
Unabhängige Reflexe	3772
GOF	1.056
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0189,$ $wR^2 = 0.0494$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0209,$ $wR^2 = 0.0506$
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.586 / -0.463
Diffraktometer	APEX D8

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [3] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, Wiley-VCH, Weinheim **1995**.
- [4] N. J. Long, *Metallocenes: An Introduction to Sandwich Complexes*, Blackwell Science, Oxford **2009**.
- [5] A. Togni, R. L. Haltermann, *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- [6] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217–297.
- [7] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1–17.
- [8] H. Braunschweig, C. Burschka, G. K. B. Clentsmith, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4906–4908.
- [9] H. Braunschweig, F. M. Breitling, K. Kraft, M. Kraft, F. Seeler, S. Stellwag, K. Radacki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 269–278.
- [10] H. Braunschweig, G. K. B. Clentsmith, S. Hess, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1274–1277.
- [11] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. Lambert, D. Nowak, K. Radacki, S. Schinzel, K. Uttinger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7456–7458.
- [12] H. Braunschweig, B. Gruenewald, K. Schwab, R. Sigritz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4860–4863.
- [13] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8893–8906.
- [14] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 665–668.
- [15] L. B. Kool, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 289–299.
- [16] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613–1614.
- [17] H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1996**, *51*, 1618–1620.
- [18] H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 163–167.
- [19] H. Braunschweig, C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J. M. Pierssens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 261–263.

- [20] H. Braunschweig, C. Kollann, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **1999**, *54*, 839–842.
- [21] H. Braunschweig, F. M. Breitling, E. Gullo, M. Kraft, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 31–42.
- [22] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253–1345.
- [23] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **200**, *100*, 1205–1221.
- [24] E. O. Fischer, W. Hafner, H. O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 47–62.
- [25] P. Kubáček, R. Hoffmann, Z. Havlas, *Organometallics* **1982**, *1*, 180–188.
- [26] K. W. Barnett, D. W. Slocum, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 1–37.
- [27] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826.
- [28] H. Braunschweig, J. Mueller, B. Ganter, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7443–7444.
- [29] H. Braunschweig, K. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [30] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523–1529.
- [31] H. Braunschweig, M. Koster, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 231–234.
- [32] H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614-615*, 18–26.
- [33] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1359–1361.
- [34] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 205–208.
- [35] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1822–1828.
- [36] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178–4180.
- [37] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- [38] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 1192–1194.
- [39] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.

- [40] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 1658–1660.
- [41] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [42] H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133.
- [43] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [44] H. Braunschweig, H. Bera, D. Goetz, K. Radacki, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2006**, *61*, 29–32.
- [45] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [46] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 4352–4355.
- [47] H. Braunschweig, H. Bera, B. Geibel, R. Doerfler, D. Goetz, F. Seeler, T. Kupfer, K. Radacki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3416–3424.
- [48] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 7785–7787.
- [49] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 5837–5840, S5837/1.
- [50] A. Lüttringhaus, H. Gralheer, *Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *550*, 67–98.
- [51] H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1968–1970.
- [52] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5647–5651.
- [53] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605–4610.
- [54] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 1630–1633.
- [55] H. Braunschweig, C. J. Adams, T. Kupfer, I. Manners, R. M. Richardson, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3826–3829.
- [56] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. J. Adams, T. Kupfer, K. Radacki, S. Schinzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376–11393.

- [57] S. Yu. Ketkov, N. A. Isachenkov, H. Braunschweig, T. Kupfer, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 682–690.
- [58] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 455–465.
- [59] H. Braunschweig, M. Fuß, S. K. Mohapatra, K. Kraft, T. Kupfer, M. Lang, K. Radacki, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *published online*.
- [60] A. G. Osbourne, R. H. Whitely, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27–C28.
- [61] K. C. Hultsch, J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5496–5502.
- [62] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 785–787.
- [63] D. P. Gates, R. Rulken, R. Dirk, P. Nguyen, J. K. Pudelski, R. Resendes, H. Braunschweig, I. Manners, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *124 & 125*, 561–565.
- [64] H. Braunschweig, C. von Koblinski, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 69–73.
- [65] H. Braunschweig, C. von Koblinski, M. Mamuti, U. Englert, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1899–1904.
- [66] H. Braunschweig, M. Gross, K. Radacki, *Organometallics* **2007**, *26*, 6688–6690.
- [67] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jaekle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765–5774.
- [68] T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2068–2068.
- [69] M. Tanabe, S. C. Bourke, D. E. Herbert, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6036–6040, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5886–5890
- [70] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1545–1546.
- [71] W. Finckh, B.-Z. Tang, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1992**, *11*, 2904–2911.
- [72] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [73] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Organometallics* **2007**, *26*, 4634–4638.
- [74] D. A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- [75] P. Nguyen, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515–1548.

- [76] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060–5081.
- [77] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104.
- [78] B. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242–258.
- [79] S. Prashar, A. Antinolo, A. Otero, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 133–154.
- [80] P. J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 67–81.
- [81] H. Braunschweig, M. Groß, M. Kraft, M. O. Kristen, D. Leusser, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3282–3283.
- [82] H. Braunschweig, M. Kraft, K. Radacki, S. Stellwag, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2759.
- [83] A. Raith, P. Altmann, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 608–634.
- [84] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *42*, 31–54.
- [85] E. W. Abel, A. Singh, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1321–1324.
- [86] R. L. Cooper, E. O. Fischer, W. Semmlinger, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 333–338.
- [87] V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov, V. N. Setkina, V. I. Zdanovich, A. Z. Zhakaeva, D. N. Kursanov, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 117–118.
- [88] J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2037–2049.
- [89] M. L. H. Green, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1983**, 539–540.
- [90] P. Eilbracht, *Chem. Ber.* **1976**, *4*, 1429–1435.
- [91] P. Eilbracht, P. Dahler, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C48–C50.
- [92] F. Amor, P. Royo, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 126–131.
- [93] P. Eilbracht, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, C37–C38.
- [94] P. Eilbracht, P. Dahler, U. Mayser, E. Henkes, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1033–1046.
- [95] J. Zhao, K. R. Jain, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* **2007**, 5567–5571.
- [96] A. de Meijere, L.-U. Meyer, *Angew. Chem.* **1973**, *20*, 908–909.
- [97] J. W. Coe, M. C. Wirtz, C. G. Bashore, J. Candler, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1589–1592.
- [98] A. Capapé, A. Raith, F. E. Kühn, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 66–70.

- [99] A. Barretta, F. G. N. Cloke, A. Feigenbaum, M. L. H. Green, A. Gourdon, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 156–158.
- [100] H. Braunschweig, C. von Koblinski, F. M. Breitling, K. Radacki, C. Hu, L. Wesemann, T. Marx, I. Pantenburg, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 467–474.
- [101] H. Braunschweig, M. Kraft, M. Homberger, F. M. Breitling, A. J. P. White, U. Englert, D. J. Williams, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 421–428.
- [102] H. Braunschweig, F. M. Breitling, M. Homberger, C. von Koblinski, A. J. P. White, D. J. Williams, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2244–2250.
- [103] H. Braunschweig, F. M. Breitling, K. Radacki, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5000–5005.
- [104] H. Braunschweig, F. M. Breitling, C. Burschka, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 702–710.
- [105] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691–2720.
- [106] P. N. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S. Lai, *Eur. Pat. Appl.* EP-416815-A2, **1991**.
- [107] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 1649.
- [108] H. Braunschweig, F. M. Breitling, C. von Koblinski, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2004**, 938–943.
- [109] H. Braunschweig, C. von Koblinski, U. Englert, *Chem. Comm.* **2000**, 1049–1050.
- [110] W. A. Herrmann, W. Baratta, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, C4–C7.
- [111] G. L. Crocco, C. S. Young, K. E. Lee, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1988**, *7*, 2158–2162.
- [112] H. Sharma, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1326–1327.
- [113] M. Kumar, F. Cervantes-Lee, H. Sharma, K. H. Pannell, *Organometallics* **2007**, *26*, 3005–3009.
- [114] H. Sharma, K. H. Pannell, *Chem. Comm.* **2004**, 2556–2557.
- [115] H. Sharma, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Organometallics* **2006**, *25*, 3969–3973.
- [116] P. Apodaca, M. Kumar, F. Cervantes-Lee, H. Sharma, K. H. Pannell, *Organometallics* **2008**, *27*, 3136–3141.

- [117] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127–136.
- [118] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651
- [119] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1655–1658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630–1633.
- [120] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Organometallics* **2007**, *26*, 4634–4638.
- [121] F. Shafiq, D. J. Szalda, C. Creutz, R. M. Bullock, *Organometallics* **2000**, *19*, 824–833.
- [122] H. Bera, *Doctorial Thesis*, Universität Würzburg **2005**, S. 23
- [123] H. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Organometallics* **2010**, *accepted for publication*.
- [124] H. Braunschweig, M. Groß, K. Radacki, C. Rothgaengel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10127–10129; *Angew. Chem Int. Ed.* **2008**, *47*, 9979–9981.
- [125] T. Arnold, H. Braunschweig, M. Groß, M. Kaupp, R. Müller, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3014–3020.
- [126] H. Braunschweig, P. Brenner, M. Groß, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**.
- [127] H. Schumann, I. Albrecht, J. Pickardt, E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, C5–C9.
- [128] A. G. Avent, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, P. D. Lickiss, M. Mallien, J. D. Smith, A. D. Webb, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3259–3264.
- [129] G. Müller, J. Brand, *Organometallics* **2003**, *22*, 1463–1467.
- [130] C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1925–1934.
- [131] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [132] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099–1101.
- [133] H. Braunschweig, M. Koster, R. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 415–416.
- [134] H. Braunschweig, M. Koster, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2229–2231.
- [135] H. Braunschweig, M. Koster, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2002**, *57*, 483–487.
- [136] H. Braunschweig, K. W. Klinkhammer, M. Koster, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1303–1309.

- [137] H. Braunschweig, C. von Koblinski, U. Englert, *Chem. Commun.* **2000**, 1049–1050.
- [138] U. Englich, U. Hermann, I. Prass, T. Schollmeier, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 271–276.
- [139] H. Bera, H. Braunschweig, A. Oechsner, R. Sigritz, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *accepted for publication*.
- [140] C. J. Adams, H. Braunschweig, T. Kupfer, I. Manners, R. Richardson, G. Whittell, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3886–3889, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3826–3829.
- [141] W. Imhof, H. Görls, K. Halbauer, *Acta Cryst. E* **2008**, *64*, m1000.
- [142] C. M. Kraus, W. V. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2361–2368.
- [143] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *553*, 109–115.
- [144] H. Bera, H. Braunschweig, A. Oechsner, R. Sigritz, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *accepted for publication*.
- [145] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab, *Organometallics* **2010**, *29*, 934–938.
- [146] Y. Tsuji, K. Nishiyama, S. Hori, M. Ebihara, T. Kawamura, *Organometallics* **1998**, *17*, 507–512.
- [147] D. Seyferth, B. Andrews, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 151–166.
- [148] R. D. Taylor, J. H. Wardell, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 311–323.
- [149] R. Baumann, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, C33–C37.
- [150] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401–410.
- [151] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1998–1999.
- [152] J. Cervantes, S. P. Vincenti, R. N. Kapoor, K. H. Pannell, *Organometallics* **1989**, *8*, 744–748.
- [153] G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band 3*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, S. 1969,
- [154] B. Mathiasch, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1977**, *13*, 13–15.
- [155] A. K. Sawyer, G. Belletete, *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.* **1973**, *3*, 301–305.
- [156] J. K. Gong, C. A. Wright, D. L. Delaert, C. P. Kubiak, *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 210–213.
- [157] C. S. Cundy, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 305–310.

- [158] H. Behrens, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *341*, 124–136.
- [159] S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6994–6999.
- [160] S. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 110–111.
- [161] E. T. Hitchcock, P. J. Elving, *Anal. Chim. Acta* **1963**, *28*, 301–315.
- [162] E. T. Hitchcock, P. J. Elving, *Anal. Chim. Acta* **1963**, *28*, 417–425.
- [163] L. Rösch, G. Altnau, E. Hahn, H. Havemann, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 1234–1237.
- [164] J. Grobe, R. Haubold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *526*, 145–160.
- [165] H. Braunschweig, R. Dörfler, J. Mager, K. Radacki, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1134–1137.