



Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

**Synthese, Struktur und Reaktivität von  
[2]Disila- und [1],[1]Disilametallophenanen**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Manuela Groß

Würzburg 2010



**Synthese, Struktur und Reaktivität von  
[2]Disila- und [1],[1]Disilametallophenanen**

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

vorgelegt von

Manuela Groß  
aus Schweinfurt

Würzburg 2010



Eingereicht am:

Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
  2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfdieter A. Schenk
- der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
  2. Prüfer: Prof. Dr. Wolfdieter A. Schenk
  3. Prüfer:
- des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Dezember 2006 bis Mai 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. Braunschweig, M. Gross, K. Radacki *Organometallics* **2007**, *26*, 6688–6690.

H. Braunschweig, F. Breher, M. Kaupp, M. Gross, T. Kupfer, D. Nied, K. Radacki, S. Schinzel *Organometallics* **2008**, *27*, 6427–6433.

H. Braunschweig, M. Gross, K. Radacki, C. Rothgaengel *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10127–10129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9979–9981.

T. Arnold, H. Braunschweig, M. Gross, M. Kaupp, R. Müller, K. Radacki *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3014–3020.

H. Braunschweig, P. Brenner, M. Gross, K. Radacki *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11343–11349.

H. Braunschweig, M. Gross, K. Kraft *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 568–571.



## Mein besonderer Dank gilt:

Mein Dank gilt vor allem meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis unter perfekten Bedingungen anfertigen zu dürfen. Seine stete Diskussionsbereitschaft und sein Vertrauen in meine Arbeit ermöglichten mir, über mich hinauszuwachsen. Danke Chef!

Meinen zahlreichen Laborkollegen schulde ich für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft großen Dank. Ganz besonders möchte ich mich aber bei Herrn Dipl.-Chem. Achim Schneider bedanken, der mich im „Glückslabor 209“ aufgenommen hat. Die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre und seine offene, aber stets konstruktive Kritik haben einen entscheidenden Einfluß auf meine Arbeit gehabt. Danke Achim!

Herrn Prof. Dr. Martin Kaupp, Frau Dipl.-Chem. Sandra Schinzel, Herrn Dipl.-Chem. Robert Müller und Herrn Dr. Krzysztof Radacki schulde ich Dank für die Durchführung quantenchemischer Rechnungen. Außerdem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Frank Breher und Herrn Dipl.-Chem. Dominik Nied für die Durchführung von EPR-spektroskopischen und cyclovoltammographischen Untersuchungen bedanken.

Bei Christian Rothgängel und Thomas Arnold möchte ich mich für ihre Mitarbeit im Rahmen von Forschungspraktika bedanken.

Herrn Kai Hammond und Herrn Sascha Stellwag danke ich für die Synthese von Edukten.

Herrn Dr. Krzysztof Radacki, Herrn Dr. Thomas Kupfer, Frau Dipl.-Chem. Katharina Kraft und Herrn Dipl.-Chem. Peter Brenner schulde ich großen Dank für die Anfertigung von Kristallstrukturanalysen.

Außerdem möchte ich Herrn Dr. Thomas Kupfer für die Durchsicht dieser Arbeit und für die konstruktiven Verbesserungsvorschläge danken.

Herrn Dr. Rüdiger Bertermann und Frau Marie-Louise Schäfer danke ich für die Durchführung der NMR-Experimente, Frau S. Timmroth und Frau L. Michels möchte ich für die Anfertigung

der CHN-Analysen und Herrn Dr. Stephan Wagner für die Anfertigung von Massenspektren danken.

Allen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern des Arbeitskreises Braunschweig danke ich für die lockere Arbeitsatmosphäre und die allgemein hohe Hilfsbereitschaft.

Erwähnt seien an dieser Stelle, wenn auch nicht im Einzelnen, die Kommilitonen und Kollegen, die mich durch das Studium und die Dissertation begleitet haben und zu guten Freunden geworden sind. Danke für die schöne Zeit!

Ein ganz persönlicher Dank geht an meine Familie, wobei ich mich an dieser Stelle besonders bei meiner Schwester bedanken möchte, mit deren Hilfe ich einige Hindernisse überwunden habe.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	17
2	Ergebnisse und Diskussion.....	32
2.1	[2]Disilametallophenane von Cobalt und Nickel .....	32
2.1.1	Reaktivität von Metallocenen später 3d-Übergangsmetalle.....	32
2.1.2	Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Co] ( <b>2</b> ) und [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ni] ( <b>3</b> ).....	33
2.2	[2]Disilametallophenan-Hydrido-Komplexe der Gruppen 5 und 6.....	46
2.2.1	Reaktivität von Metallocenhydrid-Komplexen der Gruppen 5 und 6.....	46
2.2.2	Darstellung und Reaktivität von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WH <sub>2</sub> ] ( <b>6</b> ) .....	47
2.2.3	Darstellung und Reaktivität von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NbH <sub>3</sub> ] ( <b>13</b> ) .....	54
2.2.4	Darstellung und Reaktivität von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoH <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ).....	58
2.3	Reaktivität von [{κ <sub>Si</sub> :η <sup>5</sup> -(Me <sub>2</sub> Si)(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo] ( <b>16</b> ).....	64
2.3.1	Reaktivität von [{κ <sub>Si</sub> :η <sup>5</sup> -(Me <sub>2</sub> Si)(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo] ( <b>16</b> ) gegenüber E-H- Verbindungen.....	64
2.3.2	Reaktivität von [{κ <sub>Si</sub> :η <sup>5</sup> -(Me <sub>2</sub> Si)(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo] ( <b>16</b> ) gegenüber E-E- Verbindungen.....	69
2.3.3	Reaktivität von [{κ <sub>Si</sub> :η <sup>5</sup> -(Me <sub>2</sub> Si)(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo] ( <b>16</b> ) gegenüber Platin(0)- Komplexen .....	75
3	Zusammenfassung.....	86
4	Summary .....	91
5	Experimenteller Teil.....	96
5.1	Allgemeine Verfahren .....	96
5.1.1	Arbeitstechnik und Analytik .....	96
5.1.2	Ausgangsverbindungen .....	97
5.2	Synthesvorschriften und Charakterisierung .....	98
5.2.1	Darstellung und Reaktivität von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Co] ( <b>2</b> ).....	98
5.2.1.1	Darstellung von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Co] ( <b>2</b> ) .....	98
5.2.1.2	Darstellung von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Co][PF <sub>6</sub> ] ( <b>4</b> ).....	98
5.2.2	Darstellung und Reaktivität von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ni] ( <b>3</b> ) .....	99
5.2.2.1	Darstellung von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ni] ( <b>3</b> ) .....	99
5.2.2.2	Umsetzung von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ni] ( <b>3</b> ) mit H[BF <sub>4</sub> ] .....	99
5.2.2.3	Darstellung von [(Me <sub>2</sub> Si)(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Ni(CN <i>t</i> Bu)] <sub>2</sub> ( <b>5</b> ) .....	100
5.2.3	Darstellung und Reaktivität von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WH <sub>2</sub> ] ( <b>6</b> ) .....	100
5.2.3.1	Darstellung von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WH <sub>2</sub> ] ( <b>6</b> ) .....	100
5.2.3.2	Darstellung von [(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WH <sub>3</sub> ][BF <sub>4</sub> ] ( <b>7</b> ).....	101

5.2.3.3	Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$ ( <b>6</b> ) mit $\text{BCl}_3$ .....	101
5.2.3.4	Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$ ( <b>6</b> ) mit $\text{BBr}_3$ .....	102
5.2.3.5	Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$ ( <b>6</b> ) mit $t\text{BuBCl}_2$ .....	103
5.2.3.6	Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$ ( <b>6</b> ) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .....	103
5.2.3.7	Darstellung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{W}]$ ( <b>11</b> ) .....	104
5.2.3.8	Photolyse von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{W}]$ ( <b>11</b> ) .....	104
5.2.4	Darstellung und Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$ ( <b>13</b> ) .....	105
5.2.4.1	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbCl}_2]$ ( <b>12</b> ) .....	105
5.2.4.2	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$ ( <b>13</b> ) .....	105
5.2.4.3	Untersuchungen zur Stabilität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$ ( <b>13</b> ) .....	106
5.2.5	Darstellung und Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ ( <b>15</b> ) .....	106
5.2.5.1	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ ( <b>15</b> ) .....	106
5.2.5.2	Darstellung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) .....	107
5.2.6	Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) mit E–H-Verbindungen	107
5.2.6.1	Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) mit $\text{H}[\text{BF}_4]$ .....	107
5.2.6.2	Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) mit benzolischer $\text{HCl}$ ...	108
5.2.6.3	Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) mit $\text{EtOH}$ .....	108
5.2.6.4	Darstellung von $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ ( <b>21</b> ) .....	108
5.2.6.5	Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) mit $i\text{PrNH}_2$ .....	109
5.2.6.6	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}(\text{SiPh}_3)]$ ( <b>23</b> ) .....	109
5.2.6.7	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BCat})_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ ( <b>24</b> ) .....	110
5.2.6.8	Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) mit $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ .....	110
5.2.7	Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) mit E–E Verbindungen.	111
5.2.7.1	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BCat})_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{Br})_2]$ ( <b>26</b> ) .....	111
5.2.7.2	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-MeCCMe})]$ ( <b>27</b> ) .....	111
5.2.7.3	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\kappa^2\text{-PhNNPh})]$ ( <b>28</b> ) .....	112
5.2.7.4	Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) mit $\text{CO}$ .....	112
5.2.7.5	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si}(t\text{Bu})\text{NCSiMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}]$ ( <b>30</b> ) .....	112
5.2.8	Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) mit Pt(0)-Komplexen ...	113
5.2.8.1	Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .....	113
5.2.8.2	Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) mit 2 Äq. $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ ...	114
5.2.8.3	Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ ( <b>16</b> ) mit 1 Äq. $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ ...	114
5.3	Quantenchemische Methoden .....	115
5.4	Kristallstrukturanalyse .....	116
6	Anhang zu DFT-Studien .....	117
7	Anhang zur Kristallstrukturanalyse .....	119
8	Literatur .....	125

## Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$  (1)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Co}]$  (2)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}]$  (3)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Co}][\text{PF}_6]$  (4)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$  (5)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$  (6)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{BF}_4]$  (7)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{BCl}_4]$  (8)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{HBBR}_3]$  (9)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{B}t\text{BuCl}_2)\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{WH}_3]$  (10)  
 $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{W}]$  (11)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbCl}_2]$  (12)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$  (13)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\{\mu\text{-}(\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{NbH}]_2$  (14)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (15)  
 $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (16)  
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_3][\text{BF}_4]$  (17)  
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{Cl})]$  (18)  
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_3]\text{Cl}$  (19)  
 $[\{\eta^5\text{-}(\text{EtOMe}_2\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4\}_2\text{MoH}_2]$  (20)  
 $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{MoH}_2]$  (21)  
 $[(\eta^5\text{-}\{i\text{PrNH}\}\text{Me}_2\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (22)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{H})\text{SiPh}_3]$  (23)  
 $[\{\eta^5\text{-}(\text{catB})\text{C}_5\text{H}_4\}_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$  (24)  
 $[\{\eta^5\text{-}(i\text{Pr}_2\text{N}(\text{H})\text{B})\text{C}_5\text{H}_4\}_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$  (25)  
 $[\{\eta^5\text{-}(\text{catB})\text{C}_5\text{H}_4\}_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{Br})_2]$  (26)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})]$  (27)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\kappa_{\text{N,N}}\text{-PhN=NPh})]$  (28)  
 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{CO})]$  (29)  
 $[\{\kappa_{\text{C}}\text{-Me}_2\text{Si}(t\text{Bu})\text{NCSiMe}_2\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}_2\text{Mo}]$  (30)  
 $[\{\mu\text{-Me}_2\text{Si}\}_2\{\mu\text{-}(\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}_2\{(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2\text{Mo}]$  (31)  
 $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}_2\{\mu\text{-SiMe}_2\}\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}\}\text{Mo}]$  (32)  
 $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}_2\{\mu\text{-SiMe}_2\}\text{Mo}]$  (33)  
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cy}_3\text{P})\text{PtH}\}\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_3)\}\text{Mo}]$  (34)

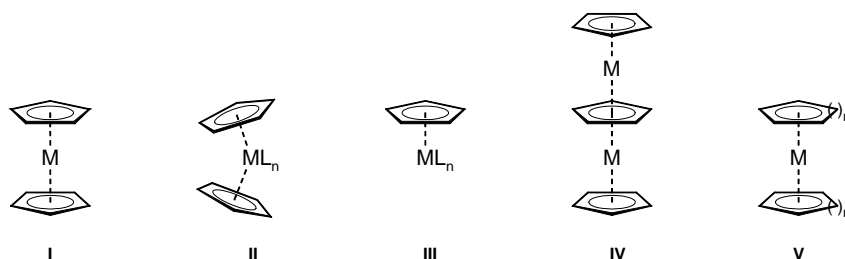
## Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Kippwinkel	h	Stunde
$\beta$	Auslenkung	$J$	Kopplungskonstante
$\delta$	Deformationswinkel	kat.	katalytisch
$\gamma$	Torsionswinkel	L	Ligand
$\Sigma_X$	Winkelsumme um ein Atom X	M	Metall
$\Sigma_{XY}$	Winkelsumme um ein Atom X (ohne Berücksichtigung der Winkel zu Y)	m	Multiplett
ber.	berechnet	Me	Methyl-
br	breit	MO	Molekülorbital
Bu	Butyl-	MS	Massenspektrometrie
Cat	Catecholato-	NMR	kernmagnetische Resonanz
cent	Centroid	Ph	Phenyl-
Cp	( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	Pin	Pinakolato-
Cp*	( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )	ppm	parts per million
CV	Cyclovoltammetrie	<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Cy	Cyclohexyl-	pt	Pseudotriplett
d	Dublett	R	Rest
DFT	Dichtefunktionaltheorie	s	Singulett
dme	Dimethoxyethan	sept	Septett
E	Element	t	Triplett
ELF	Elektronenlokalisierungsfunktion	thf	Tetrahydrofuran
EPR	Elektronen-Spin-Resonanz	VE	Valenzelektronenzahl
Et	Ethyl-	WBI	Wiberg Bond Index
gef.	gefunden	X <sub>cent</sub>	Centroid des Cyclopentadienylringes



# 1 Einleitung

Seit die gezielte Synthese von Ferrocen  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$   $[\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  im Jahre 1951 erstmals beschrieben wurde,<sup>1,2</sup> sind Metall-Cyclopentadienyl-Komplexe intensiv untersucht worden. Derartige Verbindungen zeigen neben ihrer außergewöhnlichen Struktur und Stabilität vor allem eine bemerkenswerte Reaktivität. Gemeinsam mit Komplexen anderer cyclischer  $\pi$ -Liganden  $\text{C}_n\text{H}_n$  stellen Cyclopentadienyl-Verbindungen inzwischen ein wichtiges Gebiet der metallorganischen Chemie dar. Bislang wurden zahlreiche homo- und heteroleptische Sandwichverbindungen von fast allen Übergangsmetallen<sup>3,4</sup> sowie von zahlreichen Hauptgruppenelementen<sup>5-7</sup> synthetisiert und charakterisiert. Übergangsmetallkomplexe mit einem oder zwei  $\eta^5$ -koordinierten Cyclopentadienyl-Liganden gehören zu den am besten untersuchten Verbindungen dieser Art (Abbildung 1, **I–III**).

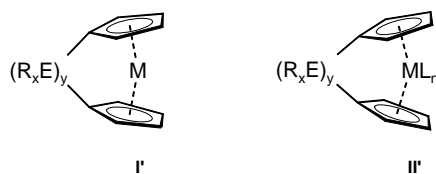


**Abbildung 1.** Metallocene (**I**), gewinkelte Metallocene (**II**), Halbsandwichkomplexe (**III**), Tripeldeckerkomplexe (**IV**), Metalloarene (**V**).

Dem Ferrocen analoge Strukturen mit zwei parallel angeordneten Cyclopentadienyl-Liganden (**I**) wurden überwiegend für spätere Übergangsmetalle beschrieben. Die Verbindungen der frühen Übergangsmetalle weisen hingegen häufig zusätzliche Liganden am Metall auf, woraus sich eine gewinkelte Anordnung der beiden aromatischen Ringe ergibt (**II**). Sind keine weiteren Liganden zur Stabilisierung an das Metall koordiniert, liegen diese Komplexe auf Grund ihres Elektronenmangels häufig als dimere oder polymere Strukturen vor.<sup>8</sup> Der formale Austausch eines Cyclopentadienyl-Liganden von Metallocenen mit anderen Donorliganden führt zur Verbindungsklasse der Halbsandwichkomplexe (**III**), die von nahezu allen d-Elementen bekannt sind. Ein Beispiel für mehrkernige Cyclopentadienylverbindungen sind Tripeldeckerkomplexe (**IV**), die durch Koordination eines zusätzlichen  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\}$ -Fragmentes an ein Metallocen aufgebaut sind. Bislang stellt der kationische Nickel-Komplex  $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2][\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ )<sup>9,10</sup> jedoch das einzige Derivat dar, das ausschließlich auf unsubstituierten Cyclopentadienyl-Ringen basiert. Für entsprechende Komplexe mit substituierten Cyclopentadienyl-Ringen, größeren Ringen und Heteroaromaten wurden hingegen zahlreiche Beispiele beschrieben.<sup>11-13</sup> Sandwich-Verbindungen, die sich durch  $\eta^n$ -Koordination größerer beziehungsweise kleinerer cyclischer  $\text{C}_n\text{R}_n$ -Liganden ( $n = 3, 4, 6-8$ )

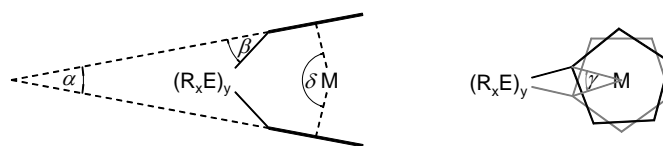
an Übergangsmetalle auszeichnen, werden im Allgemeinen als Metalloarene (**V**) bezeichnet. Neben den Cyclopentadienyl-Verbindungen, wurden vor allem Cyclobutadien-, Benzol- und Cycloheptatrienyl-Komplexe gut untersucht.<sup>14–17</sup>

Die Verknüpfung der aromatischen Ringsysteme von Metallocenen über  $n$  Brückenatome führt zur Verbindungsklasse der *ansa*-Metallocene (lat.: *ansa* = Henkel) beziehungsweise  $[n]$ Metallocenophane. Entsprechende Komplexe, die sich von Metallocenen des Typs **I** (Abbildung 1) ableiten, werden als gespannte Metallocenophane (Abbildung 2, **I'**) bezeichnet, da ein- oder zweiatomige Brücken von Elementen kleiner Atomradien eine deutliche Verkippung der aromatischen Liganden und somit Molekülspannung hervorrufen können. Die Verbrückung von gewinkelten Bis(cyclopentadienyl)komplexen (Abbildung 1, **II**) führt hingegen zu sogenannten ungespannten Metallocenophanen (Abbildung 2, **II'**), da die Brücke im Allgemeinen wenig Einfluss auf die Molekülgeometrie ausübt.



**Abbildung 2.** Gespannte Metallocenophane (**I'**) und ungespannte Metallocenophane (**II'**).

Ein häufig verwendeter Parameter zur Beschreibung der Geometrie von Metallocenen ist der Kippwinkel  $\alpha$ , der den Winkel zwischen den beiden Ebenen der Cyclopentadienyl-Ringe angibt. Ein weiteres Maß für die Verkippung der Ringsysteme stellt der Winkel zwischen den Ringcentroiden ( $X_{\text{cent}}$ ) und dem Metall ( $X_{\text{cent}}-M-X_{\text{cent}}$ ) dar, der üblicherweise als Deformationswinkel  $\delta$  bezeichnet wird. Zudem gibt der Torsionswinkel  $\gamma$  ( $C_{\text{ipso}}-X_{\text{cent}}-X_{\text{cent}}-C_{\text{ipso}}$ ) Aufschluss über die relative Konformation der Cyclopentadienyl-Ringe (Abbildung 3).

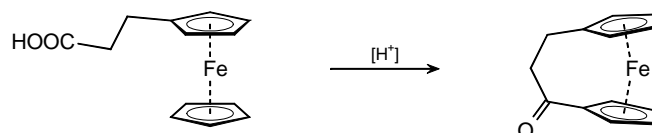


**Abbildung 3.** Strukturelle Parameter von Metallocenophanen.

Da die Verbrückung der Cyclopentadienyl-Liganden je nach Größe und Zahl der Brückenatome eine deutliche Abweichung von der idealen Geometrie des Metallocengerüsts bewirken kann, sind die Winkel  $\alpha$  und  $\delta$  ein Indikator für das Ausmaß der Molekülspannung in Metallocenophanen. Ein weiterer wichtiger struktureller Parameter ist

die Auslenkung  $\beta$ , die die Abweichung der E-C<sub>ipso</sub> Bindungsachse aus der Ringebene angibt und ebenfalls auf die Größe der Molekülspannung hindeutet.

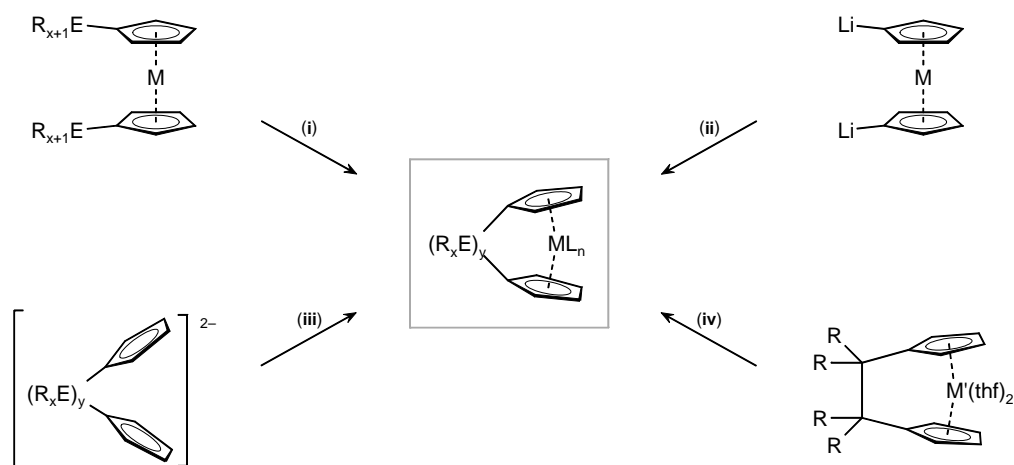
Das erste Metallocenophan wurde bereits 1957 kurz nach der Entdeckung des Ferrocens durch Säure-katalysierte Cyclisierung von  $\beta$ -Ferrocenylpropionsäure dargestellt (Abbildung 4).<sup>18</sup> Aufgrund der dreiatomigen Brücke wurde eine geringe Verzerrung der Molekülgeometrie der Ferrocen-Einheit festgestellt, die sich in einem Kippwinkel von 9° widerspiegelt und lediglich auf moderate Molekülspannung schließen lässt.<sup>19</sup>



**Abbildung 4.** Säure-katalysierte Cyclisierung von  $\beta$ -Ferrocenylpropionsäure.

Auf ähnliche Weise konnten durch die Verknüpfung von Substituenten weitere 1,1'-Metallocene zu *ansa*-Komplexen umgesetzt werden (Abbildung 5, i). So führte die reduktive Kupplung des 1,1'-Ferrocen-Derivates [ $\eta^5$ -(XMe<sub>2</sub>Sn)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Fe] (X = Cl, H) beispielsweise zum entsprechenden [2]Distannaferrocenophan. Analog konnten auch Systeme der leichteren Homologen Germanium und Silicium generiert werden.<sup>20–22</sup> Weiterhin wurde die Metall-katalysierte Ringschlussmetathese von 1,1'-Bis(alkenyl)nickelocenen zu [n]Carbanickelocenophanen (n = 4, 6) beschrieben.<sup>23</sup> Die erhaltenen *ansa*-Nickelocene stellen zusammen mit einem weiteren [5]Carbanickelocenophan die einzigen bisher bekannten *ansa*-Derivate des Nickels dar.<sup>24</sup> Die Verknüpfung der Substituenten in der Koordinationssphäre von Metallen ist jedoch auf wenige Funktionalitäten beschränkt und nur zur Darstellung von Metallocenophanen mit mindestens zwei Brückenatomen anwendbar.

Eine vielseitigere Methode zur Synthese von *ansa*-Komplexen geht von dimetallierten Metallocenen aus, die unter Salzeliminierung mit geeigneten Halogenidverbindungen umgesetzt werden. Auf diesem Weg ist die Darstellung von Komplexen mit verschiedenen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen als Brückenatome möglich (Abbildung 5, ii).<sup>25</sup> Desweiteren wurde diese Strategie auch erfolgreich zur Verbrückung größerer  $\pi$ -gebundener Ringsysteme wie zum Beispiel Benzol- oder Cycloheptatrienyl-Liganden angewendet.<sup>26</sup> Da bislang jedoch nur wenige 1,1'-dimetallierte Derivate von Bis(cyclopentadienyl)komplexen zugänglich sind (M = Fe, Ru, Os, Re),<sup>25,27–29</sup> ist diese Methode im Wesentlichen auf die Synthese von verbrückten Metallocenen der Gruppe 8 beschränkt. Für die Synthese anderer *ansa*-Bis(cyclopentadienyl)komplexe muss daher auf eine alternative Methode zurückgegriffen werden.



**Abbildung 5.** Strategien zur Synthese von Metallocenophanen. (i): Kopplung; (ii):  $(R_xE)_yX_2$ ; (iii):  $MX_2L_n$ ; (iv):  $MX_2L_n$ ,  $M' = Ca, Mg$ .

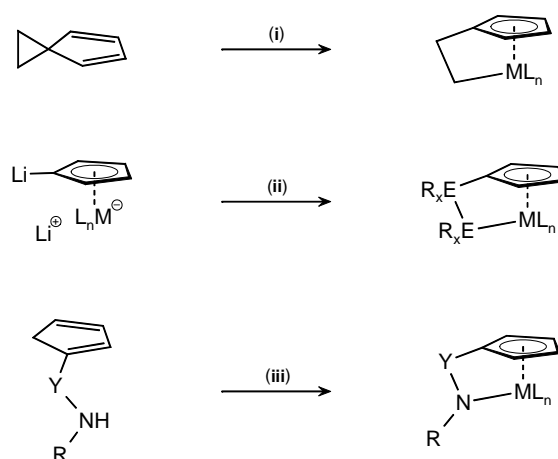
Eine ebenfalls häufig angewandte Syntheseroute verläuft über das sogenannte *fly-trap*-Verfahren. Hierbei werden Ligandenvorstufen in Form von Bis(cyclopentadienyl)element-Verbindungen  $[(C_5HR'_4)_2(ER_x)_y]$  dimetalliert und mit Metallhalogeniden zu den entsprechenden *ansa*-Komplexen umgesetzt (Abbildung 5, iii). Neben unterschiedlichen verbrückenden Elementen wurden auf diese Weise auch verschiedene Derivate mit Fluorenyl- oder Indenyl-Liganden realisiert. Dieses Verfahren ermöglicht vor allem die Synthese von *ansa*-Komplexen der frühen Übergangsmetalle. Gespannte [1]Metallocenophane der späteren d-Metalle sind auf diesem Weg im Allgemeinen nicht zugänglich, da oligomere oder polymere Nebenprodukte anfallen, während Derivate mit geringerer Molekülspannung auf diese Art dargestellt werden können. So eröffnete sich beispielsweise ein alternativer Zugang zu [2]Ferrocenophanen, die neben der Darstellung über 1,1'-Dilithioferrocen mit dem entsprechenden Dielementdihalogeniden  $[(Me_2N)_2B_2Cl_2, Me_4Si_2Cl_2]$  auch durch Reaktion der dilithiierten Ligandenvorstufen mit Eisendichlorid erhalten werden konnten.<sup>30,31</sup>

Eine besonders elegante Methode zur Darstellung von Dicarba-verbrückten Metallocenen stellt die reduktive Kopplung von Fulven-Derivaten zu dianionischen Ligandenvorstufen  $[(R_2C)_2(C_5H_4)_2M'(thf)_2]$  dar (Abbildung 5, iv). Diese können im Folgenden direkt mit Metallhalogeniden umgesetzt werden. Auf diesem Weg wurde das erste *ansa*-Cobaltocen synthetisiert, das zusammen mit weiteren Kohlenstoff-verbrückten [n]Cobaltocenophanen ( $n = 2, 3$ ) und C–Si verbrückten [2]Cobaltoarenophanen  $[(\eta^4-C_4Me_3)(CH_2R_2Si)(\eta^5-C_5H_4)Co]$  ( $R = Me, iPr$ ) die bislang einzigen *ansa*-Metalloarene des Cobalts darstellen.<sup>32–36</sup>

Aufgrund der geringen Anzahl von *ansa*-Komplexen der Gruppen 9 und 10 ist nur vergleichsweise wenig über deren Reaktivität und deren physikalische Eigenschaften bekannt. Die wenigen strukturell charakterisierten, neutralen Vertreter des Cobalts zeigen eine deutliche Abwinkelung der Cyclopentadienyl-Liganden [ $\alpha$  12.0(11)–27.1(4)°], was auf die

Gegenwart erheblicher Ringspannung schließen lässt. Demgegenüber weisen die bislang beschriebenen Nickel-Derivate aufgrund ihrer langkettigen Brücken ( $n = 4-6$ ) nahezu parallele Anordnungen der Ringsysteme auf.<sup>23,24,32-36</sup> Ferrocenophane wurden hingegen mit zahlreichen verbrückenden p-Elementen ( $E = B, Al, Ga, C, Si, Ge, Sn, P, As, S, Se$ ) und sogar einigen verbrückenden Übergangsmetallen ( $E = Ti, Zr, Hf, Ni, Pt, Pd$ ) synthetisiert und stellen inzwischen gut verstandene Systeme dar.<sup>25,37,38</sup> Die bislang größte Verkippung der Liganden wurde für die [1]Bora- [ $\alpha = 32.4(2)^\circ$ ] und [1]Thia-verbrückten [ $31.05(10)^\circ$ ] Derivate berichtet. In ähnlicher Vielzahl wurden auch ungespannte Metallocenophane der Gruppe 4 und der Lanthanoide synthetisiert, während vergleichsweise wenige Vertreter der Gruppen 5 bis 7 beschrieben wurden.<sup>28,39-59</sup>

Eine weitaus weniger umfassend untersuchte Verbindungsklasse stellen *ansa*-Halbsandwichverbindungen dar, von denen bislang vor allem Derivate der Gruppen 4, 6 und 8 dargestellt wurden. Die Komplexe zeichnen sich durch direkte Verknüpfung des Metalls mit dem aromatischen Liganden aus. Die ersten Vertreter wurden durch Umsetzung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien oder Spiro[4.4]nona-1,3-dien mit Carbonylkomplexen  $[M(CO)_nL_m]$  ( $M = Mo, W, Fe, Ni$ ) synthetisiert (Abbildung 6, **i**).<sup>24,60-62</sup> Weitere Derivate wurden analog zu den *ansa*-Metallocenen über zweifache beziehungsweise sukzessive Salzeliminierungsreaktionen dargestellt (**ii**).<sup>63-68</sup> Intensiv untersucht wurden jedoch hauptsächlich *ansa*-Cyclopentadienylamid-Komplexe, sogenannte *constrained geometry complexes* (CGC), die als Katalysatoren in der Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen Verwendung finden (**iii**).<sup>69,70</sup>

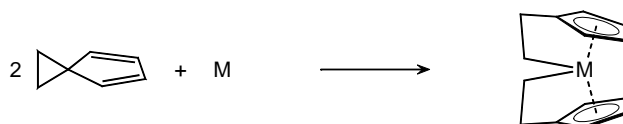


**Abbildung 6.** Ansätze zur Darstellung von *ansa*-Halbsandwichkomplexen. (i):  $ML_n$ ; (ii):  $(R_xE)_2X_2$ ; (iii):  $[M(NR_2)_2L_n]$ .

Analog zur Synthese der *ansa*-Cyclopentadienylamid-Komplexe wurden auch bis(*ansa*)-Komplexe dargestellt. Derartige Verbindungen sind von Gruppe 4 Metallen sowie einigen Lanthanoiden bekannt und zeichnen sich durch eine Metallocen-Einheit mit je  $n$

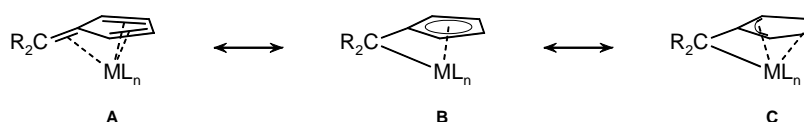
Brückenatomen zwischen den Cyclopentadienylliganden und dem Metall aus.<sup>71–74</sup> Im Folgenden werden Verbindungen dieses Strukturmotivs als  $[n],[n]$ Metallocenophane bezeichnet.

Kohlenstoff-verbrückte Bis(*ansa*)-Derivate von Gruppe 6-Metallen ( $n = 2, 4$ ) wurden erstmals 1981 von Prout *et al.* beschrieben. Sie wurden durch Cokondensation von Molybdän- beziehungsweise Wolframatomen mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien oder Spiro[4.4]nona-1,3-dien dargestellt (Abbildung 7).<sup>75,76</sup> Weitere  $[n],[n]$ Carbametallocenophane der Gruppe 4 wurden durch Umlagerungsreaktionen beziehungsweise analog zu den CGCs durch zweifachen Ligandenaustausch (Abbildung 6, **iii**) erhalten.<sup>77,78</sup> Da diese Synthesewege jedoch nur auf wenige Systeme anwendbar sind, ist eine vergleichsweise geringe Anzahl von Komplexen dieser Art bekannt.



**Abbildung 7.** Darstellung von  $[2],[2]$ Bis(dicarba)molybdenocenophan.

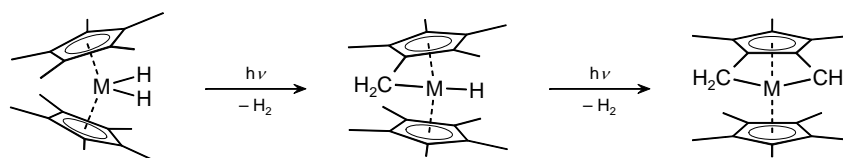
Eine spezielle Subklasse stellen formal einatomig verbrückte *ansa*-Halbsandwichkomplexe dar, die in der Literatur häufig auch als *tuck-in* Komplexe bezeichnet werden. Diese Bezeichnung wird vor allem für Fulvenkomplexe verwendet, die eine Wechselwirkung zwischen Metall und *exo*-Kohlenstoffatom des Fulven-Liganden zeigen. Strukturelle Daten und quantenchemische Rechnungen deuten darauf hin, dass die Bindungssituation in diesen Komplexen zwischen einer neutralen  $\eta^6$ - (Abbildung 8, **A**) und einer dianionischen  $\eta^1:\eta^5$ -Koordination (**B**) des Fulvenliganden angesehen werden kann, wobei die Anteile der entsprechenden Resonanzformeln vermutlich vom Substitutionsmuster abhängig sind. Eine typische Verschiebung des Metalls in Richtung des *exo*-cyclischen Kohlenstoffatoms sowie verlängerte M–C-Bindungen zu den gegenüberliegenden Ring-Kohlenstoffatomen ( $C^3$  und  $C^4$ ) lassen auch eine Beschreibung als  $\eta^4:\eta^2$ -Koordination zu (**C**).<sup>79</sup> *Tuck-in* Komplexe sind von zahlreichen d- sowie f-Elementen bekannt.<sup>80–82</sup>



**Abbildung 8.** Mesomere Grenzformeln für Fulvenkomplexe.

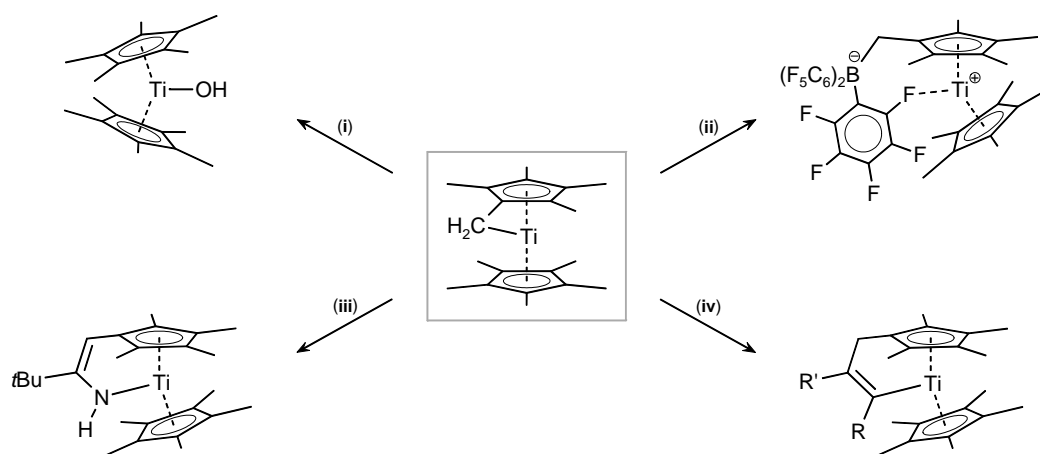
Die Darstellung dieser Komplexe erfolgt im Allgemeinen durch Ligandenaustausch unter Substitution neutraler Liganden wie Benzol, CO oder Isonitrilen durch freies Fulven oder

unter reduktiven Bedingungen ausgehend von entsprechenden Metallhalogeniden und freiem Fulven.<sup>83–85</sup> Die Möglichkeit der intramolekularen C–H-Aktivierung eines Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ist in diesem Zusammenhang ebenfalls anzuführen. So führte beispielsweise die Photolyse von  $[\text{Cp}^*_2\text{MH}_2]$  ( $\text{Cp}^* = (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) unter Wasserstoff-Abspaltung zu derartigen *tuck-in* Komplexen, wobei auch eine zweifache intramolekulare Reaktion gelang (Abbildung 9).<sup>80,86–89</sup>



**Abbildung 9.** Photolyse von  $[\text{Cp}^*_2\text{MH}_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

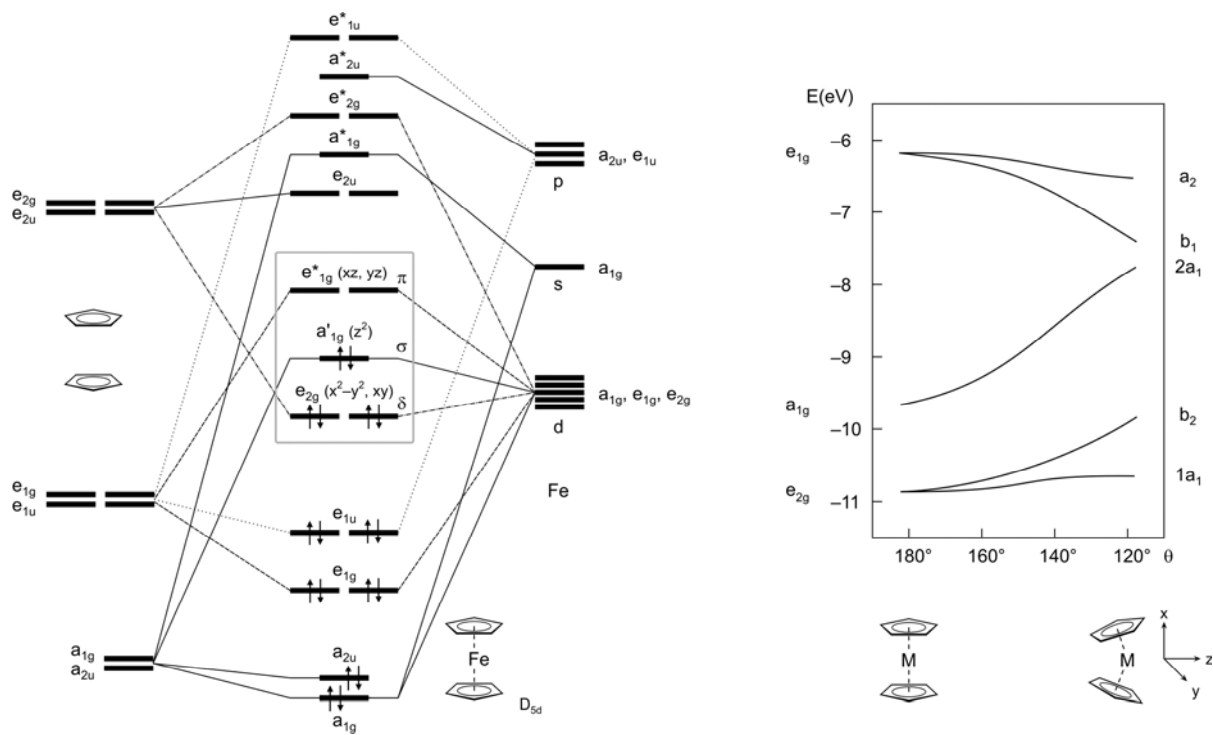
Bislang sind jedoch nur wenige einatomig-verbrückte *ansa*-Halbsandwichkomplexe mit anderen verbrückenden Elementen als Kohlenstoff bekannt<sup>90–94</sup> und Reaktivitätsstudien wurden im Wesentlichen zu Fulven-Komplexen durchgeführt. Die Verbindungen zeigen eine hohe Reaktivität der Metall–*exo*-Kohlenstoff-Bindung. Beispielsweise reagiert der Titan-Komplex  $[\{\eta^1:\eta^5\text{-(H}_2\text{C)}(\text{C}_5\text{Me}_4)\}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}]$  mit Wasser unter Protonierung der verbrückenden  $\text{CH}_2$ -Gruppe zum Hydroxid-Komplex (Abbildung 10, **i**).<sup>95</sup> Ein elektrophiler Angriff des verbrückenden Kohlenstoffatoms wurde zudem bei der Reaktion mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  beobachtet, die zu einem zwitterionischen Produkt führt (**ii**), dessen Kristallstrukturanalyse die Koordination eines *ortho*-Fluoratoms eines Pentafluorphenyl-Restes an das Titan-Atom belegt.<sup>96,97</sup>



**Abbildung 10.** Ausgewählte Reaktivität von Fulven-Komplexen. **(i)**:  $\text{H}_2\text{O}$ ; **(ii)**:  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ; **(iii)**:  $\text{RCN}$  ( $\text{R} = \text{tBu}$ ); **(iv)**:  $\text{RC}\equiv\text{CR}'$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ;  $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, \text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{CH}_2$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{SiMe}_3, \text{Me}$ ;  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3, \text{R}' = \text{SiMe}_3$ ;  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CtBu}, \text{R}' = \text{tBu}$ ;  $\text{R} = \text{C}(\text{Pr})=\text{CH}_2, \text{R}' = \text{Pr}$ ).

Die Umsetzung mit ungesättigten polaren Substraten wie *tert*-Butylnitril oder Ketonen führt zur Insertion der funktionellen Gruppe in die Ti-CH<sub>2</sub>-Bindung entsprechend der Polarität.<sup>98</sup> Bei der Reaktion mit *tert*-Butylnitril findet zusätzlich ein H-shift von der Methylengruppe zum Stickstoffatom statt (**iii**).<sup>99</sup> Analog konnten zahlreiche Alkine in die Metall-Kohlenstoffbindung insertiert werden (**iv**).<sup>85,100</sup>

Trotz der Vielfalt bekannter *ansa*-Komplexe wurden in den letzten Jahren vor allem verbrückte Sandwichverbindungen untersucht. Dies kann zum Einen auf die Bedeutung von Gruppe 4 Metallocenophanen in der katalytischen Polymerisation von Olefinen nach Ziegler-Natta zurückgeführt werden.<sup>101,102</sup> Zum Anderen dienen gespannte *ansa*-Komplexe jedoch auch als Vorstufen für metallorganische Polymere, deren Eigenschaften und potentielle Anwendungsmöglichkeiten intensiv untersucht werden.<sup>103–106</sup>



**Abbildung 11.** Schematische Darstellung des MO-Diagrammes von Ferrocen und der Korrelation der Orbitale vom Deformationwinkel.  $\theta$  beschreibt den Winkel zwischen den Normalen der Cyclopentadienyl-Ring-Ebenen.

Aufgrund der oben beschriebenen Bedeutung von Metallocenen wurden diverse theoretische Studien durchgeführt. In Abbildung 11 ist ein qualitatives Molekülorbital-Diagramm für Metallocene in der gestaffelten Konformation abgebildet. Im Falle der 18 Valenzelektronen-Konfiguration des Ferrocens sind alle  $e_{2g}$ - und  $a_{1g}$ -Orbitale doppelt besetzt. Die schwach bindende beziehungsweise nicht-bindende Natur der  $e_2$ - und  $a_1$ -Molekülorbitale erklärt, warum auch Metallocene mit Valenzelektronenzahlen kleiner als 18 VE leicht zugänglich sind (Vanadocen, Chromocen, Manganocen). Die  $e_{1g}^*$ -Molekülorbitale stellen im



Fall des Ferrocens die energetisch niedrigsten nicht besetzten Orbitale dar (LUMOs). Diese sind im Wesentlichen am Metall zentriert ( $d_{xz}, d_{yz}$ ) und haben antibindenden Charakter. Die Besetzung dieser Orbitale im Falle von mehr als 18 VE führt somit zu einer Schwächung der Metall–Cyclopentadienyl-Bindungen und einer signifikanten Vergrößerung des Abstandes der beiden Ringsysteme (Fe: 332 pm, Co: 340 pm, Ni: 360 pm).<sup>107–111</sup>

Weiterhin wurde beim Übergang von einer axial-symmetrischen in eine gekippte Sandwichstruktur eine Korrelation zwischen der energetischen Lage der Grenzorbitale und dem Kippwinkel  $\alpha$  festgestellt. Durch die Abwinkelung erfahren die Folgeorbitale aus den  $e_{2g}$ - und  $a_{1g}$ -Funktionen Destabilisierung, die aus dem  $e_{1g}$ -Satz Stabilisierung. Zudem bewirkt die Symmetrierniedrigung die Aufhebung der Orbitalentartung. Eine gewinkelte Struktur von Bis(cyclopentadienyl)komplexen  $[\text{Cp}_2\text{M}]$  ist demnach energetisch ungünstig und kann nur mit dem Energiegewinn durch Ausbildung zusätzlicher M–L-Bindungen kompensiert werden.<sup>107,108</sup>

UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen liefern experimentelle Hinweise, die auf eine Korrelation des Kippwinkels  $\alpha$  mit der elektronischen Struktur von Metallocenen schließen lassen. Durch Verbrückung axial-symmetrischer Metallocene  $[\text{Cp}_2\text{M}]$  wurde eine signifikante Rotverschiebung der langwelligsten Absorptionsbande, welche auf d-d-Übergänge zurückzuführen ist, beobachtet.<sup>25</sup> So ändert sich die charakteristische orange-rote Farbe von Ferrocen zu einer roten Färbung des [1]Dimethylsila-verbrückten Derivats [ $\alpha = 20.8(5)^\circ$ ] beziehungsweise zu einer violetten Farbe des [1]Thiaferrocenophans [ $\alpha = 31.05(10)^\circ$ ].<sup>112,113</sup> Der bathochrome Shift resultiert vermutlich aus einer Verkleinerung des HOMO–LUMO-Abstandes, der mit der Abwinkelung der Cyclopentadienyl-Liganden einhergeht. Eine Abhängigkeit der langwelligsten Absorptionsbande von der Molekülgeometrie wurde auch für andere Sandwichverbindungen diskutiert. Nicht für alle untersuchten Systeme konnte jedoch ein eindeutiger Trend festgestellt werden. Während die UV-Vis-spektroskopischen Daten von Bis(benzol)vanadium-Derivaten keine klare Korrelation erkennen ließen,<sup>114</sup> zeigte die Untersuchung von Trochrocen-Verbindungen einen starken Einfluss der elektronischen Struktur der verbrückenden Elemente. Innerhalb von Gruppe 14-substituierten Trochrocen-Vertretern wurde in Abhängigkeit zur Molekülspannung eine Rotverschiebung der langwelligsten Absorptionsbande im Vergleich zur Stammverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}]$  gefunden, wohingegen die UV-Vis-spektroskopischen Daten von Bor-substituierten Spezies eine Blau-Verschiebung der Absorptionsbande aufwiesen. Mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen wurde dies auf einen starken elektronischen Einfluss des B–N- $\pi$ -Systems zurückgeführt.<sup>115</sup> Für Trocicen-Derivate wurde eine Blauverschiebung der Absorptionsbande mit zunehmender Molekülspannung festgestellt, die in Übereinstimmung mit

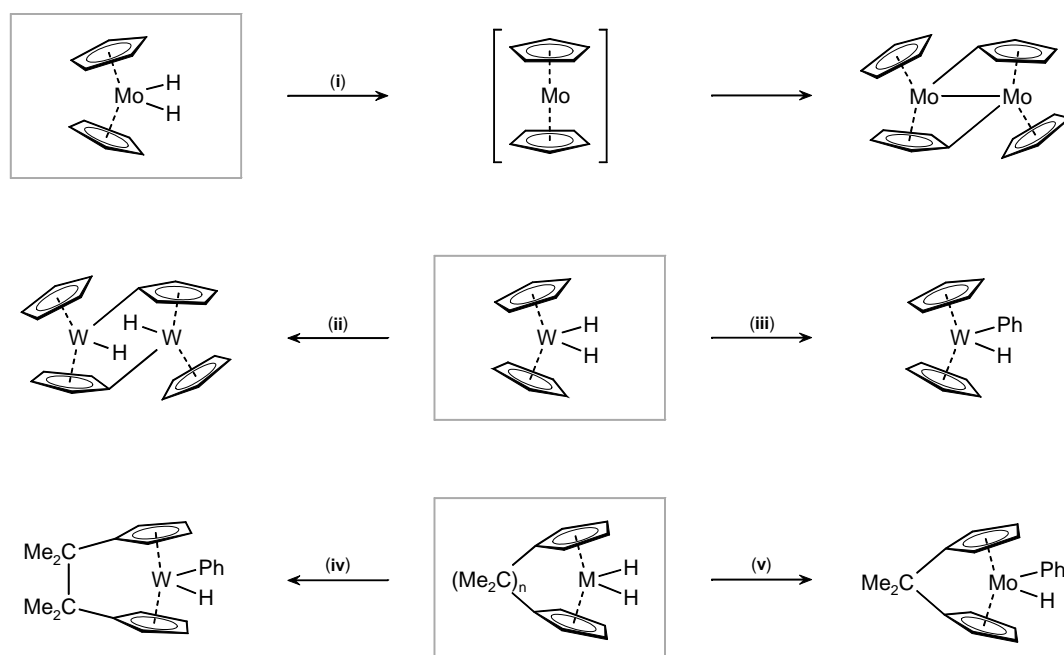
quantenchemischen Rechnungen einer geringfügigen Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstandes zuzuschreiben sind.<sup>116</sup>

Signifikante Unterschiede offenbarten sich zudem im Vergleich der Stabilität und Reaktivität verbrückter und unverbrückter Metallocene. Die wahrscheinlich am besten untersuchten *ansa*-Derivate gewinkelter Metallocene stellen die Cyclopentadienyl-Komplexe der Gruppe 4 sowie einiger f-Elemente dar, die umfassend auf ihre katalytischen Eigenschaften in der Polymerisation von Olefinen getestet wurden. So hat die Verbrückung der Metallocene erheblichen Einfluß auf die Aktivität der Systeme. Durch Wahl geeigneter Metallocenophane ist darüber hinaus ausgehend von prochiralen Olefinen wie Propylen stereoselektiv die Darstellung von Polymeren bestimmter Taktizitäten möglich.<sup>101,117–122</sup>

Ein deutlicher Einfluss der Verbrückung auf die Stabilität von Metallocenen zeigte sich auch am Beispiel von Gruppe 6-Derivaten. So ist für den 16-Valenzelektronen-Komplex Chromocen die axial-symmetrische Konformation energetisch begünstigt, weshalb  $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$  leicht zugänglich und lange bekannt ist,<sup>123</sup> wohingegen Chromocen-Addukte  $[\text{Cp}_2\text{CrL}]$  mit Donor-Liganden wie Kohlenmonoxid unter Normalbedingungen nicht stabil sind.<sup>124,125</sup> Bislang konnten hingegen lediglich zwei *ansa*-Derivate ohne zusätzliche Stabilisierung synthetisiert werden, während zahlreiche Donor-stabilisierte Vertreter beschrieben wurden.<sup>47–50</sup> Die Ursache hierfür wurde auf die durch Verbrückung des Komplexes vorgegebene gewinkelte Struktur zurückgeführt, welche die Bildung zusätzlicher M–L-Bindungen ermöglicht.<sup>126</sup>

Im Gegensatz zu Chromocen bilden die höheren Homologen der Gruppe 6 thermisch stabile Addukte mit Donor-Liganden.<sup>126</sup> Der Einfluß der relativ starren Geometrie des Ligandengerüsts äußert sich aber auch in der Reaktivität dieser Derivate. Beispielsweise eliminieren Bis(cyclopentadienyl)dihydrid-Komplexe von Molybdän und Wolfram unter photolytischen Bedingungen reduktiv elementaren Wasserstoff. Die resultierenden 16-Valenzelektronen-Intermediate  $\{\text{Cp}_2\text{M}\}$  dimerisieren umgehend und das Wolfram-Derivat geht in Anwesenheit von Benzol C–H Aktivierungsreaktionen mit Solvensmolekülen ein (Abbildung 12, **i–iii**).<sup>127</sup> Im Gegensatz hierzu ist das [1]Carba-verbrückte Wolframocendihydrid  $[(\text{Me}_2\text{C})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$  unter photolytischen Bedingungen stabil und ein Aryl-Hydrido-Komplex wurde als Produkt der Photolyse des [2]Carba-verbrückten Derivates identifiziert (**iv**). Das [1]Molybdänocenophan  $[(\text{Me}_2\text{C})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  reagiert unter analogen Bedingungen ebenfalls unter C–H-Aktivierung von Benzol (**v**) und nicht analog zur Stammverbindung unter Dimerisierung. Die Umsetzung erfolgt zudem deutlich langsamer als die des unverbrückten Derivats. Die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit beziehungsweise das Ausbleiben einer Reaktion der *ansa*-Komplexe wurde darauf zurückgeführt, dass die Gegenwart einer *ansa*-Brücke eine parallele Ausrichtung der

Cyclopentadienyl-Liganden des 16-Valenzelektronen-Intermediates unmöglich macht (Abbildung 12).<sup>44,55,56</sup>

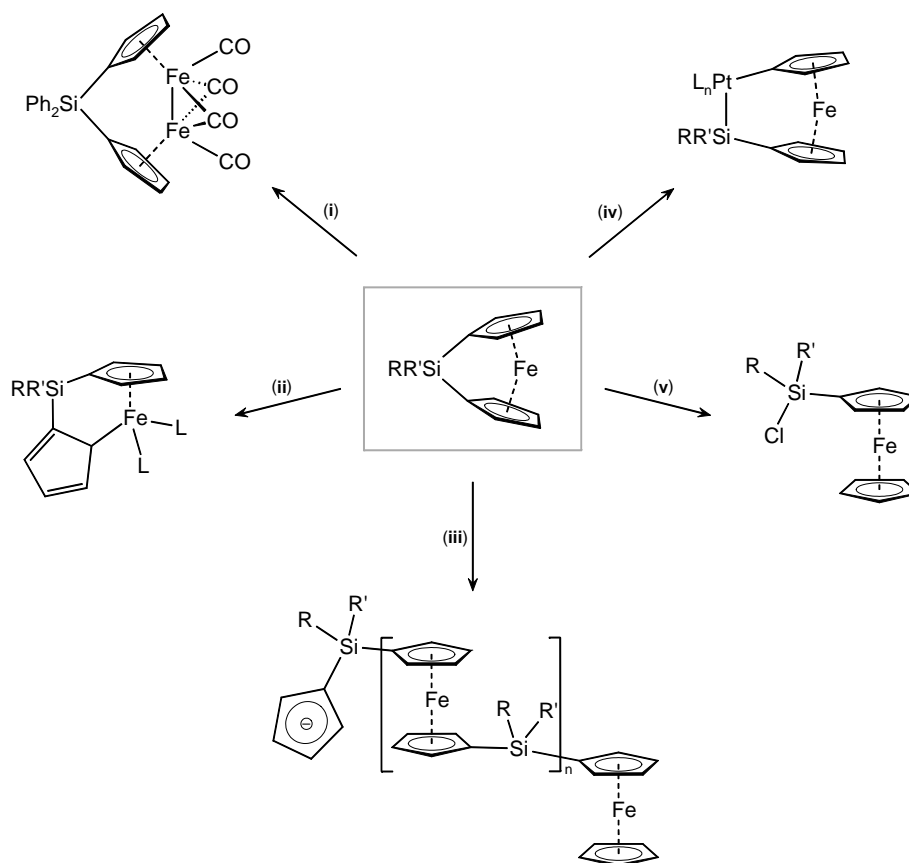


**Abbildung 12.** Photolyse von Metallocendihydrid-Komplexen. (i):  $C_6H_6$ ,  $h\nu$ ; (ii):  $M = Et_2O$ ,  $h\nu$ ; (iii):  $C_6H_6$ ,  $h\nu$ ; (iv):  $M = Mo$ ,  $n = 1$ ;  $C_6H_6$ ,  $h\nu$ ; (v):  $M = W$ ,  $n = 2$ ;  $C_6H_6$ ,  $h\nu$ .

Ausführliche Reaktivitätsstudien wurden vor allem zu gespannten Metallocenophanen durchgeführt. Im Folgenden soll im Speziellen auf die Reaktivität Silicium-verbrückter [1]- und [2]Metallocenophane eingegangen werden, da diese zu den am besten untersuchten Derivaten zählen. Da jedoch nur vergleichsweise wenig über die Reaktivität von [2]Metallocenophanen bekannt ist, werden an dieser Stelle auch [2]Metalloarenophane anderer Ringsysteme mit einbezogen.

Die selektive Reaktivität der Metall-Cyclopentadienyl-Bindung von Metallocenophanen, die in den Stammverbindungen im Allgemeinen als äußerst stabil gilt ist momentan von besonderem Interesse. Durch Umsetzung von [1]Silaferrocenophan  $[(Ph_2Si)(\eta^5-C_5H_4)_2Fe]$  mit Eisenpentacarbonyl unter photolytischen Bedingungen gelang die Spaltung der Metall- $(\eta^5-C_5H_4)$ -Bindung unter Bildung des zweikernigen Eisenkomplexes  $[(Ph_2Si)(\eta^5-C_5H_5)_2Fe_2(\mu-CO)_2(CO)_2]$  (Abbildung 13, i).<sup>128</sup> Analoge dimere Spezies wurden zudem durch Umsetzung von Bor- und Schwefel-verbrückten [1]Ferrocenophanen mit  $[Fe(CO)_5]$  erhalten.<sup>128,129</sup> Im Gegensatz hierzu reagiert das [1]Stannaferrocenophan  $[(tBu_2Sn)(\eta^5-C_5H_4)_2Fe]$  mit  $[Fe_2(CO)_9]$  nicht unter Bruch einer Metall-Cyclopentadienyl-Bindung sondern unter  $Sn-C_{ipso}$ -Bindungsspaltung zum Insertionsprodukt  $[(tBu_2Sn)\{(OC)_4Fe\}(\eta^5-C_5H_4)_2Fe]$ .<sup>130</sup>

Die Durchführung der Photolyse des [1]Silaferrocenophans  $[(\text{Me}_2\text{Si})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]$  in Gegenwart schwacher Basen wie 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) führt zur Komplexierung von dppe verbunden mit einer haptotropen Umlagerung eines aromatischen Liganden von einer  $\eta^5$ - zu einer  $\eta^1$ -Koordinations (Abbildung 13, **ii**).<sup>131</sup> Durch Verwendung von Phosphanen ( $\text{PR}_3$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) oder Cyclopentadienid-Salzen ( $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$  oder  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}]$ ) ist die Koordination der Basen an das Metall mit der vollständigen Abspaltung eines Cyclopentadienyl-Liganden der *ansa*-Verbindung verbunden, womit eine photochemisch induzierte Ring-öffnende Polymerisation (ROP) erreicht werden konnte (Abbildung 13, **iii**).<sup>132–135</sup> Bei stärker gespannten [1]Ferrocenophanen wie beispielsweise Schwefel- oder Phosphor-verbrückten Derivaten ( $\text{R}_x\text{E} = \text{S}, \text{PhP}$ ) wurde die Ring-öffnende Polymerisation beziehungsweise Oligomerisation bereits durch Photolyse der Komplexe in Gegenwart schwächer koordinierender Lösemittel wie thf eingeleitet.<sup>128,136–138</sup>



**Abbildung 13.** Reaktivität von [1]Silaferrocenophanen. (i):  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $h\nu$ ; (ii): 2 L (L = dppe),  $h\nu$ ; (iii):  $\text{NaCp}$ ,  $h\nu$ ; (iv):  $[\text{PtL}_n]$ ; (v):  $\text{HCl}$ .

Die erste Ring-öffnende Polymerisation zur Darstellung Metall-haltiger Polymere ausgehend von gespannten Metallocenophanen wurde aber bereits einige Jahre zuvor beschrieben. Durch thermische Aktivierung wurde [1]Dimethylsilaferrocenophan zu Poly(ferrocenylsilan) umgesetzt.<sup>139</sup> Die Molekülspannung der *ansa*-Komplexe wird hierbei

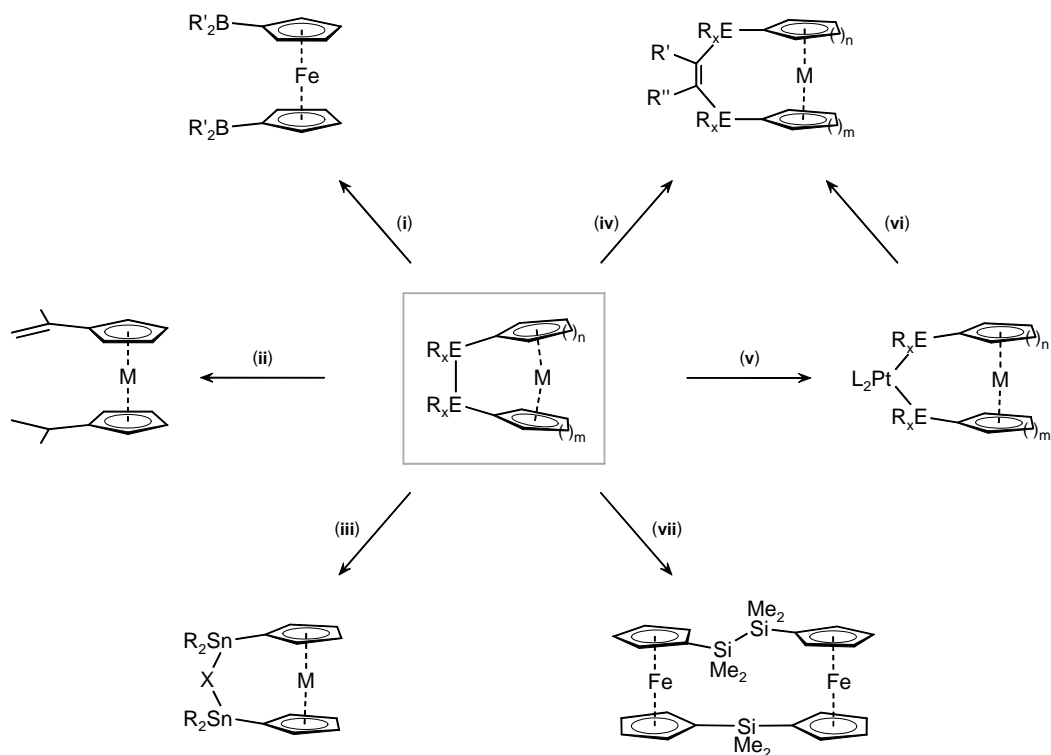
als Triebkraft der Polymerisation genutzt und macht diese Verbindungsklasse zu geeigneten Vorstufen metallorganischer Makromoleküle. Aufgrund von zahlreichen, leicht zugänglichen *ansa*-Derivaten ist auf diesem Weg die Synthese von verschiedenen funktionalisierten Makromolekülen möglich. Neben der thermischen und photolytischen Induzierung kann die Ring-öffnende Polymerisation von Metallocenophanen zudem auch anionisch, elektrophil oder Übergangsmetall-katalysiert werden.<sup>26,105,140–148</sup>

Um die mechanistischen Aspekte der Metall-vermittelten Ring-öffnenden Polymerisation besser zu verstehen, wurde die Reaktivität von *ansa*-Komplexen gegenüber Platin(0)-Verbindungen genauer untersucht. Die Isolierung und Charakterisierung von Insertionsprodukten der Platin-Fragmente in E-C<sub>ipso</sub>-Bindungen der [1]Metallocenophane hat zur Aufklärung des Mechanismus beigetragen (Abbildung 13, **iv**). Der Bindungsbruch der E-C<sub>ipso</sub>-Bindung wird ebenso als Schlüsselschritt der thermisch- und anionisch-katalysierten ROP diskutiert.<sup>143–145</sup> Die hohe Reaktivität der E-C<sub>ipso</sub>-Bindung gespannter [1]Silaferrocenophane spiegelt sich darüber hinaus in der Umsetzung mit protischen Reagenzien wie HCl oder Methanol wieder, die ebenfalls zur Ringöffnung des Systems führt (Abbildung 13, **v**).<sup>149,150</sup>

Die selektive Spaltung der E-C<sub>ipso</sub>-Bindungen von [2]Metallocenophanen ist hingegen nur in wenigen Fällen verwirklicht worden, da die E-E-Bindungen meist eine erhöhte Reaktivität aufweisen. Erst kürzlich gelang die Spaltung der B-C<sub>ipso</sub>-Bindungen von 1,2-Bis(dimethylamino)[2]diboraferrocenophan durch Umsetzung mit Diboran(4)-Verbindungen R<sub>2</sub>BBR<sub>2</sub> (R = Cat, Pin) oder den entsprechenden Boranen R<sub>2</sub>BH (Abbildung 14, **i**). Als Produkte wurden 1,1'-Bis(boryl)-substituierte Ferrocen-Derivate isoliert. Mechanistische Aspekte sowie der Verbleib der Bis(dimethylamino)diboran-Brücke konnten jedoch nicht geklärt werden.<sup>151</sup>

[2]Carbaferrocenophane zeigen im Vergleich zu den eben diskutierten *ansa*-Komplexen eine vergleichsweise geringe Reaktivität. Trotz ähnlicher Kippwinkel von [2]Carba- und [1]Silaferrocenophanen, die ähnliche Molekülspannungen nahe legen, trägt die geringere Auslenkung  $\beta$  sowie die starken C-C-Bindungen des [2]Dicarba-Komplexes zu der geringeren Reaktivität bei. Das Ethylen-verbrückte Ferrocen-Derivat polymerisiert sowohl photochemisch induziert, als auch unter thermischen Bedingungen. Der Mechanismus der photoinduzierten Polymerisation wurde durch ausführliche Studien zu haptotropen Umlagerungen und der Abspaltung von Cyclopentadienyl-Liganden plausibel nahe gelegt und verläuft analog zum beschriebenen Mechanismus von [1]Metallocenophanen (Abbildung 13, **iii**).<sup>152</sup> Bezüglich der thermischen Polymerisation konnten hingegen erst kürzlich Hinweise auf einen möglichen Mechanismus durch Thermolyse von (R<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>-verbrückten [2]Dicarbametallocenophanen (M = Fe, Ru; R ≠ H) erhalten werden. Die isolierten Produkte

lassen auf diradikalische Intermediate und Wasserstoff-Abstraktion schließen und deuten somit auf eine homolytische Bindungsspaltung der C–C-Bindung unter thermischen Bedingungen hin (Abbildung 14, **ii**).<sup>153</sup>



**Abbildung 14.** Reaktivität von [2]Metallophenanen. (i):  $R'_2BH$  oder  $(R'_2B)_2$  ( $R' = \text{cat, pin}$ ); (ii):  $\Delta T$ ; (iii):  $X = S, Se, Te$ ; (iv): kat.  $R'C\equiv CR''$ ; (v):  $[PtL_n]$ ; (vi):  $R'C\equiv CR''$ ; (vii): kat.  $[(Me_2Si)(\eta^5-C_5H_4)_2Fe]$ .

Heteroatom-verbrückte [2]Metallophenane ( $E = B, Si, Ge, Sn$ ) reagieren hingegen häufig bereits bei milden Reaktionsbedingungen unter Bruch der E–E-Bindung. So führte die Säure-katalysierte Alkoholyse von 1,1,2,2-Tetramethyl[2]disilaferrocenophan zur Si–Si-Bindungsspaltung unter Ausbildung einer Disiloxan-Brücke.<sup>154,155</sup> Ebenso gelang die Insertion von Chalkogenen in die Sn–Sn-Bindung von 1,1,2,2-Tetramethyl[2]distannaferrocenophan (Abbildung 14, **iii**)<sup>156,157</sup> beziehungsweise die 1,1-Addition einer B–B-Brücke von 1,2-Bis(dimethylamino)[2]diboraferrocenophan an das Kohlenstoffatom von *tert*-Butylisonitril.<sup>158</sup> Des Weiteren wurde die Metall-vermittelte Aktivierung der Disilan-Brücke von 1,1,2,2-Tetramethyl[2]disilaferrocenophan und 1,2-Addition der Brücke an ein Alkin beschrieben (Abbildung 14, **iv**).<sup>159</sup> Obwohl Metall-katalysierte Element–Element-Additionen an ungesättigte Substrate schon lange bekannt sind, gelang auf einfache Weise erstmals der Transfer eines metallorganischen Gerüsts auf ein ungesättigtes Substrat.<sup>160–164</sup> Kurz darauf wurde die homogen-katalysierte Distannierung von Alkinen mit 1,1,2,2-Tetramethyl[2]distannaferrocenophan beschrieben. Zudem konnte das Produkt der oxidativen Addition der Distannan-Brücke an ein Platin-Fragment isoliert werden (Abbildung 14,

v).<sup>165,166</sup> Die Aktivierung der E–E-Brücken von [n]Ferrocenophanen konnte zudem auf Metalloarene anderer Ringsysteme wie Trovacen und Trochrocen ( $[(R_xE)_y(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)M]$ , M = V, Cr), sowie Bis(benzol)vanadium und Bis(benzol)-chrom ( $[(R_xE)_y(\eta^6-C_6H_5)_2M]$ , M = V, Cr) übertragen werden. Neben der homogen- und heterogen-katalysierten 1,2-Addition von E–E-Bindungen (E = B, Si) an Alkine gelang zudem die 1,2-Diborierung von *trans*-Azobenzol. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden einige Platin-Insertionsprodukte isoliert und vollständig charakterisiert.<sup>26,114,158,167–171</sup> Während diese mit Alkinen zu [4]Metallophenanen reagieren (Abbildung 14, vi), bleibt die reduktive Eliminierung des Platin-Fragmentes bei der Umsetzung von [2]Platinasilametallophenanen mit ungesättigten Substraten aus und es werden die Produkte der 1,2-Addition der Pt–Si-Brücke an das Substrat isoliert.<sup>143</sup>

Eine weitere Metall-vermittelte Reaktion beschrieb die Gruppe von Tanaka. Ihnen gelang die Palladium-katalysierte Si–C/Si–Si-Kreuzmetathese von [1]Silaferrocenophan und [2]Disilaferrocenophan, welche zur Bildung von [2.1]Trisilaferrocenophan führte (Abbildung 14, vii). Diese Verbindung besteht aus zwei Ferrocen-Einheiten, deren Cyclopentadienyl-Liganden mit einer [1]Sila- beziehungsweise einer [2]Disila-Brücke verbunden sind.<sup>172</sup> Derartige Komplexe dienen als Modellverbindungen für metallorganische Polymere. Ein allgemeiner und effizienter Zugang zu dieser Verbindungsklasse konnte bislang jedoch nicht entwickelt werden.

Während umfassende Studien zu [1]Metallophenanen, nicht nur im Hinblick auf die katalytische Aktivität der frühen Übergangsmetalle und das Polymerisationsverhalten der Gruppe 8 Derivate, sondern auch bezüglich deren Reaktivität gegenüber verschiedenen Substraten durchgeführt wurden, ist über die Reaktivität von [2]Metallophenanen vergleichsweise wenig bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit sollen verschiedene [2]Disilametallophenane dargestellt und der Einfluss der verbrückenden Disila-Brücke auf die Metallophenan-Gerüste beziehungsweise die Reaktivität der Brücke selbst untersucht werden. Die verbrückende Disilan-Gruppe wurde vor allem aufgrund der leichten Zugänglichkeit der Ligandenvorstufe gewählt, wobei die Reaktionsprodukte zudem eine relativ hohe Stabilität besitzen und die Brücke gleichzeitig zur Aktivierung bei verhältnismäßig milden Reaktionsbedingungen geeignet ist.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 [2]Disilametallophenane von Cobalt und Nickel

#### 2.1.1 Reaktivität von Metallocenen später 3d-Übergangsmetalle

Die bemerkenswerte Stabilität von Ferrocen ist auf die 18 Valenzelektronen-Konfiguration zurückzuführen. Die zusätzlichen Elektronen des Cobaltocens (19 VE) beziehungsweise Nickelocens (20 VE) besetzen Orbitale mit überwiegend antibindendem Charakter (Abbildung 11), was mit einer Aufweitung der Metall-Cyclopentadienyl-Abstände einhergeht. Zudem zeigen sich signifikante Unterschiede in der Reaktivität dieser Bis(cyclopentadienyl)-Derivate beispielsweise gegenüber  $H^+$ .

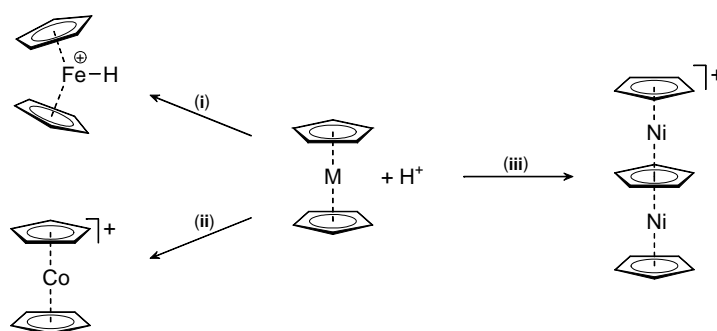


Abbildung 15. Reaktivität von  $[Cp_2M]$  gegenüber  $H^+$ . (i):  $M = Fe$ , (ii):  $M = Co$ , (iii):  $M = Ni$ .

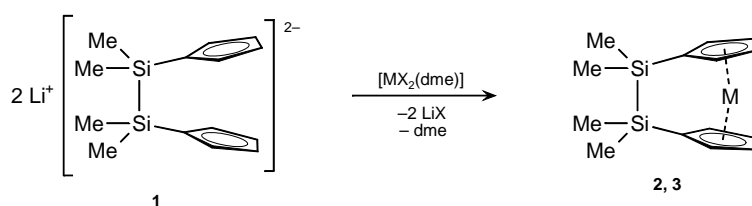
So führt die Behandlung von Ferrocen in sauren Medien mit  $[BF_3 \cdot H_2O]$  zur Protonierung. Experimentelle Studien deuten hierbei auf einen schnellen Austausch zwischen der am Cyclopentadienyl-Ring und der am Metall protonierten Spezies  $[Cp_2FeH]^+$  hin,<sup>173,174</sup> wobei  $[Cp_2FeH]^+$  nur in supersauren Lösungen unter extremen Bedingungen stabil ist (Abbildung 15, i).<sup>175</sup> Ausführliche Untersuchungen zum Mechanismus lassen auf einen *exo*-Angriff des Protons am aromatischen Liganden schließen.<sup>176,177</sup> Cobaltocen wird hingegen im sauren Milieu unter Wasserstoffentwicklung zum Cobaltocenium-Kation oxidiert (ii), wodurch eine zum Ferrocen isoelektronische Verbindung resultiert.<sup>178,179</sup> Aufgrund des Oxidationspotentials, der guten Löslichkeit in polaren und unpolaren Lösemitteln sowie der leichten Verfügbarkeit wird Cobaltocen in der metallorganischen Synthese häufig als Einelektronenreduktionsmittel eingesetzt.<sup>180</sup> Die Umsetzung von Nickelocen mit  $H^+$  führt hingegen zu einer anderen Verbindungsklasse. Protonierung eines Cyclopentadienyl-Liganden von  $[Cp_2Ni]$  ist mit der Abspaltung von Cyclopentadien verbunden und das resultierende  $\{CpNi\}^+$ -Fragment reagiert mit einem weiteren Molekül  $[Cp_2Ni]$  zum kationischen Tripeldecker (iii).<sup>9,10</sup>



### 2.1.2 Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Co}]$ (**2**) und $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}]$ (**3**)

Während die Reaktivität sowie die physikalischen Eigenschaften der Stammverbindungen Cobaltocen und Nickelocen intensiv untersucht wurden, ist nur vergleichsweise wenig über deren *ansa*-Derivate bekannt. Die wenigen beschriebenen Komplexe wurden nur zum Teil auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften hin untersucht. Reaktivitätsstudien beschränken sich bislang im Wesentlichen auf Polymerisationseigenschaften einiger Cobalt-Derivate.<sup>23,32–36</sup> Aus diesem Grund sollten zunächst *ansa*-Komplexe von Cobalt und Nickel synthetisiert werden.

Zur Darstellung der [2]Disilametalloccenophane wurde das *fly-trap*-Verfahren angewendet, da die entsprechende Ligandenvorstufe leicht zugänglich ist und diese Methode bereits erfolgreich zur Synthese anderer Cobaltocenophane genutzt wurde.<sup>32–34,36</sup> Die Ligandenvorstufe 1,2-Bis(cyclopentadienyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan wurde hierbei in Anlehnung an eine bekannte Literaturvorschrift aus NaCp und  $(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  synthetisiert.<sup>181</sup> Die anschließende Deprotonierung des Liganden mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium liefert  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$  (**1**) in nahezu quantitativer Ausbeute als weißen Feststoff, welcher unter Inertbedingungen über Monate hinweg gelagert werden kann. Es sollte erwähnt werden, dass die Isolierung der dimetallierten Ligandenvorstufe bislang nicht beschrieben wurde. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** weist zwei Multipletts ( $\delta$  5.63, 5.61) für die Cyclopentadienyl-Protonen sowie ein Singulett für die Methyl-Protonen ( $\delta$  0.26) auf. Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum wird ein Signal ( $\delta$  –27.1) für die beiden äquivalenten Siliciumkerne detektiert.

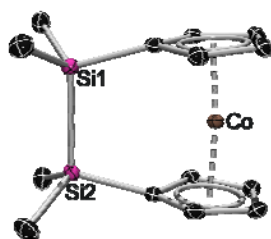


**Abbildung 16.** Synthese gespannter [2]Disilametalloccenophane von Cobalt (**2**: M = Co, X = Br) und Nickel (**3**: M = Ni, X = Cl).

Die Umsetzung der dilithiierten Spezies **1** mit  $[\text{CoBr}_2(\text{dme})]$  führt zu einem dunkelbraunen Reaktionsgemisch, aus dem ein brauner Feststoff isoliert werden kann. Die Charakterisierung des Produktes mittels Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt die Bildung des *ansa*-Cobaltocens  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Co}]$  (**2**) (Abbildung 16). **2** wird nach Sublimation im Hochvakuum in mäßigen Ausbeuten von 31% isoliert. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung der paramagnetischen Verbindung **2** liefert eine Resonanz ( $\delta$  10.69) für die Methylprotonen sowie zwei breite Signale ( $\delta$  8.26, –55.68) für die Cyclopentadienylprotonen.

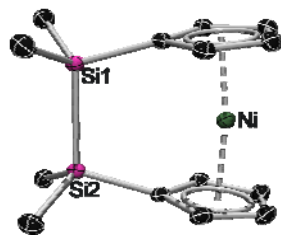
Die analoge Reaktion von **1** mit  $[\text{NiCl}_2(\text{dme})]$  in Tetrahydrofuran bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  resultiert in einem dunkelgrünen Reaktionsgemisch. Nach Sublimation des Rohproduktes wird ein dunkelgrüner luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in 64% Ausbeute erhalten. Die Verbindung kann mittels Massenspektrometrie und Elementaranalyse als  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}]$  (**3**) identifiziert werden (Abbildung 16). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** zeigt sehr breite, paramagnetisch verschobene Resonanzen für die Protonen der Cyclopentadienyl-Ringe ( $\delta -229.8, -255.0$ ) und für die Protonen der Methylgruppen ( $\delta 15.3$ ). Die Verschiebungsbereiche sind vergleichbar mit denen der dinuklearen Spezies  $[\text{1.1}]$ Tetramethyldisiladinickelocen  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)(\text{SiMe}_2)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\}]$ .<sup>182</sup>

Geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen konnten jeweils durch Kristallisation aus Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die strukturellen Parameter des Cobalt-Komplexes **2** [ $\alpha 5.98(11)^\circ$ ,  $\delta 173.57^\circ$ ] belegen eine geringe Molekülspannung bei nahezu ekliptischer Konformation der aromatischen Liganden [ $\gamma$ :  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-X}_{\text{cent}}\text{-X}_{\text{cent}}\text{-C}_{\text{ipso}}$   $0.09^\circ$ ] (Abbildung 17).



**Abbildung 17.** Molekülstruktur von **2**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\text{ }^\circ]$ :  $\text{Si1-Si2}$  237.37(6),  $\text{Si1-C}_{\text{ipso}}$  187.52(14),  $\text{Si2-C}_{\text{ipso}}$  187.46(15),  $\text{Co-X}_{\text{cent}1}$  171.1(1),  $\text{Co-X}_{\text{cent}2}$  171.4(7),  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si1-Si2-C}_{\text{ipso}}$   $-0.13(7)$ ,  $\delta$  173.57,  $\beta_{\text{Si1}}$  12.2,  $\beta_{\text{Si2}}$  11.9,  $\alpha$  5.98(11).

$[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}]$  (**3**) weist zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit auf, die sich im Wesentlichen im Torsionswinkel  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si1-Si2-C}_{\text{ipso}}$  und somit in der Anordnung der Cyclopentadienylringe zueinander ( $\gamma$ :  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-X}_{\text{cent}}\text{-X}_{\text{cent}}\text{-C}_{\text{ipso}}$ ) unterscheiden. Ein Molekül nimmt eine nahezu ekliptische Konformation ein ( $\gamma -1.06$ ), während das zweite eher als gestaffelt beschrieben werden kann ( $\gamma 8.45$ ). Die Kippwinkel  $\alpha$  [ $9.37(8)$  bzw.  $10.10(9)^\circ$ ] deuten ebenfalls auf die Gegenwart von nur moderater Molekülspannung hin. Alle anderen relevanten Parameter sind im Rahmen der Standardabweichungen ebenso nahezu identisch (Abbildung 18). Eine ausführliche Diskussion der Festkörperstrukturen von **2** und **3** erfolgt später im Zusammenhang mit den Ergebnissen theoretischer Rechnungen.



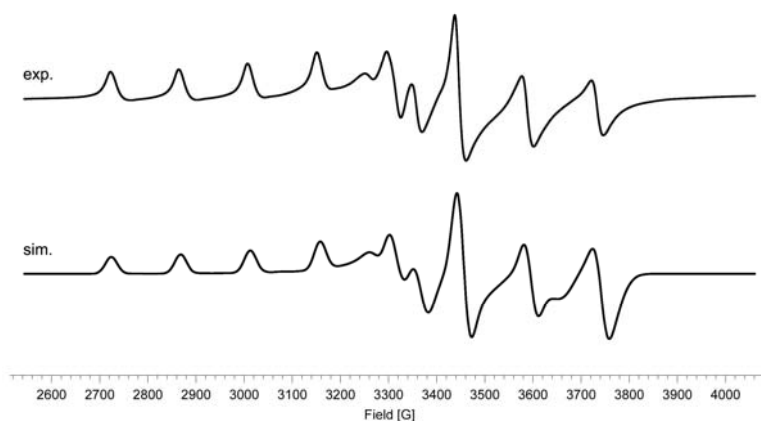
**Abbildung 18.** Molekülstruktur von **3**. Wasserstoffatome sowie das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–Si2 236.38(4), 35.85(5); Si1–C<sub>ipso</sub> 187.27(11), 187.08(12); Si2–C<sub>ipso</sub> 187.23(12), 186.67(13); Ni–X<sub>cent1</sub> 180.8(1), 180.8(1); Ni–X<sub>cent2</sub> 181.2(1), 181.3(1); C<sub>ipso</sub>–Si1–Si2–C<sub>ipso</sub> –2.17, 13.46;  $\delta$  171.40, 170.93;  $\beta_{\text{Si1}}$  11.8, 11.4;  $\beta_{\text{Si2}}$  11.2, 11.7;  $\alpha$  9.37(8), 10.10(9).

Als eine physikalisch-chemische Methode zur Abschätzung der Molekülspannung in *ansa*-Metallocenen wurde in der Literatur immer wieder die UV-Vis-Spektroskopie angeführt. UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen an verwandten Sandwichverbindungen ließen hierbei häufig eine Korrelation der langwelligsten Absorptionsbande mit dem Kippwinkel  $\alpha$  erkennen, was auf die energetische Lage der im Wesentlichen am Metall zentrierten d-Orbitale in Abhängigkeit von der Geometrie zurückgeführt wurde. Aus diesem Grund wurden auch die gespannten Systeme **2** und **3** mittels UV-Vis-Spektroskopie in Hexan untersucht. Das UV-Vis-Spektrum von **2** zeigt im Bereich von 200 bis 600 nm drei Absorptionsbanden bei 217 nm ( $\epsilon = 18315 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 268 nm ( $\epsilon = 5210 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 319 nm ( $\epsilon = 5330 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) sowie eine schlecht aufgelöste Schulter bei 375 nm ( $\epsilon = 2113 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und eine sehr schwache Bande bei 490 nm ( $\epsilon = 158 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Für die ungespannte Stammverbindung [Cp<sub>2</sub>Co] wurden auch drei starke Absorptionsbanden (217, 260, 325 nm) sowie drei schwächere Banden (370, 472, 560 nm) beschrieben.<sup>183,184</sup> [n]Carbacobaltocenophane [(H<sub>2</sub>C)<sub>n</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Co] (n = 2, 3) wurden von der Gruppe von Ian Manners untersucht und weisen größere Kippwinkel auf als **2** [n = 2: 27.1(4)°, n = 3: 12.0(11)°, **2**: 5.98(11)°], was auf eine höhere Molekülspannung schließen lässt.<sup>34</sup> Für das [2]Carbacobaltocenophan wurden drei Absorptionsbanden [n = 2: 264 nm ( $\epsilon = 6465 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 326 nm ( $\epsilon = 3448 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 486 nm ( $\epsilon = 554 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )] und für das weniger gespannte Derivat (n = 3) zwei Absorptionsbanden [266 nm ( $\epsilon = 9739 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 322 nm ( $\epsilon = 4932 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )] sowie eine schlecht aufgelöste Schulter [380 nm] beschrieben.<sup>34</sup> Diese Befunde liefern somit keine eindeutige Korrelation der Lage und Anzahl der Absorptionsbanden mit der Molekülgeometrie.

Das UV-Vis-Spektrum des *ansa*-Nickelocens **3** weist im Bereich von 200 bis 800 nm drei intensive Absorptionsbanden [227 nm ( $\epsilon = 35040 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 257 nm ( $\epsilon = 16608 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 307 nm ( $\epsilon = 16656 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )], zwei schlecht aufgelöste Schultern [340 nm ( $\epsilon = 12214 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 385 nm ( $\epsilon = 5326 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )] sowie eine sehr

schwache Bande [713 nm ( $\epsilon = 236 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )] auf. Für die Stammverbindung [ $\text{Cp}_2\text{Ni}$ ] wurden vergleichbare Absorptionsbanden [278, 306, 337 nm] hoher Intensität beschrieben. Zusätzlich wurde eine weitere Absorptionsbande bei 426 nm sowie zwei überlagernde Banden [591, 695 nm] geringerer Intensität detektiert, welche Spin-erlaubten d-d-Übergängen zugeschrieben wurden.<sup>185</sup> Die langwelligsten Absorptionsbanden der von Buchowicz untersuchten [n]Carbanickelocenophane ( $n = 4\text{--}6$ ) wurden im Bereich von 673–720 nm detektiert.<sup>23</sup> Erneut legen diese Befunde nahe, dass auch im Fall der Nickelocen-Derivate keine Korrelation der langwelligsten Absorptionsbanden und der Molekülgeometrie möglich ist.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Frank Breher wurden zudem ESR-spektroskopische und cyclovoltammetrische Untersuchungen an **2** durchgeführt. Wie viele andere Co(II)-Verbindungen zeigt eine Lösung von **2** in Pentan bei Raumtemperatur kein ESR Signal. Dies ist auf die kurze Spin-Gitter Relaxationszeit zurückzuführen, die bei Raumtemperatur das Aufnehmen eines Signals erschwert.<sup>186,187</sup> Erst eine starre Pentanlösung bei 100 K ermöglicht die Messung eines CW-ESR-Spektrums von **2** (Abbildung 19). Die experimentellen Daten (Spin Hamilton Parameter:  $g_1 = 1.914$ ,  $g_2 = 2.005$ ,  $g_3 = 2.084$ ; Hyperfeinkopplung zu Co(II) ( $I = 7/2$ ):  $A_1 = 145 \text{ MHz}$ ,  $A_2 = 67 \text{ MHz}$ ,  $A_3 = 424 \text{ MHz}$ ) sind im Einklang mit dem simulierten Spektrum eines Systems mit Elektronenspin  $S = 1/2$  (Abbildung 19). DFT Studien belegen außerdem eine im Wesentlichen am Cobalt-Atom und den p-Orbitalen der  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kerne zentrierte Spindichte.



**Abbildung 19.** Experimentelles (exp.) und simuliertes (sim.) CW-ESR-Spektrum von **2** in starrer Pentanlösung (100 K) bei X-Band.

Die EPR-spektroskopischen Daten von **2** weichen signifikant von den experimentell erhaltenen Werten von Cobaltocen ab und liegen eher im Bereich für Co(II)-Halbsandwichkomplexe (Tabelle 1). Die Stammverbindung [ $\text{Cp}_2\text{Co}$ ] liegt in einem entarteten Grundzustand

$[(e_{2g})^4(a_{1g})^2(e_{1g})^1]$  vor. Aufgrund einer sehr kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeit ist das Aufnehmen von EPR-Signalen nur bei extrem niedrigen Temperaturen möglich (4 K). Obwohl für perfekt axial-symmetrische Metallocene kein EPR Signal erwartet wird ( $g_{\perp} = 0$ ), wurde experimentell für Jahn-Teller-aktive Systeme eine ausgeprägte Anisotropie und eine deutliche Abhängigkeit vom Wirtsgitter festgestellt.<sup>188–191</sup> Für Cobaltocen wurde typischerweise ein vollständig anisotroper g-Tensor beobachtet, dessen g-Werte signifikant unterhalb derer von freien Elektronen ( $g_e$ ) liegen und der Hyperfeinkopplungen aller drei Komponenten zeigt. Ausführliche Studien der elektronischen Struktur von Cobaltocen ließen darauf schließen, dass die dynamische Jahn-Teller-Verzerrung statischen Verzerrungen überwiegt, jedoch mit steigender Asymmetrie des Wirtsgitters allmählich unterdrückt wird.<sup>188–192</sup>

	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	Wirtsgitter
$[(Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_4)_2Co]$ ( <b>2</b> )	1.914	2.005	2.084	145	67	424	
[Cp <sub>2</sub> Co]	1.755	1.847	1.693	n.a.	484	252	[Cp <sub>2</sub> Fe]
[Cp <sub>2</sub> Co]	1.140	1.219	1.585	71	338	83	[Cp <sub>2</sub> Ru]
[Cp* <sub>2</sub> Co]	1.676	1.737	1.721	34	380	235	[Cp* <sub>2</sub> Fe]
[Cp* <sub>2</sub> Co]	1.935	1.992	1.772	79	402	208	[Cp* <sub>2</sub> Ru]
[Cp*TpCo]	1.971	2.086	2.177	90	62	235	
[Cp(acac)Co]	1.970	2.091	2.241	111	n.a.	309	

**Tabelle 1.** EPR spektroskopische Daten für  $[(Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_4)_2Co]$  (**2**), [Cp<sub>2</sub>Co], [Cp\*<sub>2</sub>Co], [Cp\*TpCo] und [Cp(acac)Co] (Tp: tris(pyrazolyl)hydroborat; acac: Acetylacetonato). Hyperfeinkopplungen sind in MHz angegeben. Die Achsen sind außer für die Daten von [Cp<sub>2</sub>Co] und [Cp\*<sub>2</sub>Co] nicht zugewiesen.

Eine Symmetrierniedrigung durch Verbrückung der Liganden bewirkt die Aufhebung der Orbitalentartung ( $e_{1g}$ ) und hat eine höhere Relaxationszeit sowie größere g-Werte zur Folge. Demzufolge weicht der g-Tensor von **2** signifikant von denen der unverbrückten Derivate ([Cp<sub>2</sub>Co], [Cp\*<sub>2</sub>Co]) ab.<sup>188–191,193,194</sup> Für den *ansa*-Komplex **2** wird eine geringere Anisotropie mit einem g-Wert unterhalb, einem oberhalb und einem nahezu gleich  $g_e$  beobachtet. Die Hyperfeinkopplungskonstanten der unverbrückten Derivate [Cp<sub>2</sub>Co] und [Cp\*<sub>2</sub>Co] variieren in einem großen Bereich in Abhängigkeit der Umgebung, stimmen aber genau wie die Werte der Halbsandwichkomplexe [Cp\*TpCo] und [Cp(acac)Co] recht gut mit denen von **2** überein.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Martin Kaupp wurden DFT-Studien durchgeführt. Die Ergebnisse reproduzieren die experimentellen ESR-spektroskopischen Daten von **2** gut (Tabelle A1). Die berechneten Parameter der Stammverbindung [Cp<sub>2</sub>Co] ähneln den Werten des *ansa*-Derivates **2**, stimmen jedoch nicht mit den experimentellen Befunden überein. Die ungewöhnlich großen g-Anisotropien von [Cp<sub>2</sub>Co] beziehungsweise [Cp\*<sub>2</sub>Co] und deren enorme Abhängigkeit vom Wirtsgitter wurden der dynamischen Jahn-

Teller-Verzerrung dieser Systeme zugeschrieben. Die vollständige Strukturoptimierung von  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  liefert eine leicht verzerrte  $C_5$ -symmetrische Struktur, die energetisch nur 0.1 kJ/mol niedriger ist als eine Struktur mit  $D_{5d}$ -Symmetrie. Dieser Unterschied ist geringer als die Differenz der Nullpunkt-Schwingungsenergien (0.6 kJ/mol) und konsistent mit der Abwesenheit von statischen Verzerrungen. Die Gründe der extremen Abhängigkeit des g-Tensors vom Wirtsgitter bleiben somit unklar, können jedoch als Folge der Jahn-Teller-Verzerrung angesehen werden. Die berechneten Parameter des *ansa*-Derivates **2** stimmen hingegen gut mit den experimentellen Befunden überein.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung des Cobaltocenophans **2** (Abbildung 20) in Tetrahydrofuran zeigt einen quasi-reversiblen Oxidationsprozess [ $E^0_{1/2} = -1.27$  V (gegen  $\text{Fe}/\text{Fe}^+$ )] sowie einen quasi-reversiblen Reduktionsprozess ( $E^0_{1/2} = -2.40$  V). Beide Werte stimmen recht gut mit den für Cobaltocen ermittelten Potentialen überein ( $E^0_{1/2} = -1.3$  V und  $E^0_{1/2} = -2.2$  V).<sup>195–197</sup> Frühere Studien am Beispiel des Ferrocens zeigten, dass die Veränderung der Geometrie eines Metallocens im Vergleich zu elektronischen Einflüssen der Substituenten kaum Auswirkungen auf die Redoxpotentiale des Systems hat.<sup>112</sup> Für die  $[n]$ Carba-verbrückten Cobaltocenium-Komplexe  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H})_2\text{Co}][\text{PF}_6]$  ( $n = 2, 3$ ) wurde indes eine Abhängigkeit des Kippwinkels  $\alpha$  vom Redoxpotential diskutiert, wobei die elektronischen Einflüsse der Brückenatome auch in diesem Fall nicht ausgeschlossen werden konnten. Lediglich die Untersuchungen am stark gespannten  $[2]$ Carba-verbrückten Derivat lassen möglicherweise einen Einfluss der Molekülgeometrie auf das Redoxpotential erkennen.<sup>34</sup>

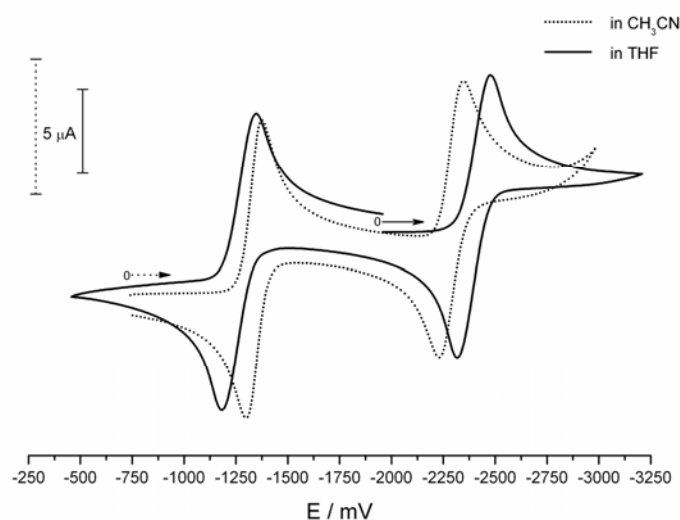
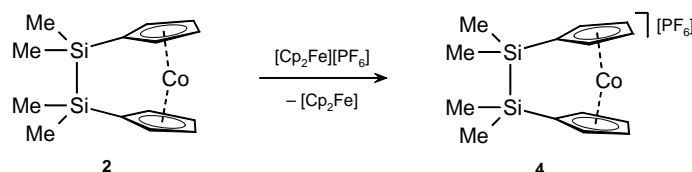


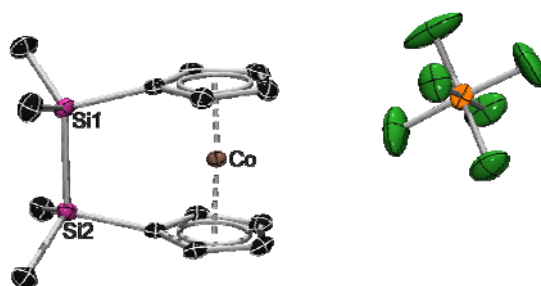
Abbildung 20. Cyclovoltammogramm von **2** in thf (durchgezogene Linie) und **4** in MeCN (gepunktete Linie).

Die Abstände der Spitzenpotentiale  $\Delta\varphi_p = (\varphi_p^a - \varphi_p^k)$  beider Redox-Halbstufen in Tetrahydrofuran sind miteinander vergleichbar [ $\Delta\varphi_p(1) = 160$  mV,  $\Delta\varphi_p(2) = 166$  mV]. Aufgrund des starken Einflusses des experimentellen Aufbaus konnten jedoch keine Rückschlüsse auf kinetische oder thermodynamische Parameter gezogen werden.



**Abbildung 21.** Synthese von *ansa*-[2]Disilacobaltocenium-hexafluorophosphat (**4**).

Dem Redox-Potential entsprechend reagiert das Cobaltocenophan **2** sauber mit  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  zur luft- und feuchtigkeitsstabilen Verbindung  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Co}][\text{PF}_6]$  (**4**) (Abbildung 21), welche in Form eines gelben diamagnetischen Feststoffes in 92% Ausbeute isoliert werden kann. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** weist wie zu erwarten zwei Signale ( $\delta$  6.10 und 5.66) für die Cyclopentadienyl-Protonen und ein Signal ( $\delta$  0.54) für die  $\text{SiMe}_2$ -Protonen auf. Die beiden äquivalenten Siliciumatome werden im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum als ein Signal ( $\delta$  -4.4) detektiert, welches im Vergleich zur Resonanz des Eisen-Analogons leicht zu tiefem Feld verschoben ist ( $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$ : -8.8 ppm).<sup>159</sup>



**Abbildung 22.** Molekülstruktur von **4**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–Si2 236.39(7), Si1–C<sub>ipso</sub> 190.67(20), Si2–C<sub>ipso</sub> 189.53(20), Co–X<sub>cent1</sub> 162.7(1), Co–X<sub>cent2</sub> 162.7(1), C<sub>ipso</sub>–Si1–Si2–C<sub>ipso</sub> 9.31(8),  $\delta$  176.65,  $\beta_{\text{Si1}}$  10.9,  $\beta_{\text{Si2}}$  10.4,  $\alpha$  3.67(4).

Die vorgeschlagene Struktur wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Einkristalle konnten durch langsames Verdampfen einer Nitromethan Lösung von **4** bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Struktur von **4** im Festkörper (Abbildung 22) zeigt eine geringere Verkippung der Cyclopentadienyl-Liganden [ $\alpha$  3.67(4)°,  $\delta$  176.65°] im Vergleich mit der 19-Valenzelektronen-Spezies **2** [ $\alpha$  5.98(11)°,  $\delta$  173.57°]. Die nahezu parallele Anordnung der Cyclopentadienyl-Liganden lässt auf die Abwesenheit signifikanter Molekülspannung

schließen. Eine ausführlichere Diskussion folgt im Zusammenhang mit den Ergebnissen quantenchemischer DFT-Rechnungen.

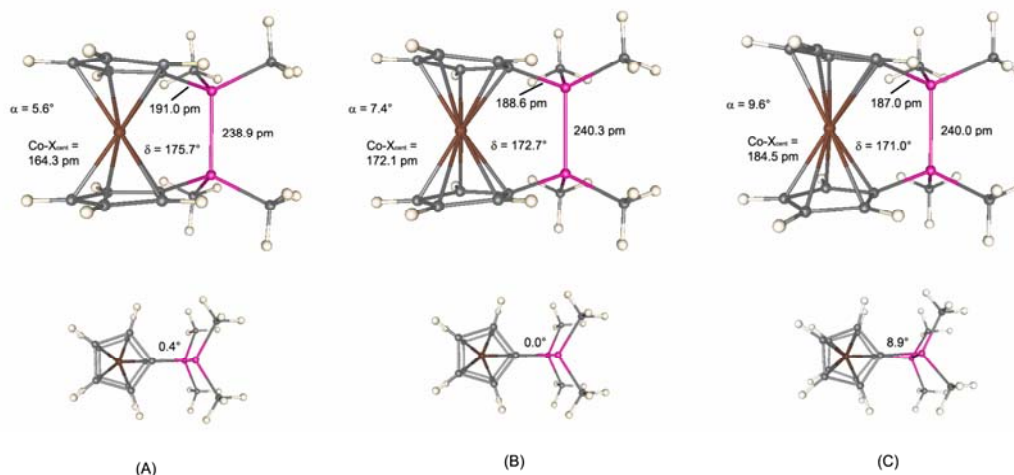
Das UV-Vis-Spektrum von **4** in Methanol im Bereich von 200–600 nm zeigt drei Absorptionsbanden bei 252 nm ( $\epsilon = 9916 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ ), 289 nm ( $\epsilon = 4541 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 368 nm ( $\epsilon = 722 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Die Gruppe von Ian Manners beschrieb kürzlich eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande  $\lambda_{\text{max}}$  für  $[\text{Cp}_2\text{Co}][\text{PF}_6]$  (402 nm) und die Kohlenstoff-verbrückten Derivate  $[(\text{H}_2\text{C})_n(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Co}][\text{PF}_6]$  ( $n = 2$ : 422 nm;  $n = 3$ : 402 nm) in Abhängigkeit des Kippwinkels.<sup>34</sup> Das Disila-verbrückte Derivat **4** [ $\alpha = 3.67(4)^\circ$ ] weist dementsprechend im Vergleich zu den stärker gespannten Kohlenstoffverbrückten Systemen eine hypsochrome Verschiebung der niederenergetischen Absorptionsbande (**4**: 368 nm) auf. Allerdings wurde auch bezüglich der Stammverbindung  $[\text{Cp}_2\text{Co}][\text{PF}_6]$  (402 nm) eine Verschiebung der Bande von **4** zu kleineren Wellenlängen beobachtet, die auf zusätzliche elektronische Einflüsse der *ansa*-Brücke hinweisen könnte.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Co}][\text{PF}_6]$  (**4**) wurde in Acetonitril durchgeführt. Das Lösemittel wurde aufgrund des größeren Potentialfensters im Vergleich zu Tetrahydrofuran und der guten Löslichkeit von **4** gewählt. Das Cyclovoltammogramm (Abbildung 20) zeigt zwei Reduktionsprozesse [ $E_{1/2}^0 = -1.34 \text{ V}$  und  $E_{1/2}^0 = -2.29 \text{ V}$  (gegen das Ferrocen/Ferrocenium Paar)]. Das erste Halbstufenpotential weist einen geringfügig kleineren Wert als die entsprechenden Werte der [2]- beziehungsweise [3]Carbacobaltocenophane auf,<sup>34</sup> was vermutlich auf die unterschiedlichen elektronischen Effekte der *ansa*-Brücken zurückgeführt werden kann. Die Unterschiede in den Abständen der Spitzenpotentiale  $\Delta\varphi_p = (\varphi_p^a - \varphi_p^k)$  in Acetonitril lassen vermutlich auf verschiedene Kinetiken der einzelnen Redoxstufen in diesem Lösemittel schließen ( $\Delta\varphi_p(1) = 74 \text{ mV}$ ,  $\Delta\varphi_p(2) = 116 \text{ mV}$ ). Dies ist mit vorherigen Studien im Einklang, die eine verkürzte Lebensdauer von  $[\text{Cp}_2\text{Co}]^-$  in Acetonitril zeigten.<sup>195–197</sup> Zudem wird bei positivem Potential ( $E_{1/2}^0 \approx 1.74 \text{ mV}$ ) ein irreversibler Redoxprozeß beobachtet, der gegebenenfalls mit einer Oxidation der Si–Si-Brücke in Verbindung steht, die mit Zersetzung oder der Bildung von polymeren Spezies einhergeht. Diese Annahme wird zusätzlich durch DFT Studien gestützt. Demnach ist das HOMO von **4** überwiegend an der verbrückenden Si–Si-Einfachbindung zentriert.

Mit einem Ladungstransfer gehen üblicherweise kleine strukturelle Veränderungen in der Geometrie der Komplexe einher, die sich in quasi-reversiblen Redoxpotentialen widerspiegeln können. Diese Verzerrungen werden im Allgemeinen auf die unterschiedliche Besetzung der am Metall-zentrierten Grenzorbitale zurückgeführt.<sup>198</sup> Die optimierten Strukturen des kationischen, neutralen und anionischen [2]Disilacobaltocenophans (Abbildung 23, A–C) geben die durch Röntgenbeugungsexperimente erhaltenen strukturellen



Parameter von **2** und **4** gut wieder (Tabelle 2) und bestätigen strukturelle Änderungen im Zusammenhang mit einem Ladungstransfer.



**Abbildung 23.** Berechnete Strukturen und ausgewählte strukturelle Parameter der Modellverbindungen A: **4**, B: **2** und C:  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Co}]^-$  (oben). Die angegebenen Winkel in der alternativen Ansicht (unten) repräsentieren die Diederwinkel  $\tau(\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si-Si-C}_{\text{ipso}})$ .

Der Vergleich der strukturellen Parameter der [2]Disilametallophenane von Eisen, Cobalt **2** und Nickel **3** sowie dem ionischen Cobaltocenium-Derivat **4** hebt die zunehmende Verkippung der Cyclopentadienylliganden mit steigender Valenzelektronenzahl hervor (Tabelle 2). Die geometrischen Parameter der isoelektronischen Komplexe  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]$  und **4** weichen nur geringfügig voneinander ab und lassen mit kleinen Kippwinkeln  $[4.19(2), 3.67(4)^\circ]$  und Deformationswinkeln nahe  $180^\circ$  auf die Gegenwart von nur moderater Molekülspannung schließen. Im Gegensatz zu diesen 18-Valenzelektronen-Spezies werden im Falle des *ansa*-Cobaltocens **2** durch Besetzung eines Orbitals mit signifikant antibindendem Charakter die Metall-Cyclopentadienyl-Bindungen geschwächt und der  $\text{X}_{\text{cent}}\text{-X}_{\text{cent}}$ -Abstand um etwa 15 pm vergrößert (342.0 pm). Hieraus resultiert bei Verbrückung der Cyclopentadienyl-Liganden ein größerer Eingriff in die Molekülgeometrie, die sich in einem geringfügig größeren Kippwinkel  $\alpha$   $[5.98(11)^\circ]$  und einem kleineren Deformationswinkel  $\delta$  ( $173.57^\circ$ ) widerspiegelt. Dieser Trend ist für die 20-Valenzelektronen-Spezies **3** noch deutlicher ausgeprägt, da die antibindenden Orbitale doppelte Besetzung aufweisen (Tabelle 2). Die hieraus resultierende Aufweitung des  $\text{X}_{\text{cent}}\text{-X}_{\text{cent}}$ -Abstandes der Cyclopentadienyl-Liganden (360.6, 361.3 pm) hat eine deutliche Verkippung der aromatischen Liganden durch die Verbrückung  $[9.37(8), 10.10(9)^\circ]$  zur Folge. Die unterschiedliche Ringspannung ist zudem mit geringfügigen Abweichungen in den Si-Si-Bindungsabständen verbunden. Typische Si-Si-Bindungslängen von gespannten [2]Disilametallophenanen liegen im Bereich von 233.4(7) pm bis 237.0(2) pm.<sup>199–201</sup> Auch aus den quantenchemischen Rechnungen geht eine Verkürzung der Si-Si-Bindungslänge von

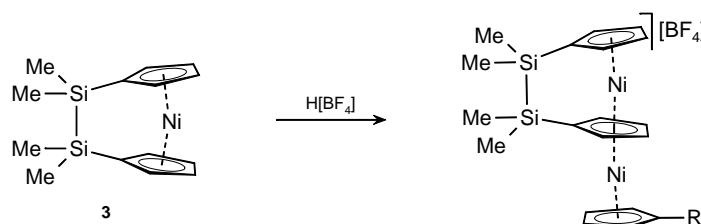
**4** im Vergleich zu **2** hervor. Zudem werden in **4** im Vergleich zu den neutralen Komplexen **2** und **3** [**2**: 187.46(15), 187.52(14) pm, **3**: (187.27(11), 187.23(12) pm; 187.08(12), 186.67(13) pm)] deutlich verlängerte C<sub>ipso</sub>-Si-Bindungslängen [**4**: 189.53(20), 190.67(20) pm] aufgefunden.

[(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> M]	Fe <sup>202</sup>	Co <sup>+</sup> ( <b>4</b> )	Co ( <b>2</b> )	Ni ( <b>3</b> )	
Kippwinkel $\alpha$	4.19(2)	3.67(4)	5.98(11)	9.37(8)	10.10(9)
Deformation $\delta$	176.48(3)	176.65	173.57	171.40	170.93
Auslenkung $\beta$	11.2, 11.1	10.9, 10.4	12.2, 11.9	11.8, 11.2	11.4, 11.7
Torsion $\gamma$	-5.47	6.26	0.09	-1.06	8.45
C <sub>ipso</sub> -Si1-Si2-C <sub>ipso</sub>	8.07(11)	9.31(8)	0.13(7)	-2.17	13.46(6)
X <sub>cent</sub> -X <sub>cent</sub>	328.6	325.2	342.0	360.6	361.3
M-X <sub>cent</sub>	164.4, 164.4	162.7(1), 162.7(1)	171.1(1), 171.4(1)	180.8(1), 180.8(1)	181.2(1), 181.3(1)
M-C	202.7(3)- 204.85(24)	202.47(18)- 203.74(19)	207.11(15)- 214.37(14)	216.22(13)- 219.03(12)	215.21(12)- 220.47(12)
Si-C <sub>ipso</sub>	187.69(26), 187.62(26)	189.53(20), 190.67(20)	187.46(15), 187.52(14)	187.27(11), 187.23(12)	187.08(12), 186.67(13)
Si1-Si2	235.35(9)	236.39(7)	237.37(6)	236.38(4)	235.85(5)

**Tabelle 2.** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der [2]Disilametallophenane [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>M] [M = Fe, Co<sup>+</sup> (**4**), Co (**2**), Ni (**3**)] aus Röntgenbeugungsexperimenten. **3** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

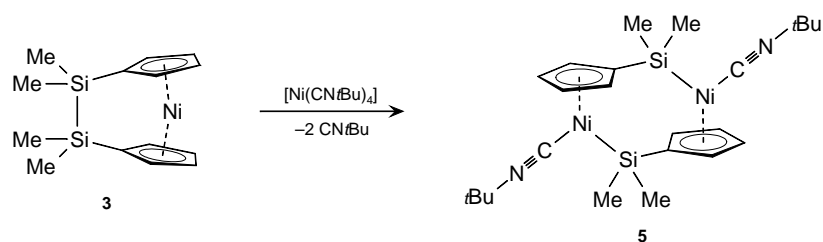
Aufgrund der ausgeprägteren Molekülspannung wurden Untersuchungen zur Reaktivität an der Nickel-Verbindung **3** vorgenommen. Die Zugabe von H[BF<sub>4</sub>]<sub>4</sub> zu einer Lösung von **3** in Propionsäureanhydrid ist mit einem Farbwechsel von grün nach dunkelbraun verbunden. Aus Diethylether kann ein schwarz-violetter Feststoff ausgefällt werden, der in unpolaren Lösemitteln wie Hexan, Benzol und Toluol unlöslich ist und sich in Chloroform zersetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Substanz in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> deutet auf die Bildung zweier Isomere hin, wobei das zweite Isomer lediglich in geringer Konzentration vorliegt, weshalb die NMR-spektroskopischen Daten nicht angegeben werden können. Im <sup>29</sup>Si-NMR Spektrum werden dem dominierenden Isomer vier nicht-äquivalente Silicium-Kerne zugeordnet. Zwei Signale sind im Vergleich zum Liganden ( $\delta$  -14.4)<sup>203</sup> zu tiefem Feld verschoben ( $\delta$  35.4, 32.3), während die beiden anderen Resonanzen ( $\delta$  -12.2, -13.5) im typischen Bereich für [2]Disilametallophenane liegen.<sup>159,201,204</sup> Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei  $\delta$  -1.9 für das [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion.<sup>205</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum werden sechs Multipletts detektiert, die im typischen Verschiebungsbereich für Protonen aromatischer Cyclopentadienyl-Liganden liegen. Mittels <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-NMR-Spektroskopie konnte jeweils eine Kopplung zwischen zwei Signalen beobachtet werden. Die chemischen Verschiebungen der Protonen eines Cyclopentadienyl-Ringes ( $\delta$  4.80 und 4.58) unterscheiden sich deutlich von denen der

beiden anderen Liganden ( $\delta$  5.78, 5.45 und 5.60, 5.38). Dies ist in Übereinstimmung mit den beschriebenen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten des unsubstituierten Nickel-Tripeldecker-Komplexes  $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2]^+$ , für den auch eine signifikante Verschiebung der Protonen des zweifachkoordinierten Liganden ( $\delta$  4.7) im Vergleich zu den Protonen der beiden endständigen Ringe ( $\delta$  5.4) zu hohem Feld beobachtet wurde. Charakteristisch für Tripeldecker-Komplexe ist zudem ein Hochfeld-Shift der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der Kohlenstoffkerne des mittleren Cyclopentadienyl-Liganden ( $\delta$  64.1) im Vergleich zu den endständigen Ringen ( $\delta$  96.1). Dieser Trend wird auch bei der isolierten Spezies aufgefunden ( $\delta$  60.12, 58.65 und 92.92, 92.14, 90.44, 89.42). Die NMR-spektroskopischen Daten legen demnach die Bildung eines Tripeldecker-Komplexes  $[(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}][\text{BF}_4]$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_5$ ) nahe (Abbildung 24), wobei eine eindeutige Zuordnung aller Signale aufgrund des komplexen Spektrums nicht möglich ist. Bislang konnte die vorgeschlagene Zusammensetzung nicht mittels Elementaranalyse abgesichert werden, da eine analysenreine Aufarbeitung noch nicht erreicht werden konnte. Alle Bemühungen, geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, waren bislang erfolglos.



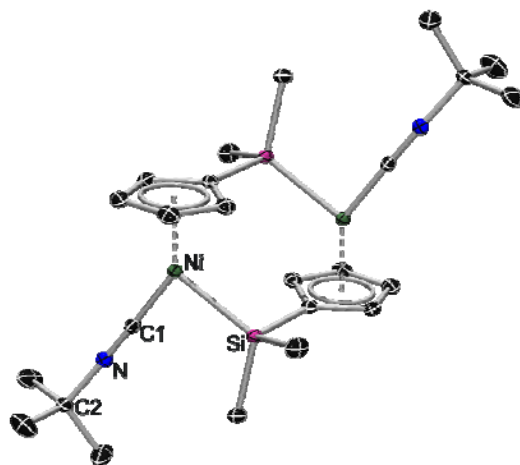
**Abbildung 24.** Vorgeschlagenes Reaktionsprodukt der Umsetzung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}]$  (**3**) mit  $\text{H}[\text{BF}_4]$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_5$ ).

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Si–Si-Brücke in [2]Disilametallophenanen relativ leicht aktiviert werden kann. Aus diesem Grund wird die Reaktivität des Nickelocenophans **3** gegenüber späten Übergangsmetallkomplexen näher untersucht. Als Produkt der Umsetzung der Stammverbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$  mit tetrakoordinierten Nickel(0)-komplexen  $[\text{NiL}_4]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{CNR}; \text{R} = \text{CF}_3, \text{Me}, \text{Ph}$ ) werden im Allgemeinen dinukleare Verbindungen des Typs  $[\text{CpNiL}]_2$  erhalten, welche formal unter Spaltung der Metall–Cyclopentadienyl-Bindung in Nickelocen entstehen.<sup>206–209</sup> Die Umsetzung von **3** mit  $[\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$  in Hexan führt zu einer rot-braunen Färbung des Reaktionsgemisches, aus dem nach Aufarbeitung rote Kristalle in 24% Ausbeute isoliert werden. Die Identität des Reaktionsproduktes kann mit Hilfe von NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse zu  $[(\text{Me}_2\text{Si})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})]_2$  (**5**) aufgeklärt werden (Abbildung 25 und 26). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** weist zwei Signale für die



**Abbildung 25.** Synthese von  $[(\text{Me}_2\text{Si})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ni}(\text{CNtBu})]_2$  (**5**).

Cyclopentadienyl- Protonen ( $\delta$  5.77, 5.60), ein Signal für die *t*Bu-Protonen ( $\delta$  0.89) sowie ein Signal für die  $\text{SiMe}_2$ -Wasserstoffe auf ( $\delta$  0.81). Das relative Verhältnis der Signalintensitäten lässt auf die Reaktion von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}]$  (**3**) mit einem  $\{\text{Ni}(\text{CNtBu})_2\}$ -Fragment schließen. Diese Zusammensetzung wird auch durch die Elementaranalyse bestätigt. Auffällig ist die chemische Verschiebung des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals ( $\delta$  16.6), das im Vergleich zu den Resonanzen des Liganden  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{SiMe}_2]_2$  ( $\delta$   $-14.4$ )<sup>203</sup> beziehungsweise zu [2]Disilametallophenanen ( $\delta$  =  $-8.8$  bis  $-20.2$ )<sup>159,201,204</sup> zu hohem Feld verschoben ist und somit auf den Bruch der Si–Si Bindung hindeuten könnte.



**Abbildung 26.** Molekülstruktur von  $[(\text{Me}_2\text{Si})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ni}(\text{CNtBu})]_2$  (**5**). Die zweite Hälfte des Moleküls wurde durch  $C_2$ -Symmetrieoperation der asymmetrischen Einheit generiert. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ni–Si 224.58(3), Si–C<sub>ipso</sub> 186.86(13), Ni–X<sub>cent</sub> 174.7(3), Ni–C1 176.61(11), C1–N 116.63(15), N–C2 145.71(14), Ni–C1–N 178.51(11), C1–N–C<sub>tBu</sub> 167.17(13).

Geeignete Einkristalle für eine Strukturbestimmung mittels Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer konzentrierten Hexan-Lösung erhalten werden. Die Kristallstruktur von **5** bestätigt die Bildung eines dinuklearen Komplexes aus zwei  $\{(\text{Me}_2\text{Si})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ni}(\text{CNtBu})\}$ -Fragmenten, welche über Ni–Si-Bindungen miteinander verknüpft sind (Abbildung 26). Dieses Strukturmotiv ist im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten von **5** in

Lösung. Die Ni–Si Bindungslänge [224.58(3) pm] und der Ni–X<sub>cent</sub> Abstand [174.7(3) pm] liegen im erwarteten Bereich.<sup>210</sup> Die Geometrie des *tert*-Butylisonitril-Liganden weicht nur geringfügig von einer linearen Anordnung ab [C8–N1–C9 167.17(13)°].

Das Strukturmotiv eines sechs-atomigen E–M–C<sub>ipso</sub>–E–M–C<sub>ipso</sub>-Gerüsts mit sesselförmiger Konformation ist bereits von Komplexen der Gruppen 6 und 8 bekannt (E = Si, Sn, Ge). Die Darstellung von Verbindungen [(Me<sub>2</sub>Si)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)M(CO)<sub>n</sub>]<sub>2</sub> erfolgte jedoch nicht ausgehend von den entsprechenden [2]Metallophenanen, sondern meist durch direkte Umsetzung der Metallcarbonyle mit Bis(cyclopentadienyl)disilanen oder monomeren, Si–H-funktionalisierten Cyclopentadienylsilanen [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)SiR<sub>2</sub>H]. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden häufig zunächst dinukleare Komplexe des Typs [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>M<sub>2</sub>( $\mu$ -CO)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] (M = Ru, Fe) beobachtet, die unter Bruch der Si–Si- und M–M-Bindungen und Knüpfung von M–Si-Bindungen eine nachfolgende thermische Umlagerung eingehen.<sup>211–216</sup> Ein analoger Mechanismus unter Einbeziehung eines zweikernigen Komplexes [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(CN*t*Bu)<sub>2</sub>] und anschließender Umlagerung ist auch für die Bildung von **5** vorstellbar.

## 2.2 [2]Disilametallophenan–Hydrido-Komplexe der Gruppen 5 und 6

### 2.2.1 Reaktivität von Metallocenhydrid-Komplexen der Gruppen 5 und 6

Metallocendihydrid-Komplexe von Wolfram und Molybdän wurden umfassend bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Säuren und Lewis-sauren Reagenzien untersucht. Die Umsetzung der Komplexe mit starken Säuren HX liefert ionische Verbindungen  $[\text{Cp}_2\text{MH}_3][\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{O}_2\text{CCF}_3, \text{BF}_4, \text{BPh}_4$ ) unter Protonierung des Metalls.<sup>217,218</sup> Die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$  mit Lewis-saurem  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  resultierte hingegen in der Bildung eines Adduktes. Die röntgenographische Untersuchung dieser Verbindung bestätigte eine nichtklassische Struktur,  $[\text{Cp}_2\text{W}(\mu\text{-H})_2\text{AlMe}_3]$ , mit verbrückenden Wasserstoffatomen zwischen den Wolfram- und Aluminiumzentren.<sup>219</sup> Die Darstellung und vollständige Charakterisierung von Wolframocendihydrid-Boran-Addukten gelang bislang nicht. In den 1960ern wurden derartige Addukte formuliert, eine hinreichende Charakterisierung der Verbindungen erfolgte jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit dieser Spezies nicht.<sup>220,221</sup> H. Braunschweig *et al.* beschrieben später die Produkte der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$  mit Lewis-Säuren wie  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ),  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und  $\text{RBCl}_2$  ( $\text{R} = t\text{Bu}, i\text{Pr}$ ) als ionische Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{WH}_3][\text{BX}_4]$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) beziehungsweise zwitterionische Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{X})\text{CpWH}_3]$  ( $\text{X} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3, \text{RBCl}_2$ ), die vollständig charakterisiert werden konnten. Auch die Umsetzung des permethylierten Derivats  $[\text{Cp}^*_2\text{WH}_2]$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  oder  $t\text{BuBCl}_2$  lieferte kein Addukt, sondern erneut ionische Komplexe vom Typ  $[\text{Cp}^*_2\text{WH}_3][\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, t\text{BuBCl}_3$ ).<sup>222–224</sup> Die Gruppe von M. L. H. Green beschrieb Addukte von  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  mit  $\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{H}$ ), welche NMR-spektroskopisch, jedoch nicht strukturell charakterisiert werden konnten. Die experimentellen Daten lassen indes die Bildung von Komplexen der Struktur  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\eta^1\text{-HBR}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)]$  vermuten.<sup>225</sup>

Eine besonders interessante Reaktivität der Metallocenhydrid-Komplexe der Gruppe 6 ist mit der Möglichkeit der reduktiven Eliminierung von elementarem Wasserstoff gegeben, welche relativ einfach unter photolytischen Bedingungen induziert werden kann. Gruppe 5 Metallocenhydrid-Komplexe neigen bereits unter thermischen Bedingungen zur  $\text{H}_2$ -Abspaltung. In beiden Fällen resultieren hochreaktive Intermediate  $\{\text{Cp}_2\text{M}\}$ , welche unter Dimerisierung, C–H-Aktivierung oder Addition verschiedener Substrate weiter reagieren.<sup>226–230</sup> Wie die Untersuchung von permethylierten Spezies gezeigt hat, sind auf diesem Wege auch intramolekulare C–H-Aktivierungen möglich.<sup>87,89</sup>

### 2.2.2 Darstellung und Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$ (**6**)

Im Rahmen dieser Arbeit sollten [2]Disila-verbrückte Metallocenhydrid-Komplexe dargestellt und deren Reaktivität besonders im Hinblick auf die reduktive Eliminierung von elementarem Wasserstoff untersucht werden. Die Synthese dieser Spezies erfolgt hierbei nach dem *fly-trap* Ansatz, welcher bereits erfolgreich für die Darstellung einiger verwandter *ansa*-Komplexe der Gruppen 5 und 6 angewendet wurde.<sup>43–45,55–57,231</sup> Durch Umsetzung der dilithiierten Ligandenvorstufe **1** mit  $[\text{WCl}_4(\text{dme})]$  wurde zunächst die Dichlorid-Spezies  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WCl}_2]$  dargestellt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung ist die Abtrennung des Nebenprodukts Lithiumchlorid nur unter signifikanten Ausbeuteverlusten möglich, weshalb der erhaltene Feststoff direkt mit einem Überschuss  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  umgesetzt wurde. Nach wässriger Aufarbeitung wird ein braun-gelber Feststoff erhalten, der durch Sublimation weiter gereinigt werden konnte.  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$  (**6**) wird in 21% Ausbeute in Form eines gelben Feststoffes isoliert (Abbildung 27), welcher außerordentlich empfindlich gegenüber Sauerstoff ist, unter einer Argonatmosphäre jedoch über Monate hinweg gelagert werden kann. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **6** zeigt zwei Pseudotripletts für die Cyclopentadienylring-Protonen ( $\delta$  4.66, 4.46) und ein Signal für die Protonen der Methylgruppen ( $\delta$  0.16). Eine weitere, zu hohem Feld verschobene Resonanz ( $\delta$  -11.33,  $^1J_{\text{WH}} = 76$  Hz) ist charakteristisch für Wolfram-gebundene hydridische Wasserstoffe.<sup>232</sup> Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum wird ein Signal ( $\delta$  -13.7) detektiert, das im typischen Bereich der  $^{29}\text{Si}$ -NMR Verschiebungen anderer [2]Disilametallocenophane liegt.<sup>159,201,204</sup>

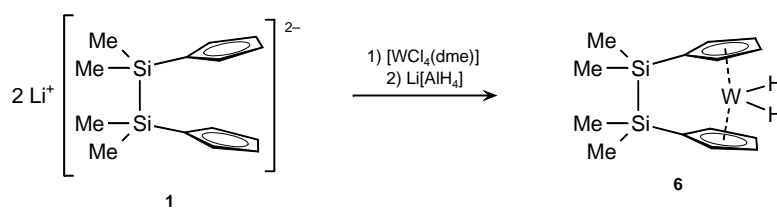
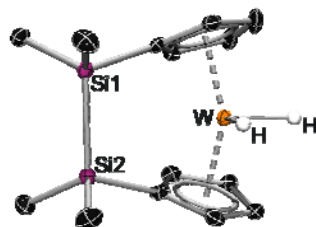


Abbildung 27. Synthese von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$  (**6**).

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden bei  $-35$  °C aus einer gesättigten Diethylether-Lösung erhalten. Die Konstitution von **6** im Festkörper ist in Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten in Lösung (Abbildung 28). Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich im Wesentlichen im Torsionswinkel  $\text{C1-Si1-Si2-C2}$  [ $-0.92(22)^\circ$ ,  $7.76(21)^\circ$ ] unterscheiden. Alle anderen strukturellen Parameter sind im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu identisch. Die Si-Si-Bindungslängen [ $234.39(22)$ ,  $234.75(21)$  pm] liegen im Bereich der Si-Si-Abstände anderer ungespannter Metallocenophane.<sup>204</sup> Die  $\text{W-X}_{\text{cent}}$ -Abstände von **6** [ $193.4(3)$ ,  $194.6(3)$  pm]

entsprechen denen der Stammverbindung  $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$  (194.4 pm), wohingegen der Kippwinkel  $\alpha$  (6:  $39.77^\circ$ ) sowie der Deformationswinkel  $\delta$  (6:  $147.33^\circ$ ) eine geringfügig stärker ausgeprägte Verkippung der Cyclopentadienyl-Liganden des *ansa*-Komplexes im Vergleich zu  $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$  ( $\alpha = 36.71^\circ$ ,  $\delta = 150.53^\circ$ ) andeuten.<sup>233</sup>



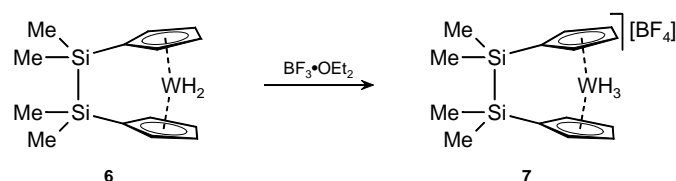
**Abbildung 28.** Molekülstruktur von **6**. Die Positionen der Wolfram-gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Alle anderen Wasserstoffatome sowie das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Si1–Si2 234.39(22), 234.75(21); Si1–C<sub>ipso</sub> 186.77(41), 187.68(43); Si2–C<sub>ipso</sub> 188.18(44), 188.50(43); W–X<sub>cent1</sub> 193.4(3), 194.4(3); W–X<sub>cent2</sub> 194.6(3), 194.3(3); C<sub>ipso</sub>–Si1–Si2–C<sub>ipso</sub> 7.76(21),  $-0.92(22)$ ;  $\delta$  147.33, 147.99,  $\beta_{\text{Si1}}$  7.98, 8.63;  $\beta_{\text{Si2}}$  8.32, 8.14;  $\alpha$  39.65(22), 39.52(22).

Im Folgenden sollte zunächst untersucht werden, ob die Verbrückung der Cyclopentadienyl-Liganden in **6** einen Einfluss auf die Reaktivität des Metallocens gegenüber Lewis-sauren Boranen hat. Nachfolgende Reaktionen wurden im Allgemeinen durch Umsetzung einer Toluol-Lösung von **6** mit einer äquimolaren Menge Boran bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Bei der Umsetzung einer Lösung von **6** in Toluol mit  $[\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2]$  fällt innerhalb weniger Minuten ein weißer Feststoff aus, der NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird ein scharfes Signal ( $\delta -2.0$ ) beobachtet, dass auf die Gegenwart eines vierfach-koordinierten Borzentrums ( $[\text{BF}_4]^-$ ) hindeutet.<sup>223</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden zwei Pseudotriplets ( $\delta$  6.04, 5.44) für die Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden sowie ein Singulett ( $\delta$  0.48) für die Protonen der  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen detektiert. Des Weiteren sind zwei Signale mit einer relativen Intensität von 2:1 ( $\delta -6.20$ ,  $-6.32$ ) zu beobachten, die den drei Wolfram-gebundenen Wasserstoffkernen zugeordnet werden können und die in Übereinstimmung mit früheren  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen verwandter kationischer *ansa*-Wolframocentrihydrid-Komplexe keine einfache  $\text{AB}_2$ -Aufspaltung aufweisen.<sup>234,235</sup> Die Resonanz im  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum ( $\delta -8.5$ ) wird im typischen Bereich für [2]Disilametallophenane aufgefunden.<sup>159,201,204</sup> Die NMR-Daten des Produktes deuten somit auf den ionischen Komplex  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{BF}_4]$  (**7**) hin, der in 34% Ausbeute isoliert werden konnte. Trotz der geringen Ausbeuten liefert die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches keinerlei Hinweise auf die Bildung von Neben- beziehungsweise Zersetzungsprodukten. Ausgiebige Reaktivitätsstudien an der

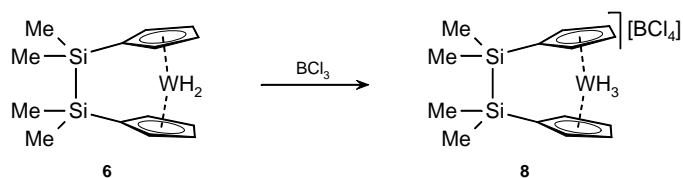


Stammverbindung unter analogen Bedingungen lassen auf eine nicht-stöchiometrische Reaktion schließen.<sup>223</sup>



**Abbildung 29.** Synthese von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{BF}_4]$  (**7**).

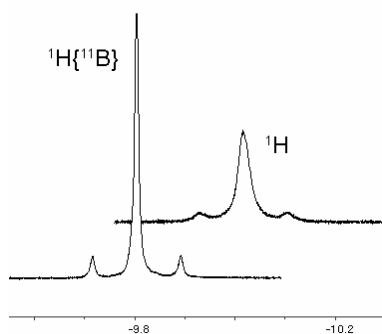
Im Gegensatz zu der Reaktion von **6** mit  $[\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2]$  wird bei Zugabe einer  $\text{BCl}_3$ -Lösung bei  $-78\text{ °C}$  zunächst eine Rotfärbung des Reaktionsgemisches und innerhalb weniger Minuten die Bildung eines rot-braunen Feststoffes beobachtet. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Feststoffes in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt zwei neue  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen ( $\delta$  6.0, 80.3), wobei das Signal bei  $\delta = 6.0$  auf einen ionischen  $[\text{BCl}_4]^-$ -haltigen Komplex schließen lässt. Nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur färbt sich die NMR-Probe von rot nach gelb und im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist nur noch die Spezies bei  $\delta = 6.0$  zu detektieren. Die  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Daten sind vergleichbar mit denen von **7**, weshalb von der Bildung der ionischen Verbindung  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{BCl}_4]$  (**8**) ausgegangen werden kann (Abbildung 30).



**Abbildung 30.** Umsetzung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$  (**6**) mit  $\text{BCl}_3$ .

Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung der zweiten Spezies in Lösung wurde die Reaktion wiederholt und mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie untersucht. Beide Verbindungen lagen während des Experiments im Verhältnis von circa 1:1 vor. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der zweiten Spezies weist ebenfalls zwei Signale im typischen Bereich für Cyclopentadienyl-Protonen ( $\delta$  6.09, 5.97) sowie eine Resonanz für die  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen ( $\delta$  0.46) auf. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Daten ähneln denen der ionischen Verbindung. Auffällig ist neben dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei tiefem Feld ( $\delta$  80.3) lediglich ein breites  $^1\text{H}$ -NMR-Signal ( $\delta$   $-9.79$  ppm,  $\omega_{1/2} = 13.5$  Hz), dessen chemische Verschiebung eher mit der der hydridischen Resonanz des Eduktes **6** ( $\delta$   $-11.33$ ) als mit der des ionischen Wolframocentrihydrid-Komplexes **7** ( $\delta$   $-6.20$ ,  $-6.32$ ) vergleichbar ist. Die

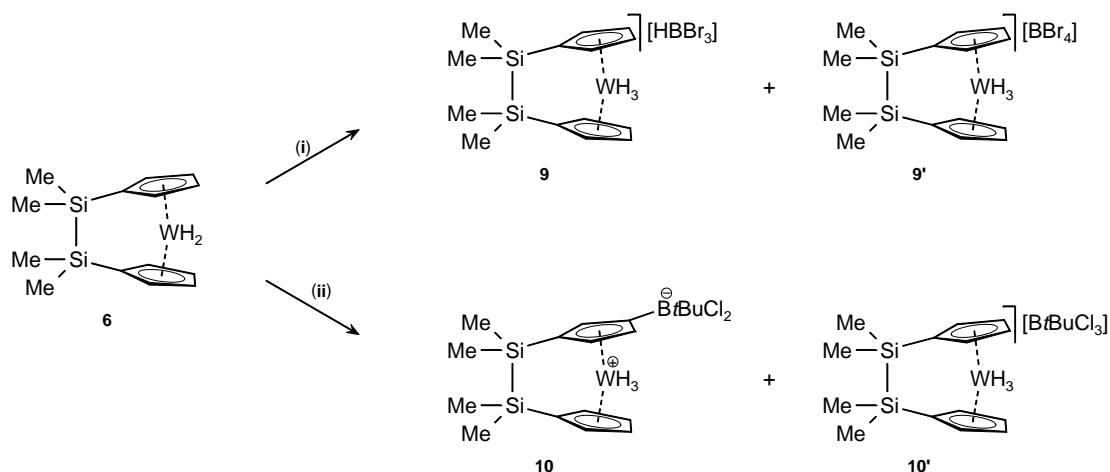
relative Intensität der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale lässt auf ein  $\{(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2\}$ -Fragment schließen, wobei die beiden hydridischen Protonen entweder äquivalent sind oder auf der NMR-Zeitskala schnell austauschen. Die Messung eines  $^{11}\text{B}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums führt zu einem Signal deutlich geringerer Linienbreite ( $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ :  $\omega_{1/2} = 5.3$  Hz), weshalb von einer Wechselwirkung zwischen den hydridischen Wasserstoffatomen mit einem Boratom ausgegangen werden muss (Abbildung 31).



**Abbildung 31.** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR- und dem  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum.

Die chemische Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz ( $\delta$  80.3) liefert keinen eindeutigen Hinweis auf die tatsächliche Struktur dieser Spezies. Die Bildung eines Wolfram–Boran-Adduktes ist auszuschließen, da die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen für vierfach koordiniertes Bor üblicherweise bei deutlich höherem Feld detektiert werden.<sup>236</sup> Eine 2009 veröffentlichte theoretische Studie zu Gruppe 6  $[\text{Cp}_2\text{MH}_2]$ -Komplexen über deren Fähigkeit zur Ausbildung von Addukten mit Lewis-sauren Boranen deutet darauf hin, dass eine direkte Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und dem Boran ausgeschlossen werden kann, nicht jedoch die Bildung eines Adduktes über ein hydridisches Wasserstoffatom.<sup>237</sup> Ein  $\eta^1$ -koordinierter Borohydrid-Komplex ist aber ebenfalls nicht in Übereinstimmung mit den NMR-Daten in Lösung.<sup>238</sup> So wurde für die verwandte Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}\{\eta^1\text{-HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine zu hohem Feld verschobene Resonanz ( $\delta$  -25.8) beobachtet. Zudem wurden dieser Verbindung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei hohem Feld zugeordnet, ein scharfes Signal ( $\delta$  -6.21) für den terminalen Wasserstoff-Kern und ein breites Signal für das verbrückende Wasserstoff-Atom ( $\delta$  -17.5).<sup>225</sup>

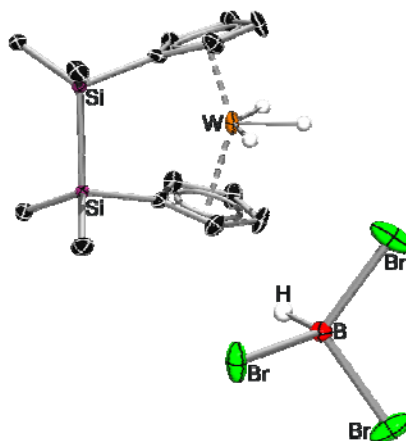
Die Reaktion von **6** mit  $\text{BBr}_3$  bei  $-78$  °C resultiert in einer rot-braunen Reaktionslösung und ist mit der Bildung eines braunen Feststoffes verbunden (Abbildung 32, i). Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Feststoffes in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  lässt keine selektive Reaktion vermuten. Ein Dublett bei  $\delta = -13.8$  ( $^1J_{\text{HB}} = 174$  Hz) kann einem  $[\text{HBBR}_3]^-$ -haltigen



**Abbildung 32.** Umsetzung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$  (**6**) mit Boranen. (i):  $\text{BBr}_3$  (**9:9'**  $\approx$  4:1); (ii):  $\text{BtBuCl}_2$  (**10:10'**  $\approx$  4:1).

Hauptprodukt zugeordnet werden. Eine Resonanz geringerer Intensität bei  $\delta = -25.2$  lässt auf ein  $[\text{BBr}_4]^-$ -haltiges Nebenprodukt schließen, wobei ein breites Signal geringer Intensität ( $\delta = -10.7$ ) auf weitere Verunreinigungen hindeutet. Die einzelnen Spezies konnten bislang nicht isoliert beziehungsweise deren Bildung durch Variation der Reaktionsbedingungen verhindert werden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches lässt die Bildung der ionischen Komplexe  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{HBBR}_3]$  (**9**),  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{BBr}_4]$  (**9'**) sowie einer weiteren wahrscheinlich zwitterionischen Verbindung vermuten.

Von der  $[\text{HBBR}_3]$ -haltigen Spezies **9** konnten aus Toluol bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wenige Einkristalle erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Struktur von **9**



**Abbildung 33.** Molekülstruktur von **9**. Die zweite Hälfte des Moleküls wurde durch eine  $\sigma$  Symmetrieoperation der asymmetrischen Einheit generiert. Die an Wolfram beziehungsweise Bor gebundenen Wasserstoffatome wurden gerechnet, alle anderen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\text{ }^\circ]$ : Si-Si 233.68(30), Si-C<sub>ipso</sub> 189.90(60), B-Br 200.90(55), B-Br 202.94(91), W-X<sub>cent</sub> 197.6(3),  $\delta$  147.17,  $\beta_{\text{Si1}}$  0.65,  $\alpha$  32.84(17).

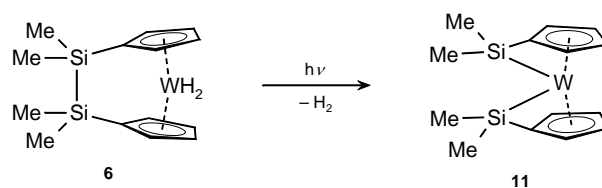
im Festkörper ist in Übereinstimmung mit den NMR-Daten in Lösung (Abbildung 33). Die Molekülstruktur der ionischen Spezies **9** ist mit der des unverbrückten kationischen Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{WH}_3][i\text{Pr}_2\text{BCl}_2]$  vergleichbar. So liegen die  $\text{W}-\text{X}_{\text{cent}}$ -Abstände von **9** [197.6(3) pm] in einem ähnlichen Bereich ( $[\text{Cp}_2\text{WH}_3][i\text{Pr}_2\text{BCl}_2]$ : 197.5, 196.6 pm)<sup>223</sup> und sind im Vergleich zu denen der neutralen Spezies **6** [193.4(3)–194.3(3) pm] leicht verlängert. Der Kippwinkel  $\alpha$  [32.84(17)°] ist geringfügig kleiner als in  $[\text{Cp}_2\text{WH}_3][i\text{Pr}_2\text{BCl}_2]$  (35.2°)<sup>223</sup> und **6** [39.65(22)/ 39.52(22)°], wohingegen die Deformationswinkel der drei Verbindungen nahezu identisch sind.

Die Umsetzung von **6** mit  $t\text{BuBCl}_2$  liefert einen farblosen Feststoff. Beobachtung der Reaktion mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie deutet ebenfalls eine nicht selektive Reaktion an. Das dominierende  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal ( $\delta$  8.3) lässt in Übereinstimmung mit den  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten auf das Vorliegen der zwitterionischen Verbindung  $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{B}t\text{BuCl}_2)\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{WH}_3]$  schließen (Abbildung 32, **ii**).<sup>222</sup> Aufgrund der niedrigeren Symmetrie werden dieser Spezies im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sechs Multipletts ( $\delta$  6.09, 5.86, 5.60, 5.59, 4.67, 4.63) im Bereich der Cyclopentadienyl-Protonen, ein Signal für die  $t\text{Bu}$ -Gruppe ( $\delta$  0.81), vier Singuletts für die  $\text{SiMe}_2$ -Protonen ( $\delta$  0.45, 0.43, 0.41, 0.40) sowie drei Resonanzen für hydridische Wasserstoffatome ( $\delta$  -4.75, -6.23, -6.34) zugeordnet. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt zudem die Gegenwart einer zweiten Spezies an ( $\delta$  14.1), deren chemische Verschiebung die Bildung einer ionischen,  $[\text{B}t\text{BuCl}_3]^-$ -haltigen Verbindung nahelegt (vergleiche:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{WH}_3][t\text{BuBCl}_3]$ :  $\delta = 14.8$ ).<sup>224</sup> Die beiden Produkte liegen in einem relativen Verhältnis von circa 4:1 vor.

Die analoge Reaktion von **6** mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  führt ebenfalls zu einem Produktgemisch. Demnach wird im Vergleich zur Stammverbindung für **6** eine deutlich geringere Selektivität in den Umsetzungen mit Lewis-sauren Boranen beobachtet. Da der Reaktionsmechanismus der Bildung der ionischen Produkte bislang nicht geklärt ist, konnten keine eindeutigen Hinweise auf einen möglichen elektronischen oder sterischen Einfluss der verbrückenden Disilan-Gruppe erhalten werden.

Wie bereits erwähnt, ist die photochemisch induzierte  $\text{H}_2$ -Eliminierung von derartigen Dihydrid-Spezies von besonderem Interesse, weshalb die Reaktivität von **6** unter photolytischen Bedingungen im Detail untersucht wurde. Die Bestrahlung einer Lösung von **6** in Benzol- $\text{D}_6$  ist mit Gasentwicklung verbunden, was die Eliminierung von elementarem Wasserstoff nahelegt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Beobachtung der Photolyse zeigt die Bildung einer neuen Spezies sowie die vollständige Umsetzung von **6** nach 6 Stunden an. Die neue Spezies weist in Lösung eine geringere Symmetrie auf als die Ausgangsverbindung **6**. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden vier Signale für die Cyclopentadienyl-Protonen ( $\delta$  4.55, 4.15, 4.00, 3.94) sowie zwei Resonanzen ( $\delta$  0.40, 0.36) für die Protonen der  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen

detektiert. Entsprechend werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum fünf Signale [ $\delta$  79.92, 78.28 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 77.21, 74.94, 69.84] für die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome und zwei Signale ( $\delta$  1.25, 0.93) für die Methyl-Kohlenstoffkerne beobachtet. Desweiteren ist anzumerken, dass das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine Signale für hydridische Wasserstoffatome mehr aufweist. Auffällig ist hingegen eine zu tiefem Feld verschobene Resonanz im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ( $\delta$  69.9), die eine Kopplung zu einem  $^{183}\text{W}$ -Kern aufweist ( $^1J_{\text{W}\text{Si}} = 91 \text{ Hz}$ ). Die Ergebnisse der Untersuchung dieser Verbindung mittels Elementaranalyse sind zudem in Übereinstimmung mit der Zusammensetzung eines  $\{(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{W}\}$ -Fragmentes. Anhand dieser Befunde ist von einer Insertion des Wolframatoms in die Si–Si-Brücke auszugehen (Abbildung 34).

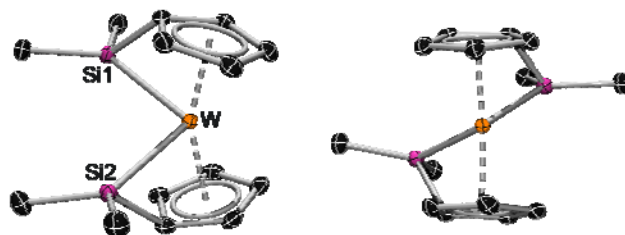


**Abbildung 34.** Synthese von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{W}]$  (**11**).

Die Photolyse ist mit einem Farbwechsel der Reaktionslösung von gelb nach braun verbunden und nach Aufarbeitung wird aus der Reaktionsmischung eine braun-gelbe, ölige Substanz erhalten. Nach Sublimation im Hochvakuum kann **11** analysenrein, in Ausbeuten von 24% isoliert werden.  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{W}]$  (**11**) ist äußerst empfindlich gegenüber Luft und reagiert mit Wasser zur Literaturbekannten Verbindung  $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$ .<sup>231</sup> Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer Diethyletherlösung bei  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden (Abbildung 35).

Röntgenbeugungsexperimente bestätigen das Vorliegen einer monomeren Spezies  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{W}]$  (**11**). Die Struktur von **11** im Festkörper zeigt die Bildung eines zweifach verbrückten *ansa*-Metalloccens mit je einer  $\text{SiMe}_2$ -Brücke zwischen dem Metall und den Cyclopentadienyl-Liganden an. Wenngleich das Strukturmotiv an Fulven-Komplexe erinnert, kann ein deutlicher struktureller Unterschied im Vergleich zu Fulven-Komplexen festgestellt werden. Während in *tuck-in* Komplexen das Metall typischerweise zum *exo*-Kohlenstoffatom verschoben ist,<sup>82</sup> zeigt **11** eine  $\eta^5$ -Koordination der Cyclopentadienyl-Liganden [ $\text{W-C}$  226.24(22)–230.96(39) pm].<sup>233</sup> Die W–Si-Abstände [250.47(6) und 248.80(6) pm] liegen im typischen Bereich für W–Si-Einfachbindungen.<sup>239</sup> Die Siliciumatome befinden sich in einer stark verzerrt tetraedrischen Umgebung und weisen spitze  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si-W}$ -Winkel [60.57(7), 61.24(7) $^\circ$ ] und leicht vergrößerte C–Si–W-Winkel [119.35(10) $^\circ$  bis 128.62(9) $^\circ$ ] auf. Durch die verbrückenden Silicium-Gruppen unterscheidet sich die Verkippung der Bis(cyclopentadienyl)wolfram-Einheit (**11**:  $\alpha = 23.65(10)^\circ$ ,  $\delta =$

157.20°) deutlich von der Geometrie unverbrückter Silyl-substituierter Wolframocene wie beispielsweise  $[\text{Cp}_2\text{WR}(\text{SiMe}_3)]$  ( $\text{R} = \text{H}$ :  $\alpha = 40.07^\circ$ ,  $\delta = 143.0^\circ$ ;  $\text{Si}(i\text{Pr})_2\text{Cl}$ :  $\alpha = 40.06^\circ$ ,  $\delta = 138.8^\circ$ ;  $\text{Si}(t\text{Bu})_2\text{H}$ :  $\alpha = 38.87^\circ$ ,  $\delta = 140.9^\circ$ ) beziehungsweise  $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$  ( $\alpha = 36.71^\circ$ ,  $\delta = 150.3^\circ$ ).<sup>233,240</sup> Auch die Si1–W–Si2-Ebene weicht beträchtlich von der idealen senkrechten Anordnung zur  $\text{X}_{\text{cent}}\text{--W--X}_{\text{cent}}$ -Ebene ab ( $117.0^\circ$ ). Dies lässt auf signifikante Spannung im Molekül schließen, die sich auch in der deutlichen Auslenkung der Si–C<sub>ipso</sub>-Bindungsachsen aus den Cyclopentadienyl-Ringebenen ( $\beta$ : 48.8 und 49.7°) widerspiegelt.

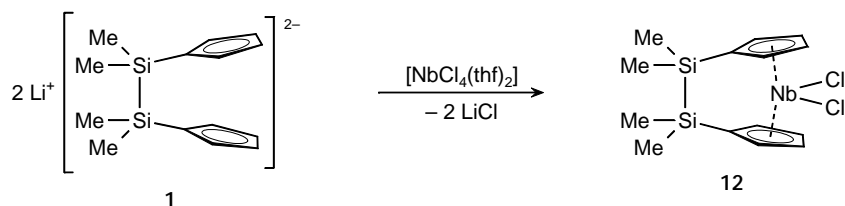


**Abbildung 35.** Molekülstruktur von **11**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: W–Si1 250.47(6), W–Si2 248.80(6), Si1–C<sub>ipso</sub> 186.30(25), Si2–C<sub>ipso</sub> 186.85(24), W–X<sub>cent1</sub> 192.8(2), W–X<sub>cent2</sub> 193.5(2), Si1–W–Si2 91.68(2), C<sub>ipso</sub>–Si1–W 60.57(7), C<sub>ipso</sub>–Si2–W 61.24(7),  $\delta$  157.20,  $\beta_{\text{Si1}}$  48.8,  $\beta_{\text{Si2}}$  49.7,  $\alpha$  23.65(10).

Die Photolyse einer Lösung von **11** in Benzol- $\text{D}_6$  über mehrere Tage führt zur Bildung einer neuen Verbindung. Auch nach vier Wochen Reaktionszeit kann jedoch keine vollständige Umsetzung von **11** erreicht werden (Umsatz circa 60%). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der neuen Spezies zeigt vier Resonanzen im Verschiebungsbereich von Cyclopentadienyl-Protonen ( $\delta$  5.17, 5.05, 3.95, 3.88) und zwei Signale im Bereich für Silicium-gebundene Methylprotonen ( $\delta$  0.28, –0.01). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten sind mit denen von **11** vergleichbar. Die chemische Verschiebung des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals ( $\delta$  –10.0) unterscheidet sich hingegen signifikant. Da keine zusätzlichen Resonanzen im  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum detektiert werden, wird bislang von einer Dimerisierung des  $\{(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{W}\}$ -Fragmentes ausgegangen. Die Isolierung und vollständige Charakterisierung dieser Spezies steht jedoch noch aus.

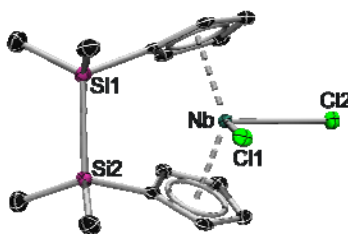
### 2.2.3 Darstellung und Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$ (**13**)

Da die reduktive Eliminierung von elementarem Wasserstoff unter thermischen beziehungsweise photolytischen Bedingung auch von Gruppe 5-Metallocentrihydrid-Komplexen bekannt ist,<sup>226,227</sup> wurde versucht, die für **6** beobachtete Reaktivität auf das analoge [2]Disilaniobocentrihydrid-Komplex dargestellt zu übertragen.



**Abbildung 36.** Synthese von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbCl}_2]$  (**12**).

Die Umsetzung der dilithiierten Ligandenvorstufe (**1**) mit  $[\text{NbCl}_4(\text{thf})_2]$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  liefert nach Aufarbeitung einen paramagnetischen braunen Komplex, der mittels Massenspektroskopie ( $m/z = 407$ ) und Elementaranalyse eindeutig als  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbCl}_2]$  identifiziert werden kann (Abbildung 36). Die mit der Synthese verbundenen mäßigen Ausbeuten von 14% sind möglicherweise auf Redoxprozesse zurückzuführen.

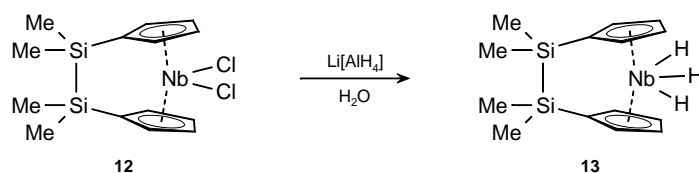


**Abbildung 37.** Molekülstruktur von **12**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : Si1–Si2 235.37(9), Si1–C<sub>ipso</sub> 188.22(22), Si2–C<sub>ipso</sub> 188.65(23), Nb–X<sub>cent</sub>1 208.6(1), Nb–X<sub>cent</sub>2 208.1(1), Nb–Cl1 247.48(5), Nb–Cl2 246.55(6), Cl1–Nb–Cl2 86.15(2), C<sub>ipso</sub>–Si1–Si2–C<sub>ipso</sub>  $-0.87$ ,  $\delta$  133.47,  $\beta_{\text{Si1}}$  6.4,  $\beta_{\text{Si2}}$  6.7,  $\alpha$  51.41(9).

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus Toluol bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Die Verkippung der Cyclopentadienyl-Liganden [ $\alpha = 51.41(9)^\circ$ ,  $\delta = 133.47^\circ$ ] und die Nb–X<sub>cent</sub>-Abstände von **12** [208.6(1) und 208.1(1) pm] sind mit denen der unverbrückten Spezies  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]$  vergleichbar [ $\alpha = 50.36^\circ$ ,  $49.10^\circ$ ;  $\delta = 131.58^\circ$ ,  $132.10^\circ$ ; Nb–X<sub>cent</sub>: 208.5, 209.0 pm; 208.7, 209.2 pm]. Ebenso sind die Nb–Cl-Bindungslängen [**12**: 247.48(5) und 246.55(6) pm] sowie der Cl–Nb–Cl Winkel [**12**:  $86.15(2)^\circ$ ] nahezu identisch.<sup>241</sup> Demnach übt die SiMe<sub>2</sub>–SiMe<sub>2</sub>-Brücke von **12** [Si–Si: 235.37(9) pm, C<sub>ipso</sub>–Si–Si–C<sub>ipso</sub>  $-0.87^\circ$ ] erwartungsgemäß kaum einen Einfluss auf die Molekülgeometrie des Niobocendichlorids aus. Um die Reaktivität des *ansa*-Komplexes bezüglich der Aktivierung der Disilan-Brücke zu untersuchen, wird zunächst eine Synthese des entsprechenden Hydrido-Komplexes  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$  entwickelt.

Die Umsetzung des Nb(IV)-Komplexes **12** mit Li[AlH<sub>4</sub>] bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  führt zu einem roten Reaktionsgemisch, wobei nach wässriger Aufarbeitung ein weißer Feststoff isoliert werden kann (Ausbeute 26%), der sich sowohl in Lösung, als auch im Feststoff bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage zu einer schwarzen Substanz zersetzt. Bei tiefen Temperaturen kann

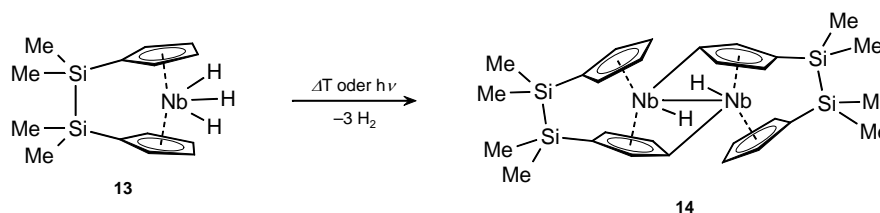
der Feststoff jedoch mehrere Wochen gelagert werden. Die NMR-spektroskopischen Parameter sind im Einklang mit der Bildung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$  (**13**) (Abbildung 38). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Pseudotriplets für die Cyclopentadienyl-Protonen ( $\delta$  5.35, 5.16) und ein Signal ( $\delta$  0.16) für die  $\text{SiMe}_2$ -Protonen. Ein Triplet ( $\delta$  -2.62) und ein Dublett ( $\delta$  -3.31) mit einer  $J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 18 Hz liegen im typischen Bereich für Niob-gebundene Wasserstoffkerne (vergleiche:  $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]$ :  $\delta = -3.20, -4.05$ ;  $J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz). Bis(silyl)- beziehungsweise Tetra(silyl)-substituierte Niobocentrihydrid-Komplexe weisen hingegen deutlich größere Kopplungskonstanten auf (36.5 und 70 Hz), was auf die Verminderung der Elektronendichte mit steigender Zahl an Silyl-Substituenten am Cyclopentadienyl-Ring zurückgeführt wurde. Die starke Temperaturabhängigkeit der H-H-Kopplung der Hydride wurde indes dem Beitrag einer quantenmechanischen Austauschkopplung zugeschrieben, die einen Hydrid-Diwasserstoff-Zustand impliziert. Der genaue physikalische Hintergrund ist bislang jedoch nicht geklärt.<sup>234,242–245</sup> Die chemische Verschiebung eines  $^{29}\text{Si}$ -NMR Signals ( $\delta$  -18.7) für zwei äquivalente Silicium-Kerne sowie die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten sind ebenfalls in Übereinstimmung mit der Bildung von **13**.



**Abbildung 38.** Synthese von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$  (**13**).

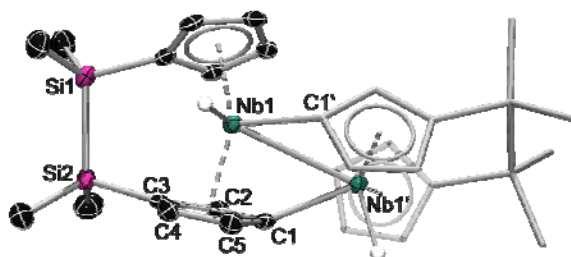
Bestrahlen einer Lösung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$  (**13**) in Benzol- $\text{D}_6$  für 8 h beziehungsweise Erhitzen auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  für 3 h führt zu einer Farbänderung des Reaktionsgemisches von farblos zu braun. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zeigt keine selektive Reaktion an, sondern lediglich geringe Mengen eines diamagnetischen Hauptproduktes. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden sieben Multipletts im typischen Bereich für Cyclopentadienylprotonen ( $\delta$  6.76–4.51), vier Singulets ( $\delta$  0.33–0.10) für Silicium-gebundene Methylprotonen sowie ein Signal ( $\delta$  -1.65) im hydridischen Bereich detektiert, die auf die Bildung einer dimeren Spezies **14** hinweisen (Abbildung 39). Eine analoge Dimerisierung nach Eliminierung von  $\text{H}_2$  wird auch bei Erhitzen beziehungsweise Bestrahlen der Stammverbindung  $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]$  beobachtet.<sup>226,227</sup>





**Abbildung 39.** Reaktion von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$  (**13**) unter thermischer beziehungsweise photolytischer Aktivierung.

**14** konnte aufgrund der nicht selektiven Umsetzung bislang nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden. Lediglich einige Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen der Reaktionslösung bei Raumtemperatur erhalten, wodurch eine Bestimmung der Struktur von **14** im Festkörper ermöglicht wurde (Abbildung 40). Der dimere Komplex **14** besteht aus zwei  $\{(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Nb}\}$ -Fragmenten, die über eine direkte Niob–Niob-Wechselwirkung und Nb–C-Bindungen miteinander verknüpft sind. Formal resultiert die dimere Struktur von **14** aus der Insertion der Niob-Zentren in eine C–H-Bindung des jeweils anderen Fragmentes. Im Rahmen der Standardabweichungen sind die geometrischen Parameter der beiden Molekülhälften nahezu identisch, weshalb im Folgenden nur die Werte einer Molekülhälfte diskutiert werden.



**Abbildung 40.** Molekülstruktur von **14**. Die an Niob gebundenen Wasserstoffatome frei verfeinert, alle anderen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Fehlordnung der  $\text{Si}(2')\text{Me}_2$ -Einheit sowie die thermischen Ellipsoide (C, Si) einer Molekülhälfte nicht abgebildet. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$  (die Parameter der zweiten Molekülhälfte sind in Klammern angegeben): Si1–Si2 241.08(17) [232.79(39)/235.31(83)], Si1–C<sub>ipso</sub> 186.85(35) [187.69(39)/188.84(49)], Si2–C<sub>ipso</sub> 187.49(34) [186.86(34)], Nb–Nb' 310.68(5), Nb–C1' 229.67(33) [228.54(33)], Nb–H 165.75(260) [165.52(259)], Nb–X<sub>cent1</sub> 205.4(2) [203.8(2)], Nb–X<sub>cent2</sub> 208.1(2) [208.6(2)], C<sub>ipso</sub>–Si1–Si2–C<sub>ipso</sub> 25.95(16) [15.41(26)/30.85(37)],  $\delta$  140.10 [140.46],  $\beta_{\text{Si1}}$  1.4 (3.7/3.9),  $\beta_{\text{Si2}}$  0.7 (0.3),  $\alpha$  37.92(13) [38.78(16)].

Die ermittelten Kippwinkel  $\alpha$  von **14** [ $\alpha = 37.92(13)^\circ$ ] sind vergleichbar mit dem von  $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]$  ( $\alpha = 38.49^\circ$ ),<sup>246</sup> jedoch deutlich geringer als für das Dichloro-Derivat  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbCl}_2]$  (**12**) [ $\alpha = 51.41(9)^\circ$ ]. Die Disilan-Brücke von **14** zeigt im Gegensatz zur ekliptischen Konformation von **12** eine deutliche Verdrillung  $[\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si1-Si2-C}_{\text{ipso}} 25.95(16)^\circ]$ . Der Nb–Nb'-Abstand [310.68(5) pm] ist im Bereich der

Metall–Metall-Abstände anderer dinuklearer Verbindungen.<sup>247</sup> Auffällig sind die stark unterschiedlichen Nb–C-Abstände [229.67(33)–248.75(34) pm; 228.54(33)–245.22(33) pm]. Eine derartige Verzerrung wurde auch für das unverbrückte Dimer beobachtet, weshalb diese vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist.<sup>226,247</sup>

### 2.2.4 Darstellung und Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (**15**)

Nachdem die intramolekulare Reaktion des Wolframdihydrid-Komplexes **6** nicht auf die Niob-Verbindung **13** übertragen werden konnte, wird das entsprechende Molybdänocenophandihydrid  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (**15**) dargestellt und dessen Reaktivität unter photolytischen Bedingungen untersucht. Die Umsetzung des dilithiierten Liganden **1** in Gegenwart des Reduktionsmittels  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  und Molybdänpentachlorid bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  liefert nach wässriger Aufarbeitung und Sublimation des Rohproduktes im Hochvakuum einen gelben, luftempfindlichen Feststoff in mäßigen Ausbeuten (29%) (Abbildung 41). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist zwei Multipletts für die Cyclopentadienylprotonen ( $\delta$  4.72, 4.70), ein Singulett für die Methylprotonen ( $\delta$  0.17) und ein zu hohen Feld verschobenes Singulett für die hydridischen Wasserstoffkerne ( $\delta$   $-8.20$ ) auf. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum wird eine Resonanz ( $\delta$   $-14.8$ ) detektiert, die im typischen Bereich für Disilaverbrückte Metallocenophane liegt.<sup>204</sup> Ebenso belegen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten in Lösung die Darstellung des *ansa*-Molybdänocendihydrid-Komplexes **15**.

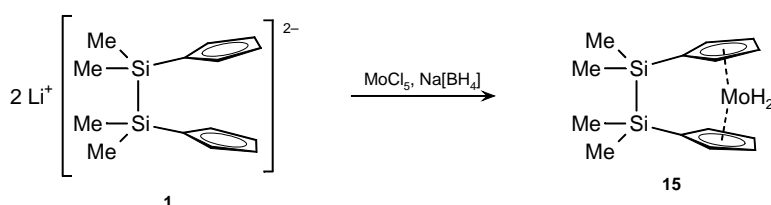
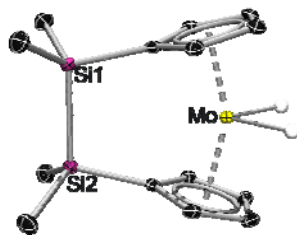


Abbildung 41. Synthese von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (**15**).

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Diethylether-Lösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die Struktur von **15** im Festkörper steht im Einklang mit den in Lösung erhaltenen NMR-Daten (Abbildung 42).

Die geometrischen Parameter der Molekülstruktur von **15** ähneln denen der Stammverbindung  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ . Die Metall– $X_{\text{cent}}$ -Abstände beider Verbindungen sind nahezu identisch {**15**: 195.2(1), 195.4(1) pm,  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ : 194.4, 194.4 pm} und die Verkippung der Cyclopentadienyl-Liganden zeigt nur eine geringfügige Abweichung {**15**:  $\alpha = 30.48(6)^\circ$ ,  $\delta = 154.38^\circ$ ;  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ :  $\alpha = 34.21^\circ$ ,  $\delta = 152.22^\circ$ }.<sup>248</sup> Ebenso liegt der Si–Si-Bindungsabstand in **15** [233.29(7) pm] im typischen Bereich für eine Si–Si-Einfachbindung.<sup>204</sup>



**Abbildung 42.** Molekülstruktur von **15**. Die Position der an Molybdän-gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Alle anderen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–Si2 233.29(7), Si1–C<sub>ipso</sub> 188.09(17), Si2–C<sub>ipso</sub> 187.99(17), Mo–X<sub>cent</sub>1 195.2(1), Mo–X<sub>cent</sub>2 195.4(1), C<sub>ipso</sub>–Si1–Si2–C<sub>ipso</sub> –0.88(8),  $\delta$  154.38,  $\beta_{\text{Si1}}$  2.5,  $\beta_{\text{Si2}}$  2.1,  $\alpha$  30.48(6).

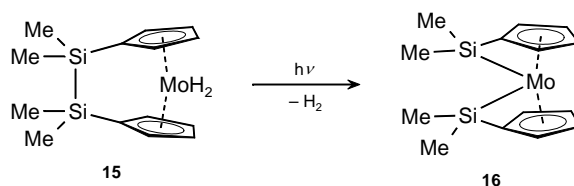
Der Vergleich von **15** mit dem analogen Wolfram-Derivat **6** zeigt bei vergleichbaren Metall-Cyclopentadienyl-Abständen [**15**: 195.2(1), 195.4(1); **6**: 193.4(3), 194.6(3); 194.4(3), 194.3(3)] eine deutlich weniger verkippte Struktur des Metallocen-Gerüsts, was durch einen kleineren Kippwinkel  $\alpha$  [**15**: 30.48(6); **6**: 39.65(22); 39.52(22)] und einem größeren Deformationswinkel  $\delta$  [**15**: 154.38; **6**: 147.33; 147.99] der Molybdän-Verbindung verdeutlicht wird (Tabelle 3). Auffällig ist zudem, dass die Cyclopentadienyl-Liganden des Molybdän-Derivats **15** zur Brücke hin geneigt sind, während die Struktur der Wolfram-Verbindung **6** zur Seite geöffnete aromatische Liganden aufweist.

	<b>6</b>	[Cp <sub>2</sub> WH <sub>2</sub> ]	<b>15</b>	[Cp <sub>2</sub> MoH <sub>2</sub> ]
M–X <sub>cent</sub>	193.4(3), 194.6(3); 194.4(3), 194.3(3)	194.4, 194.4	195.2(1), 195.4(1)	194.4, 194.4
$\alpha$	39.65(22); 39.52(22)	36.71	30.48(6)	34.21
$\delta$	147.33; 147.99	150.53	154.38	152.22
Si–C <sub>ipso</sub>	186.77(41), 188.18(44); 187.68(43), 188.50(43)		188.09(17), 187.99(17)	
C <sub>ipso</sub> –Si–Si–C <sub>ipso</sub>	7.76(21); –0.92(22)		–0.88(8)	
$\angle$ (X <sub>cent</sub> –M–X <sub>cent</sub> ; C <sub>ipso</sub> –Si–Si–C <sub>ipso</sub> )	67.3; 65.9		2.3	

**Tabelle 3.** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **6** und **15**, sowie den Stammverbindungen [Cp<sub>2</sub>MH<sub>2</sub>] (M = W, Mo).

Die Photolyse einer Diethylether Lösung von **15** ist erneut mit Wasserstoffentwicklung verbunden. Nach 2 h Bestrahlung kann keine weitere Gasentwicklung mehr beobachtet werden und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung deutet auf die vollständige Umsetzung des Eduktes hin. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum belegt die Bildung einer neuen Spezies, welche vier Multipletts ( $\delta$  4.49, 4.38, 4.16, 4.10) im Bereich für Cyclopentadienyl-Protonen sowie zwei Singulets ( $\delta$  0.40, 0.29) für die SiMe<sub>2</sub>-Gruppen zeigt. Die chemischen Verschiebungen der <sup>13</sup>C-NMR-Signale [ $\delta$  82.00 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 81.53 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 81.45 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 79.86

(C<sub>ipso</sub>), 75.69 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 1.40 (Me), 0.67 (Me)] ähneln denen der zweifach verbrückten Wolfram-Verbindung **11**. Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei  $\delta = 90.1$  detektiert, die im Vergleich zu [ $\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{W}$ ] (**11**) ( $\delta$  69.9) um circa 20 ppm zu tiefem Feld verschoben ist. Ein derartiger Shift ist charakteristisch für Metallocen-Silyl-Komplexe beim Übergang von Wolfram zu Molybdän<sup>240</sup> und lässt demnach zusammen mit den anderen NMR-spektroskopischen Daten die Bildung des zweifach verbrückten Komplexes [ $\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}$ ] (**16**) vermuten (Abbildung 43).



**Abbildung 43.** Synthese von [ $\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}$ ] (**16**).

Das bräunlich-gelbe Rohprodukt kann durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt werden, wodurch die Isolierung der äußerst luftempfindlichen Molybdän-Spezies **16** in Form eines gelben Feststoffes in 43% Ausbeute ermöglicht wird. Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Diethylether-Lösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden (Abbildung 44).



**Abbildung 44.** Molekülstruktur von **16**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo–Si1 249.15(4), Mo–Si2 248.66(4), Si1–C<sub>ipso</sub> 185.28(14), Si2–C<sub>ipso</sub> 185.70(14), Mo–X<sub>cent1</sub> 194.2(1), Mo–X<sub>cent2</sub> 194.1(1), Si1–Mo–Si2 94.90(1), C<sub>ipso</sub>–Si1–Mo 61.15(4), C<sub>ipso</sub>–Si2–Mo 61.13(4),  $\delta$  154.38,  $\beta_{\text{Si1}}$  48.7,  $\beta_{\text{Si2}}$  48.9,  $\alpha$  20.48(7).

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **16** bestätigen die Bildung einer zweifach verbrückten Spezies analog zu **11** (Tabelle 4). Im Vergleich zu den [2]Disilametallocenophanen **6** und **15** [**6**: 193.4(3), 194.6(3); 194.4(3), 194.3(3); **15**: 195.2(1), 195.4(1)] weisen die bis(*ansa*)-Komplexe **11** und **16** nahezu gleiche M–X<sub>cent</sub>-Abstände [**11**: 192.8(2), 193.5(2); **16**: 194.2(1), 194.1(1)] sowie verkürzte Si–C<sub>ipso</sub>-Bindungsabstände auf [**6**: 186.77(41), 188.18(44); 187.68(43), 188.50(43); **11**: 186.30(25), 186.85(24); **15**: 188.09(17), 187.99(17); **16**: 185.28(14), 185.70(14)]. Ebenso liegen die Metall–Silicium-Bindungslängen von **11** und

**16** im unteren Bereich für Metallocen-Silyl-Komplexe.<sup>240</sup> Die Verkürzung der M–Si-Bindungen ist vermutlich auf die Spannung in den Molekülen zurückzuführen, wie sie beispielsweise auch in Cyclopropan beschrieben wurde.<sup>249</sup> Auffallend ist zudem, dass die Wolfram-Verbindung **11** im Vergleich zur entsprechenden [2]Disilametallocendihydrid-Spezies **6** und zur Stammverbindung [Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>] (Tabelle 3) eine geringfügig größere Verzerrung der Metalloceneinheit aufweist ( $\delta = \mathbf{11}$ : 157.20°, **6**: 147.33 bzw. 147.99°, [Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>]: 150.53°) als das Molybdän-Analogon ( $\delta = \mathbf{16}$ : 154.38°, **15**: 154.38°, [Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>]: 152.22°). Dies könnte als Indiz für eine höhere Molekülspannung der Wolfram-Spezies **11** angesehen werden. Studien zur Stabilität der Komplexe belegen in der Tat eine größere thermische Stabilität des Molybdän-Komplexes **16** im Vergleich zum Wolfram-Analogon **11**. Erhitzen einer Lösung von **16** in Benzol-D<sub>6</sub> auf 80 °C beziehungsweise mehrtägige Photolyse liefert keine Anzeichen von Zersetzung. Im Gegensatz hierzu führt das Erhitzen einer Lösung von **11** allmählich zur Zersetzung während unter photolytischen Bedingungen eine Umsetzung zu einer weiteren Spezies beobachtet werden kann.

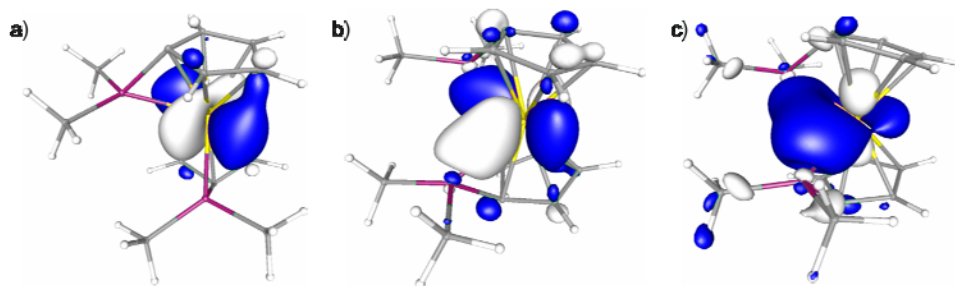
	<b>11</b>	<b>16</b>
M–X <sub>cent</sub>	192.8(2), 193.5(2)	194.2(1), 194.1(1)
M–Si	250.47(6), 248.80(6)	249.15(4), 248.66(4)
Si–C <sub>ipso</sub>	186.30(25), 186.85(24)	185.28(14), 185.70(14)
$\alpha$	23.65(10)	20.48(7)
$\delta$	157.20	154.38
$\beta$	48.8, 49.7	48.7, 48.9
C <sub>ipso</sub> –Si–M	60.57(7), 61.24(7)	61.15(4), 61.13(4)
$\angle$ (X <sub>cent1</sub> –M–X <sub>cent2</sub> , Si1–M–Si2)	63.0	64.0

**Tabelle 4.** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von [ $\{\kappa^1\text{-}\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4\text{)}\}_2\text{M}$ ] [M = W (**11**), Mo (**16**)].

Um Einblicke in die elektronische Struktur des zweifach verbrückten *ansa*-Molybdänocens **16** zu gewinnen, wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Martin Kaupp theoretische Studien durchgeführt. Von besonderem Interesse sind hierbei die Ergebnisse zu den Berechnungen der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF), der natürlichen Populationsanalyse (NPA) und der topologischen Analyse der Elektronendichte nach Bader (Quantum theory of atoms in molecules, QTAIM).

Das höchste besetzte kanonische Kohn-Sham Molekülorbital der Modellverbindung **16<sub>cs</sub>** (**cs**: die Modellverbindung basiert auf Kristallstrukturdaten und nur die Positionen der Wasserstoffatome wurden optimiert) zeigt ein HOMO mit überwiegend Metall-zentriertem

$d_{z^2}$ -Charakter und lediglich kleineren Beiträgen der  $\pi$ -Systeme der Cyclopentadienyl-Liganden (Abbildung 45a). Dieses Orbital liegt energetisch nur geringfügig höher (circa 10 kJ/mol) als das HOMO der entsprechenden ungespannten Spezies  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SiMe}_3)_2]$ . Das HOMO-1 und das HOMO-2 sind symmetrische beziehungsweise antisymmetrische Linearkombinationen der Mo-Si- $\sigma$ -Bindungen unter Beteiligung der  $d_{yz}$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale des Molybdäns (Abbildung 45b und 45c). Diese Ergebnisse sind somit in Übereinstimmung mit der beschriebenen Bindungssituation von Komplexen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{ML}_n]$  ( $n = 1-3$ ).<sup>107,108</sup>

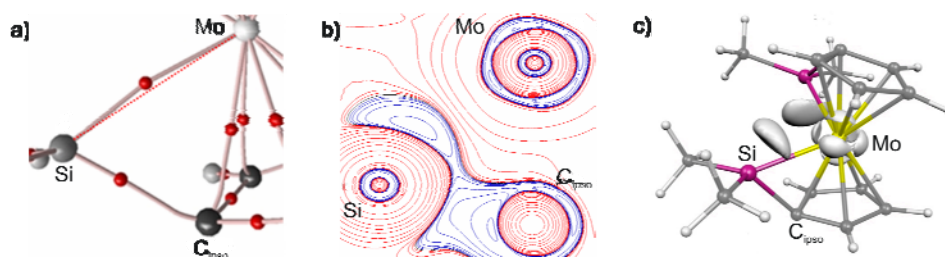


**Abbildung 45.** Plots ausgewählter MOs von  $\mathbf{16}_{\text{cs}}$ . a) HOMO, b) HOMO-1, c) HOMO-2.

Die Ergebnisse der NPA (Natural bond analysis) von  $\mathbf{16}$  deutet eine signifikant negative Ladung am Molybdänatom ( $-0.50$ ) an, die deutlich höher liegt als die der vergleichbaren mono- und bis(silyl)-substituierten Molybdänocene  $[\text{Cp}_2\text{MoR}_2]$  [ $\text{R}_2 = (\text{SiMe}_3)_2$ :  $-0.30$ ,  $\text{H}\{\text{SiH}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}$ :  $-0.23$ ]. Damit stellt der Molybdän-Kern zusammen mit den beiden  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Atomen ( $-0.45$ ) die drei für elektrophile Angriffe zugänglichen Zentren dar. Die Werte der NPA Ladungen der verbrückenden Silicium-Atome ( $\sim 1.50$ ) liegen im oberen Bereich der betrachteten Systeme (1.43 bis 1.24) (Tabelle A2).

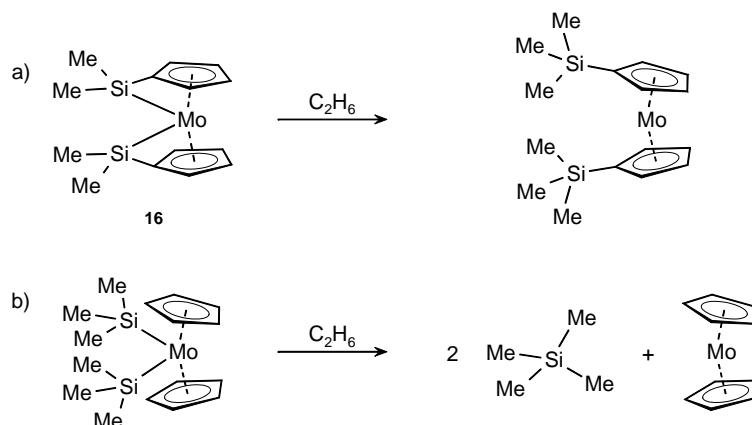
Die Wiberg Bond Indizes<sup>250</sup> der Mo-Si-Bindungen von  $\mathbf{16}$  (0.61) deuten auf relativ polare Bindungen hin. Das ungewöhnliche Strukturmotiv einer dreiatomigen M-Si-C-Einheit resultiert aus der direkten Koordination der am Cyclopentadienyl-Liganden gebundenen Silyl-Gruppe an das Metall-Zentrum. QTAIM Analyse von  $\mathbf{16}_{\text{cs}}$  liefert einen Bindungskritischen Punkt (BCP) zwischen den Molybdän- und Siliciumatomen mit einem leicht konvexen Bindungspfad (B3LYP/TZVP/12s6p5d), der auf die Gegenwart von Ringspannung hindeutet. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen des Laplace-Kontur-Plots und der ELF, die ein Elektronenbassin zwischen den Molybdän- und Silicium-Atomen zeigen, das leicht unterhalb der direkten Mo-Si Verbindungslinie liegt (Abbildung 46). Die relativ kurze Mo-Si-Bindung könnte auf Rückbindungs-Effekte schließen lassen, die bereits für andere Molybdän-Silyl-Komplexe diskutiert wurden.<sup>240</sup> Eine Quantifizierung dieser Rückbindung ist jedoch kaum möglich. Ebenso könnten die „gebogenen“ Bindungen zur geringfügigen Verkürzung der

Mo–Si-Abstände beitragen, ein Phänomen das beispielsweise auch für Cyclopropan bekannt ist.<sup>249</sup>



**Abbildung 46.** a) Mo–Si–C<sub>ippo</sub>-Einheit als QTAIM-basiertes Diagramm von **16<sub>cs</sub>**. Bindungskritische Punkte sind als rote Kugeln wiedergegeben; b) Laplace-Kontur-Plot der Mo–Si–C<sub>ippo</sub>-Ebene; c) ELF = 0.75 Plot für **16<sub>cs</sub>**. Die ELF Isoflächen um den Cyclopentadienyl-Liganden sowie den SiMe<sub>2</sub>-Gruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die experimentell beobachtete hohe Reaktivität von **16** sollte zum Teil auf den Abbau an Ringspannung zurückzuführen sein. Um den Einfluss der Molekülspannung auf die Thermochemie abzuschätzen, wurde die Umsetzung von [ $\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5-(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}$ ] (**16**) beziehungsweise [Cp<sub>2</sub>Mo(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit Ethan quantenchemisch untersucht (Abbildung 47). Beide Reaktionen verlaufen endotherm, wobei die Umsetzung des gespannten Komplexes **16** jedoch einen um circa 30 kJ/mol geringeren Energiebedarf aufweist.



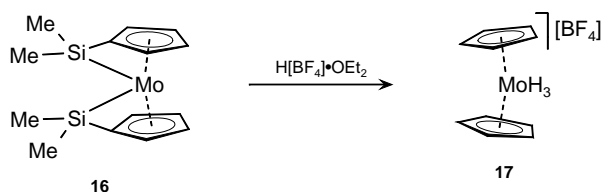
**Abbildung 47.** Hypothetische Reaktionen zur Abschätzung des Einflusses der Ringspannung auf die Thermochemie. Die Reaktionsenergien wurden von vollständig optimierten Strukturen auf dem B3LYP/TZVP Niveau erhalten: a)  $\Delta E = 37.0$  kJ/mol; b)  $\Delta E = 66.6$  kJ/mol.

## 2.3 Reaktivität von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**)

### 2.3.1 Reaktivität von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**) gegenüber E–H-Verbindungen

Den Ergebnissen der DFT-Studien zufolge sollten elektrophile Reagenzien leicht an den  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Atomen beziehungsweise an das Molybdänatom und nukleophile Reagenzien an den Siliciumatomen von **16** angreifen. Zunächst wird deshalb die Reaktivität des [1],[1]Disilamolybdänocenophans **16** gegenüber Substanzen mit polaren und unpolaren E–H-Bindungen untersucht.

Die Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit einem Überschuss der starken Säure  $\text{H}[\text{BF}_4]$  in Benzol- $\text{D}_6$  führt zur Bildung eines bräunlich-weißen Niederschlages. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der überstehenden Lösung weist drei Multipletts [ $\delta$  1.12 (t,  $^3J_{\text{F,H}} = 6.9$  Hz), 0.55 (d,  $^3J_{\text{F,H}} = 8.4$  Hz) und  $-0.08$  ppm (t,  $^3J_{\text{F,H}} = 6.2$  Hz)] auf, welche  $^3J_{\text{F,H}}$ -Kopplungen besitzen und demnach auf die Bildung Fluor-haltiger Silane hindeuten. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Charakterisierung des Feststoffes liefert zwei Singulets ( $\delta$  5.60,  $-6.19$ ) mit einer relativen Intensität von 10:3, welche ebenfalls für eine Spaltung der Si–Mo- und Si– $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindungen sprechen. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum wird eine Resonanz bei  $\delta = -1.7$  detektiert, die zusammen mit den  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten im Einklang mit der Bildung der Literaturbekannten Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_3][\text{BF}_4]$  (**17**) sind (Abbildung 48). Im Gegensatz zu den kationischen Trihydrid-Komplexen des Wolframs, für deren hydridische Wasserstoffkerne zwei Signale beobachtet werden können, wird für die am Metall-gebundenen Wasserstoffe der entsprechenden Molybdän-Spezies lediglich ein Signal bei Raumtemperatur gefunden ( $\delta -6.19$ ), was auf einen schnellen Austausch der lateralen und terminalen Wasserstoffatome in den Molybdän-Komplexen zurückgeführt wurde.<sup>217,245</sup>

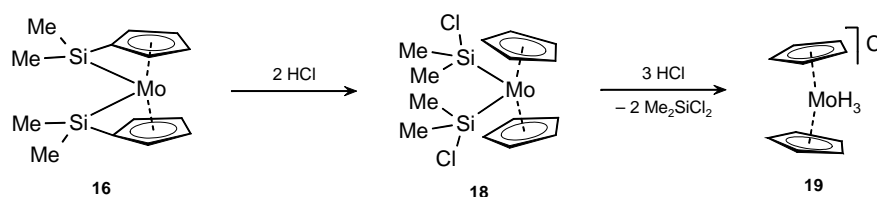


**Abbildung 48.** Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit  $\text{H}[\text{BF}_4]$ .

Da die Reaktion von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit  $\text{H}[\text{BF}_4]$  mit der Bildung von Fluorosilanen verbunden ist, wird in nachfolgenden Experimenten  $\text{H}[\text{BF}_4]$  gegen benzolische  $\text{HCl}$  ausgetauscht. Aufgrund der nur schwach ausgeprägten Nucleophilie des Chlorid-Ions können somit nicht selektive Nebenreaktion eventuell unterdrückt werden. Die Zugabe von zwei Äquivalenten benzolischer  $\text{HCl}$  zu einer Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**)



in Benzol-D<sub>6</sub> resultiert in einem gelben Reaktionsgemisch. Die Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie belegt die quantitative Umsetzung der Ausgangsverbindung und die Bildung einer neuen Spezies in Lösung. Zwei Singulets im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\delta$  4.23, 0.72) mit einer relativen Intensität von 10:12 sowie die Abwesenheit von Resonanzen im hydridischen Bereich lassen auf eine Si–C<sub>ipso</sub>-Bindungsspaltung verbunden mit der Addition von HCl entsprechend der Polarität schließen. Es ist somit von der Bildung des ungespannten Bis(silyl)-Derivates  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2]$  (**18**) auszugehen (Abbildung 49). Aufgrund von Verunreinigungen (circa 10%) konnte die Verbindung bislang jedoch nicht analysenrein isoliert und vollständig charakterisiert werden.

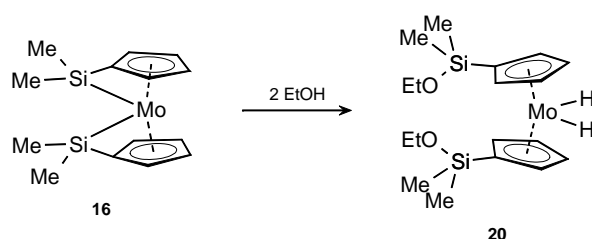


**Abbildung 49.** Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit HCl.

Die weitere Umsetzung der Probe mit drei weiteren Äquivalenten benzolischer HCl liefert einen weißen Feststoff, der aus der Reaktionsmischung ausfällt. Die Reaktionskontrolle der überstehenden Lösung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie belegt die Entstehung von Dimethyldichlorsilan ( $\delta$  0.32). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Feststoffes in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> weist ein Singulett bei  $\delta = 5.68$  sowie eine breite Resonanz bei  $\delta = -1.25$  auf, was auf die Bildung der Literaturbekannten Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_3]\text{Cl}$  (**19**) schließen lässt (Abbildung 49). Die Bildung der neutralen Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  bei Zugabe von insgesamt vier Äquivalenten HCl zu **16** kann NMR-spektroskopisch hingegen nicht beobachtet werden.

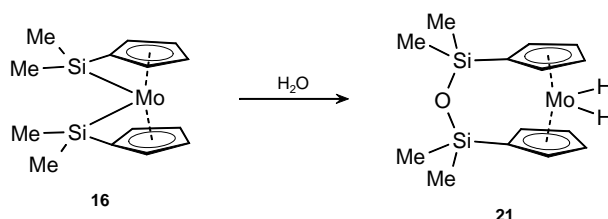
Im Folgenden wird die Reaktivität von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) gegenüber dem schwachen Nukleophil Ethanol näher untersucht. Erhitzen der Reaktionslösung für zwei Stunden auf 80 °C führt laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zu einer vollständigen Umsetzung von **16** und zur Entstehung einer neuen Spezies. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können hierbei zwei Pseudotriplets ( $\delta$  4.64, 4.34) für die Cyclopentadienyl-Protonen, zwei Multipletts ( $\delta$  3.62, 1.14) für die Ethyl-Gruppen sowie ein Singulett (0.28 ppm) für die SiMe<sub>2</sub>-Gruppen detektiert werden. Ein weiteres Hochfeld-verschobenes Signal bei  $\delta = -8.95$  lässt auf Molybdän-gebundene Wasserstoffe und somit auf Bindungsbruch der Mo–Si-Bindungen in **16** schließen (Abbildung 50). Auch die <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung bei  $\delta = 5.4$  ist im Einklang mit der Bildung von  $[\{(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si}\}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{MoH}_2]$  (**20**),<sup>251</sup> welches in guten Ausbeuten (73%) als gelbes Öl isoliert wird. Eine weitere Aufreinigung beziehungsweise Kristallisation der Verbindung gelang bislang nicht. Im Unterschied zu der Reaktivität von **16** gegenüber starken

Säuren wird in diesem Fall nicht die Spaltung der Si–C<sub>ipso</sub>-Bindung, sondern der Bruch der Si–Mo-Bindungen beobachtet.



**Abbildung 50.** Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit EtOH.

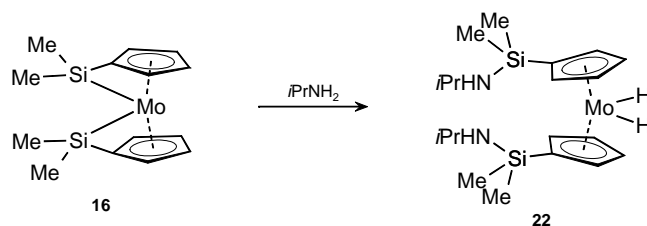
Die analoge Umsetzung von **16** mit einem Überschuss Wasser wird in Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach 18 Stunden kann mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die vollständige Umsetzung des Molybdän-Komplexes **16** sowie die Bildung einer neuen Spezies festgestellt werden, welche NMR-spektroskopisch als der literaturbekannte Komplex  $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (**21**) identifiziert wird.<sup>231</sup> Die Isolierung von **21** als gelber Feststoff gelingt in 65% Ausbeute (Abbildung 51).



**Abbildung 51.** Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit Wasser.

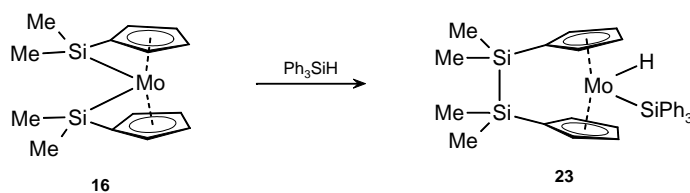
Das Disiloxan-verbrückte Molybdänocenophandihydrid **21** entsteht formal unter Mo–Si-Bindungsspaltung. Auch bei Verwendung eines Überschusses Wasser werden keinerlei Hinweise auf die Bildung von 1,1'-Bis(silyl)-substituierten beziehungsweise oligomeren und polymeren Nebenprodukten erhalten.

Analog wird zudem die Umsetzung des [1],[1]Molybdänocenophans **16** mit einem Äquivalent des stärker nukleophilen *iso*-Propylamin untersucht. Nach 3 h bei Raumtemperatur wird  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch 50%-iger Umsatz an **16**, die vollständige Umsetzung des Amins und die Bildung einer neuen Verbindung detektiert. Zugabe eines weiteren Äquivalents *i*PrNH<sub>2</sub> führt nach weiteren 4 Stunden zur quantitativen Umsetzung von **16** zu dieser neuen Spezies. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Pseudotriplets ( $\delta$  4.62, 4.41) für die Cyclopentadienyl-Protonen, ein Singulett ( $\delta$  0.24) für die SiMe<sub>2</sub>-Gruppen, zwei Multipletts ( $\delta$  3.07, 1.04) für zwei *iso*-Proyl-Substituenten, ein breites Dublett ( $\delta$  0.52,  $^3J_{\text{H,H}} =$



**Abbildung 52.** Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit *iso*-Propylamin.

6.3 Hz) für NH-Protonen sowie zwei Singulets ( $\delta -8.95$ ) für Metall-gebundene Wasserstoffkerne. Die chemischen Verschiebungen und relativen Intensitäten der Signale deuten somit auf die Gegenwart des 1,1'-substituierten Molybdänocendihydrides  $[(\eta^5\text{-}\{(i\text{PrHN})\text{Me}_2\text{Si}\}\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (**22**) hin (Abbildung 52). Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -7.6$  sowie die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten stehen hiermit ebenfalls im Einklang.<sup>252</sup>  $[(\eta^5\text{-}\{(i\text{PrHN})\text{Me}_2\text{Si}\}\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (**22**) kann als gelb-braunes Öl in 51% Ausbeute isoliert werden. Versuche zur weiteren Aufreinigung durch Kristallisation, Säulen-Chromatographie oder Sublimation im Hochvakuum blieben erfolglos.

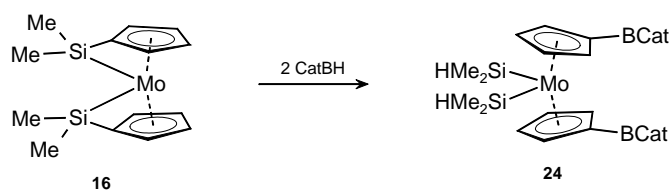


**Abbildung 53.** Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit  $\text{HSiPh}_3$ .

Nachdem die Reaktivität von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) gegenüber protischen Reagenzien untersucht wurde, wird **16** mit Triphenylsilan umgesetzt, dessen Si–H-Bindung entgegengesetzte Polarität aufweist. Während bei Raumtemperatur keine Reaktion zu beobachten ist, kann jedoch nach drei Tagen bei 65 °C vollständiger Umsatz erreicht werden. Nach Aufarbeitung des gelb-grünen Reaktionsgemisches wird  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{H})\text{SiPh}_3]$  (**23**) als gelber Feststoff in 42% Ausbeute isoliert (Abbildung 53). **23** weist in Lösung  $C_s$ -Symmetrie und es werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum drei Multipletts für die Phenyl-Protonen (7.96, 7.27, 7.18 ppm), vier Multipletts für die Cyclopentadienyl-Protonen (4.69, 4.27, 4.20, 4.19 ppm) sowie zwei Singulets für die  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen (0.29 und 0.11 ppm) detektiert. Eine zu hohem Feld verschobene  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz ( $-6.43$  ppm) sowie das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal der  $\text{SiPh}_3$ -Gruppe bei  $\delta = 36.5$  belegen die oxidative Addition der Si–H-Bindung von  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  an das Molybdänzentrum.<sup>240</sup> Eine zweite Resonanz im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ( $\delta -13.7$ ) kann den äquivalenten  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen der *ansa*-

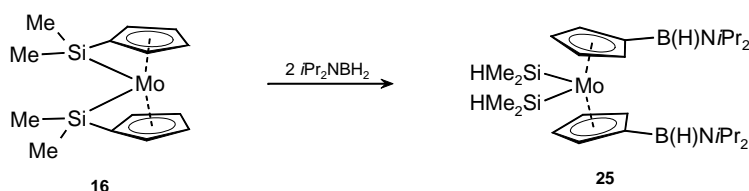
Brücke zugeordnet werden. Die Zusammensetzung von **23** wird zusätzlich mit Hilfe einer Elementaranalyse bestätigt.

Abschließend wird der zweifach-verbrückte Molybdän-Komplex **16** mit Boranen umgesetzt, die mindestens eine unpolare B–H-Bindung aufweisen. Die Zugabe von zwei Äquivalenten CatBH zu einer gelben Lösung von **16** in Toluol ist mit einer sofortigen Rotfärbung des Reaktionsgemisches verbunden. Nach Aufarbeitung kann ein orangefarbener Feststoff in 43% Ausbeute isoliert werden, dessen Identität NMR-spektroskopisch zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BCat})_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$  (**24**) bestimmt wird (Abbildung 54). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **24** weist zwei Signale für die Catechol-Protonen ( $\delta$  6.86, 6.78), zwei Pseudotriplets für die Cyclopentadienyl-Protonen ( $\delta$  4.57, 4.21) sowie zwei miteinander gekoppelte Multipletts für die  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -Gruppen [ $\delta$  4.62 (sept), 0.45 (d),  $^3J_{\text{H,H}} = 3.9$  Hz] auf. Die chemische Verschiebung des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals ( $\delta$  16.4) bestätigt die Bildung eines Molybdän-Silyl-Komplexes<sup>240</sup> und die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz ( $\delta$  32.1) steht im Einklang mit einer Bor-Substitution an den Cyclopentadienyl-Liganden.<sup>253</sup> Bei Umsetzung von **16** mit einem Äquivalent CatBH wird keine einfach-substituierte Spezies erhalten, sondern ein Gemisch aus **16** und **24**.



**Abbildung 54.** Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit CatBH.

Eine analoge Reaktivität wird auch bei Umsetzung mit einem beziehungsweise zwei Äquivalenten  $i\text{PrNBH}_2$  beobachtet, wobei die verwandte Spezies  $[\{\eta^5\text{-}(i\text{Pr}_2\text{N}(\text{H})\text{B})\text{C}_5\text{H}_4\}_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$  (**25**) gebildet wird (Abbildung 55). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt erneut zwei Multipletts für die  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -Gruppen [ $\delta$  4.73 (sept), 0.64 (d),  $J_{\text{H,H}} = 3.7$  Hz]. Auch die chemische Verschiebung des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals ( $\delta$  19.7) bestätigt die Gegenwart eines  $\{\text{Mo}(\text{SiHMe}_2)_2\}$ -Fragmentes. In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur steht auch die chemische Verschiebung der breiten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz ( $\delta$  34.4), die eine Substitution der aromatischen Ringe andeutet. Die Bor-gebundenen Wasserstoffe können aufgrund des Quadrupolmoments des Boratoms nur durch Messung eines  $^{11}\text{B}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Experiments als breites Signal ( $\delta$  4.71) detektiert werden.



**Abbildung 55.** Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}\text{(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ .

Das 1,1'-Bis(boryl)substituierte Molybdänocen **25** wird in mäßigen Ausbeuten als gelbbraunes Öl erhalten. Die weitere Aufreinigung von **25** durch Kristallisation scheiterte, weshalb eine Charakterisierung mittels Elementaranalyse nicht möglich ist.

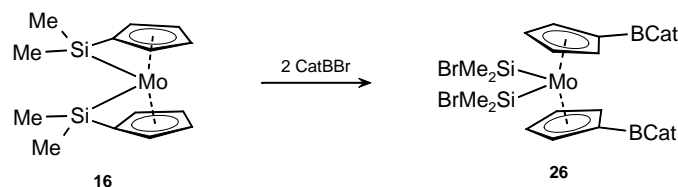
Im Gegensatz zu der selektiven Umsetzung von **16** mit primären beziehungsweise sekundären Boranen liefert die Umsetzung mit  $[\text{BH}_3\cdot\text{thf}]$  selbst bei tiefen Temperaturen kein selektives Reaktionsprodukt. An dieser Stelle sollte zudem erwähnt werden, dass die Umsetzung des [1],[1]Disilamolybdänocenophans **16** mit elementarem Wasserstoff bei 2 bar zu keiner Reaktion führt.

### 2.3.2 Reaktivität von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}\text{(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**) gegenüber E-E-Verbindungen

Metall-vermittelte Reaktionen von Alkinen und anderen ungesättigten organischen Substraten mit gespannten [2]Metalloarenophanen verlaufen im Allgemeinen unter 1,2-Addition der E-E-Bindung an das Substrat.<sup>26,114,158,159,165–171</sup> Fulven-Komplexe, die ein verwandtes System zum zweifach-verbrückten [1],[1]Disilametallophenan **16** darstellen, reagieren bereits unter milden Reaktionsbedingungen mit ungesättigten Substraten meist unter Spaltung der Metall-*exo*-Kohlenstoff-Bindung und Insertion des Substrats.<sup>85,98–100</sup> Eine ähnliche Reaktivität wurde auch für [2],[2]Metallophenane der f-Elemente beschreiben.<sup>254</sup> Im Folgenden werden entsprechende Umsetzungen von **16** mit polaren und unpolaren E-E-Bindungen am Detail untersucht, wobei zunächst auf die Reaktivität von **16** gegenüber gesättigten Substraten eingegangen wird.

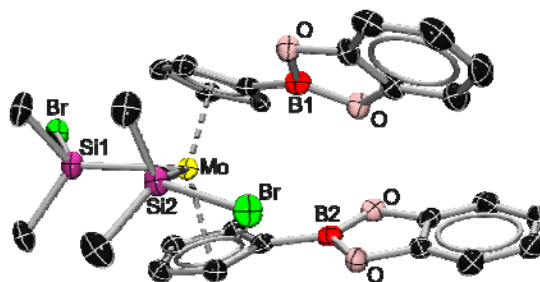
Die Zugabe von zwei Äquivalenten  $\text{CatBBr}$  zu [1],[1]Disilamolybdänocenophan **16** führt zu einer sofortigen Reaktion unter Rotfärbung des Reaktionsgemisches. Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt quantitative Umsetzung der Ausgangsverbindungen sowie die Bildung einer neuen Spezies an. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten sind mit denen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BCat})_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$  (**24**) vergleichbar, was auf das Vorliegen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bcat})_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{Br})_2]$  (**26**) schließen lässt (Abbildung 56). Sowohl das Signal der  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\delta$  0.94) als auch die Resonanz der äquivalenten Silicium-Kerne im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum ( $\delta$  91.4) sind

hierbei deutlich Tieffeld-verschoben (**24**:  $\delta_{\text{H}}$  0.45,  $\delta_{\text{Si}}$  16.4).<sup>240</sup> Auch das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mit einem Signal bei  $\delta = 26.5$  (vergleiche **24**:  $\delta$  32.1) steht mit der Formulierung als  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bcat})_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{Br})_2]$  (**26**) im Einklang.



**Abbildung 56.** Reaktion von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit CatBBr.

Der 1,1'-Bis(boryl)-substituierte Komplex **26** kann nach Aufarbeitung in 49% Ausbeute isoliert werden. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Umkristallisation aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei  $-35\text{ °C}$  erhalten werden. **26** kristallisiert mit einem halben Lösemittelmolekül in der asymmetrischen Einheit. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Experimente bestätigen die anhand spektroskopischer Daten vorgeschlagene Konstitution.

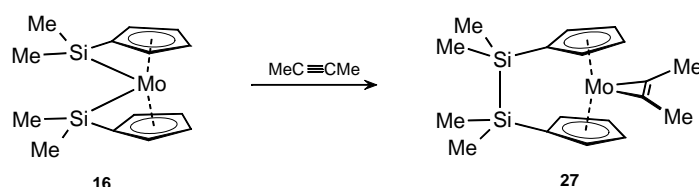


**Abbildung 57.** Molekülstruktur von **26**. Wasserstoffatome sowie das Solvenzmolekül sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo–Si1 255.68(15), Mo–Si2 257.97(13), Si1–Br 235.84(13), Si2–Br 232.90(15), Mo–X<sub>cent</sub>1 198.3(2), Mo–X<sub>cent</sub>2 197.9(2), B1–C<sub>ipso</sub> 154.13(65), B2–C<sub>ipso</sub> 153.75(71), Si1–Mo–Si2 84.68(4),  $\delta$  141.20,  $\beta_{\text{B1}}$  7.3,  $\beta_{\text{B2}}$  1.8,  $\alpha$  41.20(19).

Die Br-Substituenten der  $\text{SiMe}_2\text{Br}$ -Gruppen sind transoid zueinander angeordnet. Im Vergleich zu entsprechenden Bromsilanen ( $\text{Ph}_3\text{SiBr}$ , Si–Br 225 pm)<sup>255</sup> sind die Si–Br-Bindungsabstände in **26** signifikant verlängert [235.84(13), 232.90(15) pm]. Vergleichsweise lange Si–Br-Abstände wurden auch für den Niobocen-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{SiMe}_2\text{Br})_2\text{H}]$  beobachtet [234.9(2)], wobei als Ursache für die Aufweitung der Si–Br-Bindungen zum Einen Rehybridisierungs-Effekte (Bent'sche Regel) und zum Anderen nichtklassische Wechselwirkungen der Silyl-Gruppen mit dem Hydrid-Liganden diskutiert wurden.<sup>256</sup> Strukturelle Parameter für Bromsilyl-substituierte Molybdän-Komplexe sind hingegen bislang nicht verfügbar. Eine analoge Verlängerung der Silicium–Halogen-Bindung wurde jedoch

auch für das Chlorsilyl-substituierte Derivat  $[\text{Cp}_2\text{MoH}(\text{SiMe}_2\text{Cl})]$  [215.8(1) pm] berichtet, und wurde ebenso auf einen hohen p-Charakter des an der Bindung beteiligten Orbitals am Silicium sowie auf Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar am Molybdänzentrum mit dem antibindenden Orbital der Si-Cl-Bindung zurückgeführt.<sup>240</sup> Der Komplex  $[\text{Cp}_2\text{MoH}(\text{SiMe}_2\text{Cl})]$  weist zudem eine geringfügig verkürzte Mo–Si-Bindung [251.3(1) pm] auf.<sup>239</sup> Die entsprechenden Mo–Si-Bindungsabstände in **26** [255.68(15), 257.97(13) pm] liegen hingegen im Bereich typischer Mo–Si-Einfachbindungen.<sup>239,240</sup> Die Mo–X<sub>cent</sub>-Abstände [ $\alpha$  198.3(2), 197.9(2) pm] und die Verkippung der Cyclopentadienyl-Liganden [ $\alpha$  41.20(19)°,  $\delta$  141.20°] sind unauffällig und vergleichbar zu anderen bekannten Molybdänocen-Silyl-Komplexen.<sup>257</sup> Die Boryl-substituierten Cyclopentadienyl-Liganden zeigen eine gestaffelte Anordnung ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{--X}_{\text{cent}1}\text{--X}_{\text{cent}2}\text{--C}_{\text{ipso}}$  –36.05°), wobei die Catacholboryl-Ebenen um 53.92(9)° gegeneinander verdreht vorliegen.

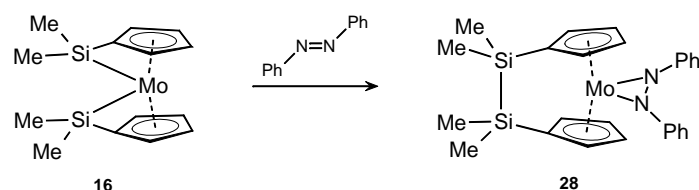
Im Gegensatz zu der sauberen Umsetzung von **16** mit CatBBr führt die Reaktion mit  $\text{Me}_2\text{N}=\text{BBr}_2$  zu Zersetzung, wohingegen die Reaktion mit Dichatecholdiboran nicht selektiv verläuft. Untersuchungen zur Reaktivität von **16** gegenüber Hexamethyldisilan oder Hexamethyldistannan blieben erfolglos und es kann weder nach Erhitzen noch unter photolytischen Reaktionsbedingungen eine Reaktion beobachtet werden. Aufgrund der vielseitigen Reaktivität anderer *ansa*-Komplexen gegenüber ungesättigten Substraten wird der Fokus im Folgenden auf die Reaktivität von **16** gegenüber unpolaren und polaren, ungesättigten Reagenzien gelegt.



**Abbildung 58.** Darstellung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$  (**27**).

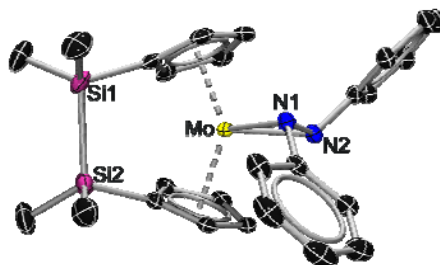
Die Zugabe von 2-Butin zu [1],[1]Molybdänocenophan **16** führt bei Raumtemperatur zunächst zu keiner Reaktion. Nach Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 80 °C für 16 h kann jedoch mittels NMR-Spektroskopie vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung **16** nachgewiesen werden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten ( $\delta$  4.63, 3.71, 0.39) deuten auf die Bildung einer Verbindung mit hoher Symmetrie in Lösung hin. Zusammen mit der chemischen Verschiebung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanz ( $\delta$  –12.9), die die Knüpfung einer Disilan-Brücke vermuten lässt, und der Lage des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals bei  $\delta$  = 114.65 (vgl.  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ :  $\delta$  114.8)<sup>258</sup> deuten die NMR-spektroskopischen Daten somit auf die

Bildung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$  (**27**) hin (Abbildung 58). **27** kann in 48% Ausbeute in Form eines orangefarbenen Feststoffes isoliert werden.



**Abbildung 59.** Reaktion von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit *trans*-Azobenzol.

Die analoge Umsetzung von **16** mit *trans*-Azobenzol ist ebenfalls erst nach 16 h Erhitzen auf 80 °C abgeschlossen. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\kappa_{\text{N,N}}\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$  (**28**) in 52% Ausbeute als roter Feststoff isoliert, der sich über mehrere Tage hinweg als Luft- und Feuchtigkeitsstabil erweist (Abbildung 59). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **28** zeigt vier Signale für die Cyclopentadienyl-Protonen ( $\delta$  5.09, 4.82, 4.63, 3.92) sowie zwei Singuletts für die  $\text{SiMe}_2$ -Protonen ( $\delta$  0.17, 0.10). Die Resonanzen der Phenyl-Protonen ( $\delta = 7.36\text{--}6.78$ ) sind im Vergleich zu *trans*-Azobenzol ( $\delta = 8.0\text{--}7.2$ ) zu hohem Feld verschoben.<sup>259</sup> Die beiden äquivalenten Silicium-Kerne werden im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum in Form eines Signal bei  $\delta = -10.7$  detektiert, welches im typischen Bereich für [2]Disilametalocenophane liegt (vergleiche **15**, **23**, **27**).



**Abbildung 60.** Molekülstruktur von **28**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–Si2 233.70(7), Si1–C<sub>ipso</sub> 187.80 (19), Si2–C<sub>ipso</sub> 188.10 (17), Mo–X<sub>cent</sub>1 198.3, Mo–X<sub>cent</sub>2 199.0, Mo–N1 211.44(14), Mo–N2 208.74(15), N1–N2 140.61(9), N1–C<sub>ipso</sub> 139.73 (21), N2–C<sub>ipso</sub> 139.82 (20), C–N1–N2–C 115.89(16), C<sub>ipso</sub>–Si1–Si2–C<sub>ipso</sub> –3.67(9),  $\delta$  136.83,  $\beta_{\text{Si1}}$  4.6,  $\beta_{\text{Si2}}$  3.4,  $\alpha$  46.01(7).

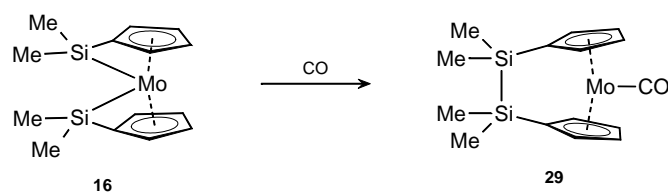
Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei –35 °C erhalten werden. Die Festkörperstruktur von **28** (Abbildung 60) steht im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten in Lösung. Die Si–Si-Bindungslänge [233.70(7) pm, vgl. **15**: 233.29(7) pm] sowie der N–N-Bindungsabstand [140.61(9) pm]<sup>260</sup> liegen im erwarteten Bereich. Die Verkippung der Cyclopentadienyl-Liganden von **28** ( $\alpha = 46.01(7)^\circ$ ,  $\delta = 136.83^\circ$ ) ist deutlich stärker ausgeprägt als in



$[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (**15**) ( $\alpha = 30.48(6)^\circ$ ,  $\delta = 154.38^\circ$ ), was vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass der Koordinationsmodus von *trans*-Azobenzol stark von der Natur des Zentralmetalls abhängt. In frühen Übergangsmetall-Komplexen agiert  $\text{PhN}=\text{NPh}$  vorwiegend als  $\pi$ -Donor und kann formal als dianionischer Ligand angesehen werden. In späten Übergangsmetallkomplexen wird die Koordination von  $\text{PhN}=\text{NPh}$  vielmehr als die eines neutralen  $\pi$ -Akzeptor beschrieben. Experimentelle sowie theoretische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Unterschiede der elektronischen Eigenschaften mit dem Diederwinkel C–N1–N2–C korrelieren. Der entsprechende Diederwinkel in **28** beträgt  $115.89(16)^\circ$  und liegt somit zwischen den Werten, die für den frühen Übergangsmetallkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\kappa^2\text{-PhNNPh})(\text{NC}_5\text{H}_5)]$  ( $91.3^\circ$ ) beziehungsweise das Nickel-Derivat  $[(t\text{BuNC})_2\text{Ni}(\kappa^2\text{-PhNNPh})]$  ( $153.2^\circ$ ) beobachtet wurden.<sup>260</sup>

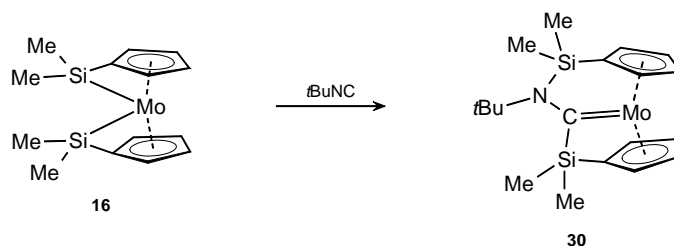
Wie eben demonstriert werden konnte, führen die Umsetzungen von **16** mit unpolaren, ungesättigten Substraten zur Knüpfung der Disila-Brücke und zu einer *side-on*-Koordination des organischen Restes. Des Weiteren war die Reaktivität gegenüber polaren Reagenzien von besonderem Interesse. Zunächst wird daher das [1],[1]Disilamolybdänocenophan **16** mit Kohlenmonoxid umgesetzt. Hierfür wird eine Lösung von **16** in Toluol entgast und anschließend mit gasförmigen CO gesättigt. Der Ansatz wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung der Lösung von gelb nach grün beobachtet werden kann. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches belegt die Bildung einer neuen Spezies als Hauptprodukt, wobei dieser im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum drei Signale ( $\delta$  4.52, 4.23, 0.17) zugewiesen werden können. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = -13.5$  deutet erneut auf die Bildung einer Disilan-Brücke hin (vgl. **27**:  $-12.9$ , **28**:  $-10.7$ ). Zudem wird ein Tieffeld verschobenes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal ( $\delta$  244.17) detektiert, welches die Koordination von Kohlenmonoxid an das Molybdänzentrum vermuten lässt.<sup>261</sup> Die NMR-spektroskopischen Daten stehen somit im Einklang mit der Bildung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoCO}]$  (**29**) (Abbildung 61). Es ist bislang jedoch nicht gelungen, **29** analysenrein zu isolieren, weshalb eine vollständige Charakterisierung noch aussteht.



**Abbildung 61.** Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}};\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit CO.

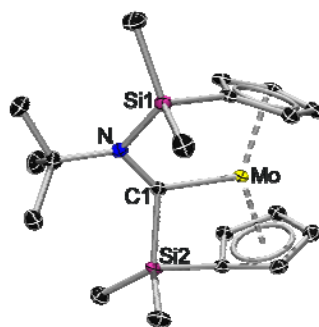
Um die Reaktivität von **16** gegenüber C=O-Doppelbindungen zu untersuchen, wird **16** mit Aceton umgesetzt.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Reaktionskontrollen liefern jedoch auch nach Erhitzen der Reaktionsmischung auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  beziehungsweise nach mehrtägiger Photolyse keine Hinweise auf eine Umsetzung. Analog kann auch bei Umsetzung von **16** mit *tert*-Butylnitril bei Raumtemperatur und nach Erhitzen auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  keine Reaktion festgestellt werden. Photolyse der Reaktionsmischung führt hingegen zu einer nicht selektiven Reaktion.

Im Gegensatz hierzu reagiert **16** mit *tert*-Butylnitril selektiv zu einem definierten Reaktionsprodukt, wobei sich die Reaktion nach 16 h bei Raumtemperatur laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als quantitativ erweist. Die neue Spezies lässt in Lösung  $C_s$ -Symmetrie vermuten, wobei das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vier Pseudotriplets im Bereich der Cyclopentadienyl-Protonen ( $\delta$  6.10, 5.22, 4.30, 3.86), ein Singulett für die Protonen einer *t*Bu-Gruppe ( $\delta$  1.12) und je ein Singulett für die inäquivalenten  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen ( $\delta$  0.42, 0.40) aufweist. Dementsprechend werden die beiden Silicium-Kerne als zwei getrennte Signale im  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektrum ( $\delta$   $-4.1$ ,  $-34.8$ ) detektiert, deren chemische Verschiebungen auf den Bruch der Si–Mo-Bindungen und eine Addition der Silyl-Gruppen an die  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung hinweisen. Auffällig ist vor allem eine zu tiefem Feld verschobene  $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanz bei  $\delta = 279.53$ , welches die Anwesenheit eines carbenoiden Kohlenstoffatoms andeutet (vgl.  $[(\text{OC})_5\text{Mo}\{\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{SiPh}_3)\}]$ :  $\delta$  300.4).<sup>262</sup> Diese Befunde legen eine Formulierung als  $[\{\kappa_{\text{C}}\text{-Me}_2\text{Si}(t\text{Bu})\text{NCSiMe}_2\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}]$  (**30**) nahe (Abbildung 62). **30** wird in 51% Ausbeute als brauner Feststoff isoliert und erweist sich als Luft- und Feuchtigkeitsempfindlich.



**Abbildung 62.** Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}\text{-}\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit *tert*-Butylnitril.

Durch Umkristallisation von **30** aus Diethylether bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  können geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Festkörperstruktur bestätigt die formale 1,2-Addition der beiden Silicium-Atome an die  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung unter Koordination des Kohlenstoffes an das Molybdänzentrum (Abbildung 63).



**Abbildung 63.** Molekülstruktur von **30**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo–C1 206.53(12), Si1–C<sub>ipso</sub> 184.47(14), Si2–C<sub>ipso</sub> 185.62(14), Mo–X<sub>cent1</sub> 194.4, Mo–X<sub>cent2</sub> 196.8, C1–N 140.35(16), C1–Si2 187.26(13), N–Si1 176.05(12), N–C<sub>tBu</sub> 148.91(17), C<sub>ipso</sub>–Si1–Si2–C<sub>ipso</sub> 10.27(6),  $\delta$  143.52,  $\beta_{\text{Si1}}$  9.5,  $\beta_{\text{Si2}}$  27.6,  $\alpha$  33.05(7).

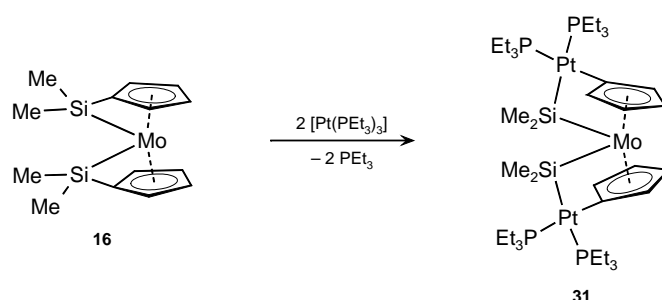
Die Mo–C1-Bindungslänge [206.53(12) pm] ist deutlich kürzer als die anderer Fischerartiger Molybdän-Carben-Komplexe (vgl. [(OC)<sub>5</sub>Mo{CMe(NHP(NiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)}]: 220.4(3) pm)<sup>263</sup> und erinnert an den Mo–C-Abstand des Molybdän-Isonitril-Komplexes [Cp<sub>2</sub>Mo(CN*t*Bu)] [199.7(4) pm].<sup>264</sup> Zudem ist der N–C1-Abstand in **30** [140.35(16) pm] deutlich länger als der in [(OC)<sub>5</sub>Mo{CMe(NHP(NiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)}] [130.3(3) pm] und vergleichbar mit dem in [Cp<sub>2</sub>Mo(CN*t*Bu)] [148.91(17) pm] oder der anderen N–C-Einfachbindung in **30** [N–C<sub>tBu</sub>: **30**: 148.91(17) pm]. Da die Koordination des Stickstoffatoms von **30** als nahezu planar ( $\Sigma_{\text{N}} = 358.18^\circ$ ) beschrieben werden kann, ist diese Bindungssituation vermutlich auf die Ringspannung im Molekül zurückzuführen. Dies wäre auch im Einklang mit den Auslenkungen der C<sub>ipso</sub>–Si-Bindungsachsen zu den Cyclopentadienylring-Ebenen ( $\beta_{\text{Si1}}$  9.5,  $\beta_{\text{Si2}}$  27.6°).

### 2.3.3 Reaktivität von [ $\{\kappa_{\text{Si}}\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4\text{)}\}_2\text{Mo}$ ] (**16**) gegenüber Platin(0)-Komplexen

Die späten Übergangsmetalle spielen eine wichtige Rolle in der organischen Synthese, da sie durch ihre katalytische Aktivität, beispielsweise in der Kreuzkupplungsmetathese<sup>265–269</sup> oder der Addition von E–E-Bindungen an ungesättigte organische Substrate<sup>160–164</sup> Zugang zu zahlreichen funktionalisierten organischen Verbindungen ermöglichen. Durch die Metallvermittelte Aktivierung der E–E-Brücke eines [2]Metalloarenophans konnte hierdurch auf einfache Weise der direkte Transfer eines metallorganischen Gerüsts auf ein ungesättigtes Substrat demonstriert werden.<sup>26,114,158,159,165–171</sup> Zudem erlaubt die Übergangsmetallkatalysierte Ringöffnungs-Polymerisation von gespannten [1]Metalloarenophanen die Darstellung von metallorganischen Polymeren.<sup>26,105,140–148</sup> Aus diesem Grund sind

Untersuchungen zur Reaktivität von *ansa*-Komplexen gegenüber späten Übergangsmetallen von besonderem Interesse. Bislang konnten einige Platin-Insertionsprodukte aus Umsetzungen von Metallocenophanen mit niedervalenten Platin(0)-Verbindungen isoliert werden, denen auch eine entscheidene Rolle als Intermediate in den zuvor beschriebenen Reaktionen zugewiesen wurde.

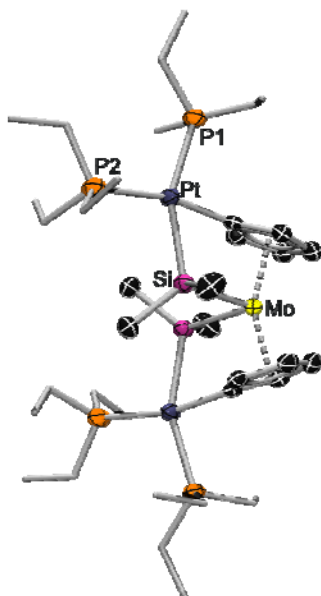
Um die Reaktivität des zweifach verbrückten Molybdänocenophans **16** gegenüber Platin(0)-Komplexen zu untersuchen, wird zunächst das häufig eingesetzte  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  verwendet. Nach Abspaltung eines Phosphan-Liganden aus  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  im Hochvakuum bei circa  $60\text{ }^\circ\text{C}$  wird  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  erhalten, welches mit  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5-(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) umgesetzt wird. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der orange-farbenen Reaktionsmischung belegt die Eliminierung eines  $\text{PEt}_3$ -Liganden sowie die Bildung einer neuen, Phosphor-haltigen Spezies. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum können der neuen Verbindung zwei Dubletts [ $\delta$  16.7, 10.8 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 3.7\text{ Hz}$ )] zugeordnet werden, welche von Platin-Satelliten mit Kopplungskonstanten von 2896 beziehungsweise 892 Hz umgeben sind. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten sprechen demnach für die Bildung *cis*-koordinierter  $\{(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\}$ -Fragmente. Die geringere Größe der Kopplungskonstante ist vermutlich auf den starken *trans*-Einfluss einer Silyl-Gruppe zurückzuführen, weshalb die oxidative Addition der  $\text{Si}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindungen an je ein Platin-Fragment plausibel erscheint. Die NMR-spektroskopischen Daten deuten somit auf die Bildung des zweifachen Platin-Insertions-Produkt  $[(\mu\text{-Me}_2\text{Si})_2\{\mu\text{-}(\eta^1:\eta^5)\text{-C}_5\text{H}_4\}_2\{(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2\text{Mo}]$  (**31**) hin (Abbildung 64). Die vorgeschlagene Struktur wird zudem auch von den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten gestützt. Die Reaktivität von **16** gegenüber  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  erinnert somit stark an die der gespannten [1]Metalloarenophane.<sup>140–144</sup>



**Abbildung 64.** Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5-(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .

**31** wird nach Aufarbeitung als gelber Feststoff in 57% Ausbeute isoliert, ist Luft- und Feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich in Lösung innerhalb einiger Tage unter Bildung der Platin(0)-Ausgangsverbindung. Als Feststoff kann **31** jedoch bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  über mehrere Wochen ohne Anzeichen von Zersetzung gelagert werden.

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden aus Diethylether bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten. Im Festkörper nimmt **31**  $C_2$ -Symmetrie ein, wobei die Kristallstruktur in Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten in Lösung ist (Abbildung 65).



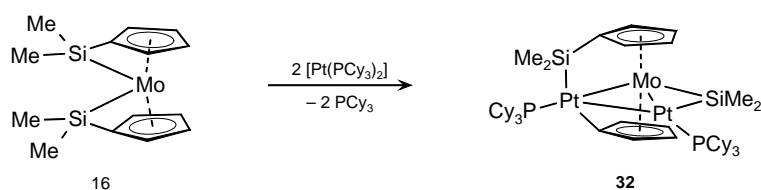
**Abbildung 65.** Molekülstruktur von **31**. Die zweite Hälfte des Moleküls wurde durch eine  $C_2$  Symmetrieoperation der asymmetrischen Einheit generiert. Wasserstoffatome, die Fehlordnung einer Ethyl-Gruppe sowie die thermischen Ellipsoiden aller Ethyl-Reste sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Mo–Si 255.52(17), Mo–X<sub>cent</sub> 194.6(3), Pt–Si 239.77(16), Pt–C<sub>ipso</sub> 204.76(55), Pt–P1 237.83(16), Pt–P2 226.04(17), Mo–Si–Pt 103.35(5), C<sub>ipso</sub>–Pt–Si 69.02(14), C<sub>ipso</sub>–Pt–P1 86.77(14), P1–Pt–P2 106.36(6), P2–Pt–Si 98.38(6), C–Si–C 101.73(33),  $\beta_{\text{Pt}}$  1.1,  $\alpha$  33.17(31).

Sowohl die Mo–Si- [255.52(17) pm] als auch die Pt–Si-Bindungslängen [239.77(16) pm] sind im typischen Bereich für entsprechende Metal–Silicium-Einfachbindungen.<sup>239</sup> Ein langer Mo–Pt-Abstand [388.69(14) pm] sowie ein stumpfer Mo–Si–Pt-Winkel [103.35(5) $^{\circ}$ ] lassen auf eine Bindungssituation schließen, die **31** am besten als bismetallierten Silan-Komplex beschreibt. Dieser Bindungsmodus ist auch im Einklang mit der chemischen Verschiebung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanz ( $\delta -27.2$ ).<sup>239,270</sup> Das Platin-Atom ist erwartungsgemäß nahezu planar koordiniert ( $\Sigma_{\text{Pt}} 360.53^{\circ}$ ), wobei die Koordination aufgrund der gespannten Geometrie jedoch von einer idealen quadratischen Anordnung der Liganden abweicht [C<sub>ipso</sub>–Pt–Si 69.02(14), C<sub>ipso</sub>–Pt–P1 86.77(14), P1–Pt–P2 106.36(6), P2–Pt–Si 98.38(6) $^{\circ}$ ]. Obwohl der Silyl-Ligand nicht exakt in *trans*-Position zu P1 steht [P1–Pt–Si 154.48(5) $^{\circ}$ ] spiegelt sich der starke *trans*-Einfluß der Silyl-Gruppe an der deutlich verlängerten Pt–P1-Bindungslänge [237.83(16) pm] im Vergleich zum Pt–P2-Abstand [226.04(17) pm] wider.<sup>140–144</sup>

Die Reaktion von **16** mit einem Äquivalent [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] liefert  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch keinen Hinweis auf eine einfache oxidative Addition einer Si–C<sub>ipso</sub>-Bindung

an ein Platin-Fragment. Stattdessen wird lediglich unvollständiger Umsatz von **16** zu **31** beobachtet. Die Umsetzung des [2],[2]Bis(platinasila)molybdänocenophans **31** mit 2-Butin führt zu keiner selektiven Reaktion. Erhitzen der Reaktionsmischung auf 60 °C für eine Stunde führt zur beschleunigten Zersetzung des thermisch nicht stabilen Platin-Komplexes **31** und laut NMR-Spektroskopie zur Bildung von [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(η<sup>2</sup>-MeCCMe)].

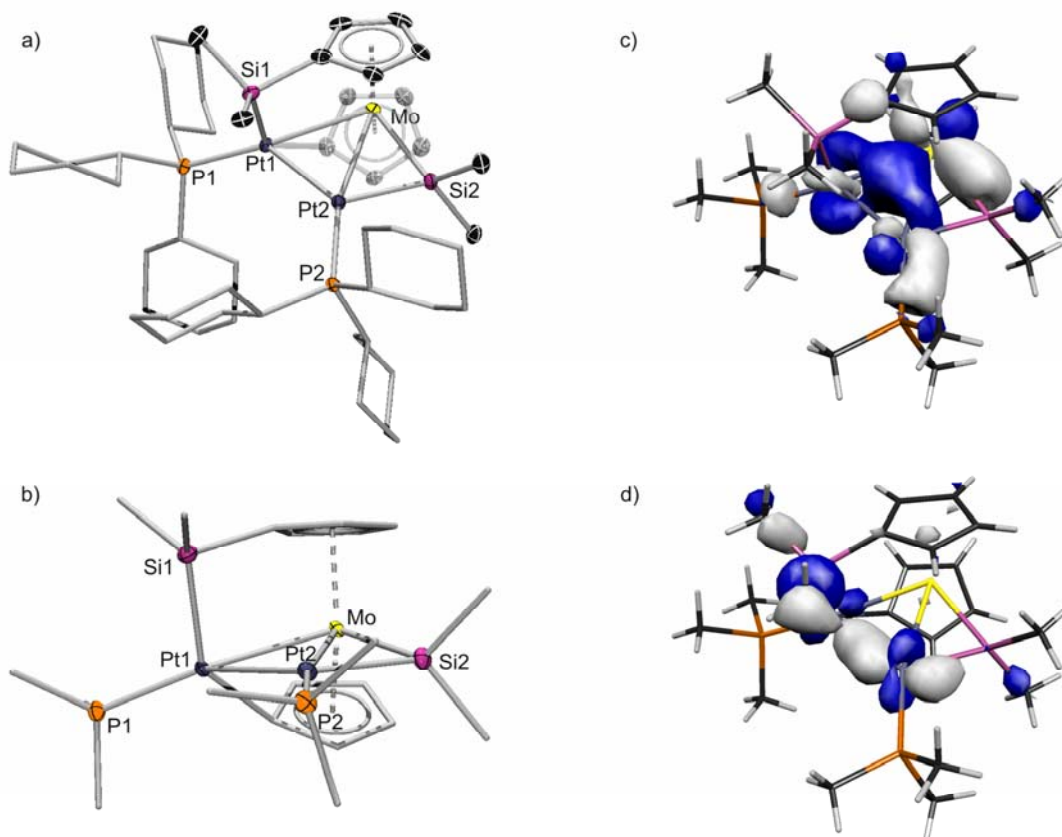
Da die Reaktion von [ $\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}$ ] (**16**) mit [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] selektiv und unter milden Bedingungen abläuft, wird in nachfolgenden Experimenten der *ansa*-Komplex **16** mit zwei Äquivalenten des sterisch anspruchsvolleren [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] umgesetzt. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung belegt die Freisetzung von PCy<sub>3</sub> sowie die Bildung einer neuen Verbindung mit zwei nicht äquivalenten {Pt(PCy<sub>3</sub>)}-Fragmenten [ $\delta$  70.8 (<sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 4390 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 134 Hz), 67.7 (<sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3580 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 165 Hz)]. Der kleine Wert für die <sup>3</sup>J<sub>P,P</sub>-Kopplungskonstante von 9.8 Hz deutet auf die Gegenwart einer gewinkelten P–Pt–Pt–P-Einheit hin.<sup>271</sup> Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum werden zwei Resonanzen mit stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen detektiert. Das Signal bei  $\delta = -0.7$  weist auf einen Metallgebundenen Silicium-Kern hin,<sup>144,272,273</sup> wohingegen ein sehr breites, Tieffeld-verschobenes Signal (167.2 ppm) in den charakteristischen Bereich für dinuklear-verbrückte Silylen-Komplexe fällt.<sup>239,270,274–276</sup> Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in Benzol und Tetrahydrofuran sowie der mangelnden Stabilität in Dichlormethan ist es nicht gelungen, Platin-Satelliten für das Tieffeld-verschobene <sup>29</sup>Si-NMR-Signal zu detektieren. Dessen chemische Verschiebung kann jedoch eindeutig mittels <sup>29</sup>Si,<sup>1</sup>H NMR-COSY-Experimenten bestätigt werden. Nach Aufarbeitung des roten Reaktionsgemisches kann ein dunkelroter, Luft- und Feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in 69% Ausbeute isoliert werden, dessen Zusammensetzung jedoch nicht zweifelsfrei aus den NMR-spektroskopischen Parametern hervorgeht.



**Abbildung 66.** Umsetzung von [ $\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}$ ] (**16**) mit zwei Äquivalenten [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Die Aufklärung der Konstitution konnte erst nach der Bestimmung der Festkörperstruktur des Reaktionsproduktes mittels Röntgenstrukturanalyse erreicht werden. Geeignete Einkristalle wurden hierbei durch Kristallisation des Produktes aus einer gesättigten Toluollösung bei -35 °C erhalten. Die Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung sind mit den

NMR-spektroskopischen Daten in Lösung konsistent und identifizieren das Reaktionsprodukt als den dreikernigen Cluster **32** (Abbildung 66).



**Abbildung 67.** a) Molekülstruktur von **32**. Das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit, sowie das Solvenzmolekül, die Wasserstoffatome und die thermischen Ellipsoide der Cyclohexylgruppen sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo–Pt1 276.24(6), Mo–Pt2 281.16(6), Pt1–Pt2 286.57(3), Pt1–Si1 232.11(17), Mo–Si2 252.31(19), Pt2–Si2 226.43(18), Mo–X<sub>cent</sub>1 197.7(3), Mo–X<sub>cent</sub>2 194.7(3), Pt1–C<sub>ipso</sub> 206.44(63), Si1–C<sub>ipso</sub> 188.95(69), Pt1–P1 224.52(17), Pt2–P2 224.05(17), Mo–Si2–Pt2 71.70(5), Si2–Pt2–Mo 58.43(5), Pt2–Mo–Si2 49.87(4), C–Si2–C 98.72(33), Pt1–Mo–Pt2 61.87(1), Pt2–Pt1–Mo 59.91(1), Mo–Pt2–Pt1 58.22(1), C<sub>ipso</sub>–Pt1–Mo 53.68(16), C<sub>ipso</sub>–Pt1–P1 108.62(17), P1–Pt1–Pt2–P2 –16.89(9), C<sub>ipso</sub>–Si1–Pt1–C<sub>ipso</sub> –3.14(35),  $\delta$  146.78,  $\beta_{\text{Si1}}$  16.1,  $\beta_{\text{Pt1}}$  42.6,  $\alpha$  34.75(31); Mo'–Pt1' 277.16(6), Mo'–Pt2' 282.40(6), Pt1'–Pt2' 285.54(4), Pt1'–Si1' 230.32(18), Mo'–Si2' 251.78(19), Pt2'–Si2' 226.57(17), Mo'–X<sub>cent</sub>1' 197.2(3), Mo'–X<sub>cent</sub>2' 194.2(3), Pt1'–C<sub>ipso</sub>' 206.90(59), Si1'–C<sub>ipso</sub>' 188.63(71), Pt1'–P1' 224.28(16), Pt2'–P2' 223.65(16), Mo'–Si2'–Pt2' 72.15(5), Si2'–Pt2'–Mo' 58.06(5), Pt2'–Mo'–Si2' 49.79(4), C'–Si2'–C' 100.14(33), Pt1'–Mo'–Pt2' 61.36(1), Pt2'–Pt1'–Mo' 60.23(1), Mo'–Pt2'–Pt1' 58.42(1), C<sub>ipso</sub>'–Pt1'–Mo' 53.47(18), C<sub>ipso</sub>'–Pt1'–P1' 115.43(18), P1'–Pt1'–Pt2'–P2' –1.40(8), C<sub>ipso</sub>'–Si1'–Pt1'–C<sub>ipso</sub>' –6.26(35),  $\delta'$  146.32,  $\beta_{\text{Si1}'}$  18.4,  $\beta_{\text{Pt1}'}$  42.6,  $\alpha'$  35.67(33). b) Alternative Darstellung der vereinfachten Molekülstruktur von **32**. c) HOMO–2 von **32**'. d) HOMO–14 von **32**'.

Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle **32** sowie ein halbes Solvensmolekül. Die geometrischen Parameter der beiden Moleküle sind im Rahmen der Standardabweichungen nahezu identisch und die Strukturen unterscheiden sich im

Wesentlichen nur in der Anordnung der Tricyclohexylphosphan-Liganden der gewinkelten P–Pt–Pt–P-Einheit [ $-16.89(9)$  und  $-1.40(8)^\circ$ ], weshalb eine der Strukturen diskutiert wird (Abbildung 67a, b).

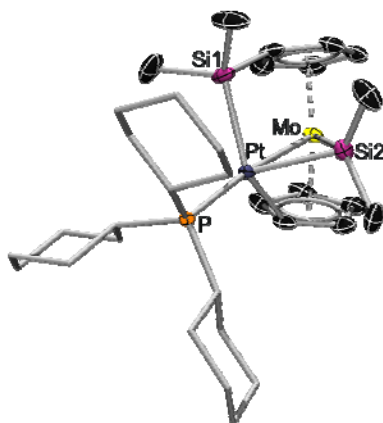
Das auffälligste Strukturmerkmal von **32** stellt der MoPt<sub>2</sub>-Dreiring dar. Eines der Platin-Atome (Pt1) ist hierbei in die Si1–Pt1-Brücke eingebunden, welche die beiden Cyclopentadienyl-Liganden miteinander verknüpft. An die gegenüberliegende Dreiecksseite (Mo–Pt2) ist ein verbrückender Silylen-Ligand gebunden. Der Pt1–Pt2-Abstand [286.57(3) pm] ist geringfügig länger als die Bindungslängen in anderen dreikernigen Clustern (260.5–274.8 pm),<sup>277,278</sup> während die Mo–Pt-Abstände [Mo–Pt1 276.24(6), Mo–Pt2 281.16(6) pm] im Bereich für derartige heterometallische Cluster liegen.<sup>271,277,278</sup> Der symmetrisch verbrückende Silylen-Ligand (Winkelsumme um Si2 ohne die Winkel zu Pt2,  $\Sigma_{\text{Si2Pt2}}$  344.49°,  $\Sigma_{\text{Si2Mo}}$  340.31°) ist durch einen spitzen Mo–Si2–Pt2 Winkel [ $71.70(5)^\circ$ ] charakterisiert, der zusammen mit einem kurzen Mo–Pt2-Abstand typisch für verbrückte Silylen-Komplexe ist. Die Beschreibung als verbrückende Silylen-Ligand wird zudem durch die chemische Verschiebung des entsprechenden <sup>29</sup>Si-NMR-Signals von **32** ( $\delta$  167.2) gestützt.<sup>270</sup>

Die Bindungssituation des dreikernigen Komplexes **32** wurde zudem mit Hilfe von DFT-Studien auf dem B3LYP-Niveau an der vereinfachten Modellverbindung **32'** näher untersucht. Hierfür wurden die PCy<sub>3</sub>-Liganden durch PMe<sub>3</sub>-Reste ersetzt. Der Bindungsindex nach Wiberg (WBI) lässt für die Pt1–Pt2-Bindung (0.08) einen geringen kovalenten Bindungsbeitrag vermuten, wenngleich das Kohn-Sham Molekülorbital HOMO–14 (Abbildung 67d) Hinweise auf eine Wechselwirkung zwischen den Platin-Atomen liefert. Die weitere Betrachtung der Molekülorbitale zeigt eine stark delokalisierte elektronische Struktur des MoPt<sub>2</sub>-Kerns (HOMO–2, Abbildung 67c), die auf eine komplexe Bindungssituation hindeutet und eine Beschreibung des Komplexes mittels einfacher Lewis-artiger Formeln erschwert.

Um Einblick in die mechanistischen Aspekte der Bildung des dreikernigen Clusters zu erhalten, wird das [1],[1]Molybdänocenophan **16** mit einem Äquivalent [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zur Reaktion gebracht. Die Zugabe einer Toluol-Lösung des Platin-Komplexes zu einer Lösung von **16** führt zu einer sofortigen Grünfärbung des Reaktionsgemisches. Das unmittelbar nach Vereinigung der beiden Reaktionspartner aufgenommene <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt die Freisetzung von PCy<sub>3</sub> sowie die Bildung von drei neuen, Phosphor-haltigen Verbindungen ( $\delta$  82.4, 74.6, 52.7) an. Nach 6 h bei Raumtemperatur ist der vollständige Umsatz von **16** zu beobachten, wobei für die in Lösung dominierende Spezies ein <sup>31</sup>P-NMR-Signal bei  $\delta$  = 52.7 detektiert wird. Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum sind dieser Verbindung zwei Resonanzen für zwei nicht-äquivalente Silicium-Kerne zuzuordnen. Ein Signal bei hohem Feld ( $\delta$  0.4) deutet auf



einen Metall-gebundenen Kern hin (vgl. **32**:  $\delta -0.7$ ), während die chemische Verschiebung des zweiten Signals bei  $\delta = 86.6$  im Bereich der Ausgangsverbindung liegt (vgl. **16**:  $\delta 91.0$ ). Desweiteren wird im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein auffällig zu hohem Feld verschobenes Signal bei  $\delta = -6.25$  beobachtet. Dieses weist Kopplungen zu  $^{31}\text{P}$ - ( $J_{\text{H,P}} = 13$  Hz) und  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen ( $J_{\text{H,Pt}} = 576$  Hz) auf, weshalb von der Bildung eines Platin-Hydrid-Komplexes ausgegangen werden muss.<sup>279,280</sup> Das Produkt kann aufgrund von Schwierigkeiten bei der Abtrennung von freiem  $\text{PCy}_3$  nur in mäßigen Ausbeuten von 23% als roter Feststoff isoliert werden. Die Zusammensetzung des Feststoffes wird mittels Elementaranalyse bestimmt, welche das Vorliegen eines 1:1 Addukts von **16** mit einem  $\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}$ -Fragment vermuten lässt. NMR-spektroskopische Untersuchungen des Feststoffes belegen jedoch die Anwesenheit einer zweiten Spezies in Lösung [ $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta 74.6$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (breite Signale):  $\delta 4.51, 3.90, 0.67$ ], wobei innerhalb der Messgenauigkeit das Verhältnis der beiden Spezies stets auf circa 3:1 bestimmt werden konnte. Die Zugabe eines weiteren Äquivalentes  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  einer Lösung dieser Mischung führt zur Freisetzung eines weiteren Äquivalentes  $\text{PCy}_3$  und zur selektiven Bildung des dreikernigen Komplexes **32**. Aus diesen Befunden kann auf die Anwesenheit von mindestens zwei ineinander überführbarer Konstitutionsisomere in Lösung geschlossen werden. Aufgrund der thermischen Labilität der Verbindungen konnte dies jedoch bislang nicht durch VT-NMR-Experimente bestätigt werden.



**Abbildung 68.** Molekülstruktur von **33**. Wasserstoffatome und die thermischen Ellipsoiden der Cyclohexyl-Reste sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo–Pt 268.21(3), Mo–Si2 251.35(9), Pt–Si1 234.50(8), Pt–Si2 237.07(8), Pt–C 215.56(28), Pt–P 228.46(7), Si1–C<sub>ipso</sub> 189.59(91), Mo–X<sub>cent</sub>1 194.9(2), Mo–X<sub>cent</sub>2 192.9(2), Mo–Si2–Pt 66.54(2), Si2–Pt–Mo 59.28(2), Pt–Mo–Si2 54.18(2), C–Si2–C 98.52(19), C<sub>ipso</sub>–Pt–Mo 53.79(7), C<sub>ipso</sub>–Pt–P 117.17(7), P–Pt–Si1 108.64(3), Si1–Pt–Mo 79.36(2), C–Si1–C 107.5(2),  $\delta$  150.3,  $\beta_{\text{Si1}}$  23.1,  $\beta_{\text{Pt}}$  45.5,  $\alpha$  30.01(14).

Um die strukturelle Zusammensetzung des roten Feststoffes aufzuklären, wurden Röntgenbeugungsexperimente an geeigneten Einkristallen durchgeführt, die aus einer

gesättigten Pentan-Lösung bei  $-35\text{ °C}$  erhalten wurden. Die Molekülstruktur von **33** (Abbildung 68) zeigt eine gute Übereinstimmung mit der elementaranalytischen Zusammensetzung des roten Feststoffes, ist jedoch definitiv nicht mit den erhaltenen NMR-Daten in Lösung im Einklang. Insbesondere die Beobachtung einer hydridischen Resonanz im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann hierdurch nicht erklärt werden. Eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung von **33** ist jedoch nicht möglich, da nur wenige Einkristalle reproduzierbar isoliert werden konnten.

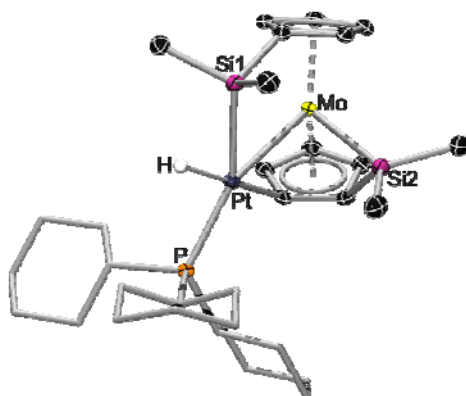
Die Kristallstruktur von **33** zeigt eine Pt–Si1-Einheit, die die beiden Cyclopentadienyl-Liganden des Molybdänocens miteinander verbindet. Wie in der Kristallstruktur des Clusters **32** findet sich auch hier das Strukturmotiv eines verbrückenden Silylen-Liganden (Mo–Si2–Pt). Der deutlich längere Pt–Si2- [237.07(8) pm] und Mo–Pt-Abstand [268.21(3) pm] in **33** deuten jedoch auf eine unterschiedliche Bindungssituation des verbrückenden Silylen-Liganden im Vergleich zu **32** [Pt–Si2 226.43(18) pm; Mo–Pt2 281.16(6) pm] hin (Tabelle 5). Während die Si(2)Me<sub>2</sub>-Gruppe in **32** einen symmetrisch verbrückenden Liganden darstellt, ähnelt die nahezu planare MoSi(2)Me<sub>2</sub>-Einheit ( $\Sigma_{\text{Si2Pt}}$  357.20°) in **33** vielmehr den strukturellen Merkmalen von terminalen Silylen-Komplexen<sup>281,282</sup> als denen heterodinuklear verbrückter Silylen-Komplexe.<sup>275,283</sup>

	<b>32</b>	<b>33</b>
Pt(2)–Si2 [pm]	226.43(18)	237.07(8)
Mo–Pt(2) [pm]	281.16(6)	268.21(3)
Mo–Si2 [pm]	252.31(19)	251.35(9)
$\Sigma_{\text{Si2Pt}}$ [°]	344.49	357.20
$\Sigma_{\text{Si2Mo}}$ [°]	340.31	325.17

**Tabelle 5.** Vergleich der strukturellen Parameter der Silylen-Liganden von **32** und **33**.

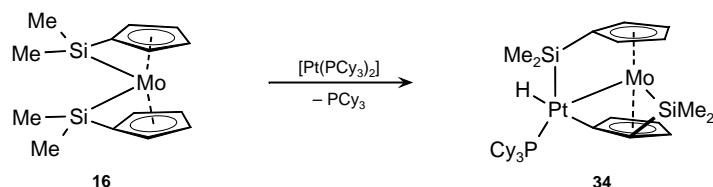
Der Bindungsmodus eines verwandten Platin-Eisen-Silylen Komplexes [(OC)<sub>4</sub>FeSiR<sub>2</sub>PtL<sub>2</sub>] wurde mit zwei Grenzformeln beschrieben; zum Einen als Platin  $\kappa_{\text{Fe,Si}}$ -Eisensilylen-Komplex und zum Anderen als verbrückter heterodinuklearer Silylen-Komplex. Die Struktur der Verbindung konnte mittels Röntgenbeugungsexperimente bislang jedoch nicht bestimmt werden.<sup>284</sup> Die Planarität des Silylen-Liganden erinnert jedoch zusätzlich an die Geometrie von strukturell charakterisierten Verbindungen mit halb-verbrückenden Borylen-Liganden. Entsprechend einer geringeren Koordinationszahl am Bor-Atom zeichnen sich Komplexe wie beispielsweise [(Cy<sub>3</sub>P)(OC)<sub>3</sub>Mo( $\mu$ -CO){ $\mu$ -BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}Pt(PCy<sub>3</sub>)] mit einer nahezu linearen Anordnung der Substituenten am Bor-Liganden aus [153.2(4)°].<sup>285–287</sup> Anhand dieser Daten und den strukturellen Parametern von **33** wird eine Formulierung des Bindungsmodus des Silylen-Ligand als halb-verbrückend als bevorzugt angesehen.

Durch die formale Insertion eines  $\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}$ -Fragmentes in die Pt–Si2-Bindung von **33** kann die Bildung des dreikernigen Clusters **32** leicht nachvollzogen werden. Demnach stellt **33** vermutlich ein Konstitutionsisomer der dominierenden Spezies in Lösung und ein Intermediat der Reaktion von **16** zu **32** dar. Um die Molekülstruktur der dominierenden Spezies zu erhalten, wurden durch Umkristallisation des isolierten Materials weitere Einkristalle aus einer Pentan-Lösung bei  $-35\text{ °C}$  erhalten. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **34** bestätigen eindeutig die Anwesenheit eines Platin-gebundenen Wasserstoff-Atoms, dessen Position frei verfeinert werden konnte. Zudem erweisen sich diese als konsistent mit den NMR-spektroskopischen Befunden in Lösung (Abbildung 69).



**Abbildung 69.** Molekülstruktur von **34**. Das am Platin-Atom gebundene Wasserstoffatom wurde frei verfeinert, alle anderen Wasserstoffatome sowie die thermischen Ellipsoide der Cyclohexyl-Reste sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo–Pt 283.36(3), Mo–Si2 248.83(8), Pt–Si1 241.51(7), Pt–C 205.79(25), Si1–C<sub>ipso</sub> 188.54(27), Si2–C<sub>ipso</sub> 185.04(27), Mo–X<sub>cent</sub>1 193.6(2), Mo–X<sub>cent</sub>2 190.5(2), Pt–P 228.75(7), Pt–H 165.23(297), C<sub>ipso</sub>–Pt–P 99.65(7), P–Pt–H 79.81(102), H–Pt–Si1 63.03(102), Si1–Pt–Mo 68.25(2), Mo–Pt–C<sub>ipso</sub> 49.37(7), C–Si1–C 109.68(12), Mo–Si2–C<sub>ipso</sub> 60.38(8), C–Si2–C 106.65(14),  $\delta$  156.2,  $\beta_{\text{Si1}}$  32.1,  $\beta_{\text{Si2}}$  47.4,  $\beta_{\text{Pt}}$  35.7,  $\alpha$  19.58(12).

Ein auffälliges und sehr ungewöhnliches Strukturmerkmal von **34** (Abbildung 69) ist durch das planare, formal fünffach-koordinierte Platin-Atom ( $\Sigma_{\text{Pt}} 360.11^\circ$ ) gegeben. Es ist somit von einer oxidativen Addition einer C–H-Bindung eines Cyclopentadienyl-Liganden von **16** an das Platin-Fragment auszugehen (Abbildung 70). Aufgrund des langen Si–H-Abstandes [222.35(295) pm] kann ein Si–H  $\sigma$ -Komplex des Platins ausgeschlossen werden, wobei der Abstand durchaus in einem Bereich liegt, in dem schwache attraktive Wechselwirkungen in Betracht kommen.<sup>239,288–291</sup> Weitere Einblicke in die Bindungssituation von **34** erfordern jedoch die genaue Betrachtung der geometrischen Parameter sowie deren Vergleich mit der Ausgangsverbindung **16** und den verwandten Komplexen **32** und **33** (Tabelle 6).



**Abbildung 70.** Umsetzung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) mit einem Äquivalent  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ .

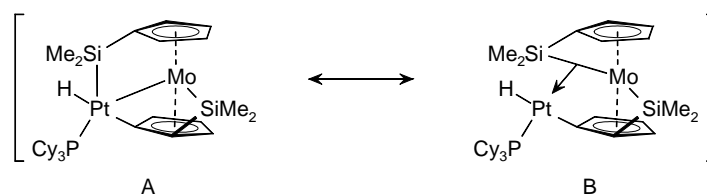
Der Mo–Si1-Abstand [296.47(8) pm] von **34** ist deutlich länger als die Mo–Si-Bindungen der Ausgangsverbindung **16** [248.66(4), 249.15(4) pm], jedoch signifikant kürzer als die entsprechenden Abstände in **32** [343.94(19) pm] und **33** [322.04(9) pm]. Zudem sind die Pt–Si1- und Mo–Pt-Bindungen von **34** [241.51(7), 283.36(3) pm] länger als die in **32** [232.11(17), 276.24(6) pm] und **33** [234.50(8), 268.21(3) pm]. Dieser Trend spiegelt sich auch in den berechneten Bindungsindizes nach Wiberg wider (siehe Tabelle 6).

	<b>16</b>	<b>34</b>	<b>33</b>	<b>32</b>
Mo–Si1	248.66(4)	296.47(8)	322.04(9)	343.94(19)
Mo–Si2	249.15(4)	248.83(8)	251.35(9)	252.31(19)
Mo–Pt		283.36(3)	268.21(3)	276.24(6)
Mo–Pt2				281.16(6)
Pt1–Si1		241.51(7)	234.50(8)	232.11(17)
Pt–Si2			237.07(8)	226.43(18)
$C_{\text{ipso}}\text{–Si–Mo}$	61.15(4) 61.13(4)	50.19(7)	45.26(9)	41.18(18)
Si–Pt–Mo		68.25(2)	79.36(2)	84.68(5)
Si–Mo–Pt		49.17(2)	45.70(1)	42.22(3)
Mo–Si–Pt		62.59(2)	54.94(2)	53.10(4)
$\beta_{\text{Si1}}$	48.7	32.11	23.05	16.07
$\beta_{\text{Si2}}$	48.9	47.4		
$\beta_{\text{Pt}}$		35.72	45.53	42.58
$\alpha$	20.48(7)	19.58(12)	30.01(14)	34.75(31)
$\delta$	159.4	156.2	150.3	146.8
WBI (Mo–Si1)	0.61	0.23		0.12
WBI (Mo–Si2)		0.6		0.71
WBI (Mo–Pt1)		0.23		0.24
WBI (Mo–Pt2)				0.23
WBI (Pt–Si1)		0.39		0.56
WBI (Pt–Si2)				0.64

**Tabelle 6.** Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Wiberg Bindungsindizes (B3LYP, WBI) von **16** und **32–34**.

Die Schwächung der Mo–Si1-Bindung ist außerdem mit einer Verkleinerung des C<sub>ipso</sub>–Mo–Si1-Winkels verbunden und die Geometrie des Metallocen-Gerüsts nähert sich durch Öffnung der gespannten C<sub>ipso</sub>–Si–Mo-Einheit den Parametern nicht verbrückter Molybdänocen-Komplexen an ( $\alpha$  34.2°,  $\beta$  151.5°).<sup>107,292</sup> Dementsprechend stellt die Kristallstruktur von **34** ein relativ frühes Abbild des oxidativen Additionsprozesses der Mo–Si-Bindung an das Platin-Atom dar, welcher in **32** und **33** deutlich weiter fortgeschritten ist.

Wird anstelle des Silicium- und Molybdän-Atoms der Centroid des Mo–Si1-Abstandes (X<sub>MoSi</sub>) als eine Koordinationsseite betrachtet, führt dies formal zu einer nahezu quadratisch-planaren Umgebung des Platinatoms (H–Pt–P 79.8°, P–Pt–C<sub>ipso</sub> 99.7°, C<sub>ipso</sub>–Pt–X<sub>MoSi</sub> 80.4°, X<sub>MoSi</sub>–Pt–H 99.7°), die für die schwereren Homologen tetrakoordinierter d<sup>8</sup>-Übergangsmetalle häufig beobachtet wird. Demnach könnte die Bindungssituation in **34** auch als  $\sigma$ -Komplex angesehen werden (Abbildung 71, B).

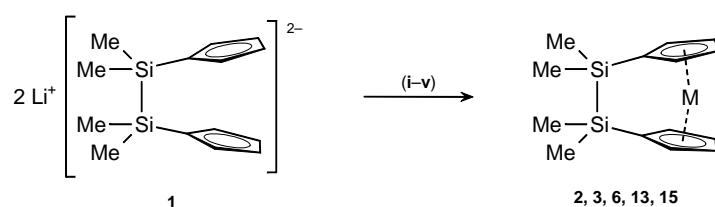


**Abbildung 71.** Mesomere Grenzstrukturen des Komplexes **34**.

$\sigma$ -Komplexe von H–H- beziehungsweise E–H-Bindungen (E = C, Si, B) sind etablierte Bindungsmodelle und gut untersuchte Struktur motive in der Organometallchemie,<sup>288–291,293</sup> wohingegen analoge  $\sigma$ (E–E)-Komplexe (E = Si, C) noch Teil aktueller Forschung sind.<sup>294–299</sup>

### 3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, [2]Disilametallophenane von Cobalt (**i**), Nickel (**ii**), Wolfram (**iii**), Niob (**iv**) und Molybdän (**v**) zu synthetisieren (Abbildung 72). Die *ansa*-Komplexe konnten in mäßigen Ausbeuten isoliert und abgesehen vom Niob-Derivat **13** auch mit Hilfe von Kristallstrukturanalysen untersucht werden.



**Abbildung 72.** Synthese der [2]Disilametallophenane. (**i**):  $[\text{CoBr}_2(\text{dme})]$ ,  $M = \text{Co}$  (**2**); (**ii**):  $[\text{NiCl}_2(\text{dme})]$ ,  $M = \text{Ni}$  (**3**); (**iii**): 1)  $[\text{WCl}_4(\text{dme})]$ , 2)  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ,  $M = \text{WH}_2$  (**6**); (**iv**): 1)  $[\text{NbCl}_4(\text{dme})]$ , 2)  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ,  $M = \text{NbH}_3$  (**13**); (**v**):  $[\text{MoCl}_5]/\text{Na}[\text{BH}_4]$ ,  $M = \text{MoH}_2$  (**15**).

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **2** offenbarte zu  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  vergleichbare Redoxpotentiale, was eine selektive Oxidation von **2** zum *ansa*-Cobaltocenium-Komplex **4** ermöglichte. Die strukturellen Parameter der gespannten *ansa*-Derivate **2** und **3** sowie des kationischen Komplexes  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Co}][\text{PF}_6]$  (**4**) deuten auf die Gegenwart von moderater Molekülspannung in diesen Komplexen hin. Mit zunehmender Besetzung antibindender Orbitale der 18- (**4**), 19- (**2**) und 20- (**3**) Valenzelektronen Spezies wurde eine Vergrößerung der Abstände der Cyclopentadienyl-Centroiden und eine damit verbundene Vergrößerung der Kippwinkel  $\alpha$  beobachtet. UV-Vis spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen zeigten jedoch keine eindeutige Korrelation der langwelligsten Absorptionsbanden mit der Molekülgeometrie, wie sie für andere *ansa*-Komplexe beobachtet wurde. Ein Vergleich der EPR-spektroskopischen Daten des *ansa*-Cobaltocens **2** mit der Stammverbindung  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  ließ deutliche Unterschiede erkennen, die vermutlich auf die Symmetrierniedrigung der verbrückten Spezies zurückzuführen sind.

Die Reaktivität von [2]Metallophenanen ist häufig mit einer verhältnismäßig einfachen Aktivierbarkeit der *ansa*-Brücke verbunden, was sich auch in der Reaktivität des Nickel-Komplexes **3** gegenüber der Ni(0)-Spezies  $[\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$  widerspiegelt. Als Reaktionsprodukt wurde die zweikernige Verbindung **5** isoliert, die formal durch Si–Si-Bindungsspaltung in **3** verbunden mit der Umlagerung eines Cyclopentadienyl-Liganden gebildet wird (Abbildung 73).

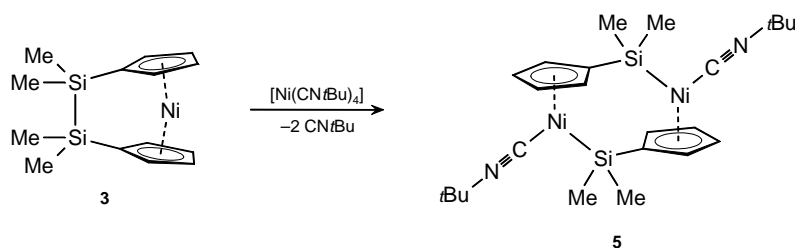


Abbildung 73. Reaktivität des [2]Disilanicenophans **3**.

Die strukturellen Parameter der gewinkelten Metallocene mit zusätzlichen Liganden am Zentralmetall belegten erwartungsgemäß einen geringeren Einfluss der Verbrückung auf die Molekülgeometrie. Dementsprechend wurde für die Wolfram-Verbindung **6** eine zur Stammverbindung vergleichbare Reaktivität gegenüber Lewis-sauren Boranen beobachtet (Abbildung 74). Als Reaktionsprodukte wurden die ionischen Verbindungen (**i**, **ii**) beziehungsweise Gemische ionischer und zwitterionischer Spezies (**iii**, **iv**) erhalten. Hinweise auf die Bildung einer neuartigen Verbindung mit einer erstrebten Wolfram–Bor-Wechselwirkung, konnten bei der Umsetzung von **6** mit Bortrichlorid NMR-spektroskopisch erhalten werden. Diese Spezies erwies sich jedoch als thermisch nicht stabil und konnte weder isoliert noch vollständig charakterisiert werden.

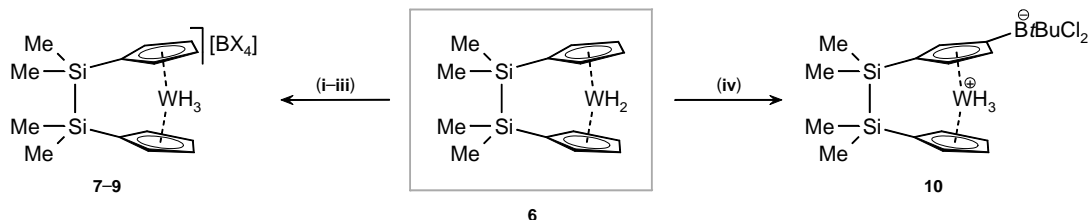
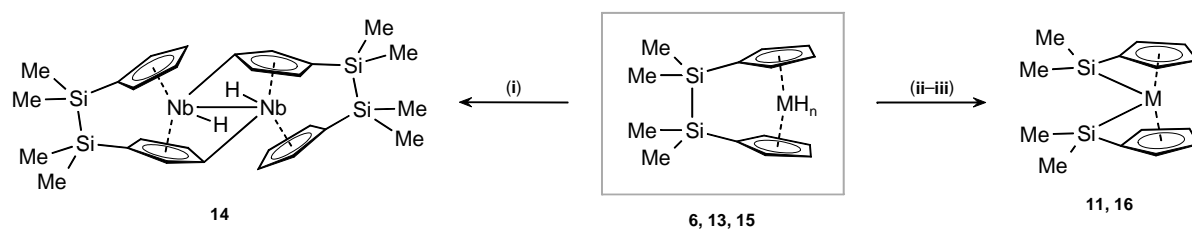


Abbildung 74. Reaktivität von [2]Disilawolframocenophandihydrid **6** gegenüber Lewis-sauren Boranen. (**i**):  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $[\text{BX}_4] = [\text{BF}_4]$  (**7**); (**ii**):  $\text{BCl}_3$ ,  $[\text{BX}_4] = [\text{BCl}_4]$  (**8**); (**iii**):  $\text{BBr}_3$ , Hauptprodukt:  $[\text{BX}_4] = [\text{HBBR}_3]$  (**9**); (**iv**):  $t\text{BuBCl}_2$ , Hauptprodukt: (**10**).

Aus Metallocen-Hydrido-Komplexen der Gruppen 5 und 6 können durch photochemische beziehungsweise thermische Aktivierung unter reduktiver Eliminierung von elementarem Wasserstoff hochreaktive Intermediate generiert werden, welche interessante interbeziehungsweise intramolekulare Reaktionen eingehen. Aus diesem Grund wurden weiterführende Experimente zu den Disila-verbrückten Komplexen durchgeführt. Photolyse beziehungsweise Erhitzen des unter Normalbedingungen thermisch nicht stabilen *ansa*-Niobocentrihydrids **13** führt im Wesentlichen zu Zersetzungsprodukten. Hierbei wurde jedoch auch die Bildung geringer Mengen eines Dimers (**14**) beobachtet, welches formal durch Abspaltung von Wasserstoff entsteht (Abbildung 75). Die Dihydrido-Derivate von Wolfram (**6**) und Molybdän (**15**) reagieren unter Bestrahlung hingegen selektiv unter

reduktiver Eliminierung von Wasserstoff und intramolekularer Insertion der Metalle in die Si–Si-Brücke. Die isolierten Produkte (**11**, **16**) zeichnen sich durch ein ungewöhnliches Strukturmotiv mit zwei einatomigen Brücken zwischen den Cyclopentadienyl-Liganden und dem Metallzentrum aus (Abbildung 75). Die Ergebnisse von DFT-Rechnungen zu **16** sowie der röntgenographischen Untersuchungen der [1],[1]Disilametallophenane **11** und **16** deuten auf eine ausgeprägte Molekülspannung in diesen Komplexen hin. Da sich der Molybdän-Komplex **16** als besser zugänglich und stabiler als der analoge Wolfram-Komplex **11** erwies, wurden die folgenden Reaktivitätsstudien auf das Molybdän-Derivat beschränkt.



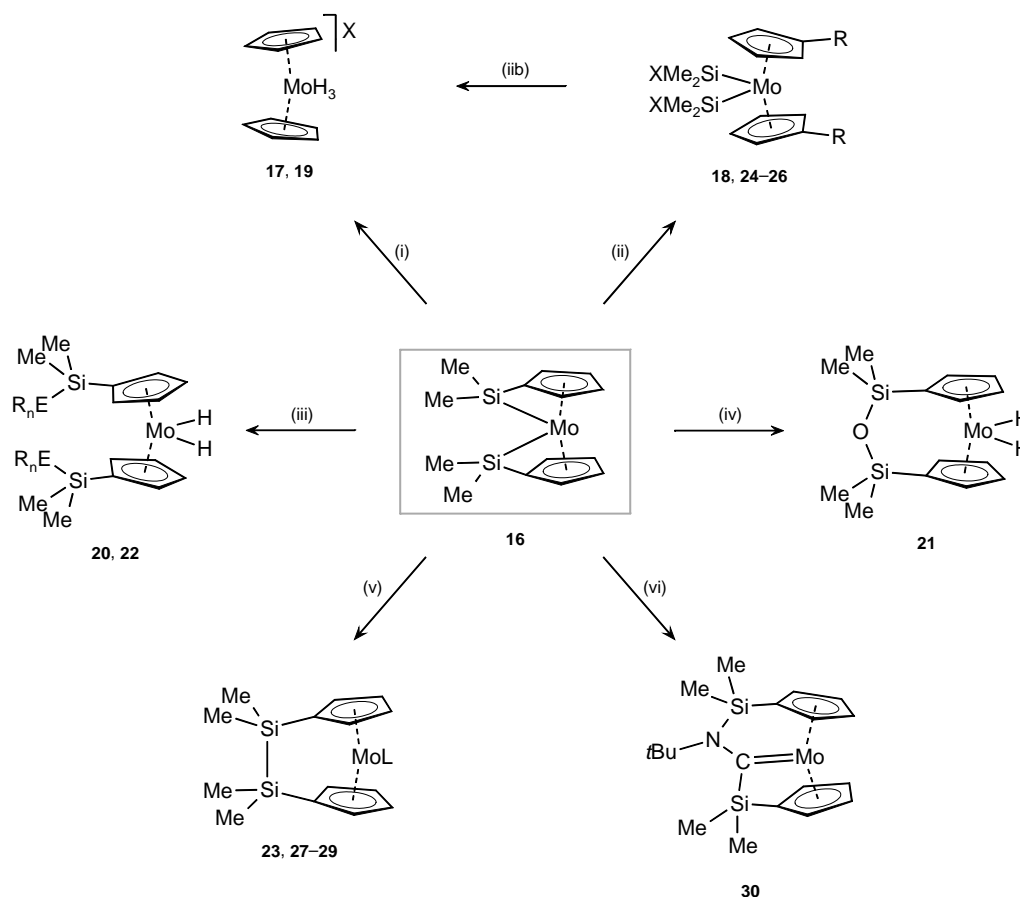
**Abbildung 75.** Reaktivität der [2]Disilametallophenan-Hydride **6**, **13**, **15**. (i):  $h\nu$ ,  $M = \text{Nb}$ ,  $n = 3$  (**14**); (ii):  $h\nu$ ,  $M = \text{W}$ ,  $n = 2$  (**11**); (iii):  $h\nu$ ,  $M = \text{Mo}$ ,  $n = 2$  (**16**).

Zunächst wurden Untersuchungen zur Reaktivität des [1],[1]Disilamolybdänocenophans **16** gegenüber Substanzen mit E–H-Bindungen unterschiedlicher Polarität durchgeführt (Abbildung 76). Die Umsetzung von **16** mit einem Überschuß starker Brønsted-Säuren ( $\text{H}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{HCl}$ ) führt zur Abspaltung der verbrückenden Silicium-Gruppen unter Bildung literaturbekannter ionischer Metallocen-Tetrahydrido-Komplexe (**17**, **19**). Im Falle der stöchiometrischen Reaktion von **16** mit zwei Äquivalenten  $\text{HCl}$  konnten NMR-spektroskopisch jedoch auch Hinweise auf die selektive Spaltung der Si–C<sub>ipso</sub>-Bindungen erhalten werden (**18**). Die Umsetzung von **16** mit Lewis-sauren Boranen (Catecholboran, Di(*iso*-propyl)aminoboran und Bromcatecholboran) verläuft analog und resultiert entsprechend der Polarität der B–H-Bindungen in 1,1'-Bis(boryl)komplexen (**24–26**). Nukleophile Reagenzien führten zur Spaltung der Mo–Si-Bindungen unter Bildung von Molybdänocen-Dihydrid-Komplexen (**20–22**). So reagiert Wasser mit **16** zum Disiloxan-verbrückten Molybdänocenophan **21** und die Umsetzung mit Ethanol beziehungsweise *iso*-Propylamin führt in 1:2 Reaktionen zu 1,1'-disubstituierten Reaktionsprodukten (**20**, **22**). Die Spaltung der Mo–Si-Bindungen wurde ebenfalls bei Zugabe von Triphenylsilan beobachtet, welches mit **16** formal unter Knüpfung einer Disilan-Brücke und simultaner Addition der Si–H-Bindung an das Molybdän-Zentrum reagiert (**23**).

Die Umsetzung von **16** mit den unpolaren ungesättigten Reagenzien 2-Butin beziehungsweise *trans*-Azobenzol sowie die Umsetzung mit Kohlenmonoxid lieferte ebenfalls [2]Disilametallophenane unter Koordination der Substrate an das Metall (**27–29**).



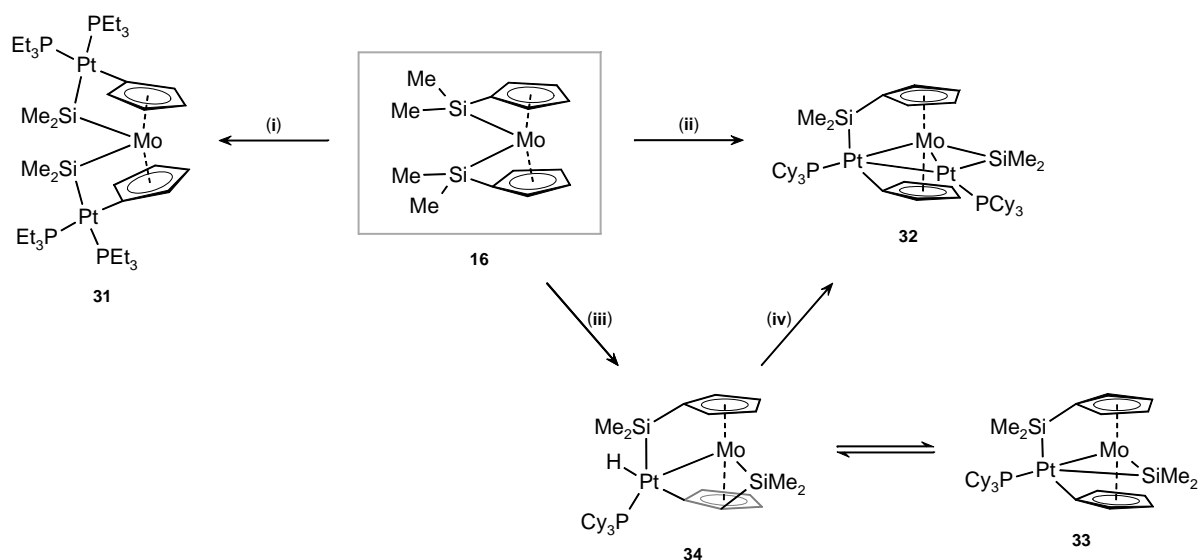
Außergewöhnlich ist hingegen die Reaktion mit *tert*-Butylisocyanid, das unter 1,2-Addition der Silyl-Gruppen an die C≡N-Dreifachbindung und Koordination des Kohlenstoffatoms an das Molybdänzentrum zu einem *ansa*-Carben-Komplex reagiert (**30**). Dieses ungewöhnliche Strukturmotiv konnte auch mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.



**Abbildung 76.** Reaktivität von  $[\{\kappa_{Si};\eta^5-(Me_2Si)(C_5H_4)\}_2Mo]$  (**16**) gegenüber E–H- und E–E-Verbindungen. (i): Überschuß  $H[BF_4]$  ( $X = [BF_4]$ ) (**17**), 5 Äq.  $HCl$  (**19**); (ii): 2 Äq.  $HCl$  ( $X = Cl, R = H$ ) (**18**),  $CatBH$  ( $X = H, R = BCat$ ) (**24**),  $iPr_2N=BH_2$  ( $X = H, R = B(H)NiPr_2$ ) (**25**),  $CatBBr$  ( $X = Br, R = BCat$ ) (**26**); (iib): **18** + 3 Äq.  $HCl$  ( $X = Cl, R = H$ ) (**19**); (iii): 2 Äq.  $EtOH$  ( $R_nE = EtO$ ) (**20**), 2 Äq.  $H_2NiPr$  ( $R_nE = iPrHN$ ) (**22**); (iv):  $H_2O$  (**21**); (v):  $Ph_3SiH$  ( $L = (H)(SiPh_3)$ ) (**23**),  $MeC\equiv CMe$  ( $L = \eta^2-MeC\equiv CMe$ ) (**27**),  $PhN=NPh$  ( $L = \kappa_{N,N}-PhN=NPh$ ) (**28**),  $CO$  ( $L = CO$ ) (**29**); (vi):  $tBuNC$  (**30**).

Da die Aktivierung von Metalloarenophanen mit späten Übergangsmetallen als Schlüsselschritt weiterer Funktionalisierungsreaktionen angesehen wird, wurden zudem Studien zur Reaktivität des Molybdänocenophans **16** gegenüber Platin(0)-Komplexen durchgeführt. Die Reaktion von **16** mit  $[Pt(PET_3)_3]$  führt zur Insertion je eines Platin-Fragments in beide Si–C<sub>ipso</sub>-Bindungen und erinnert somit an die Reaktivität von [1]Metalloarenophanen (Abbildung 77). Das Produkt **31** erwies sich jedoch als thermisch nicht stabil und der Versuch der Insertion von 2-Butin blieb erfolglos. Die Umsetzung von **16** mit zwei Äquivalenten des sterisch anspruchsvolleren  $[Pt(PCy_3)_2]$  führt zur Bildung des

trinuklearen Clusters **32**, der strukturell charakterisiert werden konnte (Abbildung 77). DFT-Studien belegen eine delokalisierte elektronische Struktur von **32**. Einblicke in den Reaktionsmechanismus von **32** lieferte die Umsetzung einer äquimolaren Mischung von **16** und  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ . Der Komplex **33** konnte mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 77). **33** kann als Intermediat in der Reaktion zu **32** angesehen werden, wobei die strukturellen Parameter nicht im Einklang mit den erhaltenen NMR-Daten der dominierenden Spezies in Lösung stehen. Weiterführende Studien ermöglichten die Identifizierung eines zweiten Konstitutionsisomers **34**, welches ebenfalls strukturell charakterisiert werden konnte. Die Konstitution des Platinhydrid-Komplexes **34** ist im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten in Lösung und lässt die oxidative Addition einer C–H-Bindung eines Cyclopentadienyl-Liganden von **16** an das Platin-Fragment vermuten (Abbildung 77).

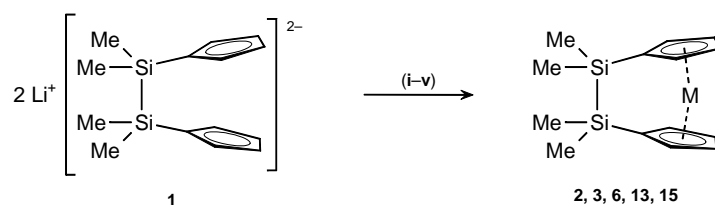


**Abbildung 77.** (i):  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**31**); (ii): 2 Äq.  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**32**); (iii): 1 Äq.  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**34**); (iv): 1 Äq.  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**33**).

Das formal fünffach koordinierte, planare Platinatom in **34** stellt ein ungewöhnliches Strukturmotiv dar, dessen genauere Betrachtung und Vergleich mit den Platin Komplexen **32** und **33** auf eine Bindungssituation schließen lässt, die als frühes Stadium der oxidativen Addition der Mo–Si-Bindung an das Platinatom angesehen werden kann, was die Beschreibung von **34** als  $\sigma$ -Komplex rechtfertigt.

## 4 Summary

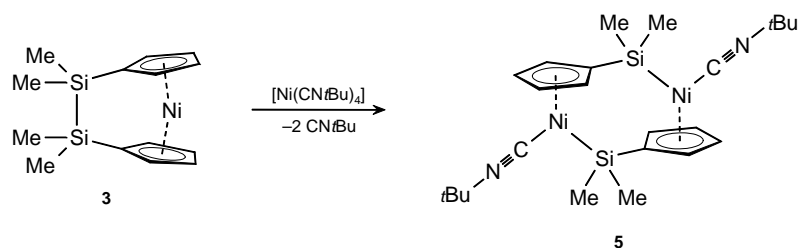
In the course of this work, [2]disilametalocenophanes of cobalt (**i**), nickel (**ii**), tungsten (**iii**), niobium (**iv**) and molybdenum (**v**) were synthesized (Figure 1). The *ansa*-complexes were isolated in moderate yields, fully characterized and, with the exception of the niobium derivative **13**, also analyzed by means of X-ray diffraction analyses.



**Figure 1.** Synthesis of [2]disilametalocenophanes. (**i**):  $[\text{CoBr}_2(\text{dme})]$ ,  $M = \text{Co}$  (**2**); (**ii**):  $[\text{NiCl}_2(\text{dme})]$ ,  $M = \text{Ni}$  (**3**); (**iii**): 1)  $[\text{WCl}_4(\text{dme})]$ , 2)  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ,  $M = \text{WH}_2$  (**6**); (**iv**): 1)  $[\text{NbCl}_4(\text{dme})]$ , 2)  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ,  $M = \text{NbH}_3$  (**13**); (**v**):  $[\text{MoCl}_5]/\text{Na}[\text{BH}_4]$ ,  $M = \text{MoH}_2$  (**15**).

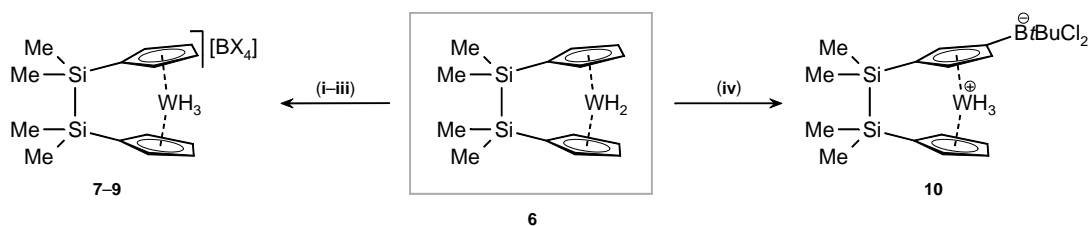
Cyclovoltammetric studies of **2** and  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  revealed similar redox potentials. Thus **2** was easily oxidized to the *ansa*-cobaltocenium complex **4**. Comparing the structural parameter of the strained [2]disilametalocenophanes **2** and **3** and the cationic complex  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Co}][\text{PF}_6]$  (**4**) indicated moderate molecular strain in these complexes. An increasing inter-annular distance along with an increasing tilt angle  $\alpha$  is observed with gradual occupancy of antibonding orbitals of the 18 (**4**), 19 (**2**) and 20 (**3**) valence electron species. UV-Vis spectroscopy of the cobalt (**2**) and nickel (**3**) derivatives revealed no clear correlation of the lowest energy absorption and the molecular geometry. The marked difference in the EPR spectroscopic data of **2** and the parent compound  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  is most likely attributable to the reduced symmetry of the bridged species.

A well known reactivity pattern of [2]metallocenophanes is the facile activation of *ansa*-bridges by late transition metals, which was also accomplished by reaction of the nickel derivative **3** with the Ni(0) species  $[\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$ . The reaction product was identified as the dinuclear compound **5**, which is formally formed by Si–Si bond cleavage and simultaneous rearrangement of one cyclopentadienyl ligand (Figure 2).



**Figure 2.** Reactivity of [2]disilanickelocenophane **3**.

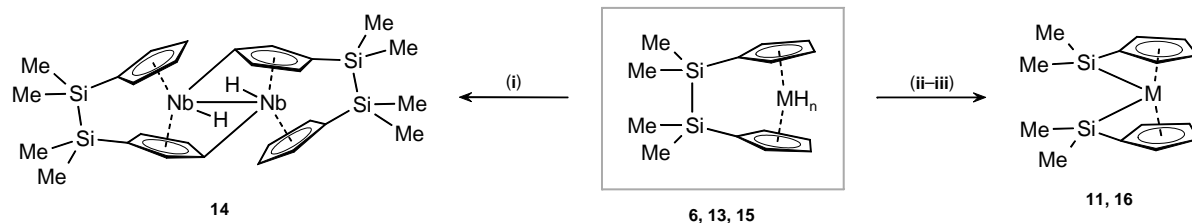
The *ansa* bridges of early transition metal metallocenophanes bearing additional ligands at the metal center usually exert only minor influence on the molecular geometry. Hence, reactivity studies of the tungsten compound **6** towards Lewis acidic boranes resemble those of the parent compound [Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>] (Figure 3). The reaction products were identified as ionic complexes (**i**, **ii**) or mixtures of both ionic and zwitterionic species (**iii**, **iv**). NMR spectroscopic investigations indicated the formation of a new species, which may have a tungsten–boron interaction as was our intention, during the reaction of **6** with boron trichloride at low temperatures. However, this compound has shown to be thermally unstable and could not be isolated and fully characterized.



**Figure 3.** Reactivity of [2]disilatungstencendihydride **6** towards Lewis-acidic boranes. (**i**): BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, [BX<sub>4</sub>] = [BF<sub>4</sub>] (**7**); (**ii**): BCl<sub>3</sub>, [BX<sub>4</sub>] = [BCl<sub>4</sub>] (**8**); (**iii**): BBr<sub>3</sub>, main product: [BX<sub>4</sub>] = [HBBr<sub>3</sub>] (**9**); (**iv**): tBuBCl<sub>2</sub>, main product: (**10**).

Photochemical or thermal activation of metallocene-hydride complexes of group 5 and 6 metals induce reductive elimination of hydrogen, thus generating highly reactive intermediates, which undergo interesting inter- and intramolecular subsequent reactions, respectively. Hence, further investigation of the disila-bridged complexes were concentrated on this reactivity. The *ansa*-niobocenetrihydride **13** was shown to be thermally unstable, thus decomposing upon photolysis or heating. Only small amounts of a dimeric complex **14** could be isolated, which is formally formed by loss of dihydrogen (Figure 4). However, the dihydrido-derivatives of tungsten (**6**) and molybdenum (**15**) complexes eliminate hydrogen upon photolysis reacting selectively by intramolecular insertion of the metal atoms into the Si–Si bond of the *ansa*-bridge (**11**, **16**). The isolated products feature an uncommon structural motif with two single-atom bridges between the metal center and the cyclopentadienyl ligands

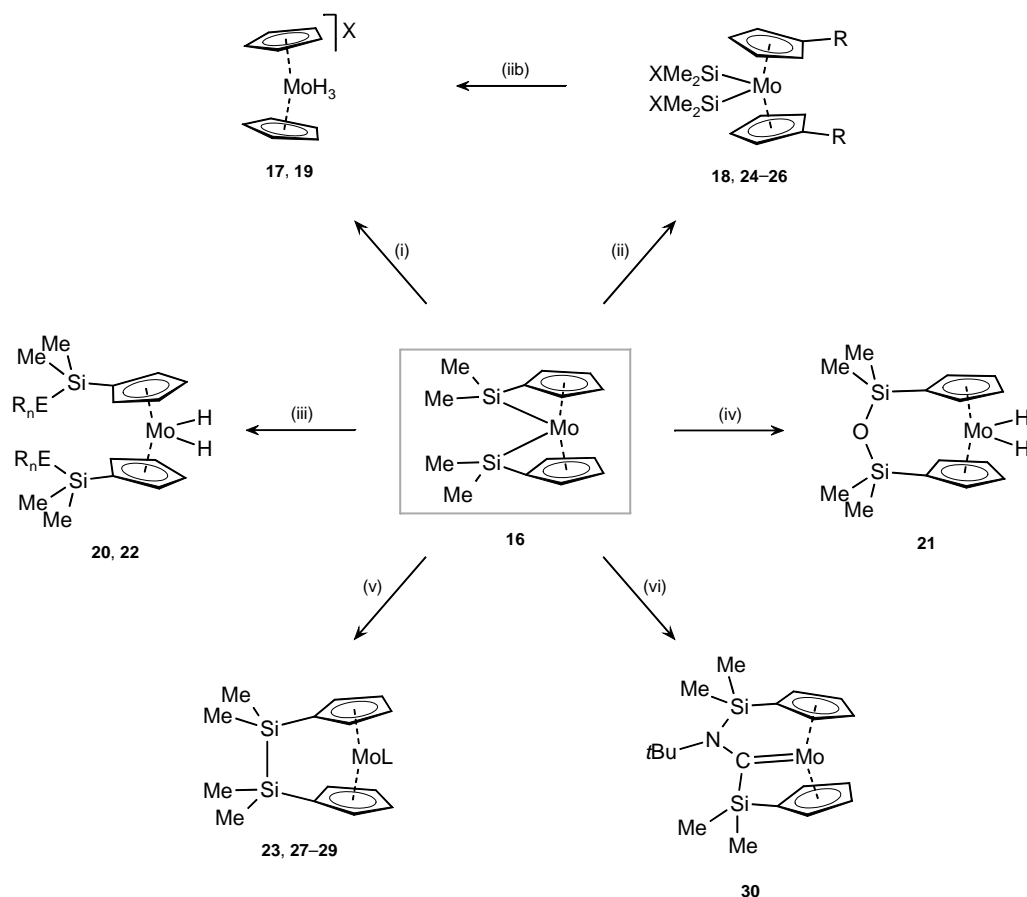
(Figure 4). The results of DFT calculations on **16** and X-ray diffraction analyses on **11** and **16** indicate the presence of significant molecular ring strain in these complexes. Due to the higher stability and the more facile access to the molybdenum complex **16** compared to the tungsten derivative **11**, reactivity studies were limited to the molybdenum compound.



**Figure 4.** Reactivity of [2]disilametalocenophane hydride complexes **6**, **13**, **15**. (i):  $h\nu$ ,  $M = \text{Nb}$ ,  $n = 3$  (**14**); (ii):  $h\nu$ ,  $M = \text{W}$ ,  $n = 2$  (**11**); (iii):  $h\nu$ ,  $M = \text{Mo}$ ,  $n = 2$  (**16**).

First, investigations regarding the reactivity of the [1],[1]disilamolybdenocenophane **16** towards substrates with E–H bonds of differing polarities were performed (Figure 5). Treatment of **16** with an excess of strong Brønsted acids ( $\text{H}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{HCl}$ ) induced the cleavage of the bridging silicon moieties and yielded ionic complexes (**17**, **19**), which are known compounds. NMR spectroscopic studies suggested the selective cleavage of the Si–C<sub>ipso</sub> bonds of **16** during the stoichiometric reaction with two equivalents of  $\text{HCl}$  (**18**). Likewise, treatment of **16** with Lewis-acidic boranes ( $\text{CatBH}$ ,  $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{BH}_2$ ,  $\text{CatBBr}$ ) resulted in 1,1'-bis(boryl)complexes, which is consistent with the polarity of the B–H or B–Br bonds (**24–26**). Nucleophilic reagents induced the cleavage of the Mo–Si bonds, thus forming molybdenum-dihydride complexes (**20–22**). Hence, water reacts with **16** yielding a disiloxane-bridged molybdenocenophane **21**, whereas treatment of **16** with ethanol and *iso*-propylamine, respectively led to 1,1'-substituted reaction products (**20**, **22**) in a 1:2 stoichiometry. Cleavage of the Mo–Si bond was also observed by addition of  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  to **16**, which reacted with **16** with formation of a Si–Si linkage and simultaneous addition of the Si–H bond to the molybdenum center (**23**).

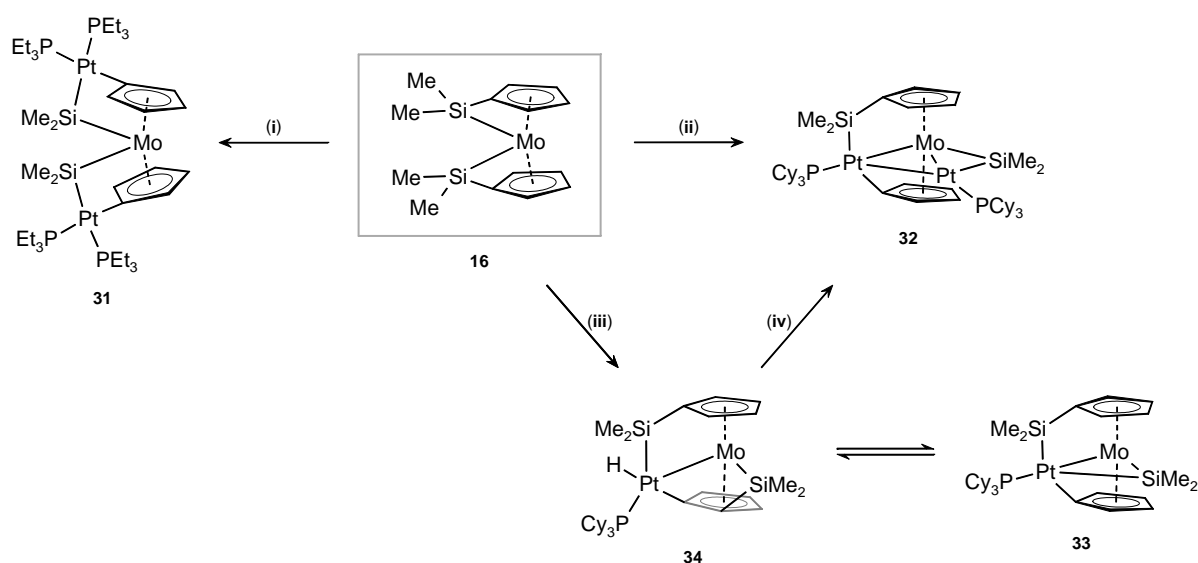
The reaction of **16** with the non-polar unsaturated substrates 2-butyne and *trans*-azobenzene, respectively, as well as treatment with carbonmonoxide yielded [2]disilametalocenophanes (**27–29**) which incorporate the unsaturated substrates as side-on and end-on bound ligands, respectively. A more unexpected reaction product was obtained from the reaction of **16** with *tert*-butylisocyanide, which reacts by 1,2-addition of the silyl groups to the  $\text{C}\equiv\text{N}$  triple bond and coordination of the carbon atom to the molybdenum center, thus affording an *ansa*-carbene complex (**30**). This unusual structural motif was confirmed by X-ray diffraction analysis.



**Figure 5.** Reactivity of  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4\text{)}\}_2\text{Mo}]$  (**16**) towards E–H and E–E compounds. (i): excess  $\text{H}[\text{BF}_4]$  ( $\text{X} = [\text{BF}_4]$ ) (**17**), 5 eq.  $\text{HCl}$  (**19**); (ii): 2 eq.  $\text{HCl}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ) (**18**),  $\text{CatBH}$  ( $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{R} = \text{BCat}$ ) (**24**),  $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{BH}_2$  ( $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{R} = \text{B(H)NiPr}_2$ ) (**25**),  $\text{CatBBr}$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{R} = \text{BCat}$ ) (**26**); (iib): **18** + 3 eq.  $\text{HCl}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ) (**19**); (iii): 2 eq.  $\text{EtOH}$  ( $\text{R}_n\text{E} = \text{EtO}$ ) (**20**), 2 eq.  $\text{H}_2\text{NiPr}$  ( $\text{R}_n\text{E} = i\text{PrHN}$ ) (**22**); (iv):  $\text{H}_2\text{O}$  (**21**); (v):  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  ( $\text{L} = \text{H}(\text{SiPh}_3)$ ) (**23**),  $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$  ( $\text{L} = \eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe}$ ) (**27**),  $\text{PhN}=\text{NPh}$  ( $\text{L} = \kappa_{\text{N,N}}\text{-PhN}=\text{NPh}$ ) (**28**),  $\text{CO}$  ( $\text{L} = \text{CO}$ ) (**29**); (vi):  $i\text{BuNC}$  (**30**).

The activation of the bridging moiety of metallocenophanes by late transition metals is considered a key step in various functionalization reactions. Hence, the reactivity of the molybdenocenophane **16** towards zerovalent platinum complexes was studied in detail. The reaction of **16** with  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$  provided the product of the oxidative addition of both  $\text{Si}-\text{C}_{\text{ipso}}$  bonds to two platinum fragments, thus resembling the reactivity of [1]metallocenophanes (Figure 6). The trinuclear complex **31** has been shown to be thermally unstable and further treatment with 2-butyne led to slow decomposition of the molybdenum complex. Treatment of **16** with two equivalents of the more bulky  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  resulted in the formation of the trinuclear species, the structure of which was confirmed by X-ray analysis. DFT calculations account for a delocalized electronic structure of **32**. To gain insight into the reaction mechanism the reaction of **16** and  $[\text{P}(\text{PCy}_3)_2]$  was performed in a 1:1 stoichiometry. X-ray diffraction studies revealed the molecular structure of **33** (Figure 6). The compound can be

presumed to be an intermediate in the formation of **32**, while the structural parameters are not consistent with the NMR spectroscopic data obtained in solution. Further experiments enable the identification of a second constitutional isomer **34**, which was characterized by means of X-ray diffraction analysis. The constitution of the platinum hydride complex **34** is consistent with the NMR spectroscopic data obtained in solution and is most likely formed by oxidative addition of one C–H bond from a cyclopentadienyl ligand of **16** to the platinum fragment (Figure 6).



**Figure 6.** (i):  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**31**); (ii): 2 eq.  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**32**); (iii): 1 eq.  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**34**); (iv): 1 eq.  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**33**).

The formally five-coordinated platinum atom of **34** represents a highly uncommon structural motif. Hence, a more detailed analysis of the geometrical parameters of **34** and the related platinum-molybdenum complexes was required. As a result, the bonding mode of **34** is best described as an early state of the oxidative addition of the Mo–Si bond to platinum and the description as  $\sigma$  complex might be viable.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Verfahren

#### 5.1.1 Arbeitstechnik und Analytik

Alle Reaktionen wurden mit der üblichen Schlenk- und Kanülentechnik unter einer Argonatmosphäre oder in einer Glovebox der Firma MBraun durchgeführt. Die Lösemittel wurden nach Standardmethoden (Diethylether, Pentan über Natrium-Kalium-Legierung, Tetrahydrofuran über Na/Benzophenon, Benzol über Kalium) beziehungsweise durch ein *Solvent Purification System* der Firma MBraun (Toluol, Hexan, Dichlormethan) getrocknet, entgast und über Molsieb (4 Å) gelagert. Propionsäureanhydrid wurde nach Destillation und Entgasen ohne weitere Reinigung eingesetzt. Deuterierte Lösemittel wurden über Molsieb (4 Å) getrocknet und durch mehrere *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast.

NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten der Firma Bruker aufgenommen: Avance 200 ( $^1\text{H}$ : 200.13 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 64.29 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 81.01 MHz), Avance 500 ( $^1\text{H}$ : 500.13 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 160.46 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125.76 MHz,  $^{29}\text{Si}$ : 99.36 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 202.45 MHz) und DMX 600 ( $^1\text{H}$ : 600.13 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 150.92 MHz). Die Messtemperatur betrug soweit nicht anders angegeben 296 K. Alle  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren wurden unter  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standard der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde das Restprotonensignal des Lösemittels ( $^1\text{H}$ ) oder das Lösemittelsignal selbst ( $^{13}\text{C}$ ) herangezogen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm und bezieht sich auf  $\text{SiMe}_4$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ),  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  ( $^{11}\text{B}$ ) oder 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ) als externen Standard.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Frank Breher erfolgten die Continuous Wave (CW) ESR Messungen auf einem Bruker EMX plus X-Band-Spektrometer bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.43 GHz, einer Amplitudenmodulation von 10 G und einer Frequenzmodulation von 100 kHz. Das Magnetfeld wurde unter Verwendung von DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazil;  $g = 2.0036$ ) als Standard kalibriert. Die CW ESR Simulationen wurden mit dem Bruker XSophe Programm Paket (Version 1.1.4) durchgeführt.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem EG&G Potentiostat (PAR Model 263A) und einer von Heinze entwickelten elektrochemischen Zelle für empfindliche Verbindungen aufgenommen.<sup>300,301</sup> Eine frisch polierte Platin-Scheibe wurde als Messelektrode, Platin-Draht als Gegenelektrode, Silber-Draht als Referenzelektrode und eine 0.1 molare  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung in thf beziehungsweise MeCN als Elektrolyt verwendet. Die Potentiale wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Paar kalibriert ( $E^0_{1/2} = 0.352$  V gegen Ag/AgCl).



Die UV-Vis-Messungen erfolgten mit einem Spektrometer der Firma Shimadzu (UV-Mini 1240 UV-Vis-Photometer).

Die quantitative CHN-Bestimmung wurde mit den Geräten vario MICRO CUBE der Firma Elementar Analysensysteme GmbH oder mit einem Analyzer, Typ CHNS 932 der Firma Leco Instrumente GmbH durchgeführt.

Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs 320MS-GC/MS der Firma Varian aufgenommen.

Die Photolyse von Reaktionen in kleinem Maßstab erfolgte bei Raumtemperatur in Quarz NMR-Rohren oder in einer Quarz-Schlenkapparatur mit Blasenähler unter Bestrahlung mit einer Hg/Xe Bogenlampe (500 W) mit IR-Filter. Größere Reaktionsansätze wurden in einer Quarzapparatur mit einer Heraeus TQ180 Hg Hochdrucklampe (180 W) bei 5 °C bestrahlt.

### 5.1.2 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden in Anlehnung an bekannte Literaturvorschriften dargestellt:  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ,<sup>302</sup>  $[\text{CoBr}_2(\text{dme})]$ ,<sup>303</sup>  $[\text{NiCl}_2(\text{dme})]$ ,<sup>304</sup>  $[\text{NbCl}_4(\text{thf})_2]$ ,<sup>305</sup>  $[\text{WCl}_4(\text{dme})]$ ,<sup>306</sup>  $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ ,<sup>307</sup>  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,<sup>308</sup>  $t\text{BuBCl}_2$ ,<sup>309</sup>  $[\text{Ni}(t\text{BuNC})_4]$ ,<sup>310</sup>  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ ,<sup>311</sup>  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ .<sup>312</sup>

$\text{H}[\text{BF}_4]\cdot\text{OEt}_2$ ,  $\text{H}[\text{BF}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  wurden vor Verwendung unter vermindertem Druck destilliert und entgast.  $\text{BBr}_3$  wurde über Quecksilber gerührt und unter vermindertem Druck destilliert. Aceton, Ethanol und *iso*-Propylamin wurden über Molsieb (4 Å) getrocknet und vor Verwendung entgast. HCl und 2-Butin wurden jeweils als benzolische Maßlösungen eingesetzt.

$\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ , *n*-Buthyllithium (Maßlösung in Hexan, 1.6 M), *tert*-Butylisonitril, Lithiumaluminiumhydrid, Natriumborhydrid, Catecholboran, Catecholbromboran,  $\text{BCl}_3$ , Triphenylsilan, *trans*-Azobenzol,  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

$\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$  (**1**) wurde in Anlehnung an eine bekannte Literaturvorschrift ausgehend von  $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>181</sup> dargestellt, als Feststoff isoliert und unter Inertbedingungen bei Raumtemperatur gelagert.

Eine Lösung von  $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (4.44 g, 18.0 mmol) in Toluol (40 mL) und Diethylether (5 mL) wird bei 0 °C tropfenweise mit einer BuLi-Lösung (22.5 mL, 36.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wird abfiltriert, mit Hexan (2×20 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$  (**1**) (4.47 g, 17.3 mmol, 96%) wird in Form eines weißen

Feststoffes erhalten. Koordinierender Diethylether konnte nicht vollständig im Vakuum entfernt werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, thf-D<sub>8</sub>):  $\delta$  = 5.63 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.61 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.26 (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, thf-D<sub>8</sub>):  $\delta$  = 112.50 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 110.49 (s, C<sub>ipso</sub>), 106.43 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), -1.89 (s, SiMe<sub>2</sub>); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99 MHz, thf-D<sub>8</sub>):  $\delta$  = -27.1.

## 5.2 Synthesevorschriften und Charakterisierung

### 5.2.1 Darstellung und Reaktivität von [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Co] (2)

#### 5.2.1.1 Darstellung von [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Co] (2)

Zu einer Lösung von Li<sub>2</sub>[(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (1) (1.29 g, 5.00 mmol) in Tetrahydrofuran (40 mL) wird bei -78 °C festes [CoBr<sub>2</sub>(dme)] (1.54 g, 5.00 mmol) gegeben. Das braune Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt, der braune Rückstand mit Hexan (3×20 mL) extrahiert und anschließend filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum liefert die Sublimation (80 °C, 10<sup>-2</sup> mbar) des Rohproduktes [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Co] (2) (0.47 g, 1.55 mmol, 31%) in Form eines dunkelbraunen kristallinen Feststoffes. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Hexan-Lösung bei -35 °C erhalten.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 303 (78) [M<sup>+</sup>], 245 (70) [M<sup>+</sup> - SiMe<sub>2</sub>], 189 (100) [M<sup>+</sup> - Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> + 2H], 59 (15) [Co]; **<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 10.69 (br, 12H, SiMe<sub>2</sub>), 8.26 (br,  $\omega_{1/2}$  = 200 Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), -55.68 (br,  $\omega_{1/2}$  = 350 Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); **Elementaranalyse** (%) ber. für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>Si<sub>2</sub>Co (303.41): C 55.42, H 6.64; gef. C 55.24, H 6.67.

#### 5.2.1.2 Darstellung von [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Co][PF<sub>6</sub>] (4)

Ein Gemisch aus [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Co] (2) (150 mg, 0.494 mmol) und [Cp<sub>2</sub>Fe][PF<sub>6</sub>] (164 mg, 0.494 mmol) wird in Dichlormethan (5 mL) suspendiert. Das anfänglich blaue Reaktionsgemisch verfärbt sich innerhalb von 30 Minuten nach orange-rot. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird entstandenes Ferrocen durch Waschen mit Hexan (3×5 mL) vom Rückstand abgetrennt. Die Trocknung des gelben Feststoffes liefert analysenreines, luft- und feuchtigkeitsstabiles [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Co][PF<sub>6</sub>] (4) (203 mg, 0.453 mmol, 92%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Umkristallisation aus Nitromethan erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 6.10$  (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.66 (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.54 (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 100.33$  (s,  $C_{\text{ipso}}$ ), 89.38 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 87.30 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $-3.28$  (s,  $\text{SiMe}_2$ );  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = -4.4$ ;  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (202 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = -144.7$  (sept,  $J_{\text{P-F}} = 707$  Hz,  $\text{PF}_6$ ); **Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Si}_2\text{PF}_6\text{Co}$  (448.38): C 37.50, H 4.50; gef: C 37.31, H 4.69.

## 5.2.2 Darstellung und Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}]$ (**3**)

### 5.2.2.1 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}]$ (**3**)

Eine Lösung von  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$  (**1**) (0.60 g, 2.32 mmol) in Tetrahydrofuran (30 mL) wird bei  $-78$  °C mit festem  $[\text{NiCl}_2(\text{dme})]$  (0.51 g, 2.32 mmol) versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 18 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt, der dunkelgrüne Rückstand mit Hexan (30 mL) extrahiert und anschließend filtriert. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Feststoff durch Sublimation gereinigt ( $80$  °C,  $10^{-2}$  mbar) und  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}]$  (**3**) (0.45 g, 1.48 mmol, 64%) in Form eines dunkelgrünen, kristallinen Feststoffes isoliert. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Hexan-Lösung bei  $-30$  °C erhalten.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 302 (100)  $[\text{M}^+]$ , 199 (40)  $[\text{M}^+ - \text{Ni} - 3\text{Me}]$ , 244 (12)  $[\text{M}^+ - \text{SiMe}_2]$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 15.34$  (br s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-229.79$  (br s, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $-254.96$  (br s, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ); **Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Si}_2\text{Ni}$  (303.17): C 55.46, H 6.65; gef: C 55.56, H 6.72.

### 5.2.2.2 Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}]$ (**3**) mit $\text{H}[\text{BF}_4]$

Eine Lösung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}]$  (**3**) (0.30 g, 1.00 mmol) in Propionsäureanhydrid (3 mL) wird bei  $-20$  °C tropfenweise mit einer wässrigen  $\text{H}[\text{BF}_4]$ -Lösung (0.13 mL, 1.00 mmol, 50%-ig) versetzt. Die grüne Reaktionsmischung färbt sich bei Erwärmen auf Raumtemperatur nach braun und wird *via* Transferkanüle unter starkem Rühren in Diethylether (50 mL) getropft. Innerhalb weniger Minuten ist die Bildung eines schwarz-violetten Feststoffes zu beobachten. Die überstehende grüne Lösung wird abdekantiert, der Rückstand mit Diethylether ( $3 \times 5$  mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie liegt ein Isomergemisch von  $[(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}][\text{BF}_4]$  (0.15 mg, 0.22 mmol, 43%) vor. Die Zusammensetzung der Verbindung konnte mittels Elementaranalyse nicht bestätigt werden. Aufgrund mangelnder Löslichkeit

oder Zersetzung der Verbindung in gängigen Lösemitteln gelang es nicht, die Verbindung durch Umkristallisation oder Waschen aufzureinigen.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 5.78$  (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.76 (pt, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.60 (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.45 (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.44 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.42 (s, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.38 (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.80 (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.58 (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.70 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.51 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.39 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.34 (s, 3H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.32 (s, 3H,  $\text{SiMe}_2$ );  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -1.85$ ;  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 92.92$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 92.89 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 92.14 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 90.44 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 89.42 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 89.37 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 86.93 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 60.12 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 58.65 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.49 (s,  $\text{SiMe}$ ), 0.40 (s,  $\text{SiMe}$ ),  $-3.16$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-3.46$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-3.93$  (s,  $\text{SiMe}_2$ );  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 35.4$ , 32.3,  $-12.2$ ,  $-13.5$ . Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome konnten aufgrund der Signale des zweiten Isomers im gleichen Verschiebungsbereich nicht eindeutig identifiziert werden.

### 5.2.2.3 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})]_2$ (**5**)

Eine Mischung aus  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}]$  (**3**) (81 mg, 0.27 mmol) und  $[\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$  (0.11 g, 0.27 mmol) wird in Hexan (15 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur für 18 h gerührt. Die rot-braune Reaktionsmischung wird auf 3 mL eingengt und zur Kristallisation zwei Tage bei Raumtemperatur gelagert. Das Produkt  $[(\text{Me}_2\text{Si})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})]_2$  (**5**) (34 mg, 64  $\mu\text{mol}$ , 24%) wird in Form orangefarbener Kristalle erhalten. Auf diesem Weg konnten auch Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.77$  (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.60 (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.89 (s, 18H,  $t\text{Bu}$ ), 0.81 (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 108.16$  (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 95.98 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 93.71 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 56.15 (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}$ ), 30.19 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}$ ), 8.16 (s,  $\text{SiMe}_2$ );  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 16.6$ ; **Elementalanalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ni}_2$  (528.13): C 54.58, H 7.25, N 5.30; gef: C 53.31, H 7.21, N 5.48.

### 5.2.3 Darstellung und Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$ (**6**)

#### 5.2.3.1 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$ (**6**)

Eine Mischung aus  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$  (**1**) (1.00 g, 3.87 mmol) und  $[\text{WCl}_4(\text{dme})]$  (1.61 g, 3.87 mmol) wird in Diethylether (60 mL) suspendiert und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration des dunkelgrauen Feststoffes wird dieser mit Diethylether (3 $\times$ 20 mL) gewaschen. Anschließend wird eine Suspension des Feststoffes in Diethylether (60 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  portionsweise mit einem Überschuss  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  (0.42 g, 11.22 mmol, 4 Äquivalente)

versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h gerührt. Nach Entfernen der unlöslichen Bestandteile der grauen Suspension mittels Zentrifugation wird das rote Filtrat abdekantiert und bei 0 °C mit entgastem H<sub>2</sub>O (3 mL) versetzt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der gelb-braune Rückstand wird mit Toluol (3×20 mL) extrahiert und anschließend filtriert. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum kann das Rohprodukt durch Sublimation (80–100 °C, 10<sup>-2</sup> mbar) im Hochvakuum gereinigt und [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>] (**6**) (0.36 g, 0.83 mmol, 21%) in Form eines gelben Feststoffes isoliert werden. Geeignete Einkristalle zur röntgenographischen Strukturbestimmung wurden durch Kristallisation aus einer Diethylether-Lösung bei –35 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.66 (pt, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.46 (pt, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.16 (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>) –11.33 (s, 2H, WH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W-H</sub> = 76 Hz); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 79.80 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 76.42 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.68 (s, C<sub>ipso</sub>), –1.22 (SiMe<sub>2</sub>); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –13.7; **Elementaranalyse** (%) ber. für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>Si<sub>2</sub>W (430.34): C 39.07, H 5.15; gef: C 39.36, H 5.09.

### 5.2.3.2 Darstellung von [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WH<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>] (**7**)

In einem NMR-Rohr wird eine Lösung von [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>] (**6**) (32 mg, 74 μmol) in Toluol (0.7 mL) bei –78 °C mit BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (9 μL, 74 mmol) versetzt, was zur Bildung eines weißen, kristallinen Feststoffes führt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Hiernach kann die ionische Verbindung [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WH<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>] (**7**) (13 mg, 25 μmol) in 34% Ausbeute isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 6.04 (pt, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.44 (pt, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.48 (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>), –6.20 (pd, 2H, WH<sub>3</sub>), –6.32 (pt, 1H, WH<sub>3</sub>); **<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –2.0; **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 99.94 (s, C<sub>ipso</sub>), 91.63 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 86.11 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), –2.45 (s, SiMe<sub>2</sub>); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –8.5; **Elementaranalyse** (%) ber. für C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>Si<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>W (518.15): C 32.45, H 4.47; gef: C 32.20, H 4.45.

### 5.2.3.3 Umsetzung von [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>] (**6**) mit BCl<sub>3</sub>

Eine Lösung von [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>] (**6**) (56 mg, 130 μmol) in Toluol (0.7 mL) wird bei –78 °C mit einer Lösung von BCl<sub>3</sub> in Toluol (0.12 mL, 130 μmol, 1.06 M) versetzt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich umgehend nach braun-rot und es ist die Bildung eines braunen Feststoffes zu beobachten. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der

Rückstand in kaltem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) aufgenommen. Mittels Tieftemperatur NMR-Spektroskopie konnte neben  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{BCl}_4]$  (**8**) eine zweite Spezies im Verhältnis von circa 1:1 beobachtet werden. Bei Temperaturen oberhalb von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  verschiebt sich das Verhältnis innerhalb weniger Stunden bis NMR-spektroskopisch nur noch die  $[\text{BCl}_4]^-$ -haltige Spezies detektiert wird. Die NMR-spektroskopischen Daten der zweiten Spezies lassen auf eine Wolfram-Bor-Wechselwirkung schließen, Einkristalle zur Strukturaufklärung konnten jedoch nicht erhalten werden.

$[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{BCl}_4]$  (**8**):  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = 5.93$  (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.39 (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.45 (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-6.27$  (d, 2H,  $\text{WH}_3$ ,  $J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz,  $J_{\text{H,W}} = 46$  Hz),  $-6.48$  (t, 1H,  $\text{WH}_3$ ,  $J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz,  $J_{\text{H,W}} = 68$  Hz);  $^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = 6.0$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = 98.81$  (s,  $C_{\text{ipso}}$ ), 90.53 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 85.49 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $-2.96$  (s,  $\text{SiMe}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = -8.2$ .

Zweite Spezies:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = 6.09$  (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.97 (br s, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.46 (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-9.79$  (br s, 2H,  $\text{WH}_2$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = 80.3$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = 102.68$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 96.59 (s,  $C_{\text{ipso}}$ ), 95.69 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $-3.09$  (s,  $\text{SiMe}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = -6.5$ .

#### 5.2.3.4 Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$ (**6**) mit $\text{BBr}_3$

In einem NMR-Rohr wird eine Lösung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$  (**6**) (33 mg, 77  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (0.7 mL) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{BBr}_3$  (8  $\mu\text{L}$ , 77  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Nach 30 min wird die rot-braune Lösung abdekantiert und der braune, kristalline Feststoff im Vakuum getrocknet.  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{HBBr}_3]$  (**9**) (23 mg, 34  $\mu\text{mol}$ ) wurde als Hauptprodukt identifiziert, Verunreinigungen (circa 15%) einer  $[\text{BBr}_4]^-$ -haltigen Spezies [ $\delta(^{11}\text{B}) = -25.2$ ] konnten jedoch nicht abgetrennt werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **9** konnten aus dem Reaktionsgemisch erhalten werden. Durch Variation der Reaktionsbedingungen (tiefe Temperaturen, Zutropfgeschwindigkeit einer  $\text{BBr}_3$ -Lösung in Toluol) konnte das Produkt ebenfalls nicht analysenrein synthetisiert werden.

$[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{HBBr}_3]$  (**9**):  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.05$  (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.49 (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.50 (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-6.13$  (pd, 2H,  $\text{WH}_3$ ),  $-6.25$  (pt, 1H,  $\text{WH}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -13.8$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 102.23$  (s,  $C_{\text{ipso}}$ ), 91.37 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 86.32 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $-2.32$  (s,  $\text{SiMe}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -8.4$ .

### 5.2.3.5 Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$ (**6**) mit $t\text{BuBCl}_2$

Eine Lösung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$  (**6**) (36 mg, 84  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (3 mL) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $t\text{BuBCl}_2$  (12 mg, 84  $\mu\text{mol}$ ) versetzt, wobei die Bildung eines weißen Feststoffes zu beobachten ist. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung wird  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{B}t\text{BuCl}_2)\}\text{WH}_3]$  (**10**) (36 mg, 63  $\mu\text{mol}$ , 76%) in Form eines weißen Feststoffes isoliert. Als Nebenprodukt liegt jedoch noch eine  $[t\text{BuBCl}_3]^-$ -haltigen Spezies ( $\delta_{\text{B}} = 14.1$ ) (circa 20%) vor, welche nicht abgetrennt beziehungsweise durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht vermieden werden konnte.

$[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{B}t\text{BuCl}_2)\}\text{WH}_3]$  (**10**):  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.09$  (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.86 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.60 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.59 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.67 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.63 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.81 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}$ ), 0.45 (s, 3H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.43 (s, 3H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.41 (s, 3H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.40 (s, 3H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-4.75$  (dd, 1H,  $\text{WH}_3$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 12.2$  Hz),  $-6.23$  (dd, 1H,  $\text{WH}_3$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 12.6$  Hz),  $-6.34$  (dd, 1H,  $\text{WH}_3$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz);  $^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.3$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 97.49$  (s,  $C_{\text{ipso}}$ ), 95.85 (s,  $C_{\text{ipso}}$ ), 93.73 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 93.69 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 91.81 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 89.85 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 89.24 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 87.06 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 80.58 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 28.37 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}$ ),  $-0.30$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-1.60$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-3.26$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-4.32$  (s,  $\text{SiMe}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -10.2$ ,  $-11.0$ .

### 5.2.3.6 Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$ (**6**) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Eine Lösung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$  (**6**) (30 mg, 70  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (1 mL) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Lösung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (36 mg, 70  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (2 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Das Lösemittel des blasgelben Reaktionsgemisches wird im HV entfernt und der Rückstand in Benzol- $\text{D}_6$  aufgenommen.  $^{11}\text{B-NMR}$ - und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigen ein Produktgemisch von zwitterionischen  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\}\text{WH}_3]$  und ionischem  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  im Verhältnis von circa 2:1 an.

$[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\}\text{WH}_3]$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.33$  (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.08 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.96 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.60 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.55 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.27 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $-0.09$  (s, 3H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-0.17$  (s, 3H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-0.22$  (s, 3H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-0.25$  (s, 3H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-5.94$  (m, 1H,  $\text{WH}_3$ ),  $-6.69$  (m, 1H,  $\text{WH}_3$ ),  $-7.01$  (m, 1H,  $\text{WH}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -15.5$ .

$[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.67$  (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.38 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $-0.10$  (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-6.84$  (m, 2H,  $\text{WH}_3$ ),  $-6.89$  (m, 1H,  $\text{WH}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -24.5$ .

### 5.2.3.7 Darstellung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{W}]$ (**11**)

Eine Lösung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_2]$  (**6**) (0.45 g, 1.05 mmol) wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 mL) in einer Quarzapparatur bei  $5\text{ }^\circ\text{C}$  für 6 Stunden bestrahlt, wonach keine Gasentwicklung ( $\text{H}_2$ ) mehr zu beobachten ist. Nach  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Reaktionskontrolle auf vollständige Umsetzung werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der braun-gelbe Feststoff in Pentan (2 mL) aufgenommen und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Hiernach werden bräunlich-gelbe Kristalle von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{W}]$  (**11**) (0.11 g, 0.25 mmol, 24%) isoliert. Eine weitere Aufreinigung des leicht bräunlichen Produktes ist durch Sublimation im Hochvakuum möglich ( $70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10^{-2}$  mbar). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer Diethylether-Lösung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.55$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.15 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.00 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.94 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.40 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.36 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 79.92$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 78.28 (s,  $C_{\text{ipso}}$ ), 77.21 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 74.94 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69.84 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.25 (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.93 (s,  $\text{SiMe}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 69.9$  ( $^1J_{\text{WSi}} = 91$  Hz); **Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Si}_2\text{W}$  (428.32): C 39.26, H 4.71; gef. C 39.26, H 4.78.

### 5.2.3.8 Photolyse von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{W}]$ (**11**)

In einem Quartz-NMR-Rohr wird eine Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{W}]$  (**11**) (30 mg,  $70\text{ }\mu\text{mol}$ ) in Benzol- $\text{D}_6$  (0.6 mL) bestrahlt. Die Reaktionskontrolle mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigt auch nach 5 Wochen Photolyse keine vollständige Umsetzung von **11** an, sondern nur circa 75% Umsatz. Versuche, die neue Spezies durch Kristallisation zu reinigen scheiterten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 5.17$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.05 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.95 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.88 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.28 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-0.01$  (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = -10.0$ .



## 5.2.4 Darstellung und Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$ (**13**)

### 5.2.4.1 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbCl}_2]$ (**12**)

Eine Lösung von  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$  (**1**) (2.07 g, 8.00 mmol) in Tetrahydrofuran (30 mL) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  langsam mit einer Suspension von  $[\text{NbCl}_4(\text{thf})_2]$  (3.03 g, 8.00 mmol) in Tetrahydrofuran (20 mL) versetzt. Das braun-grüne Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol ( $4 \times 20$  mL) extrahiert und anschließend filtriert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des dunkelgrünen Filtrats im Hochvakuum wird  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbCl}_2]$  (**12**) (0.45 g, 1.10 mmol, 14%) in Form eines braunen Feststoffes isoliert.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 407 (100)  $[\text{M}^+]$ ; **Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Nb}$  (408.29): C 41.18, H 4.94; gef: C 40.76, H 5.14.

### 5.2.4.2 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$ (**13**)

Zu einer Suspension von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbCl}_2]$  (**12**) (0.20 g, 0.49 mmol) in Diethylether (10 mL) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  langsam eine Suspension von  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  (0.037 g, 0.98 mmol) in Diethylether (5 mL) *via* Transferkanüle zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung 18 h gerührt. Unlösliche Bestandteile der orange-grauen Suspension werden abfiltriert und der Rückstand mit Diethylether ( $2 \times 5$  mL) gewaschen. Zu dem orange-roten Filtrat wird bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb 10 Minuten entgastes Wasser (1 mL) getropft und nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und 2 h Rühren die organische Phase abgetrennt. Alle flüchtigen Bestandteile der gelben Lösung werden im Hochvakuum entfernt und der bräunliche Rückstand in Toluol (5 mL) suspendiert. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Komponenten und Entfernen des Lösemittels wird ein grauweißes Rohprodukt erhalten, das aus Diethylether bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert wird. Der Komplex  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$  (**13**) (43 mg, 0.13 mmol, 26%) wird in Form eines weißen Feststoffes isoliert, der thermisch nicht stabil ist und nur unter Inertbedingungen bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  einige Wochen gelagert werden kann.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.35$  (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.16 (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.16 (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-2.62$  (t, 1H,  $H_{\text{terminal}}$ ,  $\text{NbH}_3$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 18$  Hz),  $-3.31$  (d, 2H,  $H_{\text{lateral}}$ ,  $\text{NbH}_3$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 18$  Hz);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 97.55$  (s,  $C_{\text{ipso}}$ ), 93.44 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 89.85 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $-2.58$  (s,  $\text{SiMe}_2$ );  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -18.7$ ; **Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Si}_2\text{Nb}$  (340.04): C 49.39, H 6.81; gef: C 48.65, H 6.80.

### 5.2.4.3 Untersuchungen zur Stabilität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$ (**13**)

Eine Lösung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{NbH}_3]$  (**13**) (20 mg, 59  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol- $\text{D}_6$  wird in einem Quarz-NMR-Rohr bestrahlt. Innerhalb von 8 h ist eine Farbänderung von farblos nach braun zu beobachten. Die Bildung eines braunen, unlöslichen Feststoffes lässt zudem auf teilweise Zersetzung des Eduktes schließen.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch werden jedoch geringe Mengen einer diamagnetischen Spezies detektiert, welche auch bei Erhitzen einer Probe in Benzol- $\text{D}_6$  auf 60 °C für drei Stunden auftritt. Die Reaktion verläuft aber auch unter thermischen Bedingungen nicht quantitativ. Nach Filtration des Reaktionsgemisches und langsamen verdampfen des Solvens konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Als Produkt wird die dimere Spezies  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\{\mu\text{-}(\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\}\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{NbH}]_2$  (**14**) identifiziert. Auf Grund der nicht selektiven Reaktion und der Instabilität des Eduktes konnten nur geringe Mengen an **14** isoliert werden, weshalb eine vollständige Charakterisierung der Verbindung nicht möglich war.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.76 (m, 2H, CH), 6.28 (m, 2H, CH), 5.64 (m, 2H, CH), 5.41 (m, 2H, CH), 5.20 (m, 2H, CH), 4.74 (m, 2H, CH), 4.51 (m, 2H, CH), 0.33 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.20 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.12 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.10 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), -1.65 (s, 2H, NbH).

### 5.2.5 Darstellung und Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (**15**)

#### 5.2.5.1 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (**15**)

Festes  $\text{MoCl}_5$  (2.50 g, 9.15 mmol) wird vorsichtig -78 °C kaltem Toluol (20 mL) überschichtet und tropfenweise mit auf -78 °C gekühltem Tetrahydrofuran (20 mL) versetzt. Die rot-braune Lösung wird kurz gerührt und anschließend bei tiefen Temperaturen (-78 °C) langsam zu einer Suspension von  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$  (**1**) (5.91 g, 22.88 mmol, 2.5 Äq) und  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  (0.90 g, 23.79 mmol, 2.6 Äq) in Tetrahydrofuran (60 mL) zugetropft. Es entsteht eine braun-violette Suspension, welche sich nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und Rühren über Nacht nach gelb-rot verfärbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der braun-rote, ölige Rückstand mit Toluol (5×20 mL, im Ultraschallbad suspendiert) extrahiert und anschließend filtriert. Die braun-gelbe Lösung wird bei 0 °C unter Rühren tropfenweise mit entgastem  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) versetzt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet wird. Nach 3 d Rühren wird die organische Phase abgetrennt und filtriert. Die flüchtigen Bestandteile des gelb-braunen Filtrats werden im Vakuum entfernt und das ölige Rohprodukt durch Sublimation (100–120 °C,  $10^{-2}$  mbar) gereinigt.  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (**15**) (1.23 g, 3.59 mmol, 39%) wird in Form eines gelben kristallinen Feststoffes erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.72$  (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.70 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.17 (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-8.20$  (s, 2H,  $\text{MoH}_2$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 82.51$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 80.29 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 80.05 (s,  $C_{\text{ipso}}$ ),  $-1.95$  (s,  $\text{SiMe}_2$ );  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -14.8$ ; **Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{Mo}$  (342.44): C 49.10, H 6.48; gef: C 48.98, H 6.48.

### 5.2.5.2 Darstellung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**)

Eine Lösung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (**15**) (0.99 g, 2.89 mmol) in Diethylether (100 mL) wird in einer Quarzapparatur bestrahlt. Nach 1.5 h ist keine Gasentwicklung ( $\text{H}_2$ ) mehr zu beobachten und die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Reaktionskontrolle einer Probe zeigt vollständige Umsetzung an. Nach Entfernen des Lösemittels der gelben Reaktionsmischung im Hochvakuum wird das gelb-braune Rohprodukt durch Sublimation im Vakuum gereinigt und  $[\{\kappa^1:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (0.42 g, 1.23 mmol, 43%) in Form eines gelben kristallinen Feststoffes erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.49$  (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.38 (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.16 (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.10 (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.40 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.29 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 82.00$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 81.53 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 81.45 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 79.86 ( $C_{\text{ipso}}$ ), 75.69 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.40 ( $\text{SiMe}_2$ ), 0.67 ( $\text{SiMe}_2$ );  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 90.1$ ; **Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Si}_2\text{Mo}$  (340.42): C 49.40, H 5.92; gef: C 48.98, H 6.04.

## 5.2.6 Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**) mit E-H-Verbindungen

### 5.2.6.1 Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**) mit $\text{H}[\text{BF}_4]$

Eine Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (40 mg, 0.12 mmol) in Benzol- $\text{D}_6$  (0.5 mL) wird mit  $\text{H}[\text{BF}_4]\cdot\text{OEt}_2$  (60 mg, 0.38 mmol) versetzt. Aus der gelben Lösung fällt ein bräunlich-weißer Feststoff aus. Die Reaktionskontrolle der überstehenden Lösung mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigt vollständige Umsetzung des Eduktes **16** und drei neue Multipletts im Verschiebungsbereich  $\{\text{SiMe}\}$ -haltiger Spezies [ $\delta$  1.12 (t,  $^3J_{\text{F,H}} = 6.9$  Hz), 0.55 (d,  $^3J_{\text{F,H}} = 8.4$  Hz) und  $-0.08$  ppm (t,  $^3J_{\text{F,H}} = 6.2$  Hz)]. Der Feststoff wird abgetrennt, in Dichlormethan- $\text{D}_2$  aufgenommen und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Als Reaktionsprodukt wird die Literaturbekannte Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_3][\text{BF}_4]$  (**17**) (31 mg, 60  $\mu\text{mol}$ , 64%) identifiziert.<sup>245</sup> Die Umsetzung der beiden Edukte in einer 1:1 Stöchiometrie führt nicht zur selektiven Bildung eines Produktes sondern zu unvollständiger Umsetzung von **16**.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 5.60$  (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $-6.19$  (s, 3H,  $\text{MoH}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -1.7$ .

### 5.2.6.2 Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (16) mit benzolischer HCl

Eine Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (16) (20 mg,  $59 \mu\text{mol}$ ) in Benzol- $\text{D}_6$  (0.5 mL) wird mit benzolischer HCl (0.34 mL,  $118 \mu\text{mol}$ , 0.35 M) versetzt. NMR-spektroskopisch wird die Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2]$  (18) zu circa 90% beobachtet werden. Die Isolierung des Produktes in analysenreiner Form gelang nicht.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.23$  (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $0.72$  (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ).

Die Zugabe von 3 weiteren Äquivalenten benzolischer HCl (0.51 mL,  $177 \mu\text{mol}$ , 0.35 M) ist mit der Bildung eines weißen Feststoffes verbunden.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der überstehenden Lösung zeigt die Bildung von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (0.32 ppm) an. Der Feststoff wird abgetrennt, in Dichlormethan- $\text{D}_2$  gelöst und mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_3]\text{Cl}$  (19) identifiziert.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Hinweise auf die neutrale Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  konnten auch bei einer 1:4-Stöchiometrie von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (16) und HCl nicht erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 5.68$  (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $-1.25$  (br s, 3H,  $\text{MoH}_3$ ).

### 5.2.6.3 Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (16) mit EtOH

Zu einer Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (16) (56 mg,  $0.17 \text{ mmol}$ ) in Benzol- $\text{D}_6$  (0.5 mL) wird ein Überschuss EtOH (21 mg,  $0.46 \text{ mmol}$ ) gegeben. Nach 2 h Erhitzen auf  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  kann mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vollständige Umsetzung beobachtet werden. Nach Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum wird  $[\{(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si}\}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (20) (52 mg,  $0.12 \text{ mmol}$ , 73%) in Form eines gelben Öls erhalten. Die Aufreinigung des Produktes durch Kristallisation gelang bislang nicht.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.64$  (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $4.34$  (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $3.62$  (q, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OEt}$ ),  $1.14$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OEt}$ ),  $0.28$  (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-8.95$  (s, 2H,  $\text{MoH}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.4$ .

### 5.2.6.4 Darstellung von $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (21)

Eine Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (16) (70 mg,  $0.21 \text{ mmol}$ ) in Toluol (2 mL) wird mit einem Überschuss entgastem Wasser (25 mg,  $1.39 \text{ mmol}$ ) versetzt und 18 h gerührt.

Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der gelb-braune Rückstand aus Pentan bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Die Literatur bekannte Verbindung  $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (**21**) (48 mg, 134  $\mu\text{mol}$ , 65%) wird in Form eines gelben Feststoffes isoliert.<sup>231</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.71$  (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.20 (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.29 (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-8.70$  (s, 3H,  $\text{MoH}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -3.6$ .

### 5.2.6.5 Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**) mit $i\text{PrNH}_2$

Zu einer Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (70 mg, 0.21 mmol) in Toluol (2 mL) wird  $i\text{PrNH}_2$  (37  $\mu\text{L}$ , 0.43 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 18 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Alle Versuche, das bräunlich-gelbe Öl durch Kristallisation, Säulenchromatographie oder Sublimation im Hochvakuum zu reinigen, scheiterten.  $[(\eta^5\text{-}\{i\text{PrNH}\}\text{Me}_2\text{Si}\}\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$  (**22**) (48 mg, 0.10 mmol, 51%) wird in Form einer bräunlich-gelben öligen Substanz isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.62$  (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.41 (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.08 (d sept, 2H,  $\text{CH}$ ,  $i\text{Pr}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz), 1.04 (d, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $i\text{Pr}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz), 0.52 (br d, 2H,  $\text{NH}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 10$  Hz), 0.24 (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-8.95$  (s, 2H,  $\text{MoH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 81.79$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 80.39 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 79.37 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 43.53 (s,  $\text{CH}$ ,  $i\text{Pr}$ ), 28.24 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $i\text{Pr}$ ), 0.43 (s,  $\text{SiMe}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -7.6$ .

### 5.2.6.6 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}(\text{SiPh}_3)]$ (**23**)

Eine Mischung aus  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (40 mg, 0.12 mmol) und  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  (30 mg, 0.12 mmol) wird in Benzol- $\text{D}_6$  (0.7 mL) gelöst. Nach 3 d Erhitzen auf  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vollständige Umsetzung der Edukte beobachtet werden. Die flüchtigen Bestandteile der grün-gelben Lösung wurden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (0.5 mL) gewaschen.  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}(\text{SiPh}_3)]$  (**23**) (30 mg, 50  $\mu\text{mol}$ , 42%) wird heirnach in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.96$  (m, 6H,  $\text{Ph}$ ), 7.27 (m, 6H,  $\text{Ph}$ ), 7.18 (m, 3H,  $\text{Ph}$ ), 4.69 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.27 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.20 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.19 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.29 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.11 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-6.43$  (s, 1H,  $\text{MoH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 146.69$  (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ,  $\text{Ph}$ ), 136.80 (s,  $\text{CH}$ ,  $\text{Ph}$ ), 127.46 (s,  $\text{CH}$ ,  $\text{Ph}$ ), 92.80 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 90.07 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 82.26 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 80.86 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 77.57 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.12 (s,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-4.69$  (s,  $\text{SiMe}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$

(99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 36.5$  (SiPh<sub>3</sub>),  $-13.7$  (SiMe<sub>2</sub>); **Elementaranalyse (%)** ber. für C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>Si<sub>3</sub>Mo (600.82): C 63.97, H 6.04; gef: C 63.18, H 5.93.

#### 5.2.6.7 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BCat})_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**24**)

Zu einer Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (80 mg, 0.23 mmol) in Toluol (2 ml) wird CatBH (56 mg, 0.47 mmol) gegeben, wobei eine umgehende Farbänderung von gelb nach dunkelrot zu beobachten ist. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der rote, ölige Rückstand mit Hexan (3×2 mL) extrahiert und die unlöslichen Bestandteile durch Filtration abgetrennt. Nach Entfernen des Solvens kann  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bcat})_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$  (**24**) (58 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 43%) in Form eines orangefarbenen Feststoffs isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 6.86$  (m, 4H, CH, Cat), 6.78 (m, 4H, CH, Cat), 4.62 (sept, 2H, SiMe<sub>2</sub>H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.9 Hz) 4.57 (pt, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.21 (pt, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.45 (d, 12H, SiMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.9 Hz); **<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 32.1$ ; **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 148.64$  (s, C<sub>ipso</sub>, Cat), 123.00 (s, CH, Cat), 112.64 (s, CH, Cat), 87.91 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 85.93 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.69 (s, SiMe<sub>2</sub>); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 16.4$ ; **Elementaranalyse (%)** ber. für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Mo (580.25): C 53.82, H 5.21; gef: C 53.48, H 5.26.

#### 5.2.6.8 Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**) mit *i*Pr<sub>2</sub>NBH<sub>2</sub>

Eine Lösung von *i*Pr<sub>2</sub>NBH<sub>2</sub> in Toluol (1.77 g, 470  $\mu\text{mol}$ , 3%ig) wird zu einer Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (0.080 g, 235  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (2 mL) gegeben und das gelbe Reaktionsgemisch 18 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Der braun-gelbe ölige Rückstand wird in Pentan (0.1 mL) aufgenommen und die Lösung bei  $-35$  °C gelagert.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{BHNiPr}_2))_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$  (**25**) (29 mg, 51  $\mu\text{mol}$ , 22%) fällt in Form orange-gelber Kristalle an.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.73$  (sept, 2H, SiMe<sub>2</sub>H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.7 Hz), 4.71 (br s, 2H, BH), 4.46 (pt, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.39 (pt, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.14 (pent, 2H, CH, *iPr*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 2.97 (pent, 2H, CH, *iPr*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 1.15 (d, 12H, CH<sub>3</sub>, *iPr*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 0.92 (d, 12H, CH<sub>3</sub>, *iPr*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 0.64 (d, 12H, SiMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.7 Hz); **<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 34.4$ ; **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 88.96$  (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 84.64 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 50.19 (s, CH, *iPr*), 44.87 (s, CH, *iPr*), 27.11 (s, CH<sub>3</sub>, *iPr*), 21.99 (s, CH<sub>3</sub>, *iPr*), 4.64 (s, SiMe<sub>2</sub>); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 19.7$ .

## 5.2.7 Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**) mit E–E Verbindungen

### 5.2.7.1 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BCat})_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{Br})_2]$ (**26**)

Ein Gemisch aus  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (30 mg, 88  $\mu\text{mol}$ ) und CatBBr (35 mg, 176  $\mu\text{mol}$ ) wird in Benzol- $\text{D}_6$  (0.6 mL) gelöst.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie des roten Reaktionsgemisches belegt eine vollständige Umsetzung der Edukte sowie die nahezu quantitative Bildung einer neuen Verbindung. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der rote ölige Rückstand in Hexan aufgenommen und das Solvens erneut im Vakuum entfernt. Nach Lösen des resultierenden Feststoffes in Toluol (1.5 mL), Überschichten der Lösung mit Hexan (0.5 mL) und Lagerung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  kann ein roter, kristalliner Feststoff erhalten werden. Einengen der Mutterlauge liefert weiteres Produkt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BCat})_2\text{Mo}(\text{SiMe}_2\text{Br})_2]$  (**26**) (32 mg, 43  $\mu\text{mol}$ , 49%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer Toluol-Lösung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.82$  (m, 8H, CH, Cat), 4.90 (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.73 (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.94 (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>);  $^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 26.5$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 148.65$  (s,  $C_{\text{ipso}}$ , Cat), 123.14 (s, CH, Cat), 112.85 (s, CH, Cat), 92.70 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 91.59 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 14.91 (s, SiMe<sub>2</sub>);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 91.4$ ; **Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Si}_2\text{B}_2\text{O}_4\text{Br}_2\text{Mo}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$  (580.25): C 53.82, H 5.21; gef: C 53.48, H 5.26.

### 5.2.7.2 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-MeCCMe})]$ (**27**)

In einem NMR Rohr wird zu einer Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (50 mg, 0.15 mmol) in Toluol (1 mL) ein Überschuss 2-Butin (0.12 mL, 1.5 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert.  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-MeCCMe})]$  (**27**) (28 mg, 71  $\mu\text{mol}$ , 48%) wird in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.63$  (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.71 (pt, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2.43 (s, 6H, CMe), 0.39 (m, 12H, SiMe<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 114.65 (CMe), 88.92 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 88.86 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 85.70 (s,  $C_{\text{ipso}}$ ), 19.85 (s, CMe),  $-1.06$  (s, SiMe<sub>2</sub>);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99.36 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $-12.9$ ; **Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Si}_2\text{Mo}$  (394.51): C 54.80, H 6.64; gef: C 53.46, H 6.56.

### 5.2.7.3 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\kappa^2\text{-PhNNPh})]$ (**28**)

In einem NMR Rohr wird eine Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (50 mg, 0.15 mmol) in Toluol (10 mL) mit *trans*-Azobenzol (27 mg, 0.15 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus Toluol bei -30 °C wird  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\kappa^2\text{-PhNNPh})]$  (**28**) (40 mg, 76  $\mu\text{mol}$ , 52%) in Form eines roten Feststoffes erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei -35°C erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.36$  (m, 2H, *Ph*), 7.27 (m, 2H, *Ph*), 7.13 (m, 2H, *Ph*), 6.84 (m, 2H, *Ph*), 6.78 (m, 2H, *Ph*), 5.09 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.82 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.63 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.92 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.17 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.10 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (125.76 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 163.73$  (s, *C*<sub>ipso</sub>, *Ph*), 129.34 (s, *Ph*), 128.55 (s, *Ph*), 120.96 (s, *Ph*), 117.93 (s, *Ph*), 114.71 (s, *Ph*), 102.63 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 100.78 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 97.38 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 96.97 (s, *C*<sub>ipso</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 95.58 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), -2.01 (s, SiMe<sub>2</sub>), -2.23 (s, SiMe<sub>2</sub>); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99.36 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -10.7$ ; **Elementaranalyse** (%) ber. für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Mo (522.64): C 59.75, H 5.79, N 5.36; gef: C 59.49, H 5.76, N 5.46.

### 5.2.7.4 Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**) mit CO

Eine Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (60 mg, 176  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (4 mL) wird in einem Schlenkrohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und anschließend mit CO gesättigt. Die gelbe Lösung wird 3 Tage gerührt, wobei eine allmähliche Grünfärbung beobachtet wird. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand mit Pentan (3 mL) extrahiert und anschließend filtriert. Die grüne Lösung wird auf 1 mL eingengt und bei -35 °C gelagert. Hiernach wird  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{CO})]$  (**29**) (33 mg, 90  $\mu\text{mol}$ ) in Form eines grünen Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.52$  (pt, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.23 (pt, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.17 (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 244.17$  (s, CO), 81.37 (s, *C*<sub>ipso</sub>), 79.75 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 78.96 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), -1.55 (s, SiMe<sub>2</sub>); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -13.5$ .

### 5.2.7.5 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si}(t\text{Bu})\text{NCSiMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}]$ (**30**)

In einem NMR Rohr wird zu einer Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (50 mg, 0.15 mmol) in Toluol (1 mL) ein Überschuss *tert*-Butylisocyanid (25  $\mu\text{L}$ , 0.22 mmol) gegeben.



Nach 16 h bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile des braunen Reaktionsgemisches im Hochvakuum entfernt. Nach Umkristallisation des Rückstands aus Diethylether bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird  $[(\text{Me}_2\text{Si}(t\text{Bu})\text{NCSiMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}]$  (**30**) (32 mg,  $76\text{ }\mu\text{mol}$ , 51%) in Form brauner Kristalle erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer Diethylether-Lösung bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.10$  (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.22 (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.30 (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.86 (pt, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.12 (s, 9H, *tBu*), 0.42 (s, 6H, *SiMe*<sub>2</sub>), 0.40 (s, 6H, *SiMe*<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 279.53$  (s, MoC), 90.42 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 88.47 (s, *C*<sub>ipso</sub>,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 87.45 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 84.41 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 80.85 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 77.44 (s, *C*<sub>ipso</sub>,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 58.71 (s, *CMe*<sub>3</sub>), 31.78 (s, *CMe*<sub>3</sub>), 3.12 (s, *SiMe*<sub>2</sub>), 1.20 (s, *SiMe*<sub>2</sub>);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99.36 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4.1$  (*SiN*),  $-34.8$  (*SiC*); **Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Mo}$  (423.55): C 53.88, H 6.90, N 3.31; gef: C 53.17, H 6.90, N 3.01.

## 5.2.8 Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**) mit Pt(0)-Komplexen

### 5.2.8.1 Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

In einem *J. Young*-NMR-Rohr wird  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  (60 mg,  $90\text{ }\mu\text{mol}$ ) vorsichtig im Hochvakuum ( $10^{-2}$  mbar) erhitzt, bis sich ein orange-rotes Öl bildet. Dieses wird in Benzol gelöst (1 mL) und mit  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (16 mg,  $45\text{ }\mu\text{mol}$ ) versetzt. Nach 6 h bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile der orange-farbenen Reaktionslösung im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether (0.5 mL) gelöst, filtriert und die Lösung bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Hiernach kann **31** (31 mg,  $26\text{ }\mu\text{mol}$ , 57%) in Form gelber Kristalle erhalten werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus Diethylether bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.94$  (br s, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.40 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.96 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.93 (br s, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.79–1.69 (br m, 12H, *CH*<sub>2</sub>, *Et*), 1.64–1.52 (br m, 12H, *CH*<sub>2</sub>, *Et*), 1.18 (m, 6H, *SiMe*<sub>2</sub>), 1.03–0.95 (br m, 36H, *CH*<sub>3</sub>, *Et*), 0.94 (m, 6H, *SiMe*<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 93.41$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 76.76 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 76.48 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 74.41 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 65.66 (dd, *C*<sub>ipso</sub>,  $^2J_{\text{C,P}} = 97\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{C,P}} = 10\text{ Hz}$ ), 19.69 (m, *CH*<sub>2</sub>, *Et*), 16.36 (m, *CH*<sub>2</sub>, *Et*), 8.79 (m, *SiMe*<sub>2</sub>), 8.69 (s, *CH*<sub>3</sub>, *Et*), 8.32 (s, *CH*<sub>3</sub>, *Et*), 6.71 (m, *SiMe*<sub>2</sub>);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99.36 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -27.2$  (d,  $^2J_{\text{Si,P}} = 102\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{Si,Pt}} = 700\text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (202.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 16.6$  (s,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2900\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 97\text{ Hz}$ , *PEt*<sub>3</sub> *trans* to *C*<sub>ipso</sub>), 10.8 (s,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 895\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P,Si}} = 102\text{ Hz}$ , *PEt*<sub>3</sub> *trans* to Si); **Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{Si}_2\text{P}_4\text{MoPt}_2$  (815.93): C 37.93, H 6.70; gef: C 37.89, H 6.63.

### 5.2.8.2 Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**) mit 2 Äq. $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

Ein Gemisch aus  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (50 mg, 147  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (222 mg, 294  $\mu\text{mol}$ ) wird in Toluol (10 mL) gelöst. Innerhalb von 18 h bei Raumtemperatur kann hierbei eine Farbänderung von grün nach rot beobachtet werden. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (5 $\times$ 2 mL) gewaschen. Der dreikernige Komplex **32** (131 mg, 101  $\mu\text{mol}$ , 69%) wird in Form eines dunkelroten Feststoffes isoliert. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei  $-35^\circ\text{C}$  erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (600.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.92$  (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^4J_{\text{H,Pt}} = 22$  Hz), 5.70 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ); 5.08 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.83 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.43 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.41 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.88 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.42 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2.36 (m, 3H, Cy), 2.10 (m, 3H, Cy), 2.01–1.24 (br m, 60H, Cy), 1.32 (s, 3H,  $\text{Si}(1)\text{Me}_2$ ), 0.89 (s, 3H,  $\text{Si}(2)\text{Me}_2$ ), 0.80 (s, 3H,  $\text{Si}(2)\text{Me}_2$ ), 0.78 (s, 3H,  $\text{Si}(1)\text{Me}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (150.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 181.84$  (s,  $C_{\text{ipsoPt}}$ ,  $^1J_{\text{C,Pt}} = 663$  Hz), 102.04 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 88.34 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 85.64 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 83.64 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 79.54 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 79.35 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 78.01 (s,  $C_{\text{ipsoSi}}$ ), 77.74 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 76.89 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 37.27 (d,  $C^l$ , Cy,  $^1J_{\text{C,P}} = 22$  Hz), 36.24 (br d,  $C^l$ , Cy), 31.82 (br s,  $C^{3,5}$ , Cy), 31.24 (br s,  $C^{3,5}$ , Cy), 30.97 (br s,  $C^{3,5}$ , Cy), 30.73 (br s,  $C^{3,5}$ , Cy), 28.28 (br d,  $C^{2,6}$ , Cy), 28.03 (br d,  $C^{2,6}$ , Cy), 27.96 (br d,  $C^{2,6}$ , Cy), 27.20 (s,  $C^d$ , Cy), 26.82 (s,  $C^d$ , Cy), 8.37 (s,  $\text{Si}(2)\text{Me}_2$ ), 7.92 (s,  $\text{Si}(2)\text{Me}_2$ ), 5.26 (s,  $\text{Si}(1)\text{Me}_2$ ), 4.41 (br s,  $\text{Si}(1)\text{Me}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99.36 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 167.2$  (br s,  $\text{Si}(2)$ ),  $-0.7$  (d,  $\text{Si}(1)$ ,  $^2J_{\text{Si,P}} = 11$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  (202.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 70.8$  (d,  $\text{PCy}_3$ ,  $^3J_{\text{P,P}} = 9.8$  Hz,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 4390$  Hz,  $^2J_{\text{P,Pt}} = 134$  Hz), 67.7 (d,  $\text{PCy}_3$ ,  $^3J_{\text{P,P}} = 9.8$  Hz,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3580$  Hz,  $^2J_{\text{P,Pt}} = 165$  Hz); **Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{50}\text{H}_{86}\text{Si}_2\text{P}_2\text{MoPt}_2$  (1291.43): C 46.50, H 6.71; gef: C 46.47, H 6.70.

### 5.2.8.3 Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**16**) mit 1 Äq. $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

Eine Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (200 mg, 264  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (30 mL) wird zu einer Lösung von  $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$  (**16**) (90 mg, 264  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (10 mL) gegeben, wobei ein umgehender Farbwechsel der Lösung nach grün zu beobachten ist. Nach 18 h Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der rot-braune, ölige Rückstand wird dreimal aus Pentan (ca. 2 mL) bei  $-35^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Es wird ein roter Feststoff isoliert, der in Lösung im Wesentlichen als Platinhydridkomplex **34** (50 mg, 61  $\mu\text{mol}$ , 23%) identifiziert wurde. Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten durch Lagerung des Reaktionsgemisches bei  $-35^\circ\text{C}$  beziehungsweise durch Umkristallisation des isolierten Feststoffes erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.70 (br, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>H,Pt</sub> = 20 Hz), 4.75 (br, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.72 m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.59 (br, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.56 (br, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.43 (br, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.17 (br, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 2.05–1.95 (br m, 9H, Cy), 1.75–1.69 (br m, 6H, Cy), 1.60–1.45 (br m, 9H, Cy), 1.19–1.12 (br m, 9H, Cy), 0.87 (s, 6H, Si(1)Me<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H,Pt</sub> = 26 Hz), 0.70 (s, 3H, Si(2)Me<sub>2</sub>), 0.30 (s, 3H, Si(2)Me<sub>2</sub>), -6.25 (d, 1H, PtH, <sup>2</sup>J<sub>H,Pt</sub> = 13 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,Pt</sub> = 576 Hz); **<sup>13</sup>C-NMR** (125.76 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 196.77 (s, C<sub>ipso</sub>Pt), 97.22 (s, C<sub>ipso</sub>Si(2)), 83.00 (s, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 82.82 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 80.83 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 80.56 (s, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 80.24 (s, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 79.89 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 78.54 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 66.90 (d, C<sub>ipso</sub>Si(1), <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 6 Hz), 38.03 (d, C<sup>l</sup>, Cy, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 24 Hz), 30.65 (s, C<sup>3,5</sup>, Cy), 27.54 (m, C<sup>2,6</sup>, Cy), 26.74 (s, C<sup>4</sup>, Cy), 5.11 (s, Si(2)Me<sub>2</sub>), 4.80 (Si(1)Me<sub>2</sub>), 4.54 (Si(1)Me<sub>2</sub>), 0.66 (Si(2)Me<sub>2</sub>); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99.36 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 86.6 (s, Si(2)), 0.4 (d, Si(1), <sup>2</sup>J<sub>Si,P</sub> = 52 Hz); **<sup>31</sup>P-NMR** (202.46 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 52.7 (s, PCy<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2564 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,Si</sub> = 52 Hz); **Elementaranalyse** (%) ber. für C<sub>32</sub>H<sub>53</sub>Si<sub>2</sub>PMoPt (815.93): C 47.11, H 6.55; gef: C 47.11, H 6.54.

Zweite Spezies: **<sup>1</sup>H-NMR** (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.51 (br s, 4 H), 3.90 (br s, 4 H), 0.67 (br s, 12 H), weitere Signale wurden von den Resonanzen der Cyclohexylgruppen der vorwiegenden Spezies überlagert; **<sup>31</sup>P-NMR** (202.46 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 74.6 ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** und **<sup>29</sup>Si-NMR** Daten konnten nicht erhalten werden.

### 5.3 Quantenchemische Methoden

Die SCF Rechnungen zu **2**, **4**, [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Co]<sup>-</sup> und [Cp<sub>2</sub>Co] wurden von Sandra Schinzel aus der Gruppe von Martin Kaupp mithilfe des TURBOMOLE 5.9 Programmpakets<sup>313</sup> durchgeführt. Die Strukturoptimierungen erfolgten mit RIDFT-Methoden auf dem BP86<sup>314</sup>/de2-TZVP<sup>315,316</sup> Niveau. Die Berechnung der EPR-Parameter wurde unter Verwendung verschiedener Funktionale (BLYP, B3LYP, BHLYP, B-30LYP, B-40LYP)<sup>317–319</sup> und 9s7p4d- (Co)<sup>320–322</sup> beziehungsweise flexiblen IGLO-II (Ligandenatome)<sup>323</sup> Basissätzen durchgeführt.

Die SCF Rechnungen zum Molybdänkomplex **16** wurden von Robert Müller aus dem Arbeitskreis von Martin Kaupp mithilfe des TURBOMOLE 5.10 Programmpakets<sup>313</sup> durchgeführt. Die Modellverbindung **16<sub>cs</sub>** basiert auf den Daten der Röntgenstrukturanalyse, wobei nur die Positionen der Wasserstoffatome auf dem BP86<sup>314</sup>/TZVP<sup>315</sup> Niveau mit einem quasi-relativistischen Pseudopotential für Molybdän<sup>324</sup> optimiert wurden. Die Modellverbindung **16<sub>opt</sub>** wurde hingegen vollständig auf dem B3LYP<sup>317,319</sup>/TZVP Niveau unter Verwendung des 12s6p5d-Basissatzes (Mo)<sup>324</sup> optimiert. Die NPA-Analyse und die Berechnung der Wiberg Bindungsindizes wurde mit dem NBO 3.1 Programm des

Gaussian 03 Programmpakets<sup>325</sup> durchgeführt. Die Analyse der ELF wurde mit einer geringfügig veränderten Version des TopMod Programmes durchgeführt.<sup>326</sup>

Die DFT-Studien zu den Platin-Molybdän-Komplexen **32** und **34** wurden von Krzysztof Radacki aus der Gruppe von Holger Braunschweig mit dem Gaussian 03 Programmpaket<sup>325</sup> durchgeführt. Die DFT Studien wurden unter Verwendung des B3LYP<sup>317,319</sup> Funktionals und 6-31G(d,p)- (H, C, Si, P) beziehungsweise Stuttgart Relativistic Small Core ECP- (Mo, Pt) Basissätze durchgeführt.<sup>327</sup> Die Bindungsindizes nach Wiberg wurden mit dem NBO 5.0G Programmpaket<sup>328</sup> erhalten.

Genauere Angaben zu den Methoden wurden veröffentlicht und sind in den jeweiligen Publikationen nachzulesen:

“Synthesis, Crystal Structure, EPR and DFT Studies, and Redox Properties of [2]Tetramethyldisilacobaltocenophanes”, H. Braunschweig, F. Breher, M. Kaupp, M. Gross, T. Kupfer, D. Nied, K. Radacki, S. Schinzel *Organometallics* **2008**, *27*, 6427–6433.

“Intramolecular Activation of a Disila[2]molybdenocenophanedihydride: Synthesis and Structure of a [1],[1]Metalloarenophane”, T. Arnold, H. Braunschweig, M. Gross, M. Kaupp, R. Müller, K. Radacki *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3014–3020.

“Reactivity of [1],[1]Disilamolybdenocenophane toward Zerovalent Platinum Complexes”, H. Braunschweig, P. Brenner, M. Gross, K. Radacki *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11343–11349.

### 5.4 Kristallstrukturanalyse

Die Kristalldaten wurden mittels Mo<sub>K $\alpha$</sub>  Strahlung und CCD Flächendetektor mit einem Bruker D8 APEX I Diffraktometer mit Graphit Monochromator (**31**) oder mit einem Bruker X8 APEX II Diffraktometer mit Multi-layer Spiegel Monochromator gesammelt. Die Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, mit dem Shelx Software Paket gelöst<sup>329</sup> und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotropisch verfeinert. Allen Wasserstoffatomen wurden soweit nicht anders vermerkt idealisierte Positionen zugewiesen und sie wurden in die Berechnung der Strukturformfaktoren mit einbezogen. Kristallographische Daten (CIF) wurden bei der *Crystallographic Database Cambridge* (CCDC) hinterlegt und können unter [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) angefordert werden. Im Anhang zur Kristallstrukturanalyse (Kapitel 7) sind wichtige Daten und Parameter der Strukturbestimmungen sowie CCDC-Nummern der publizierten Verbindungen angegeben.

## 6 Anhang zu DFT-Studien

		$g_{\text{iso}}$	$g_1$ $g_2$ $g_3$	$A_{\text{iso}}$	$A_1$ $A_2$ $A_3$	$A_{\text{FC}}$	$T_1$ $T_2$ $T_3$	$A_{\text{PC}}$	$A_1^{\text{dip.2}}$ $A_2^{\text{dip.2}}$ $A_3^{\text{dip.2}}$	$\langle S^2 \rangle$	$\rho(\text{Co})$
2	BLYP	1.991	1.899	-129	-357	-140	-281	10	63	0.760	0.713
			2.013		-45		145		-51		
			2.059		15		136		18		
	B3LYP	2.008	1.891	-160	-395	-186	-308	26	99	0.772	0.830
			2.036		-80		166		-59		
			2.099		-4		143		39		
	B30LYP	2.022	1.892	-167	-403	-204	-319	38	121	0.778	0.878
			2.052		-91		174		-61		
			2.122		-7		145		53		
	B40LYP	2.039	1.893	-170	-402	-221	-329	51	147	0.785	0.919
			2.071		-102		181		-63		
			2.151		-4		147		70		
BHLYP	2.056	1.895	-170	-399	-235	-337	65	173	0.790	0.946	
		2.090		-113		186		-64			
		2.181		2		151		86			
Exp.	2.001	1.914	212	424							
		2.005		145							
		2.084		67							
[Cp <sub>2</sub> Co]	BLYP	1.974	1.860	-142	-372	-145	-289	3	62	0.758	0.718
			2.012		-66		149		-70		
			2.050		13		140		18		
	B3LYP	1.993	1.856	-171	-408	-191	-314	19	96	0.769	0.829
			2.035		-99		169		-77		
			2.089		-7		145		39		
	B30LYP	2.009	1.864	-177	-415	-209	-324	32	118	0.774	0.874
			2.051		-107		177		-76		
			2.112		-8		147		53		
	B40LYP	2.028	1.870	-178	-413	-225	-333	46	144	0.780	0.917
			2.071		-116		184		-76		
			2.141		-5		149		71		
BHLYP	2.046	1.876	-178	-409	-238	-342	61	171	0.783	0.940	
		2.091		-125		188		-76			
		2.171		2		153		87			
Exp.	1.765	1.693		484							
		1.755		252							
		1.847		n.a.							
Exp.	1.315	1.140	164	338							
		1.219		83							
		1.585		71							

**Tabelle A1.** Berechnete und spektroskopische EPR Daten für **2** und [Cp<sub>2</sub>Co]. Hyperfeinkopplungen zu <sup>59</sup>Co sind in MHz angegeben.  $g_{\text{iso}}$ : absoluter isotroper  $g$ -Wert;  $g_i$ : anisotroper  $g$ -Wert;  $A_{\text{iso}}$  gesamter isotroper Wert;  $A_i$  anisotroper Anteil des  $A$ -Tensors;  $A_{\text{FC}}$  bzw.  $A_{\text{PC}}$ : isotroper Beitrag des Fermi-Kontakts erster Ordnung bzw. Pseudo-Kontakts zweiter Ordnung (Spin-Bahn) zum  $A$ -Tensor;  $T_i$ : nicht relativistischer anisotroper Tensor erster Ordnung;  $A_i^{\text{dip.2}}$ : Spin-Bahn anisotroper Tensor zweiter Ordnung;  $\rho(\text{Co})$ : Mulliken Spindichte von Co.

## 6 Anhang zu DFT-Studien

Modell	Mo	Si 1	Si 2	C <sub>ipso</sub> 1	C <sub>ipso</sub> 2
$[\{\kappa^1:\eta^5-(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{M}]$ ( <b>16<sub>cs</sub></b> )	-0.50	1.51	1.50	-0.45	-0.45
$[\{\kappa^1:\eta^5-(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{M}]$ ( <b>16<sub>opt</sub></b> )	-0.43	1.45	1.45	-0.44	-0.44
$[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ ( <b>15<sub>cs</sub></b> )	-0.21	1.23	1.24	-0.47	-0.47
$[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ ( <b>15<sub>opt</sub></b> )	-0.16	1.22	1.22	-0.47	-0.47
$[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SiMe}_3)_2]_{\text{opt}}$	-0.30	1.43	1.42		
$[\text{Cp}_2\text{MoH}\{\text{SiH}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}]_{\text{cs}}^{330}$	-0.35	1.26			
$[\text{Cp}_2\text{MoH}\{\text{SiH}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}]_{\text{opt}}^{330}$	-0.23	1.18			

**Tabelle A2.** Ladungen aus NPA. cs: Das Modell basiert auf der Kristallstruktur, nur die Positionen der Wasserstoffatome wurde optimiert (BP86/TZVP); opt: Vollständig optimierte Struktur (B3LYP/TZVP).

## 7 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	2	3	4
CCDC-Nummer	685949	659559	685950
Empirische Formel	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> CoSi <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> NiSi <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> CoF <sub>6</sub> PSi <sub>2</sub>
Temperatur [K]	99(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	8.2595(3)	8.1406(2)	13.1738(5)
<i>b</i> [Å]	10.3127(5)	16.7750(4)	12.7807(4)
<i>c</i> [Å]	8.5719(4)	21.4929(5)	21.3933(7)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	90.380(2)	90.5000(10)	90.00
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	730.12(6)	2934.93(12)	3602.0(2)
<i>Z</i>	2	8	8
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.380	1.372	1.654
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.316	1.462	1.227
<i>F</i> (000)	318	1280	1824
Beugungsbereich	2.38 ≤ $\theta$ ≤ 29.56°	1.54 ≤ $\theta$ ≤ 38.31°	1.90 ≤ $\theta$ ≤ 26.05°
Gemessene Reflexe	28367	69474	129424
Unabhängige Reflexe	3844	11632	3553
GOF	1.197	1.040	1.057
R-Werte	R <sub>1</sub> = 0.0195, wR <sup>2</sup> = 0.0626	R <sub>1</sub> = 0.0412, wR <sup>2</sup> = 0.0755	R <sub>1</sub> = 0.0314, wR <sup>2</sup> = 0.0774
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.353 / -0.436	0.502 / -0.759	0.754 / -0.570

	5	6	9
CCDC-Nummer	659560		
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> Si <sub>2</sub> W	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> BBr <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> W
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge, $\lambda$ [Å]	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 1	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [Å]	6.5827(2)	7.6650(5)	17.3279(4)
<i>b</i> [Å]	8.7450(3)	8.8052(6)	13.6800(3)
<i>c</i> [Å]	11.4819(3)	11.7782(8)	8.5462(2)
$\alpha$ [°]	100.3620(10)	92.897(3)	90.00
$\beta$ [°]	90.3490(10)	107.594(3)	90.00
$\gamma$ [°]	93.1940(10)	92.737(3)	90.00
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	649.09(3)	755.12(9)	2025.84(8)
<i>Z</i>	1	2	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.351	1.893	2.239
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.556	7.785	11.729
<i>F</i> (000)	280	416	1280
Beugungsbereich	2.37 ≤ $\theta$ ≤ 33.02°	2.32 ≤ $\theta$ ≤ 26.08°	2.35 ≤ $\theta$ ≤ 26.36°
Gemessene Reflexe	13535	21211	56243
Unabhängige Reflexe	3612	5592	2163
GOF	1.064	0.997	1.097
R-Werte	R <sub>1</sub> = 0.0249, wR <sup>2</sup> = 0.0624	R <sub>1</sub> = 0.0236, wR <sup>2</sup> = 0.0478	R <sub>1</sub> = 0.0383, wR <sup>2</sup> = 0.0919
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.529 / -0.267	1.325 / -1.068	7.356 / -2.164
Flack-Parameter		-0.002(7)	



	11	12	14
CCDC-Nummer		784546	784547
Empirische Formel	$C_{14}H_{20}Si_2W$	$C_{14}H_{20}Cl_2NbSi_2$	$C_{28}H_{40}Nb_2Si_4$
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge, $\lambda$ [Å]	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pbca$	$Pbca$
$a$ [Å]	10.9262(7)	13.0977(8)	16.1330(16)
$b$ [Å]	9.3883(7)	13.9721(9)	12.5723(12)
$c$ [Å]	16.6886(13)	18.6266(11)	29.670(3)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	122.741(3)	90.00	90.00
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1439.91(18)	3408.7(4)	6018.0(10)
$Z$	4	8	8
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.976	1.591	1.490
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8.165	1.145	0.937
$F(000)$	824	1656	2768
Beugungsbereich	$2.22 \leq \theta \leq 28.32^\circ$	$2.19 \leq \theta \leq 26.00^\circ$	$1.37 \leq \theta \leq 26.09^\circ$
Gemessene Reflexe	59763	15953	52930
Unabhängige Reflexe	3592	3334	5973
GOF	1.280	1.020	1.056
R-Werte	$R_1 = 0.0205,$ $wR^2 = 0.0709$	$R_1 = 0.0325,$ $wR^2 = 0.0557$	$R_1 = 0.0556,$ $wR^2 = 0.0752$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.934 / -1.595	0.452 / -0.309	1.448 / -0.397

	15	16	26
CCDC-Nummer	693086	693087	
Empirische Formel	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> MoSi <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> MoSi <sub>2</sub>	C <sub>29.50</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge, $\lambda$ [Å]	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	7.7080(9)	7.8059(3)	8.844(3)
<i>b</i> [Å]	8.6056(10)	8.1254(3)	11.491(4)
<i>c</i> [Å]	11.5869(12)	11.7444(4)	15.238(6)
$\alpha$ [°]	85.928(5)	82.9310(10)	93.850(8)
$\beta$ [°]	86.092(5)	77.9300(10)	91.250(7)
$\gamma$ [°]	73.772(5)	77.9670(10)	92.368(8)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	735.16(14)	709.96(4)	1543.3(10)
<i>Z</i>	2	2	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.547	1.592	1.687
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.032	1.069	3.126
<i>F</i> (000)	352	348	782
Beugungsbereich	2.76 ≤ $\theta$ ≤ 32.70°	2.57 ≤ $\theta$ ≤ 31.74°	1.78 ≤ $\theta$ ≤ 28.53°
Gemessene Reflexe	4440	21970	13865
Unabhängige Reflexe	4441	3717	7163
GOF	1.055	1.074	1.002
R-Werte	R <sub>1</sub> = 0.0231, wR <sup>2</sup> = 0.0670	R <sub>1</sub> = 0.0225, wR <sup>2</sup> = 0.0560	R <sub>1</sub> = 0.0824, wR <sup>2</sup> = 0.1023
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.683 / -0.776	0.503 / -0.586	0.711 / -1.313

	28	30	31
CCDC-Nummer	729853	729854	778816
Empirische Formel	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> MoN <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> MoNSi <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>80</sub> MoP <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	174(2)
Wellenlänge, $\lambda$ [Å]	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> 2 <sub>1</sub> 2
<i>a</i> [Å]	9.9719(5)	14.7291(6)	18.100(6)
<i>b</i> [Å]	16.5258(8)	9.2343(4)	18.100(6)
<i>c</i> [Å]	15.8369(7)	14.9228(6)	15.019(8)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	103.163(2)	103.621(2)	90.00
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2541.2(2)	1972.61(14)	4920(3)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.366	1.426	1.624
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.626	0.786	6.126
<i>F</i> (000)	1080	880	2376
Beugungsbereich	1.81 ≤ $\theta$ ≤ 30.55°	1.42 ≤ $\theta$ ≤ 30.51°	1.59 ≤ $\theta$ ≤ 28.26°
Gemessene Reflexe	58661	133903	87076
Unabhängige Reflexe	7315	5992	5850
GOF	1.255	1.253	1.149
R-Werte	R <sub>1</sub> = 0.0341, wR <sup>2</sup> = 0.0950	R <sub>1</sub> = 0.0234, wR <sup>2</sup> = 0.0752	R <sub>1</sub> = 0.0354, wR <sup>2</sup> = 0.0702
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.791 / -1.107	0.749 / -1.168	1.896 / -0.489
Flack-Parameter			0.538(6)

	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>
CCDC-Nummer	778817	778818	778819
Empirische Formel	$C_{103.50}H_{176}Mo_2P_4Pt_4Si_4$	$C_{32}H_{53}MoPPtSi_2$	$C_{32}H_{53}MoPPtSi_2$
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge, $\lambda$ [Å]	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	38.232(2)	9.4347(11)	9.1633(12)
$b$ [Å]	13.6822(7)	11.0663(12)	11.3828(16)
$c$ [Å]	20.0104(11)	16.4581(19)	16.167(2)
$\alpha$ [°]	90.00	72.678(3)	93.760(6)
$\beta$ [°]	96.374(3)	85.306(4)	99.869(5)
$\gamma$ [°]	90.00	78.765(3)	104.304(6)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	10402.6(10)	1608.5(3)	1599.5(4)
$Z$	4	2	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.679	1.685	1.694
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.744	4.878	4.905
$F(000)$	5236	816	816
Beugungsbereich	$1.07 \leq \theta \leq 28.35^\circ$	$1.96 \leq \theta \leq 28.32^\circ$	$1.86 \leq \theta \leq 28.34^\circ$
Gemessene Reflexe	229954	47487	58089
Unabhängige Reflexe	25454	7920	7896
GOF	1.093	1.047	1.056
R-Werte	$R_1 = 0.0737,$ $wR^2 = 0.0896$	$R_1 = 0.0221,$ $wR^2 = 0.0531$	$R_1 = 0.0229,$ $wR^2 = 0.0525$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max/min	3.000 / -1.760	4.131 / -1.645	2.194 / -0.922

---

## 8 Literatur

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [3] R. Toni, R. L. Haltermann *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- [4] N. J. Long *Metallocenes - An Introduction to sandwich complexes*, Blackwell Science Ltd., Oxford **1998**.
- [5] P. Jutzi, N. Burford *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990.
- [6] P. Jutzi *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 342–353.
- [7] P. Jutzi *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1–17.
- [8] P. Grebenik, R. Grinter, R. N. Perutz *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 453–490.
- [9] H. Werner, A. Salzer *Synth. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1972**, *2*, 239–248.
- [10] A. Salzer, H. Werner *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 949–950; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 930–932.
- [11] V. Beck, D. O'Hare *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3920–3938.
- [12] D. A. Loginov, D. V. Muratov, A. R. Kudinov *Russ. Chem. Bull.* **2008**, *57*, 1–7.
- [13] A. R. Kudinov, E. V. Mutseneck, D. A. Loginov *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 571–585.
- [14] W. E. Silverthorn *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, *13*, 47–137.
- [15] A. R. Kudinov, E. V. Mutseneck, D. A. Loginov *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 571–585.
- [16] M. Herberhold, T. Hofmann, W. Milius, B. Wrackmeyer *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 175–183.
- [17] M. L. H. Green, D. K. P. Ng *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 439–473.
- [18] K. L. Rinehart, Jr., R. J. Curby, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3290–3291.
- [19] N. D. Jones, R. E. Marsh, J. H. Richards *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 330–336.
- [20] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1927–1928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1803–1804.
- [21] C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa, G. Baum *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 727–729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 684–685.

- [22] S. Zurcher, V. Gramlich, A. Togni *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 355–364.
- [23] W. Buchowicz, L. B. Jerzykiewicz, A. Krasinska, S. Losi, A. Pietrzykowski, P. Zanello *Organometallics* **2006**, *25*, 5076–5082.
- [24] P. Eilbracht *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3136–3141.
- [25] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5152–5173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060–5081.
- [26] H. Braunschweig, T. Kupfer *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 455–465.
- [27] M. Herberhold, T. Baertl *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1692–1698.
- [28] D. M. Heinekey, C. E. Radzewich *Organometallics* **1999**, *18*, 3070–3074.
- [29] E. W. Abel, N. J. Long, A. G. Osborne, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 117–122.
- [30] M. Herberhold, U. Doerfler, B. Wrackmeyer *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [31] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigritz *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2354–2356.
- [32] M. J. Drewitt, S. Barlow, D. O'Hare, J. M. Nelson, P. Nguyen, I. Manners *Chem. Commun.* **1996**, 2153–2154.
- [33] S. Fox, J. P. Dunne, M. Tacke, D. Schmitz, R. Dronskowski *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3039–3046.
- [34] U. F. J. Mayer, J. P. H. Charmant, J. Rae, I. Manners *Organometallics* **2008**, *27*, 1524–1533.
- [35] P. Chadha, J. L. Dutton, M. J. Sgro, P. J. Ragona *Organometallics* **2007**, *26*, 6063–6065.
- [36] P. Ransom, A. Ashley, A. Thompson, D. O'Hare *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1059–1068.
- [37] G. R. Whittell, B. M. Partridge, O. C. Presly, C. J. Adams, I. Manners *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4426–4429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4354–4357.
- [38] I. Matas, G. R. Whittell, B. M. Partridge, J. P. Holland, M. F. Haddow, J. C. Green, I. Manners *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13279–13289.
- [39] J. Honzicek, H. Palackova, I. Cisarova, J. Vinklerek *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 202–207.
- [40] B. Dorer, J. Diebold, O. Weyand, H. H. Brintzinger *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 245–255.
- [41] B. Dorer, M. H. Prosenc, U. Rief, H. H. Brintzinger *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, *62*, 265–278.

- [42] N. Klouras *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *46*, 650–652.
- [43] S. L. J. Conway, L. H. Doerrer, M. L. H. Green, M. A. Leech *Organometallics* **2000**, *19*, 630–637.
- [44] S. L. J. Conway, M. L. H. Green, S. I. Pascu, H. O. Peake *Polyhedron* **2006**, *25*, 406–420.
- [45] P. J. Chirik, D. L. Zubris, L. J. Ackerman, L. M. Henling, M. W. Day, J. E. Bercaw *Organometallics* **2003**, *22*, 172–187.
- [46] J. H. Shin, G. Parkin *Chem. Commun.* **1999**, 887–888.
- [47] D. M. J. Foo, P. Shapiro *Organometallics* **1995**, *14*, 4957–4959.
- [48] G. J. Matare, D. M. Foo, K. M. Kane, R. Zehnder, M. Wagener, P. J. Shapiro, T. Concolino, A. L. Rheingold *Organometallics* **2000**, *19*, 1534–1539.
- [49] F. Schaper, O. Wrobel, R. Schwoerer, H. H. Brintzinger *Organometallics* **2004**, *23*, 3552–3555.
- [50] P. J. Shapiro, R. Zehnder, D. M. Foo, P. Perrotin, P. H. M. Budzelaar, S. Leitch, B. Twamley *Organometallics* **2006**, *25*, 719–732.
- [51] P. J. Sinnema, P. J. Shapiro, D. M. J. Foo, B. Twamley *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10996–10997.
- [52] F. Schaper, M. Rentzsch, M. H. Prosenc, U. Rief, K. Schmidt, H. H. Brintzinger *J. Organomet. Chem.* **1997**, *534*, 67–79.
- [53] D. Churchill, J. H. Shin, T. Hascall, J. M. Hahn, B. M. Bridgewater, G. Parkin *Organometallics* **1999**, *18*, 2403–2406.
- [54] L. Labella, A. Chernega, M. L. H. Green *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, C18–C21.
- [55] L. Labella, A. Chernega, M. L. H. Green *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 395–402.
- [56] S. L. J. Conway, T. Dijkstra, L. H. Doerrer, J. C. Green, M. L. H. Green, A. H. H. Stephens *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2689–2696.
- [57] A. Chernega, J. Cook, M. L. H. Green, L. Labella, S. J. Simpson, J. Souter, A. H. H. Stephens *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3225–3243.
- [58] M. L. H. Green, S. L. J. Conway, L. H. Doerrer *Polyhedron* **2005**, *24*, 1388–1403.
- [59] J. T. Weed, M. F. Rettig, R. M. Wing *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6510–6511.
- [60] P. Eilbracht *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1429–1435.
- [61] F. Amor, P. Royo, T. P. Spaniol, J. Okuda *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 126–131.
- [62] J. Zhao, E. Herdtweck, F. E. Kuehn *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2199–2206.

- [63] P. Apodaca, M. Kumar, F. Cervantes-Lee, H. K. Sharma, K. H. Pannell *Organometallics* **2008**, *27*, 3136–3141.
- [64] H. K. Sharma, K. H. Pannell *Chem. Commun.* **2004**, 2556–2557.
- [65] G. L. Crocco, C. S. Young, K. E. Lee, J. A. Gladysz *Organometallics* **1988**, *7*, 2158–2162.
- [66] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1326–1327.
- [67] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell *Organometallics* **2006**, *25*, 3969–3973.
- [68] H. Bera, H. Braunschweig, R. Doerfler, K. Hammond, A. Oechsner, K. Radacki, K. Uttinger *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12092–12098.
- [69] A. L. McKnight, R. M. Waymouth *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [70] H. Braunschweig, F. M. Breitling *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691–2720.
- [71] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Priermeier *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2025–2028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1946–1949.
- [72] K. Kunz, G. Erker, S. Doering, S. Bredeau, G. Kehr, R. Froehlich *Organometallics* **2002**, *21*, 1031–1041.
- [73] J. Okuda, F. Amor, K. E. Du Plooy, T. Eberle, K. C. Hultsch, T. P. Spaniol *Polyhedron* **1998**, *17*, 1073–1080.
- [74] 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.
- [75] A. Barretta, F. G. Cloke, A. Feigenbaum, M. L. H. Green, A. Gourdon, K. Prout *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 156–158.
- [76] K. S. Chong, M. L. H. Green *Organometallics* **1982**, *1*, 1586–1590.
- [77] H. van der Heijden, B. Hessen *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 27–36.
- [78] A. Raith, P. Altmann, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kuehn *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 608–634.
- [79] H. Lee, J. B. Bonanno, T. Hascall, J. Cordaro, J. M. Hahn, G. Parkin *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1365–1368.
- [80] 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.
- [81] L. E. Schock, C. P. Brock, T. J. Marks *Organometallics* **1987**, *6*, 232–241.
- [82] R. Koch, E. Boelter, J. Stroot, R. Beckhaus *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4539–4544.



- [83] R. Drews, U. Behrens *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 888–894.
- [84] O. Koch, F. Edelmann, U. Behrens *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1313–1324.
- [85] R. Beckhaus, A. Lutzen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, S. Becke, J. Heinrichs *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2112–2115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2056–2058.
- [86] J. E. Bercaw *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5087–5095.
- [87] F. G. Cloke, J. C. Green, M. L. H. Green, C. P. Morley *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 945–946.
- [88] L. E. Schock, C. P. Brock, T. J. Marks *Organometallics* **1987**, *6*, 232–241.
- [89] F. G. Cloke, J. P. Day, J. C. Green, C. P. Morley, A. C. Swain *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 789–796.
- [90] R. J. Hoxmeier, C. B. Knobler, H. D. Kaesz *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3462–3466.
- [91] G. P. Pez *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8072–8078.
- [92] S. Roggan, G. Schnakenburg, C. Limberg, S. Sandhoefner, H. Pritzkow, B. Ziemer *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 225–234.
- [93] A. M. Arif, A. H. Cowley, C. M. Nunn, M. Pakulski *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 994–995.
- [94] M. A. Alvarez, I. Amor, M. E. Garcia, D. Garcia-Vivo, M. A. Ruiz *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6230–6232.
- [95] M. Horacek, R. Gyepes, J. Kubista, K. Mach *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 155–159.
- [96] V. Varga, P. Sindelar, I. Cisarova, M. Horacek, J. Kubista, K. Mach *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 222–226.
- [97] V. V. Burlakov, V. B. Shur, P. M. Pellny, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal *Chem. Commun.* **2000**, 241–242.
- [98] V. Varga, I. Cisarova, M. Horacek, J. Pinkas, J. Kubista, K. Mach *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2009**, *74*, 453–468.
- [99] D. D. Ellis, A. L. Spek *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *C56*, 558–559.
- [100] J. Pinkas, I. Cisarova, R. Gyepes, M. Horacek, J. Kubista, J. Cejka, S. Gomez-Ruiz, E. Hey-Hawkins, K. Mach *Organometallics* **2008**, *27*, 5532–5547.
- [101] W. Kaminsky *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3911–3921.
- [102] T. J. Colacot, N. S. Hosmane *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2659–2668.
- [103] I. Manners *Chem. Commun.* **1999**, 857–865.

- [104] G. R. Whittell, I. Manners *Polym. Prepr.* **2009**, *50*, 326–327.
- [105] V. Bellas, M. Rehahn *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5174–5197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104.
- [106] I. Manners *Polym. Prepr.* **2007**, *48*, 667–668.
- [107] J. C. Green *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 263–272.
- [108] J. W. Lauher, R. Hoffmann *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742.
- [109] P. F. Eiland, R. Pepinsky *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4971.
- [110] W. Buender, E. Weiss *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 65–68.
- [111] P. Seiler, J. D. Dunitz *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2255–2260.
- [112] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, A. J. Lough, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare *Organometallics* **1995**, *14*, 2470–2479.
- [113] R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Manners *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976–10986.
- [114] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. J. Adams, T. Kupfer, K. Radacki, S. Schinzel *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376–11393.
- [115] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8893–8906.
- [116] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5646–5660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5530–5534.
- [117] S. Prashar, A. Antinolo, A. Otero *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 133–154.
- [118] C. Cobzaru, S. Hild, A. Boger, C. Troll, B. Rieger *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 189–211.
- [119] J. Gromada, J. F. Carpentier, A. Mortreux *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397–410.
- [120] C. E. Zachmanoglou, A. Docrat, B. M. Bridgewater, G. Parkin, C. G. Brandow, J. E. Bercaw, C. N. Jardine, M. Lyall, J. C. Green, J. B. Keister *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9525–9546.
- [121] P. C. Moehring, N. J. Coville *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1–29.
- [122] B. Wang *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242–258.
- [123] E. O. Fischer, W. Hafner *Z. Naturforsch.* **1953**, *8b*, 444–445.
- [124] K. L. T. Wong, H. H. Brintzinger *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5143–5146.
- [125] K. M. Simpson, M. F. Rettig, R. M. Wing *Organometallics* **1992**, *11*, 4363–4364.

- [126] J. C. Green, C. N. Jardine *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3767–3770.
- [127] M. Berry, N. J. Cooper, M. L. H. Green, S. J. Simpson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 29–40.
- [128] N. S. Jeong, W. Y. Chan, A. J. Lough, M. F. Haddow, I. Manners *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1253–1263.
- [129] 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.
- [130] A. Berenbaum, F. Jaekle, A. J. Lough, I. Manners *Organometallics* **2002**, *21*, 2359–2361.
- [131] D. E. Herbert, M. Tanabe, S. C. Bourke, A. J. Lough, I. Manners *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4166–4176.
- [132] D. E. Herbert, J. B. Gilroy, W. Y. Chan, L. Chabanne, A. Staubitz, A. J. Lough, I. Manners *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14958–14968.
- [133] N. S. Jeong, I. Manners *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 802–807.
- [134] W. Y. Chan, A. J. Lough, I. Manners *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9227–9230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9069–9072.
- [135] 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.
- [136] T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi *Organometallics* **2000**, *19*, 5005–5009.
- [137] T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2068–2069.
- [138] S. K. Patra, G. R. Whittell, S. Nagiah, C. L. Ho, W. Y. Wong, I. Manners *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3240–3250, S3240/1.
- [139] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- [140] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones *Organometallics* **2007**, *26*, 417–424.
- [141] M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck *Chem. Commun.* **2005**, 1729–1731.
- [142] A. Bartole-Scott, H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, I. Manners, T. Nguyen, K. Radacki, F. Seeler *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1266–1273.
- [143] K. Temple, A. J. Lough, J. B. Sheridan, I. Manners *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2799–2806.
- [144] J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners *Organometallics* **1996**, *15*, 2195–2197.
- [145] K. Temple, F. Jaekle, J. B. Sheridan, I. Manners *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1355–1364.
- [146] P. Nguyen, P. Gomez-Elipe, I. Manners *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515–1548.

- [147] I. Manners *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 371–381.
- [148] A. S. Abd-El-Aziz, I. Manners *Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken **2007**.
- [149] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, J. Zheng, O. Knoll, A. J. Lough, I. Manners *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1409–1415.
- [150] A. B. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Staley, M. S. Wrighton *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6501–6506.
- [151] H. Braunschweig, B. Gruenewald, K. Schwab, R. Sigritz *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4860–4863.
- [152] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, J. B. Gilroy, M. J. Lopez-Gomez, A. J. Lough, J. P. H. Charmant, I. Manners *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12234–12246, S12234/1.
- [153] D. E. Herbert, J. B. Gilroy, A. Staubitz, M. F. Haddow, J. N. Harvey, I. Manners *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1988–1998.
- [154] T. Kondo, K. Yamamoto, M. Kumada *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 315–321.
- [155] M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, K. Yamamoto, M. Ishikawa *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 307–314.
- [156] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 386–392.
- [157] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 109–115.
- [158] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab *Organometallics* **2010**, *29*, 934–938.
- [159] W. Finckh, B. Z. Tang, A. Lough, I. Manners *Organometallics* **1992**, *11*, 2904–2911.
- [160] T. B. Marder, N. C. Norman *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [161] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [162] I. Beletskaya, C. Moberg *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320–2354.
- [163] I. Beletskaya, C. Moberg *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3435–3461.
- [164] T. Ishiyama, N. Miyaura *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392–402.
- [165] M. Herberhold, U. Steffl, B. Wrackmeyer *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 76–81.
- [166] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1545–1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1508–1510.
- [167] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach *Organometallics* **2006**, *25*, 4433–4435.

- [168] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigrütz *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217–8220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [169] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651.
- [170] H. Braunschweig, T. Kupfer *Organometallics* **2007**, *26*, 4634–4638.
- [171] H. Braunschweig, T. Kupfer *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4242–4243.
- [172] N. P. Reddy, T. Hayashi, M. Tanaka *Chem. Commun.* **1996**, 1865–1866.
- [173] U. T. Mueller-Westerhoff, T. J. Haas, G. F. Swiegers, T. K. Leipert *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 229–246.
- [174] T. J. Curphey, J. O. Santer, M. Rosenblum, J. H. Richards *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5249–5250.
- [175] A. Karlsson, A. Broo, P. Ahlberg *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 628–633.
- [176] M. J. Mayor-Lopez, H. P. Luthi, H. Koch, P. Y. Morgantini, J. Weber *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8009–8014.
- [177] J. A. Mangravite, T. G. Traylor *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4461–4466.
- [178] G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1970–1974.
- [179] U. Koelle, P. P. Infelta, M. Graetzel *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 879–883.
- [180] N. G. Connelly, W. E. Geiger *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [181] M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, M. Ishikawa, K. Yamamoto, S. Ikeda, M. Kondo *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 293–305.
- [182] H. Atzkern, P. Bergerat, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudeczek, O. Kahn, B. Kanellakopoulos, F. H. Koehler, M. Ruhs *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 277–286.
- [183] S. Yu. Ketkov, G. A. Domrachev *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 233–242.
- [184] K. R. Gordon, K. D. Warren *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 987–994.
- [185] I. Pavlik, V. Cerny, E. Maxova *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1970**, *35*, 3045–3063.
- [186] A. Abragam, B. Bleaney *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, Oxford **1970**.
- [187] H. J. Keller, K. E. Schwarzhans *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 227–236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 196–205.
- [188] J. H. Ammeter, J. D. Swalen *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 678–698.
- [189] J. H. Ammeter, J. M. Brom, Jr. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *27*, 380–384.
- [190] J. H. Ammeter, N. Oswald, R. Bucher *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 671–682.

- [191] J. H. Ammeter *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 299–325.
- [192] J. Weber, A. Goursot, E. Penigault, J. H. Ammeter, J. Bachmann *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1491–1506.
- [193] L. Zoller, E. Moser, J. H. Ammeter *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6632–6638.
- [194] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882–1893.
- [195] W. E. Geiger, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2632–2634.
- [196] N. El Murr, R. Dabard, E. Laviron *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, C13–C16.
- [197] T. Gennett, M. J. Weaver *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, *186*, 179–190.
- [198] W. E. Geiger *Organometallics* **2007**, *26*, 5738–5765.
- [199] C. Elschenbroich, F. Paganelli, M. Nowotny, B. Neumueller, O. Burghaus *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1599–1606.
- [200] T. J. Peckham, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2069–2078.
- [201] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners *Organometallics* **1994**, *13*, 3703–3710.
- [202] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners *Organometallics* **1993**, *12*, 823–829.
- [203] P. Jutzi, R. Krallmann, G. Wolf, B. Neumann, H. G. Stammer *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2391–2399.
- [204] K.-H. Thiele, C. Schliessburg, K. Baumeister, K. Hassler *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1806–1810.
- [205] R. J. Thompson, J. C. Davis, Jr. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1464–1467.
- [206] R. D. Adams, F. A. Cotton, G. A. Rusholme *J. Coord. Chem.* **1972**, *1*, 275–283.
- [207] D. Lentz *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 560–563.
- [208] P. L. Panson, W. H. Stubbs *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 466.
- [209] E. O. Fischer, C. Palm *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1725–1731.
- [210] S. Nlate, E. Hedtweck, R. A. Fischer *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1957–1959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1861–1863.
- [211] Y. Zhang, S. Xu, X. Zhou *Organometallics* **1997**, *16*, 6017–6020.
- [212] H. Sun, X. Teng, X. Huang, Z. Hu, Y. Pan *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 268–275.

- [213] H. Sun, S. Xu, X. Zhou, H. Wang, R. Wang, X. Yao *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, C41–C43.
- [214] D. Chen, J. Guo, S. Xu, H. Song, B. Wang *Organometallics* **2007**, *26*, 4212–4219.
- [215] W. Xie, B. Wang, X. Dai, S. Xu, X. Zhou *Organometallics* **1998**, *17*, 5406–5410.
- [216] H. Bera, H. Braunschweig, R. Doerfler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler *Organometallics* **2010**.
- [217] M. L. H. Green, J. A. McCleverty, L. Pratt, G. Wilkinson *J. Chem. Soc.* **1961**, 4854–4859.
- [218] G. Parkin, J. E. Bercaw *Polyhedron* **1988**, *7*, 2053–2082.
- [219] J. W. Bruno, J. C. Huffman, K. G. Caulton *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 444–445.
- [220] D. F. Shriver *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3509–3510.
- [221] M. P. Johnson, D. F. Shriver *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 301–304.
- [222] H. Braunschweig, T. Wagner *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613–1614.
- [223] H. Braunschweig, T. Wagner *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1618–1620.
- [224] H. Braunschweig, C. Kollann *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *54*, 839–842.
- [225] L. H. Doerrer, A. J. Graham, D. Haussinger, M. L. H. Green *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 813–820.
- [226] D. F. Foust, R. D. Rogers, M. D. Rausch, J. L. Atwood *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5646–5650.
- [227] G. W. Parshall, F. N. Tebbe *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3793–3795.
- [228] M. L. H. Green *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 27–35.
- [229] J. F. Hartwig, X. He *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 315–317.
- [230] E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 964–965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 958–959.
- [231] T. Mise, M. Maeda, T. Nakajima, K. Kobayashi, I. Shimizu, Y. Yamamoto, Y. Wakatsuki *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 155–162.
- [232] C. Persson, C. Andersson *Organometallics* **1993**, *12*, 2370–2371.
- [233] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, C. B. Hollandsworth *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 982–985.
- [234] S. Sabo-Etienne, B. Chaudret *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2077–2091.
- [235] J. C. Green, A. Scottow *New J. Chem.* **1999**, *23*, 651–655.

- [236] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [237] M. Amati, F. Lelj *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 1406–1414.
- [238] Y. Kawano, K. Yamaguchi, S. y. Miyake, T. Kakizawa, M. Shimoï *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6920–6931.
- [239] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175–292.
- [240] T. S. Koloski, D. C. Pestana, P. J. Carroll, D. H. Berry *Organometallics* **1994**, *13*, 489–499.
- [241] K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, S. R. Critchley, B. Denton, G. V. Rees *Acta Cryst.* **1974**, *30B*, 2290–2304.
- [242] A. Antinolo, F. Carrillo-Hermosilla, M. Fajardo, J. Fernandez-Baeza, S. Garcia-Yuste, A. Otero *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 43–72.
- [243] A. Antinolo, F. Carrillo-Hermosilla, B. Chaudret, M. Fajardo, J. Fernandez-Baeza, M. Lanfranchi, H. H. Limbach, M. Maurer, A. Otero, M. A. Pellinghelli *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7873–7881.
- [244] M. D. Curtis, L. G. Bell, W. M. Butler *Organometallics* **1985**, *4*, 701–707.
- [245] D. M. Heinekey *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6074–6077.
- [246] R. D. Wilson, T. F. Koetzle, D. W. Hart, A. Kvik, D. L. Tipton, R. Bau *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1775–1781.
- [247] L. J. Guggenberger *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 294–301.
- [248] M. Gerloch, R. Mason *J. Chem. Soc.* **1965**, 296–304.
- [249] P. Rademacher *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1572–1576.
- [250] K. B. Wiberg *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [251] J. Schraml, D. C. Nguyen, V. Chvalovsky, M. Magi, E. Lippmaa *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C5–C7.
- [252] M. L. Filleux-Blanchard, D. A. Nguyen *Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 12–16.
- [253] M. C. Cassani, M. J. Davies, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1595–1604.
- [254] W. J. Evans, N. A. Siladke, J. W. Ziller *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 796–800.
- [255] H. Steinert, H. W. Lerner, M. Bolte *Acta Crystallogr.* **2008**, *E64*, o880, o880/1–o880, o880/10.
- [256] G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, S. F. Vyboishchikov, D. A. Lemenovskii, J. A. K. Howard *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2947–2964.
- [257] D. H. Berry, J. Chey, H. S. Zipin, P. J. Carroll *Polyhedron* **1991**, *10*, 1189–1201.



- [258] G. E. Herberich, U. Englert, W. Fassbender *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 303–314.
- [259] A. Nakamura, M. Aotake, S. Otsuka *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3456–3462.
- [260] M. Retboell, K. A. Joergensen *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6403–6405.
- [261] J. H. Shin, W. Savage, V. J. Murphy, J. B. Bonanno, D. G. Churchill, G. Parkin *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1732–1753.
- [262] E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreissl, G. Huttner *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3467–3480.
- [263] K. H. Doetz, F. Kroll, K. Harms *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 169–176.
- [264] A. M. Martins, M. J. Calhorda, C. C. Romao, C. Voelkl, P. Kiprof, C. Filippou *J. Organomet. Chem.* **1992**, *423*, 367–390.
- [265] J. F. Hartwig *Nature* **2008**, *455*, 314–322.
- [266] N. Miyaura, A. Suzuki *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [267] I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.
- [268] J. K. Stille *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1771–1780.
- [269] J. K. Stille *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524.
- [270] H. Ogino, H. Tobita *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 223–290.
- [271] P. Braunstein, C. De Meric de Bellefon, S. E. Bouaoud, D. Grandjean, J. F. Halet, J. Y. Saillard *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5282–5292.
- [272] S. Shimada, Y. H. Li, M. L. N. Rao, M. Tanaka *Organometallics* **2006**, *25*, 3796–3798.
- [273] H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto *Organometallics* **1997**, *16*, 4696–4704.
- [274] A. Gadek, A. Kochel, T. Szymanska-Buzar *Organometallics* **2003**, *22*, 4869–4872.
- [275] K. H. Pannell, H. K. Sharma, R. N. Kapoor, F. Cervantes-Lee *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9315–9316.
- [276] Y. Zhang, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell *Organometallics* **2003**, *22*, 2517–2524.
- [277] C. Archambault, R. Bender, P. Braunstein, S. E. Bouaoud, D. Rouag, S. Golhen, L. Ouahab *Chem. Commun.* **2001**, 849–850.
- [278] P. Braunstein, J. M. Jud, Y. Dusausoy, J. Fischer *Organometallics* **1983**, *2*, 180–183.
- [279] G. Paiaro, L. Pandolfo, P. Ganis, G. Valle *Organometallics* **1991**, *10*, 1527–1530.
- [280] B. L. Shaw, M. F. Uttley *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 918–919.

- [281] J. D. Feldman, G. P. Mitchell, J. O. Nolte, T. D. Tilley *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1127–1136.
- [282] M. Hirotsu, T. Nunokawa, K. Ueno *Organometallics* **2006**, *25*, 1554–1556.
- [283] M. Tanabe, K. Osakada *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 201–208.
- [284] U. Bodensieck, P. Braunstein, W. Deck, T. Faure, M. Knorr, C. Stern *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2561–2564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2440–2442.
- [285] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4350–4356.
- [286] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 1066–1069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [287] H. Braunschweig, G. R. Whittell *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133.
- [288] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2395–2409.
- [289] S. Lachaize, S. Sabo-Etienne *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2115–2127.
- [290] Z. Lin *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 239–245.
- [291] R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2630–2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592.
- [292] A. J. Schultz, K. L. Stearley, J. M. Williams, R. Mink, G. D. Stucky *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3303–3306.
- [293] G. J. Kubas *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York **2001**.
- [294] G. Aullon, A. Lledos, S. Alvarez *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2036–2039; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1956–1959.
- [295] S. K. Brayshaw, E. L. Sceats, J. C. Green, A. S. Weller *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 6921–6926.
- [296] W. Chen, S. Shimada, M. Tanaka *Science* **2002**, *295*, 308–310.
- [297] R. H. Crabtree *Science* **2002**, *295*, 288–289.
- [298] G. I. Nikonov *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1375–1377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1335–1337.
- [299] E. C. Sherer, C. R. Kinsinger, B. L. Kormos, J. D. Thompson, C. J. Cramer *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2033–2036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1953–1956.
- [300] K. Hinkelmann, J. Heinze, H. T. Schacht, J. S. Field, H. Vahrenkamp *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5078–5091.
- [301] J. Heinze *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831–848.

- [302] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky *Organometallics* **2003**, *22*, 877–878.
- [303] G. W. A. Fowles, D. A. Rice, R. A. Walton *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 3119–3131.
- [304] L. G. L. Ward *Inorg. Synth.* **1971**, *13*, 154–164.
- [305] S. F. Pedersen, J. B. Hartung, Jr., E. J. Roskamp, P. S. Dragovich, C. J. Ruffing, B. A. Klein *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 119–123.
- [306] C. Persson, C. Andersson *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *203*, 235–238.
- [307] T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9582–9583.
- [308] A. N. Chernega, A. J. Graham, M. L. H. Green, J. Haggitt, J. Lloyd, C. P. Mehnert, N. Metzler, J. Souter *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2293–2303.
- [309] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5182–5184.
- [310] J. K. Gong, C. A. Wright, D. L. Delaet, C. P. Kubiak, M. Miller, M. Y. Darensbourg *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 210–213.
- [311] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 110–111.
- [312] T. Yoshida, S. Otsuka *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 113–119.
- [313] R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, C. Koelmel *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [314] A. D. Becke *Phys. Rev. A: Gen. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [315] F. Weigend, R. Ahlrichs *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [316] F. Weigend *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [317] A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [318] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [319] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785–789.
- [320] M. Munzarova, M. Kaupp *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9966–9983.
- [321] M. L. Munzarova, P. Kubacek, M. Kaupp *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11900–11913.
- [322] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [323] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler *In NMR Basis Principles and Progress*, Springer-Verlag, Heidelberg **1990**.
- [324] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.

- [325] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Jr. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersso, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi *Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc.* Pittsburgh **2003**.
- [326] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi *Comput. Chem.* **1999**, *23*, 597–604.
- [327] Basissätze wurden der Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database (Version 02/25/04) entnommen; entwickelt und vertrieben von der Molecular Science Computing Facility des Environmental and Molecular Sciences Laboratory, welches Teil des Pacific Northwest Laboratory (P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA) ist und vom U.S. Department of Energy finanziert wurde.
- [328] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold *NBO Version 5.0*, Theoretical Institute, University of Wisconsin, Madison **2001**.
- [329] G. M. Sheldrick *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [330] S. H. A. Petri, B. Neumann, H. G. Stammer, P. Jutzi *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 317–329.