



Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

Synthese, Charakterisierung und Reaktivität heteroleptischer $[n]$ Metalloarenophane

Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von

Marco Fuß
aus Gunzenhausen

Würzburg 2011

Synthese, Charakterisierung und Reaktivität heteroleptischer [*n*]Metalloarenophane

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

vorgelegt von

Marco Fuß
aus Gunzenhausen

Würzburg 2011

Eingereicht am: 25.07.2011

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: Prof. Dr. Volker Engel
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 21.09.2011

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meiner Familie und Katharina

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

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Holger Braunschweig, Marco Fuß, Swagat K. Mohapatra, Katharina Kraft, Thomas Kupfer, Melanie Lang, Krzysztof Radacki, Constantin G. Daniliuc, Peter G. Jones, Matthias Tamm

Synthesis and Reactivity of Boron-, Silicon, and Tin-Bridged *ansa*-Cyclopentadienyl–Cycloheptatrienyl Titanium Complexes (Troticenophanes)

Chem. Eur. J. **2010**, *16*, 11732–11743.

Holger Braunschweig, Marco Fuß, Thomas Kupfer, Krzysztof Radacki

Selective Dilithiation of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ and Subsequent Conversion into Neutral and Cationic *ansa*-Complexes

J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 5780–5783.

Christopher J. Adams, Holger Braunschweig, Marco Fuß, Katharina Kraft, Thomas Kupfer, Ian Manners, Krzysztof Radacki, George R. Whittell

Syntheses of Group 4 *ansa*-Trovacene Complexes and Conversion of [1]Silatrovacenophanes to Paramagnetic Metallopolymers by Ring-Opening Polymerization

Chem. Eur. J. **2011**, *17*, 10379–10387.

Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Gelegenheit in seinem Arbeitskreis meine Doktorarbeit unter idealen Bedingungen anfertigen zu können sowie für die interessante Themenstellung und die stete Diskussionsbereitschaft. Sein immerwährendes Vertrauen, die nie nachlassende Begeisterung und die gewährte forschersiche Freiheit haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen – Vielen Dank.

Meinen Laborkollegen *Jürgen Bauer, Dr. Rainer Dörfler* und *Klaus Dück* für das immer angenehme, lustige Arbeitsklima und zahlreiche konstruktive Diskussionen.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des *Arbeitskreises Braunschweig* für die gute Arbeitsatmosphäre und die unkomplizierte Zusammenarbeit. Besonders bedanken möchte ich mich in diesem Zusammenhang bei *Dr. Manuela Groß, Katharina Kraft* und *Dr. Achim Schneider* für die schöne Zeit mit ihnen während der letzten Jahre.

Dr. Thomas Kupfer für die gewissenhafte Durchsicht dieses Manuskripts, die Bereitstellung diverser Chemikalien sowie unzählige Hilfestellungen praktischer und theoretischer Natur – Herzlichen Dank.

Klaus Dück und *Melanie Lang* für die zuverlässige Mitarbeit im Rahmen ihrer Forschungspraktika.

Dr. Justin Wolf für zahlreiche Ratschläge und praktische Tipps, insbesondere die Einführung in die Säulenchromatographie und die GC/MS-Analyse.

Prof. Dr. Ian Manners für die Möglichkeit, während meiner Diplom- und Doktorarbeit zwei Forschungsaufenthalte in seinem Arbeitskreis absolvieren zu dürfen. In diesem Zusammenhang danke ich vor allem *Dr. George R. Whittell* für die ausgezeichnete Betreuung während meiner Zeit in Bristol.

Dr. Rüdiger Bertermann, Dr. Carsten Kollann und *Marie-Luise Schäfer* für den NMR-Service.

Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Thomas Kupfer und *Katharina Kraft* für die Anfertigung zahlreicher Kristallstrukturen.

Liselotte Michels und *Sabine Timroth* für die Durchführung der Elementaranalysen und – falls notwendig – die sehr kurzen Wartezeiten. Außerdem danke ich *Dr. Stephan Wagner* für die Anfertigung der Massenspektren.

Dr. Christopher J. Adams und *Dr. George R. Whittell* für die ESR-spektroskopischen Untersuchungen.

Berthold Fertig für die Herstellung und Reparatur diverser Glasgeräte sowie der *gesamten Werkstatt* und *Alfred Schertzer* für ihre Unterstützung.

Den Damen vom Sekretariat – *Birgit Vogel-Zepke* und *Sabine Timroth* – für die stets problemlose Abwicklung von Verwaltungsangelegenheiten.

Allen voran *meinen Eltern*, die mir das Studium ermöglicht und mich während meiner gesamten Studienzeit immer bedingungslos unterstützt haben – Danke für alles. Darüber hinaus danke ich meinem Bruder *Tino* für die Ablenkung vom manchmal schwierigen Unialltag und die schöne Zeit mit ihm.

Zuletzt meiner Freundin *Katharina*, die mich stets liebevoll unterstützt und mir besonders in den Wochen bei der Erstellung dieses Manuskripts den Rücken freigehalten hat. Die Zeit mit dir ist wunderschön und ich hoffe, wir verbringen eine lange, glückliche Zukunft miteinander – Alles Liebe.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström	M	Metall
a_{iso}	isotrope Hyperfein- kopplungskonstante	M^+	Molekülion
Ar ^f	3,5-Bis(trifluormethyl)-phenyl-; 3,5-(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₃	Me	Methyl-; CH ₃
ber.	berechnet	Me ₂ Ntsi	C(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ NMe ₂
Bu	Butyl-; C ₄ H ₉	Mes	Mesityl-; 2,4,6-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂
bzgl.	bezüglich	MO	Molekülorbital
bzw.	beziehungsweise	MS	Massenspektrometrie
ca.	circa	m/z	Masse zu Ladung
Cht	Cycloheptatrienyl-; (η^7 -C ₇ H ₇)	nm	Nanometer
Cod	1,5-Cyclooctadien-; (η^4 -C ₈ H ₁₂)	NMR	kernmagnetische Resonanz
Cot	Cyclooctatetraenyl-; (η^8 -C ₈ H ₈)	PDI	Polydispersitätsindex
Cp	Cyclopentadienyl-; (η^5 -C ₅ H ₅)	PFS	Poly(ferrocenylsilan)
Cp'	(η^5 -C ₅ H ₄ tBu)	Ph	Phenyl-; C ₆ H ₅
Cy	Cyclohexyl-; C ₆ H ₁₁	pmdta	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyl- diethylentriamin; C ₉ H ₂₃ N ₃
d	Dublett bzw. Tage	ppm	parts per million
DSC	differential-scanning- calorimetry	R	Rest
E	Element	Red.	Reduktionsmittel
EI	Elektronenionisation	ROP	Ringöffnende Polymerisation
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz	RT	Raumtemperatur
Et	Ethyl-; C ₂ H ₅	s	Singulett
g_{iso}	isotroper <i>g</i> -Tensor	sept	Septett
GC	Gaschromatographie	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl-; CMe ₃
gef.	gefunden	thf	Tetrahydrofuran; C ₄ H ₈ O
GPC	Gel-Permeations- Chromatographie	tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- ethylendiamin; C ₆ H ₁₆ N ₂
h	Stunden	vgl.	vergleiche
HV	Hochvakuum	vs.	versus
<i>i</i>	<i>ipso</i> -	X _A	Zentroid der Ringeinheit A
IMe	1,3,4,5-Tetramethyl-imidazolin- 2-yliden; C ₇ H ₁₂ N ₂	z. B.	zum Beispiel
<i>J</i>	Kopplungskonstante	α	Kippwinkel
L	Ligand	β	Auslenkung
Lit.	Literatur	γ	Torsionswinkel
m	Multipllett	δ	Deformationswinkel bzw. chemische Verschiebung
		Ø	Durchschnitt
		λ_{max}	Absorptionsmaximum
		\sum_A	Winkelsumme um das Atom A
		θ	Öffnungswinkel
		$\omega_{1/2}$	Halbwertsbreite

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	19
1. Allgemeines und Definitionen	19
2. Metallierungsreaktionen von Sandwichverbindungen	22
3. Synthese und Reaktivität von $[n]$ Metalocenophanen	23
4. Molekülorbitalbetrachtungen zu Ferrocen und abgeleiteten <i>ansa</i> -Verbindungen	28
5. Ringöffnende Polymerisation von $[n]$ Ferrocenophanen	29
6. <i>Ansa</i> -Verbindungen von Bis(benzol)metall-Komplexen	34
7. Synthese und Reaktivität heteroleptischer <i>ansa</i> -Komplexe	39
8. Kationische <i>ansa</i> -Komplexe	47
9. Zielsetzung	49
II. Ergebnisse und Diskussion	50
1. $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (14)	50
1.1 Alternative Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (14)	50
1.2 Synthese von $[n]$ Troticenophanen ($n = 1, 2, 3$)	52
1.2.1 Versuche zur Darstellung von $[1]$ Troticenophanen	52
1.2.2 Synthese von $[2]$ Troticenophanen	54
1.2.3 Darstellung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (170)	59
1.3 UV-Vis-Spektroskopie	61
1.4 Reaktivität von $[2]$ Troticenophanen	62
1.4.1 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (165) mit CNTBu	62
1.4.2 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BNMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (172)	64
1.4.3 Reaktivität von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (165) gegenüber PMe_3	66
1.4.4 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2\text{tBu}_4]$ (167) mit Chalkogenen	67
2. $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (135)	70
2.1 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (178)	71
2.2 Darstellung von $[n]$ Titanoarenophanen ($n = 1, 2, 3$)	73
2.2.1 Versuche zur Synthese von $[1]$ Titanoarenophanen	73
2.2.2 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (178) mit $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ und $\text{Cl}_2\text{Sn}_2\text{tBu}_4$	75
2.2.3 Darstellung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (191)	77
2.3 Reaktivität von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (135) und $[n]$ Titanoarenophanen ($n = 2, 3$)	79
2.3.1 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (135) mit $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{PF}_6]$	79
2.3.2 Oxidation von $[n]$ Titanoarenophanen ($n = 2, 3$)	80
3. $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (15)	86
3.1 Synthese von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (199)	87
3.2 Synthese von $[n]$ Trovacenophanen ($n = 1, 2$)	89
3.2.1 Darstellung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{ERR}']$ (202: $E = \text{Si}, R = \text{Me}, R' = i\text{Pr}$; 203: $E = \text{Ge}, R = R' = \text{Me}$)	89

3.2.2 Reaktion von $[V(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^7-C_7H_6Li)] \cdot pmdta$ (199) mit $Cl_2Sn_2tBu_4$	92
3.3 ESR-Spektroskopie	94
3.4 Ringöffnende Polymerisation von [1]Silatrovacenophanen	96
4. $[Cr(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$ (107)	101
4.1 Struktur von $[Cr(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$ (107)	101
4.2 Synthese von $[Cr(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^6-C_6H_5Li)] \cdot pmdta$ (212)	102
4.3 Ansa-Komplexe von $[Cr(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$ (107)	105
4.3.1 Darstellung von [1]Chromoarenophanen	105
4.3.2 Synthese von [2]Chromoarenophanen	108
4.3.3 Darstellung von $[Cr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2)(\eta^6-C_6H_5SiMe_2)CH_2]$ (223)	110
4.4 UV-Vis-Spektroskopie	111
4.5 Umsetzung von $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)Sn_2tBu_2]$ (219) mit $[Pt(PEt_3)_3]$	112
5. $[Mn(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$ (13)	115
5.1 Darstellung von [n]Manganoarenophanen ($n = 1, 2$)	115
5.1.1 Synthese von [1]Manganoarenophanen	115
5.1.2 Umsetzung von $[Mn(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^6-C_6H_5Li)] \cdot pmdta$ (101) mit $Cl_2Sn_2tBu_4$	118
5.2 Darstellung von $[Mn(\eta^5-C_5H_4Sn_2tBu_2)(\eta^6-C_6H_5Sn_2tBu_2)S]$ (233)	119
III. Zusammenfassung	121
IV. Summary	128
V. Experimenteller Teil	134
1. Allgemeine Verfahren	134
1.1 Arbeitstechnik und Analytik	134
1.2 Ausgangsverbindungen	135
2. $[Ti(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$ (14)	136
3. $[Ti(\eta^5-C_5H_5)(\eta^8-C_8H_8)]$ (135)	144
4. $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$ (15)	151
5. $[Cr(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$ (107)	154
6. $[Mn(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$ (13)	159
VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse	163
VII. Literatur	172

I. Einleitung

1. Allgemeines und Definitionen

Mit der gezielten Synthese des Ferrocens, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**1**), durch *T. Kealy* und *P. Pauson* und dessen struktureller Aufklärung durch die Gruppen um *E. Fischer* und *G. Wilkinson* gelang zu Beginn der 1950er Jahre die Etablierung einer bis dahin unbekanntem Verbindungsklasse.^[1-4] Entgegen der ursprünglichen Vermutung sind die beiden Cp-Reste $[\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ nicht jeweils über ein Kohlenstoffatom sondern gleichmäßig über alle fünf Ringatome an das Eisenzentrum gebunden, wobei die carbocyclischen Liganden hierbei eine parallele Anordnung zueinander einnehmen. In der Folge wurden große Anstrengungen unternommen, das Strukturmotiv des η^5 -koordinierten Cp-Rings auf andere Übergangsmetalle und Hauptgruppenelemente zu übertragen und es ist gelungen, eine Vielzahl an Metallocenen oder davon abgeleiteten Verbindungen darzustellen (Abbildung 1).^[5,6]

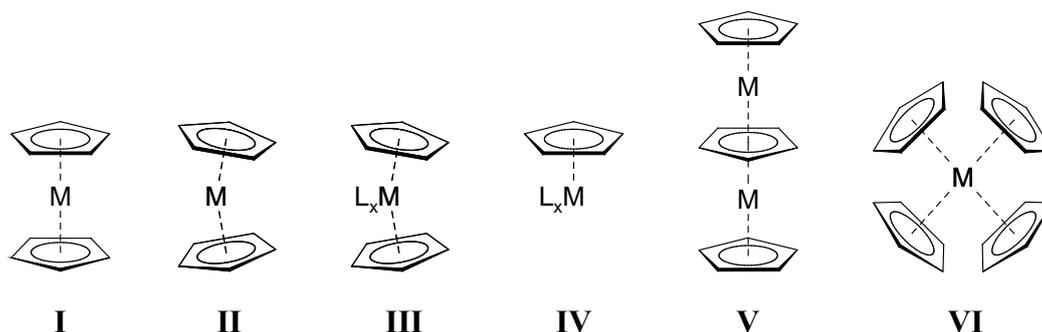


Abbildung 1. Verschiedene Verbindungsklassen mit η^5 -koodinierten Cp-Liganden.

Metallocene und verwandte Substanzen lassen sich dabei in verschiedene Gruppen unterteilen. In Verbindungen der Kategorie **I** sind beide Cp-Ringe parallel zueinander ausgerichtet, wobei eine ekliptische oder gestaffelte Konformation eingenommen werden kann. Dieses Strukturmotiv wurde für eine Reihe an Nebengruppenelementen wie beispielsweise Eisen,^[7,8] Ruthenium,^[9] Cobalt^[10] oder Nickel^[11] verwirklicht. Theoretische Studien von *J. Green* et al. haben gezeigt, dass die Bevorzugung der parallelen Ausrichtung dabei eng mit der d-Elektronenkonfiguration des Zentralmetallatoms verknüpft ist.^[12,13] Im Unterschied zu **1** weisen die beiden Ringe im Stannocen, $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**2**), aufgrund des freien Elektronenpaares am Sn-Atom eine gewinkelte Anordnung auf (**II**).^[14] Wegen des

ausgeprägten Elektronenmangels neigen Metallocene der frühen Übergangsmetalle wie $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**3**) zur Dimerisierung,^[15-17] so dass monomere Spezies nur durch Koordination weiterer Liganden am Metallzentrum erhalten werden können (**III**).^[18-20] Durch die Ausbildung dieser zusätzlichen Bindungen in $[\text{Cl}_2\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**4**) wird die energetisch ungünstige Abwinkelung der Cp-Ringe ausgeglichen. Anwendung finden solche Systeme als Präkatalysatoren in der Ziegler-Natta-ähnlichen Olefinpolymerisation.^[21-23] Die formale Substitution eines Cp-Rings in **I** durch mehrere σ -Donor- und/oder σ -Donor-/ π -Akzeptor-Liganden wie Halogenide,^[24] Carbonyle,^[25,26] Borylene,^[27] Nitrosyle^[28] oder Phosphane^[29] hat es darüber hinaus ermöglicht, eine große Bandbreite an Halbsandwichkomplexen (**IV**) darzustellen. Dagegen ist die kationische Verbindung $[\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$ (**5**) das bisher einzige Beispiel für einen Tripeldeckerkomplex (**V**), der nur unsubstituierte Cp-Ringe aufweist.^[30] Vor allem bei den frühen Übergangsmetallen und den Actinoiden ist es zudem möglich, mehr als zwei Cp-Liganden in die Koordinationssphäre des Zentralmetallatoms einzuführen (**VI**), was jedoch mit einer Variation der Bindungsmodi (η^1 vs. η^5) einhergehen kann.^[31,32] Die Verknüpfung der Ringe über eine Brücke in **I** und **III** führt zur Klasse der $[n]$ Metallocenophane, auch *ansa*-Metallocene genannt, wobei n die Anzahl der Brückenatome wiedergibt (Abbildung 2).

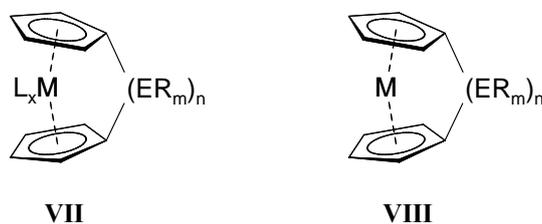


Abbildung 2. Ungespannte (**VII**) und gespannte (**VIII**) $[n]$ Metallocenophane.

Während Metallocenophane des Typs **VII** im Allgemeinen nur eine geringe Veränderung der Geometrie der Sandwicheinheit aufweisen, kommt es bei **VIII** zu einer signifikanten Auslenkung der beiden Ringe aus der parallelen Lage. Die geneigte Anordnung in **VIII** ist mit dem Aufbau von Molekülspannung verbunden, weshalb Verbindungen dieser Klasse auch als gespannte Metallocenophane bezeichnet werden. Demgegenüber gelten Vertreter der Gruppe **VII** als ungespannte Metallocenophane.

Zur Charakterisierung von verbrückten Metallocenen werden verschiedene Parameter herangezogen. Die Abweichung der π -gebundenen Liganden aus der coplanaren Anordnung

wird durch den Kippwinkel α und den Deformationswinkel δ angezeigt (Abbildung 3). Darüber hinaus wird die geometrische Umgebung des Brückenelements durch die Winkel β und θ beschrieben. Die Werte dieser Parameter stehen hierbei in direktem Zusammenhang mit dem Kovalenzradius des Zentralmetallatoms und dem sich daraus ergebenden Ring–Ring-Abstand sowie mit der Anzahl und den Kovalenzradien der verbrückenden Atome. Für $[n]$ Metalloenophane mit einer mehratomigen Brücke und für $[n.n]$ Metalloenophane – den formalen Dimeren der $[n]$ Metalloenophane – wird zusätzlich der Torsionswinkel γ zur Beschreibung der Molekülstruktur herangezogen (Abbildung 3).

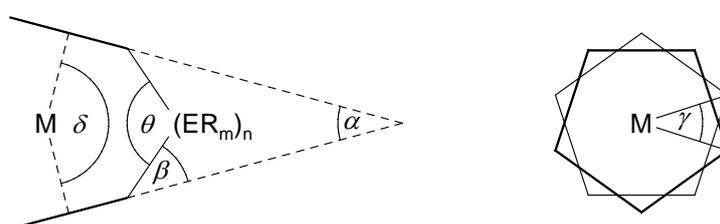


Abbildung 3. Parameter zur Charakterisierung von *ansa*-Metalloenophanen.

Die Darstellung von $[n]$ Metalloenophanen kann durch verschiedene Synthesestrategien bewerkstelligt werden. Dabei hat sich die Salzeliminierung zwischen dimetallierten Sandwichkomplexen und geeigneten Elementdihalogeniden als die mit Abstand am meisten angewandte Variante etabliert (**A**; Abbildung 4), da diese nicht auf Metalloene beschränkt ist, sondern auch auf homo- und heteroleptische Systeme mit den cyclischen π -Perimetern (η^4 -C₄Me₄), (η^5 -C₅H₅), (η^6 -C₆H₆) und (η^7 -C₇H₇) übertragen werden kann (siehe I.6 und I.7).^[13,33] Die für diesen Ansatz benötigten dimetallierten Vorstufen sind jedoch nicht für alle Metalloene zugänglich (z. B. [Co(η^5 -C₅H₅)₂] (**6**), [Ni(η^5 -C₅H₅)₂] (**7**) und **4**), weshalb auch alternative Zugangswege wie die Salzeliminierungsreaktion zwischen Übergangsmetallhalogeniden und dianionischen Ligandensystemen entwickelt wurden (**B**; Abbildung 4).

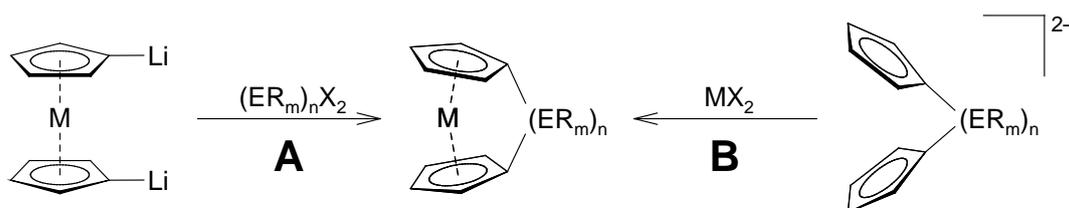


Abbildung 4. Verschiedene Strategien zur Darstellung von $[n]$ Metalloenophanen.

2. Metallierungsreaktionen von Sandwichverbindungen

Während zur Synthese von gespannten *ansa*-Komplexen der Zusammensetzung $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{ER}_m)_n]$ prinzipiell verschiedene Strategien angewandt werden können, ist die Darstellung heteroleptischer $[n]$ Metalloarenophane auf die Salzeliminierungsreaktion zwischen dimetallierten Sandwichverbindungen und Elementdihalogeniden beschränkt.^[13,33] In den vergangenen zehn Jahren wurden große Anstrengungen unternommen, die etablierte Chemie der $[n]$ Ferrocenophane auf andere Sandwichsysteme zu übertragen. In diesem Zusammenhang konnten dilithiierte Spezies basierend auf $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**8**),^[34,35] $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**9**: M = V; **10**: M = Cr; **11**: M = Mo),^[36-38] $[\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**12**),^[39] $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**13**)^[40,41] und $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**14**: M = Ti; **15**: M = V; **16**: M = Cr)^[42-46] isoliert und charakterisiert werden. Zuvor blieben strukturelle Daten lange Zeit auf die Ferrocenderivate $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2] \cdot \frac{2}{3} \text{tmeda}$ (**17**) (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) und $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2] \cdot \text{pmdta}$ (**18**) (pmdta = *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin) beschränkt,^[34,35] was sicherlich eng mit der extremen Empfindlichkeit solcher Substanzen gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit verbunden ist. Der Zugang zu dieser Verbindungsklasse gelingt durch Umsetzung der Sandwichkomplexe mit Lithiumalkylen in Anwesenheit chelatisierender Amine wie tmeda oder pmdta. In den Metallierungsreaktionen werden gewöhnlich gute Selektivitäten und hohe Ausbeuten erzielt. Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass dimere Strukturen, in denen die beiden Sandwicheinheiten über verbrückende Lithiumatome miteinander verbunden sind, bevorzugt gebildet werden.^[33] Die Koordinationsmodi der Alkalimetalle weisen dabei entweder eine trigonal-planare oder eine tetraedrische Umgebung auf. In jüngster Vergangenheit wurde zudem das Verhalten von Gruppe 8-Metallocenen gegenüber anderen Metallierungsreagenzien intensiv erforscht. So führte die Umsetzung von **1** mit Alkali- und Magnesiumamidbasen unter anderem zur selektiven Tetrametallierung.^[47-49] Analog gelang auch eine bis dahin nicht realisierbare Monometallierung von **10**.^[50] Des Weiteren konnte für **1** eine Substitution an den Ringliganden mit Nebengruppenelementen wie Eisen,^[51] Mangan,^[52] Kupfer,^[53,54] Zink^[55-57] oder Cadmium^[55] verwirklicht werden, wobei die erhaltenen Spezies oft komplexe Strukturen aufweisen.

3. Synthese und Reaktivität von [n]Metallophenanen

Das erste Ferrocenophan wurde bereits wenige Jahre nach der Entdeckung von **1** synthetisiert. Durch katalytische Zugabe von Säure reagiert $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH})]$ (**19**) unter Ringschluss zu $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}]$ (**20**).^[58,59] Später konnten auch weitere Verbindungen mit zwei- und mehratomigen Kohlenstoff-Brücken dargestellt werden,^[60-64] während es bis heute nicht gelungen ist, einen Vertreter mit einem einzigen Kohlenstoffatom in verbrückender Position zu erhalten. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der außergewöhnlich hohen Molekülspannung derartiger [1]Carbaferrocenophane begründet. Die bisher einzigen [1]Ferrocenophane, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{BNRR}']$ (**21**: $\text{R} = \text{R}' = i\text{Pr}$; **22**: $\text{R} = t\text{Bu}$, $\text{R}' = \text{SiMe}_3$; **23**: $\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$), mit einem Brückenelement aus der zweiten Periode wurden durch Reaktion von Dilithioferrocen mit Aminodichlorboranen erhalten und stellen die bisher am stärksten gespannten *ansa*-Komplexe dar ($\alpha = 31.0\text{--}32.4^\circ$).^[65,66] Ein ähnlicher Neigungswinkel ($\alpha = 31.0^\circ$) wurde für das [1]Thiaferrocenophan $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{S}]$ (**24**) gefunden.^[67-69] Die Umsetzung von **21** mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ bzw. **22** mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ führt zur Insertion eines Metallcarbonylfragments in die Eisen–Ligand-Bindung unter Bildung der mehrkernigen Spezies **25** und **26** (Abbildung 5).^[66]

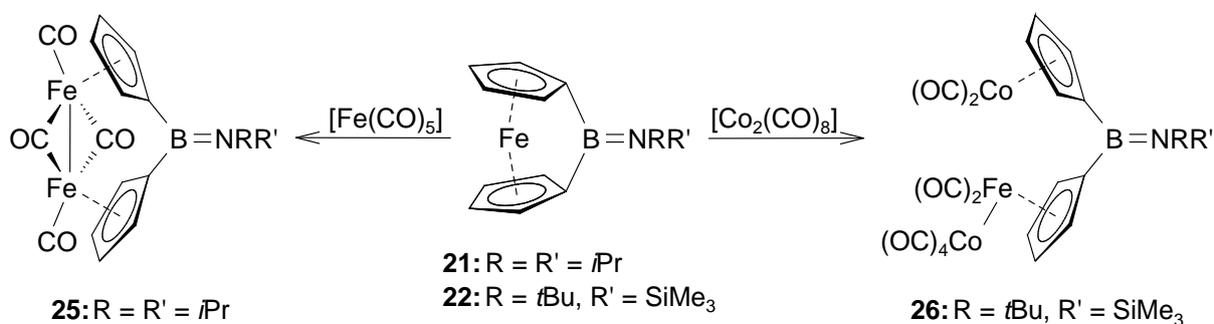


Abbildung 5. Reaktivität von [1]Boraferrocenophanen gegenüber Übergangsmetallcarbonylverbindungen.

Analoge Reaktionen wurden auch mit Silizium-, Schwefel- und Zinn-verbrückten [1]Ferrocenophanen durchgeführt, wobei für $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}t\text{Bu}_2]$ (**27**) in Abhängigkeit von der verwendeten Übergangsmetallcarbonylverbindung auch eine oxidative Addition der *C_{ipso}*–Sn-Bindung beobachtet wurde.^[68,70] Neben dieser ungewöhnlichen Reaktivität deuten DSC- und NMR-spektroskopische Untersuchungen daraufhin, dass [1]Boraferrocenophane auch für die thermisch-induzierte Ringöffnungspolymerisation (ROP) geeignet sind.^[65,66]

Eine kaum verbreitete Methode zur Darstellung von [2]Ferrocenophanen ist die intramolekulare Ringschlussreaktion 1,1'-disubstituierter Vorstufen. So berichteten *M. Herberhold* und Mitarbeiter im Jahre 1996 von der Synthese des ersten [2]Stannaferrocenophans **28** durch Kupplung von **29** oder **30** (Abbildung 6).^[71]

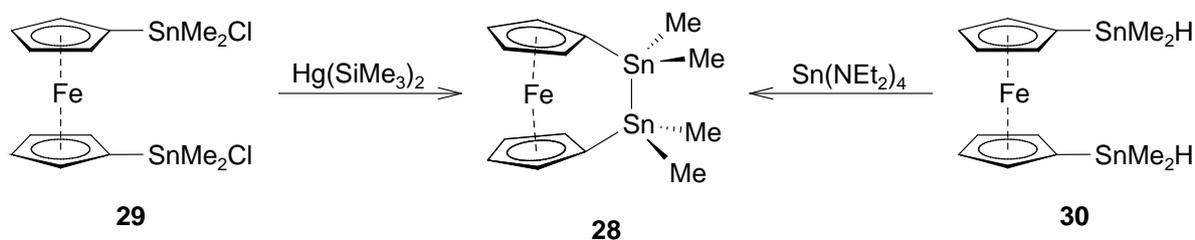


Abbildung 6. Synthese von **28** durch intramolekularen Ringschluss.

Reaktivitätsstudien zeigen, dass die Umsetzung von **28** mit Gruppe 16-Elementen mit einer Chalkogeninsertion in die Sn–Sn-Bindung unter Bildung der entsprechenden [3]Ferrocenophane verbunden ist.^[72] Außerdem konnte die oxidative Addition der Sn–Sn-Bindung von **28** an niedervalente Pt⁰-Verbindungen bewerkstelligt werden, was die Möglichkeit der Distannylierung ungesättigter Substrate eröffnete.^[73-75]

1975 berichtete die Arbeitsgruppe um *A. G. Osborne* über die Synthese des ersten gespannten [1]Ferrocenophans, [Fe(η^5 -C₅H₄)₂SiPh₂] (**31**), durch Salzeliminierungsreaktion zwischen Dilithioferrocen und Cl₂SiPh₂.^[76] Die Bandbreite an [1]Ferrocenophanen mit Hauptgruppenelementen in verbrückender Position wurde im Laufe der Zeit stetig erweitert und umfasst bis heute die Gruppen 13 (B,^[65,66,77] Al,^[78,79] Ga^[80-82]), 14 (Si,^[76,83-90] Ge,^[84,87,91,92] Sn^[93-95]), 15 (P,^[84,96-103] As^[98,101,102]) und 16 (S,^[67-69] Se^[68]). Besonders bei Versuchen, höhere Homologe des Bors als Brückenfragment einzuführen, konnte in einigen Fällen auch die Bildung von 1,1'-disubstituierten Sandwichkomplexen oder von [1.1]Ferrocenophanen beobachtet werden, wobei Letztere ebenfalls über andere Zugangswege darstellbar sind.^[82,104-107] Während [1]Ferrocenophane mit Brückenelementen der frühen Übergangsmetalle Ti, Zr und Hf seit geraumer Zeit bekannt sind,^[108] ist es erst kürzlich gelungen, Vertreter mit Elementen der Gruppe 10 (Ni, Pd, Pt) zu synthetisieren. Die Komplexe [Fe(η^5 -C₅H₄)₂M(PBu₃)₂] (**32**: M = Ni; **33**: M = Pd; **34**: M = Pt) weisen mit Kippwinkeln von $\alpha = 24.5$ bis 28.4° im Gegensatz zu [Fe(η^5 -C₅H₄)₂ZrCp'₂] [**35**; $\alpha = 6.0^\circ$; Cp' = (η^5 -C₅H₄tBu)] eine ausgeprägte Molekülspannung auf (Abbildung 7).^[109,110] Bemerkenswerterweise ist der Zugang bislang auf Verbindungen mit PBu₃-substituierten

Metallzentren beschränkt, während bei Verwendung von Metallhalogeniden mit anderen Phosphanliganden keine definierten Produkte isoliert werden konnten. UV-Vis-spektroskopische Messungen an **32–34** zeigen eine deutliche Rotverschiebung der langwelligsten Absorption im Vergleich zu Ferrocen (**1**), was in Einklang zu früheren Untersuchungen an gespannten $[n]$ Ferrocenophanen steht.^[13] Während die Umsetzung von **33** und **34** mit CO uneinheitlich verläuft, resultiert die Reaktion mit elementarem Schwefel in beiden Fällen in der Abspaltung des Zentralmetallatoms (Abbildung 7).^[110]

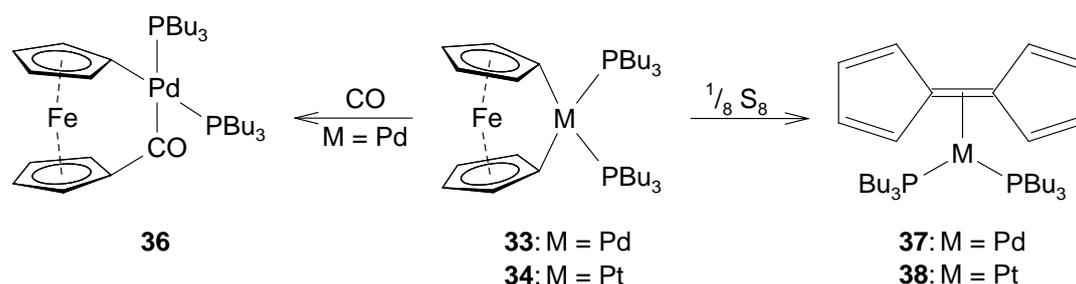


Abbildung 7. Gruppe 10-verbrückte [1]Ferrocenophane und deren Reaktivität.

Das große Interesse an [1]Ferrocenophanen begründet sich in deren Verwendung als Monomere in der ringöffnenden Polymerisation (siehe I.5). Durch den Einbau verschiedener Elemente in die Brücke ist es möglich, den Grad der Abwinkelung der π -Liganden aus der parallelen Anordnung und somit das Ausmaß der Ringspannung zu beeinflussen. Im Gegensatz hierzu liefert die Einführung zweiatomiger Brückenfragmente deutlich weniger gespannte Systeme, wie anhand von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**39**; $\alpha = 4.2^\circ$) und $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}_2\text{Me}_4]$ (**28**; $\alpha = 0.7^\circ$) ersichtlich ist.^[71,85] Stärker gespannte *ansa*-Komplexe werden erhalten, wenn die Brückeneinheit Elemente der zweiten Periode enthält (Tabelle 1).^[92,111-115] Auf die Reaktivität von [2]Borametalloarenophanen wird in Abschnitt I.6 eingegangen.

Tabelle 1. Neigungswinkel α ausgewählter $[n]$ Ferrocenophane ($n = 1, 2$) der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4)_2(\text{E}^1\text{R}^1)(\text{E}^2\text{R}^2)]$ (R = H, Me).

E^1R^1	E^2R^2	α [°]	Lit.	E^1R^1	E^2R^2	α [°]	Lit.
BN(SiMe ₃) ₂	–	32.4	[65]	BNMe ₂	BNMe ₂	12.8	[114]
Al(Me ₂ Ntsi) ^{a)}	–	14.3	[79]	CMe ₂	CMe ₂	23.2	[116]
Ga(Me ₂ Ntsi) ^{a)}	–	15.8	[79]	SiMe ₂	SiMe ₂	4.2	[85]
SiMe ₂	–	20.8	[85]	GeMe ₂	GeMe ₂	3.9	[117]
GeMe ₂	–	19.0	[91]	Sn <i>t</i> Bu ₂	Sn <i>t</i> Bu ₂	1.4	[118]
Sn <i>t</i> Bu ₂	–	14.1	[93]	P(N ₃ P ₂ Cl ₄)	P(N ₃ P ₂ Cl ₄)	5	[119]
PPh	–	26.7	[102]	CH ₂	SiMe ₂	11.8	[111]
AsPh ^{b)}	–	22.9	[102]	CH ₂	GeMe ₂	11.0	[112]
S	–	31.1	[69]	CH ₂	SnMe ₂	7.5	[112]
Se	–	26.4	[69]	CH ₂	PPh	14.8	[111]
ZrCp' ₂	–	6.0	[108]	CH ₂	S	18.5	[111]
Ni(PBu ₃) ₂	–	28.4	[109]	CH ₂	ZrCp ₂	18.5	[120]
Pd(PBu ₃) ₂	–	24.5	[110]	SO ₂	NH	–5.5	[121]
Pt(PBu ₃) ₂	–	25.2	[109]				

a) Me₂Ntsi = C(SiMe₃)₂SiMe₂NMe₂; b) ein C₅R₄-Ligand ist in β -Position mit einem (CH₂)₂NMe₂-Rest substituiert.

Durch Salzeliminierung lassen sich ebenfalls entsprechende $[n]$ Ruthenocenophane darstellen, wobei diese jedoch auf relativ wenige Beispiele beschränkt sind (Abbildung 8).^[122-127] Aufgrund des größeren Ring–Ring-Abstands in **8** (3.68 Å) im Vergleich zu **1** (3.32 Å) zeigen diese eine stärker ausgeprägte Verzerrung als ihre Eisenanaloga.^[7-9] So findet man für die Gruppe 13-verbrückten $[1]$ Ruthenocenophane $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{E}(\text{Me}_2\text{Ntsi})]$ (**40**: E = Al, $\alpha = 20.3^\circ$; **41**: E = Ga, $\alpha = 20.9^\circ$)^[127] größere Kippwinkel als in den entsprechenden $[1]$ Ferrocenophanen $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{E}(\text{Me}_2\text{Ntsi})]$ (**42**: E = Al, $\alpha = 14.3^\circ$; **43**: E = Ga, $\alpha = 15.8^\circ$).^[79] Der Zugang zu *ansa*-Metallocenen mit anderen Zentralmetallatomen als Eisen und Ruthenium ist hingegen stark begrenzt. Dies ist vor allem der Tatsache zuzuschreiben, dass für viele Komplexe eine selektive Dimetallierung bisher nicht bewerkstelligt werden

konnte. Die Reaktion dimetallierter Ligandenvorstufen mit Metallhalogeniden ermöglichte jedoch die Darstellung von Cobaltocenophanen^[128-131] und Nickelocenophanen^[132-134] (Abbildung 8).

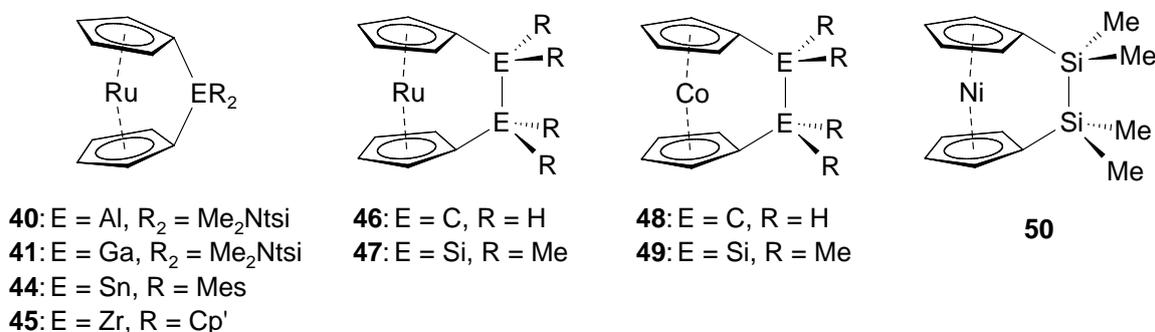


Abbildung 8. Bekannte [*n*]Metallocenophane (*n* = 1, 2) von Ruthenium, Cobalt und Nickel.

Da [Co(η^5 -C₅H₅)₂] (**6**) und [Ni(η^5 -C₅H₅)₂] (**7**) 19 beziehungsweise 20 Valenzelektronen besitzen und somit Orbitale mit antibindendem Charakter besetzt werden (siehe I.4, Abbildung 10), ist der Ring–Ring-Abstand mit 3.40 Å (**6**) bzw. 3.60 Å (**7**) größer als in **1** (3.32 Å).^[7,8,10,11] Folglich weisen [2]Cobaltocenophane und [2]Nickelocenophane eine höhere Ringspannung auf als ihre Eisenanaloga.

Mit der Synthese von [Mo(η^5 -C₅H₄)₂(κ_{Si} -SiMe₂)₂] (**51**) durch photolytisch-induzierte Wasserstoffabspaltung aus [H₂Mo(η^5 -C₅H₄)₂Si₂Me₄] (**52**) wurde die Gruppe von gespannten *ansa*-Verbindungen vor kurzem um eine neue Klasse erweitert. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass beide einatomigen Brückenfragmente sowohl an je einen Ringliganden, als auch an das Zentralmetallatom gebunden sind (Abbildung 9).^[135]

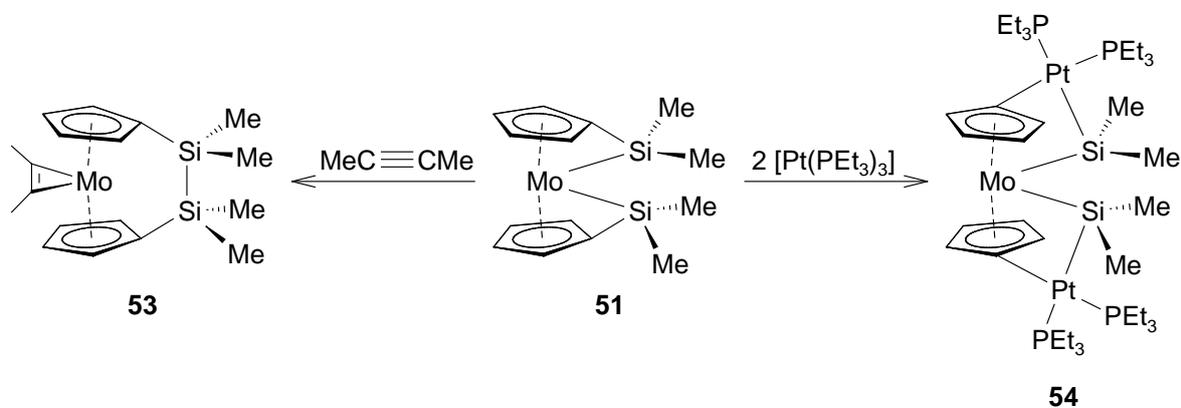


Abbildung 9. Reaktivität des Molybdänkomplexes **51**.

Kristallographische Studien an **51** sowie theoretische Rechnungen belegen die Gegenwart signifikanter Molekülspannung. Unpolare, ungesättigte Substrate addieren unter Spaltung der Mo–Si-Bindungen an das Molybdänzentrum (**53**; Abbildung 9),^[136] wohingegen die Reaktivität gegenüber verschiedenen Platinphosphan-Komplexen uneinheitlich ist. Während bei Umsetzung von **51** mit zwei Äquivalenten $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ jeweils eine Insertion in die $C_{\text{ipso}}\text{--Si}$ -Bindungen erfolgt (**54**; Abbildung 9), führt die Reaktion mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ zu einem trinuklearen Cluster.^[137]

4. Molekülorbitalbetrachtungen zu Ferrocen und abgeleiteten *ansa*-Verbindungen

Die Verbrückung der Cp-Liganden in $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**1**) hat einen beträchtlichen Einfluss auf die elektronische Struktur der Sandwicheinheit. **1** besitzt in seiner gestaffelten Konformation D_{5d} -Symmetrie und die wichtigsten Grenzorbitale sind in Abbildung 10 gezeigt.^[138]

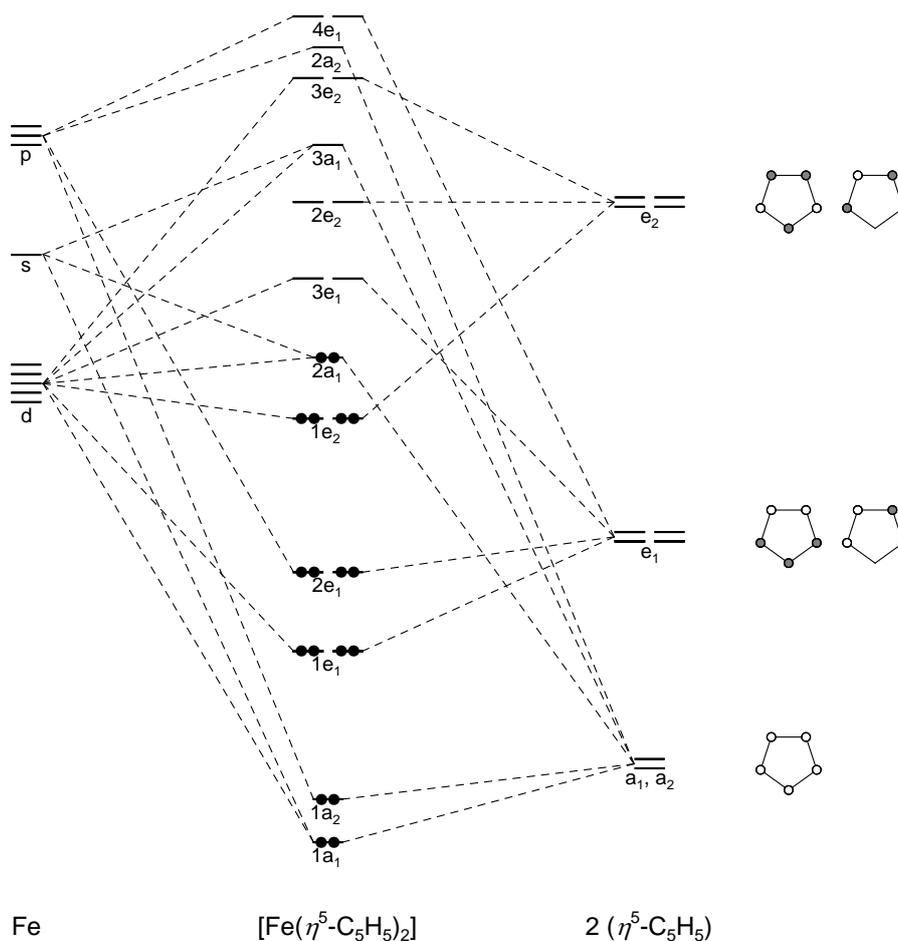


Abbildung 10. Qualitatives Molekülorbitalschema von Ferrocen (**1**) in seiner gestaffelten Konformation. Die Symmetriebezeichnungen beziehen sich auf die idealisierte Punktgruppe $C_{\infty v}$.^[138]

Demnach repräsentiert der $1e_1$ -Satz die Folgeorbitale aus einer π -Wechselwirkung der d_{xz} - und d_{yz} -Metallorbitale mit symmetriegleichen Ligandenorbitalen. Im Gegensatz hierzu resultieren die $1e_2$ -Orbitale aus einer δ -artigen Wechselwirkung der $d_{x^2-y^2}$ - bzw. d_{xy} -Orbitale mit geeigneten Orbitalen der Cp-Reste. Das energetisch am höchsten liegende besetzte Orbital ist von a_1 -Symmetrie und besitzt fast ausschließlich Metallcharakter (d_{z^2}). Durch die Verknüpfung der beiden Ringe und der damit einhergehenden Verkippung kommt es – zusammen mit der durch die Symmetrierniedrigung bedingten Aufhebung der Orbitalentartung – zu einer energetischen Anhebung der aus den $1e_2$ - und $2a_1$ -abgeleitenden Orbitale. Dagegen erfahren die antibindenden $3e_1$ -Orbitale eine energetische Absenkung. UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen bestätigen diese Befunde. Die langwelligste Anregung von **1** und seinen *ansa*-Derivaten hat sich hierbei als geeigneter Parameter zur Deutung der elektronischen Verhältnisse erwiesen, da diese Absorption einem HOMO–LUMO-Übergang zuzuschreiben ist. So weist das betreffende Absorptionsmaximum von **1** eine Verschiebung von $\lambda_{\max} = 440$ nm auf, während das stark gespannte [1]Thiaferrocenophan **24** eine rotverschobene Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 504$ nm zeigt.^[69] Es gibt jedoch auch [*n*]Ferrocenophane, die nicht diesem Trend folgen, was eine tiefere Analyse der Bindungsverhältnisse zur Folge hatte. So zeigen die [1]Boraferrocenophane **21–23** zwar die erwartete Rotverschiebung im UV-Vis-Spektrum, die Absorptionsmaxima werden jedoch bei kürzeren Wellenlängen gefunden, als aufgrund der Neigungswinkel zu erwarten wäre. Theoretischen Rechnungen zufolge ist der starke elektronische Einfluss des B=N- π -Systems auf die beteiligten Grenzorbitale für diesen Effekt verantwortlich.^[66]

5. Ringöffnende Polymerisation von [*n*]Ferrocenophanen

Die Reaktivität von [1]Ferrocenophanen wird im Wesentlichen durch den Abbau der Ringspannung bestimmt. Wie bereits beschrieben, können beispielsweise Übergangsmetallcarbonylfragmente in die Eisen–Ligand-Bindung unter Bildung multinuklearer Komplexe insertieren (Abbildung 5).^[66] Der bedeutendste Reaktionspfad ist jedoch zweifellos die Darstellung von Makromolekülen durch ringöffnende Polymerisation. 1992 berichtete die Arbeitsgruppe um *I. Manners* zum ersten Mal über die Darstellung von Poly(ferrocenylsilan) (PFS), welches durch die thermisch-induzierte ROP von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]$ (**55**) erhalten wurde.^[139] In früheren Ansätzen zur Darstellung

Übergangsmetall-haltiger Polymere wurden vor allem Schrittwachstumsreaktionen verfolgt, die hohe Reinheitsgrade und eine präzise Stöchiometrie der eingesetzten Monomere voraussetzen. Dagegen beruhen ROP-Reaktionen von $[n]$ Ferrocenophanen auf Kettenwachstumsprozessen, wobei sich im Laufe der Zeit hauptsächlich vier Varianten etabliert haben.^[140] Die Einfachste ist die thermisch-induzierte ROP, welche in Lösung oder in Schmelze durchgeführt wird. Als vorteilhaft erweisen sich dabei die geringe Anforderung an die Reinheit der Monomere und die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. So können auch Ferrocenophane mit anderen Brückenelementen als Silizium wie Bor,^[65,66] Kohlenstoff,^[141,142] Germanium,^[91,117,143-145] Zinn,^[93-95] Phosphor,^[96,102,103,146] Schwefel^[69] und Selen^[69] eingesetzt werden und es ist ebenfalls gelungen, $[2]$ Carbacobaltocenophane durch diese Methode zu polymerisieren.^[147] Ein Nachteil dieser Technik ist hingegen die hohe Polydispersität der erhaltenen Materialien.

Zur Lösung dieser Problematik wurde die Übergangsmetall-katalysierte ROP entwickelt, von der erstmals 1995 unabhängig voneinander durch die Gruppen um *I. Manners* und *M. Tanaka* berichtet wurde.^[148,149] Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen (RT) können auch Monomere eingesetzt werden, deren thermische Labilität eine thermische ROP verhindert. Als Präkatalysatoren haben sich verschiedene Platin-, Palladium- und Rhodium-Verbindungen bewährt und es ist zudem möglich, durch Copolymerisation verschiedener Monomere Copolymere mit einer statistischen Verteilung darzustellen.^[150,151] Die Zugabe von Kettenabbruchreagenzien wie HSiEt_3 erlaubt es zudem, den Polymerisationsprozess zu kontrollieren und somit Makromoleküle mit definierten Molekulargewichten und moderaten Polydispersitäten zu erhalten.^[152-155] Wird als Abbruchreagenz Poly(ethylenoxid) mit endständigen Si-H-Gruppen verwendet, sind auch amphiphile, wasserlösliche Block-Copolymere zugänglich.^[156] Während anfänglich vermutet wurde, dass die Übergangsmetall-katalysierte Polymerisation homogen verläuft,^[157] deuten neuere Untersuchungen auf einen heterogenen Prozess hin (Abbildung 11).^[158]

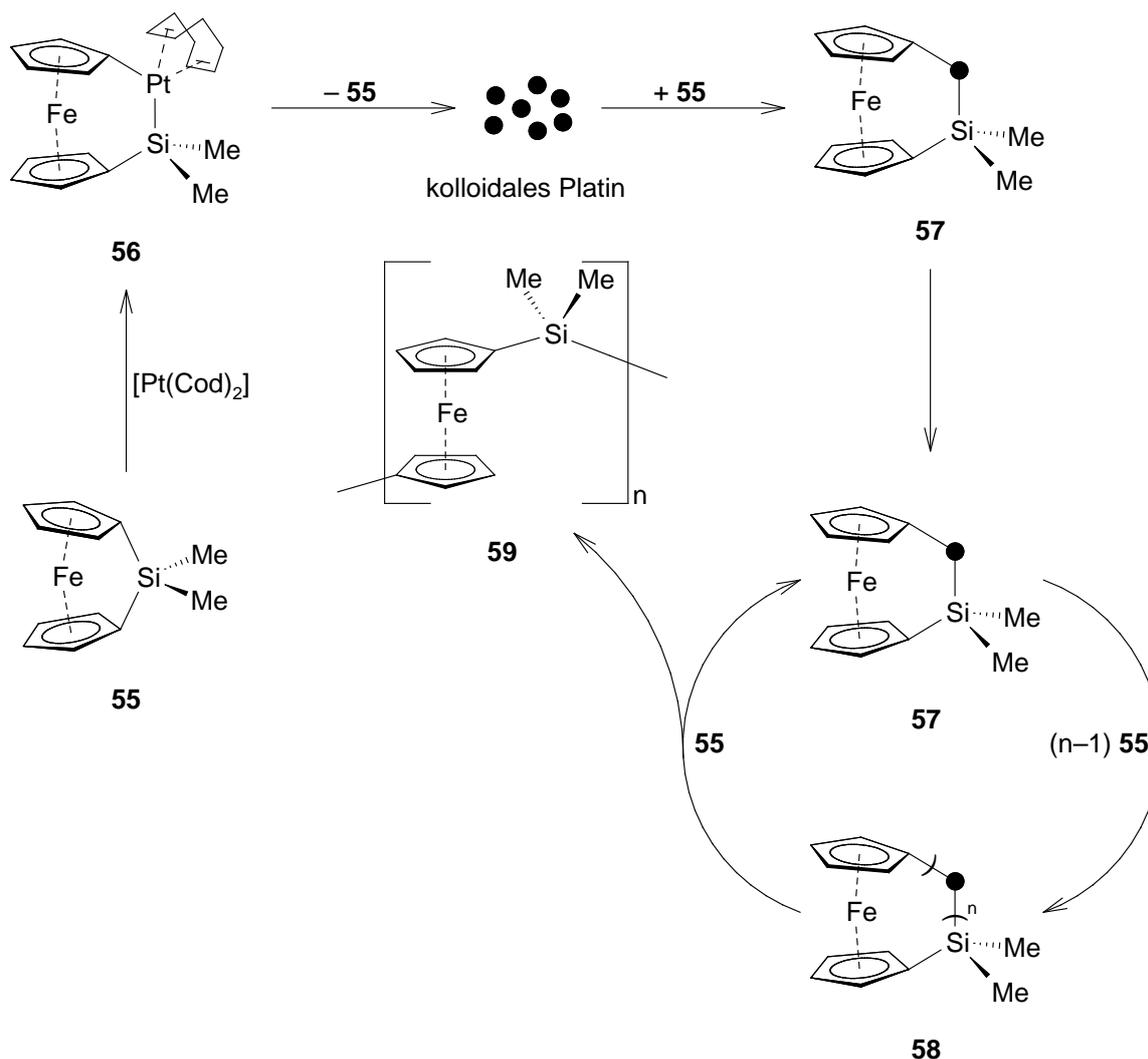


Abbildung 11. Vorgeschlagener Mechanismus der Übergangsmetall-katalysierten ROP von **55**.

1994 berichteten *I. Manners* und Mitarbeiter zum ersten Mal über eine anionische Polymerisation von **55**.^[159] Als Initiatoren werden gewöhnlich Lithiumorganyle wie BuLi oder Lithioferrocen verwendet. Neben Silizium-verbrückten [1]Ferrocenophanen konnten auch [1]Phospha- und [1]Germaferrocenophane polymerisiert werden.^[160-163] Allerdings ist zu beachten, dass im Unterschied zur thermischen und Übergangsmetall-katalysierten ROP die Verwendung hochreiner Lösemittel und Monomere zwingend erforderlich ist, da schon geringe Verunreinigungen zu Kettenabbruchreaktionen führen können. Der Polymerisationsprozess lässt sich grundsätzlich in drei verschiedene Stadien (a–c) unterteilen: (a) Durch Angriff des verwendeten Nukleophils am Brückenatom kommt es zunächst zur Ringöffnung des Ferrocenophans unter Bildung einer anionischen Spezies, welche in den folgenden Propagationsschritten (b) mit weiteren Monomeren reagiert. Voraussetzung ist

demnach, dass die Initiierungsreaktion wesentlich schneller abläuft als das Kettenwachstum, damit bereits nach Zugabe des Lithiumorganyls die zum Kettenaufbau nötige Spezies quantitativ vorliegt.^[163] In der Folge kommt es zu einem gleichmäßigen Wachstum aller Polymerketten, weshalb sich die so hergestellten Materialien durch eine enge Molgewichtsverteilung auszeichnen. Die gewünschte Kettenlänge kann zudem durch das Verhältnis von Initiator zu Monomer exakt eingestellt werden.^[159,164,165] Da es bei der anionisch-induzierten ROP nach dem vollständigen Verbrauch der eingesetzten Ferrocenophane nicht zu einer Kettenabbruchreaktion (c) kommt, bezeichnet man die erhaltenen Moleküle auch als lebende Polymere (**60**; Abbildung 12). Diese können entweder durch Zugabe geeigneter Elektrophile Endgruppen-funktionalisiert oder durch Reaktion mit anderen Monomeren zu Block-Copolymeren umgesetzt werden.^[159,164-167]

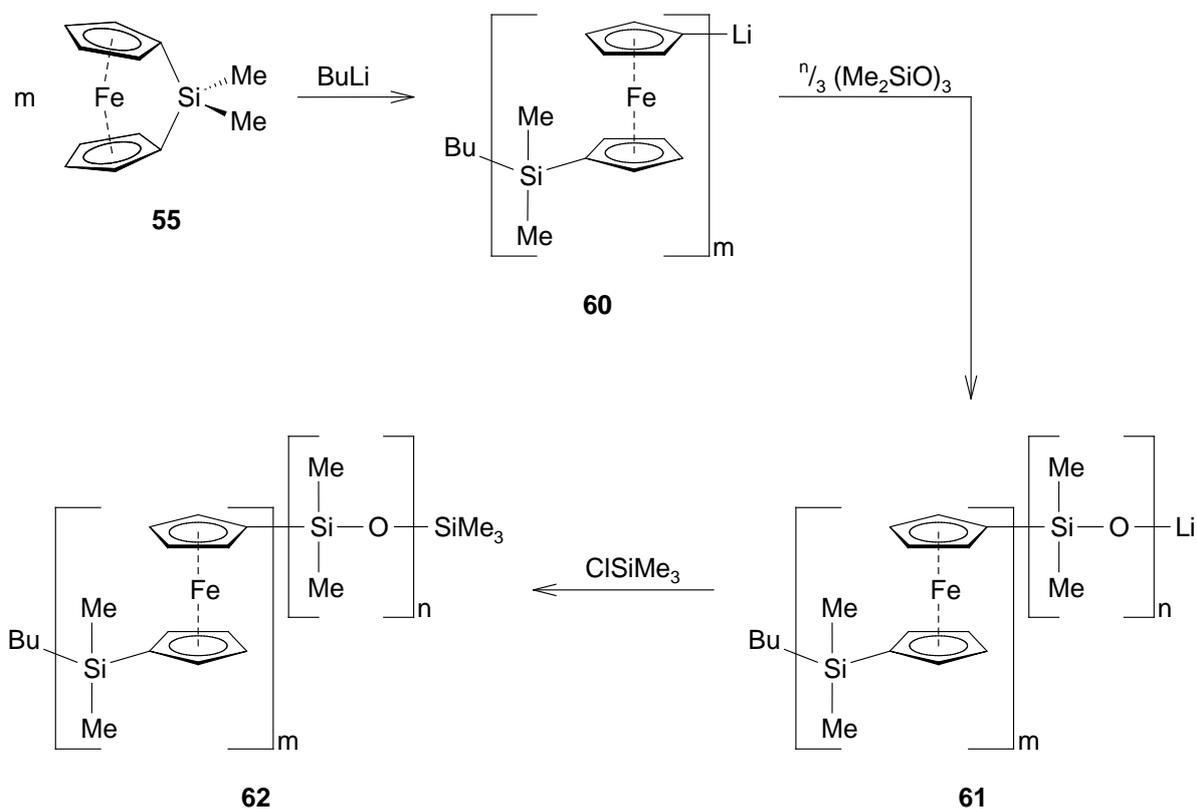


Abbildung 12. Synthese von Endgruppen-funktionalisierten Copolymeren durch anionisch-induzierte ROP.

Bis heute konnte eine Vielzahl an Poly(ferrocenylsilanen) mit dieser Strategie synthetisiert werden.^[88,89,168-171] Eine besondere Stellung nehmen bestimmte Ga-, P- und Sn-verbrückte [1]Ferrocenophane ein, welche bereits im Verlauf ihrer Darstellung in die entsprechenden Polymere übergehen. Für diese Verbindungen wird ein Mechanismus diskutiert, in dem die

zunächst gebildeten *ansa*-Spezies durch nukleophile Verunreinigungen spontan polymerisieren.^[81,172,173]

Zunehmende Beachtung erhielt im vergangenen Jahrzehnt die photolytisch-induzierte ROP, welche erstmals im Jahr 2000 verwirklicht werden konnte.^[174,175] Als Monomere wurden [1]Phosphaferrocenophane verwendet, die über das verbrückende Phosphoratom an Übergangmetallfragmente wie $\{\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}$, $\{\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\}$ oder $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ gebunden sind. Durch Bestrahlung in thf kommt es zur Bildung definierter Polymere, wobei jede Wiederholungseinheit aus zwei verschiedenen Metallfragmenten aufgebaut ist. In der Folge konnte gezeigt werden, dass gespannte [1]Phosphaferrocenophane in Anwesenheit von Phosphanliganden unter UV-Bestrahlung einen haptotropen Shift eines C_5H_4 -Liganden von einer η^5 - hin zu einer η^1 -artigen Koordination eingehen.^[176] Daraufhin kam es zur Entwicklung der photo-induzierten lebenden ROP. Weder Bestrahlung noch die Anwesenheit nukleophiler Reagenzien wie LiCp führen jeweils alleine zur Polymerisation.^[140] Durch kombinierte Anwendung gelingt jedoch die Isolierung hochmolekularer Polymere mit engen Molgewichtsverteilungen (Abbildung 13).^[97]

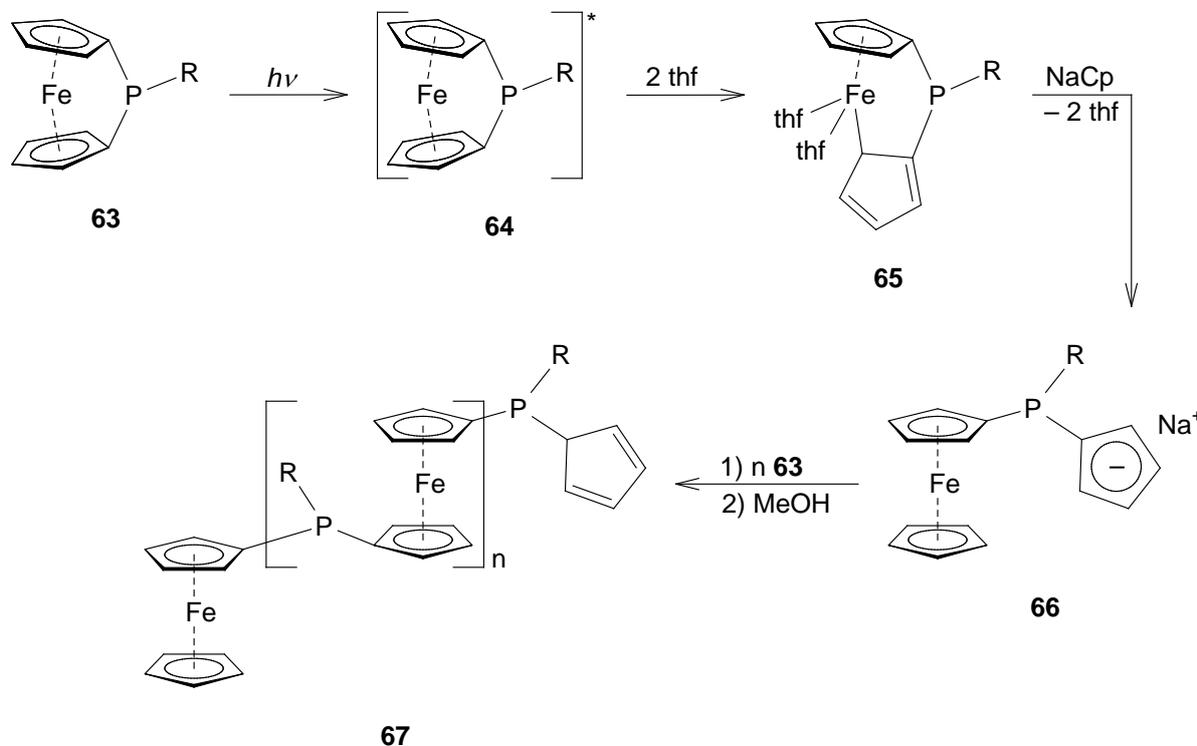


Abbildung 13. Vorgeschlagener Mechanismus der photolytischen ROP von [1]Phosphaferrocenophanen ($\text{R} = \text{CH}_2t\text{Bu}$).

Eingehende Untersuchungen deuten darauf hin, dass durch die Bestrahlung vereinzelte Monomermoleküle (**63**) in einen angeregten Zustand **64** übergehen, was vermutlich mit einer Schwächung der Metall–Ligand-Bindung einhergeht. Anschließend wird durch Reaktion von **64** mit Lösemittelmolekülen und dem zugesetzten Initiator die Zwischenstufe **66** gebildet, welche dann mit anderen angeregten Monomeren eine Kettenwachstumsreaktion eingeht (**67**).^[97] Ein entscheidender Vorteil im Vergleich zu der rein anionisch durchgeführten ROP ist, dass sich die Dauer des Polymerisationsprozesses durch einfaches Zu- oder Abschalten der UV-Quelle regulieren lässt. Bislang konnten auf diese Weise C-,^[124,177,178] Si-,^[88,89,124,168-171,177,179,180] und P-verbrückte^[97] Ferrocenophane erfolgreich polymerisiert werden. Weitere Polymerisationsmethoden wie die kationische ROP^[181-183] sowie die durch Atomabstraktion induzierte Polymerisation von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{S}_3]$ (**68**)^[184] spielen hingegen nur eine untergeordnete Rolle. Darüber hinaus ist es ebenfalls gelungen, [1]Silaferrocenophane durch Bestrahlung mit γ -Strahlung im Festkörper zu polymerisieren.^[185,186]

Das große Interesse an Übergangsmetall-haltigen Polymeren begründet sich in deren außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, was diese besonders interessant für das Gebiet der Materialwissenschaft macht. Beispielsweise ist es gelungen, Poly(ferrocenylsilan)-Materialien zu entwickeln, die in der Optoelektronik^[187-190] Verwendung finden oder als katalytische und magnetische Keramiken fungieren können.^[191-195] Durch Darstellung von Block-Copolymeren kann zudem die Morphologie durch Selbstorganisation in Lösung gesteuert werden, was sich auf die Nanostruktur der Materialien auswirkt.^[140,191,196,197] Die Synthese von gespannten $[n]$ Metalloarenophanen bietet somit die Möglichkeit, den Aufbau und damit die Eigenschaften der Polymere durch Variation des Zentralmetallatoms, der cyclischen π -Perimeter sowie der verbrückenden Einheit bereits auf monomerer Ebene zu beeinflussen.

6. Ansa-Verbindungen von Bis(benzol)metall-Komplexen

In den vergangenen zwanzig Jahren wurden große Anstrengungen unternommen, zu den Metallocenophanen verwandte Spezies zu synthetisieren, die sich von homoleptischen Systemen der Zusammensetzung $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ ableiten. Der bekannteste Vertreter ist Bis(benzol)chrom (**10**), welches kurz nach der Entdeckung von **1** erstmals dargestellt werden

konnte.^[198-204] Über die selektive Dimetallierung von **10** berichteten *C. Elschenbroich* et al. bereits 1968. Nachfolgend konnte eine große Zahl an substituierten Derivaten durch Abfangreaktionen mit verschiedenen Elektrophilen isoliert werden.^[205-208] Die erste *ansa*-Verbindung, ein Paracyclophan (**69**; Abbildung 14), wurde 1978 durch Co-Kondensation von metallischem Chrom mit dem entsprechenden Ligandengerüst synthetisiert.^[209] Aufgrund der präparativen Vorteile setzte sich jedoch zunehmend die Salzeliminierungsreaktion zur Darstellung von $[n]$ Chromoarenophanen durch und es konnte eine Reihe an Derivaten mit verschiedenen Brückenelementen verwirklicht werden (Abbildung 14 und Tabelle 2).^[38,79,210-218]

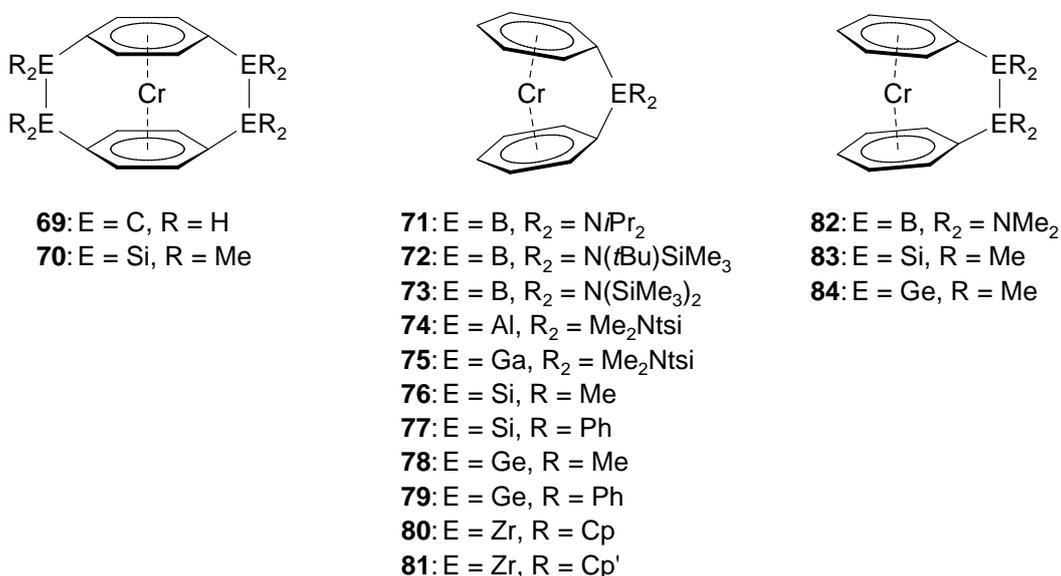


Abbildung 14. Bekannte *ansa*-Komplexe von Bis(benzol)chrom (**10**).

Das Gebiet der gespannten, homoleptischen $[n]$ Metalloarenophane ist keineswegs auf **10** beschränkt, sondern konnte auch auf Vanadium- und Molybdänanaloga erweitert werden. Letztere weisen aufgrund größerer Ring–Ring-Abstände generell einen höheren Grad an Ringspannung auf als die entsprechenden Chromoarenophane (Tabelle 2). Aufgrund von 17 Valenzelektronen ist $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**9**) von paramagnetischer Natur und ESR-spektroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass mit zunehmender Abwinkelung der carbocyclischen Liganden aus der coplanaren Anordnung die Hyperfeinkopplungskonstante $a_{\text{iso}}(^{51}\text{V})$ abnimmt. Diese Beobachtung wurde lange Zeit damit begründet, dass das SOMO durch die Verbrückung höheren Ligandcharakter erhält, was mit einer Abnahme von a_{iso} verbunden ist.^[212,214,217] Neuere theoretische Studien haben jedoch gezeigt, dass diese Interpreta-

tion unzutreffend ist und stattdessen die Spinpolarisation doppelt besetzter Valenzorbitale um das Vanadiumzentrum durch das SOMO maßgeblich den Trend von a_{iso} bestimmt.^[37]

Es ist allgemein bekannt, dass B–B-Bindungen bereitwillig oxidative Additionsreaktionen an niedervalente Übergangsmetallkomplexe unter Bildung der entsprechenden Bis(boryl)-Spezies eingehen.^[37,42,46,219-227] Durch Umsetzung unpolarer, ungesättigter Substrate mit [2]Borametalloarenophanen in Anwesenheit katalytischer Mengen geeigneter Übergangsmetallkatalysatoren konnte eine selektive Diborierung des Mehrfachbindungssystems erreicht werden.^[228-230] Dabei kann die Reaktionsführung sowohl homogen, als auch heterogen erfolgen. Beispielhaft ist dies für $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**85**) in Abbildung 15 dargestellt.^[37]

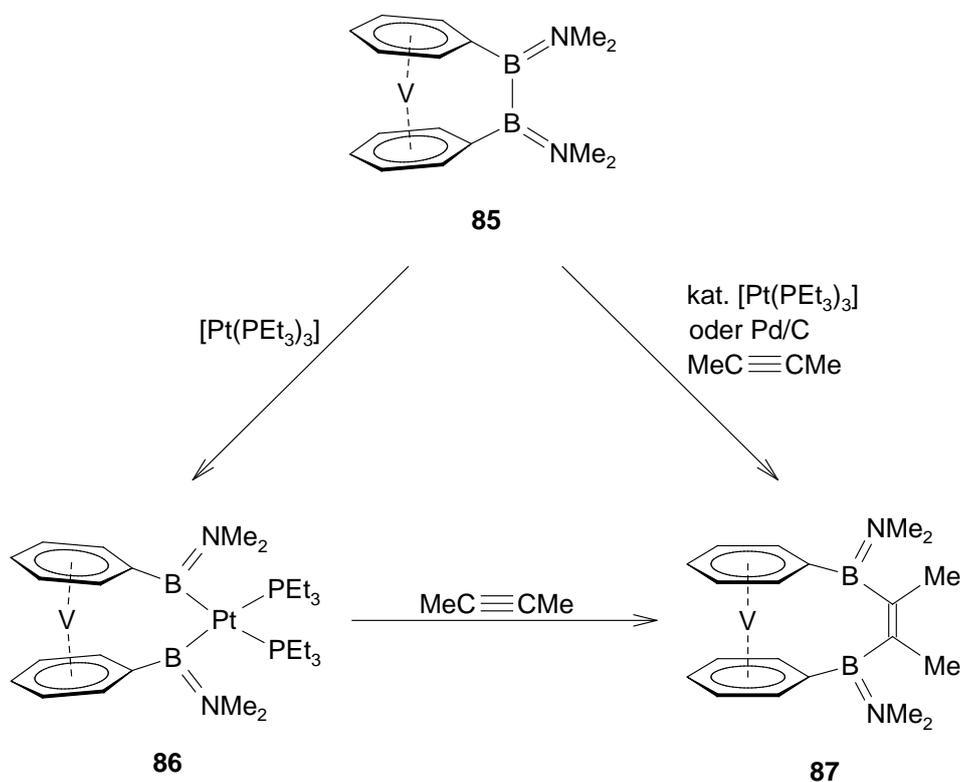


Abbildung 15. Übergangsmetall-vermittelte Diborierung von 2-Butin.

Die Triebkraft der Reaktion liegt in der deutlichen Abnahme an Ringspannung und der Knüpfung thermodynamisch stabiler B–C-Bindungen begründet. Eine Funktionalisierung von Alkinen konnte ebenfalls durch Einsatz von [2]Metalloarenophanen mit Si–Si-,^[38,231] Si–Pt-^[232,233] und Sn–Sn-Brücken^[73-75] bewerkstelligt werden. Im Gegensatz zu diesen Befunden kommt es bei Diborierungsreaktionen von Isocyaniden zu einer 1,1-Addition

des Brückenfragments an das Kohlenstoffatom unter Ausbildung einer Imin-artigen C=N-Bindung.^[234,235] Eine weitere Reaktionsmöglichkeit von [2]Bora- und [2]Stannaferrocenophanen ist der Einbau von Chalkogenen in die Element–Element-Bindung, wobei dreiatomige *ansa*-Brücken resultieren.^[72,118,236]

Im Gegensatz zu $[V(\eta^6-C_6H_6)_2]$ (**9**) und $[Cr(\eta^6-C_6H_6)_2]$ (**10**) sind *ansa*-Verbindungen, die sich von $[Mo(\eta^6-C_6H_6)_2]$ (**11**) ableiten, relativ wenig untersucht worden, obwohl *M. Green* et al. bereits 1986 über die selektive Dimetallierung von **11** berichteten. Durch Abfangreaktionen mit Elektrophilen konnte die Selektivität der Lithiierung bestätigt werden, wohingegen alle Versuche zur Darstellung gespannter *ansa*-Verbindungen nur zur Isolierung oligomerer Produkte führten.^[237] 2007 gelang es den Arbeitsgruppen um *H. Braunschweig* und *J. Müller* unabhängig voneinander die ersten Molybdoarenophane zu synthetisieren.^[36,238] Der Einbau von Gruppe 13-Elementen in die Brücke zeigt dabei ein uneinheitliches Bild. Während die Reaktion von $[Mo(\eta^6-C_6H_5Li)_2] \cdot tmeda$ (**88**) mit Aminodihalogenboranen nur die 1,1'-disubstituierten Sandwichkomplexe liefert,^[36] kommt es bei der Umsetzung mit Cl_2ER (E = Al, Ga) in Abhängigkeit von R entweder zur Bildung von [1.1]Molybdoarenophanen oder von gespannten [1]Molybdoarenophanen (Tabelle 2).^[213,238]

Tabelle 2. Ausgewählte $[n]$ Metalloarenophane des Strukturtyps $[M(\eta^6-C_6H_5)_2(ER)_n]$ (n = 1, 2).

M	ER	n	α [°]	Lit.	M	ER	n	α [°]	Lit.
V	BNiPr ₂	1	29.4	[37]	Cr	Ga(Me ₂ Ntsi) ^{a)}	1	13.2	[79]
V	Al(Me ₂ Ntsi) ^{a)}	1	14.7	[79]	Cr	SiMe ₂	1	16.6	[215]
V	Ga(Me ₂ Ntsi) ^{a)}	1	15.6	[79]	Cr	GePh ₂	1	14.4	[217]
V	Si(CH ₂) ₃	1	19.9	[212]	Cr	ZrCp' ₂	1	1.7	[239]
V	ZrCp' ₂	1	8.0	[216]	Cr	BNMe ₂	2	10.1	[218]
V	BNMe ₂	2	14.4	[37]	Cr	SiMe ₂	2	2.8	[38]
V	SiMe ₂	2	4.4	[37]	Mo	Al(Me ₂ Ntsi) ^{a)}	1	18.3	[238]
Cr	BN(<i>t</i> Bu)SiMe ₃	1	26.6	[218]	Mo	Ga(Me ₂ Ntsi) ^{a)}	1	21.2	[238]
Cr	Al(Me ₂ Ntsi) ^{a)}	1	11.8	[79]	Mo	SiPh ₂	1	20.2	[238]

a) Me₂Ntsi = C(SiMe₃)₂SiMe₂NMe₂.

Bemerkenswert ist die Entstehung des Paracyclophans $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4)_2(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2]$ (**89**) durch Umsetzung von **88** mit $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ (Abbildung 16). Während der Reaktion wird hierbei vermutlich das intermediär gebildete $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**90**) durch **88** erneut zweifach deprotoniert, wobei die daraus resultierende Spezies anschließend mit einem weiteren Äquivalent $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ reagiert.^[36] Erste Reaktivitätsstudien an $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ga}(\text{Me}_2\text{Ntsi})]$ (**91**) zeigten, dass in Gegenwart von $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ überraschenderweise keine Insertion eines $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Fragments in die C_{ipso} -Ga-Bindung erfolgt. Stattdessen wird in Benzol ein η^6 -koordinierter Phenylrest durch ein Lösemittelmolekül verdrängt und es kommt zur Ringöffnung (**92**; Abbildung 16).^[238] Genauere Untersuchungen deuten darauf hin, dass für den Substitutionsschritt die Anwesenheit eines Donorliganden wie PEt_3 oder thf von entscheidender Bedeutung ist. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**93**) beobachtet, welches durch Erhitzen in Benzol in Gegenwart katalytischer Mengen $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ ebenfalls einen C_6H_5 -Rest vom Metallzentrum abspaltet.^[240] Im Gegensatz zu diesen Befunden reagiert $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiPh}_2]$ (**94**) stöchiometrisch mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ zu $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{SiPh}_2]$ (**95**), so dass **94** potentiell der Übergangsmetall-katalysierten ROP zugänglich sein sollte.^[241]

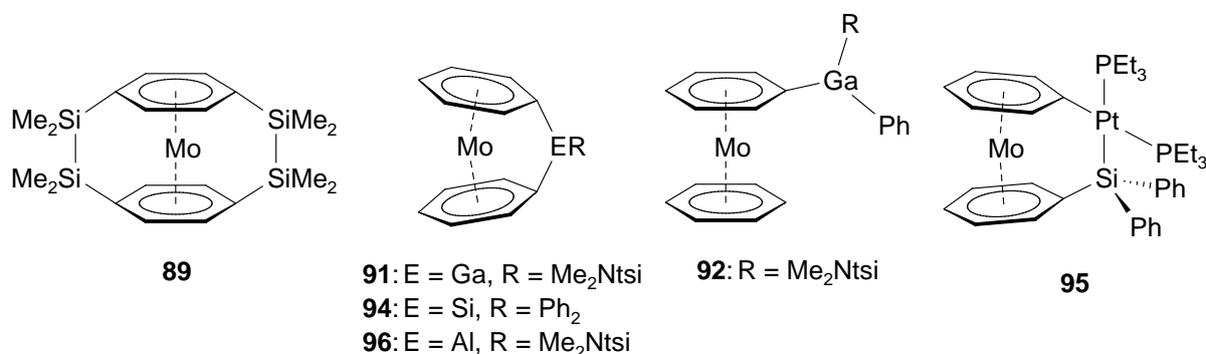


Abbildung 16. *Ansa*-Komplexe von Bis(benzol)molybdän (**11**) und das Ringöffnungsprodukt **92**.

Neben der Funktionalisierung ungesättigter Substrate wurde auch untersucht, ob sich gespannte [1]Chromoarenophane als Monomere für die ROP eignen. Die thermisch-induzierte Polymerisation hat sich in diesem Zusammenhang als unvorteilhaft herausgestellt, da Erhitzen in der Regel zur Zersetzung der *ansa*-Verbindungen unter Abscheidung eines Metallspiegels führt.^[215,218] In der anionischen Homopolymerisation erweist sich **76** ebenfalls als ungeeignet, wohingegen die thermisch-induzierte Copolymerisation mit $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]$ (**55**) erfolgreich war.^[215] Als leistungsstarke Technik zur Polymerisation von

[1]Silametalloarenophanen hat sich zudem die Übergangsmetall-vermittelte ROP etabliert. Auf diese Weise ist es gelungen, Chrom- und Vanadium-haltige Homopolymere darzustellen (Abbildung 17).^[240,242]



Abbildung 17. Pt⁰-katalysierte Polymerisation der [1]Silametalloarenophane **76** und **97**.

Im Fall von $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMeiPr}]_n$ (**99**) handelt es sich um das erste paramagnetische Makromolekül, das durch ROP erhalten werden konnte und spinaktive Übergangsmetallzentren in der Hauptkette aufweist.^[240]

7. Synthese und Reaktivität heteroleptischer *ansa*-Komplexe

Eine Stellung zwischen den Metallocenen und den Bis(benzol)metall-Komplexen nehmen die heteroleptischen Sandwichverbindungen $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ein, von denen jedoch nur einige wenige Beispiele mit V,^[243] Cr,^[244-247] Mn,^[41,244,248,249] Mo^[250,251] und Re^[252-254] bekannt sind. Analoga mit Zentralmetallen der achten und höherer Gruppen neigen, mit Ausnahme von $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ (**100**),^[255] entweder zur Dimerisierung oder zur Herabsetzung der Haptizität (η^4 vs. η^6) des Benzolligandens.^[256-258] Die Reaktivität von $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ in Bezug auf die Synthese von *ansa*-Komplexen wurde bisher nur vereinzelt untersucht, was vermutlich mit der aufwendigen Synthese dieser Sandwichverbindungen zusammenhängt. Die Gruppe um *H. Braunschweig* beschrieb 2007, aufbauend auf früheren Studien, die selektive Dilithierung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**13**) sowie die vollständige Charakterisierung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})\text{-pmdta}]$ (**101**).^[40,41,259,260] Die ersten strukturell charakterisierten Manganarenophane $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**102**) und $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}i\text{Pr}_2]$ (**103**) konnten daraufhin durch Salzeliminierungsreaktionen erhalten werden (Abbildung 18).^[40]

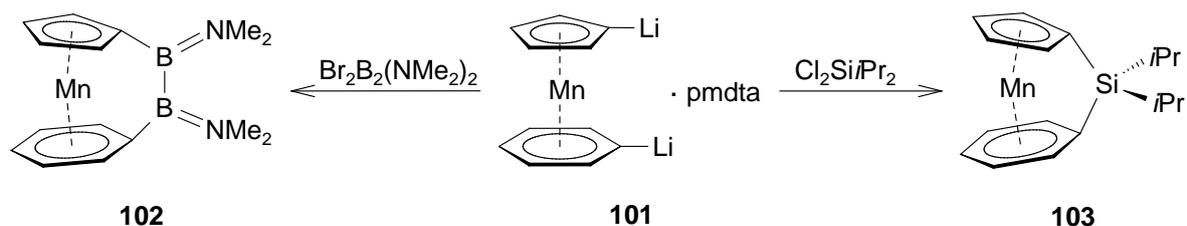


Abbildung 18. Synthese von $[n]$ Manganoarenophanen ($n = 1, 2$).

Die Strukturen im Festkörper deuten auf das Vorhandensein signifikanter Molekülspannung hin, wie aus den Kippwinkeln $\alpha = 11.3^\circ$ (**102**) bzw. 17.0° (**103**) hervorgeht. Daneben scheint es eine Korrelation zwischen dem Kippwinkel α und dem Ausmaß der Signalaufspaltung für die Ringprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu geben. So weisen die α - und β -Protonen der C_5H_4 -Liganden sowie die *ortho*- und *meta*-Protonen der C_6H_5 -Ringe in **102** und **103** eine deutlich unterschiedliche chemische Verschiebung auf.^[40] Vergleichbare spektroskopische Befunde wurden auch für gespannte [1]Ferrocenophane und *ansa*-Komplexe des Bis(benzol)chroms erhalten.^[66,69,101,115,218,261] Erste Reaktivitätsstudien deuten darauf hin, dass $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMeiPr}]$ (**104**) durch Umsetzung mit Karstedt's Katalysator polymerisiert werden kann.^[40] Des Weiteren ist es kürzlich gelungen, mit der Isolierung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{ZrCp}'_2]$ (**105**) das erste Übergangsmetall-verbrückte Derivat dieser Verbindungsklasse zu erhalten.^[239]

Andere Sandwichverbindungen des Typs $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ wurden bisher nur vereinzelt auf ihre Eignung zur Darstellung von Metalloarenophanen untersucht. Dabei bieten insbesondere die paramagnetischen Vertreter $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**106**) und $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**) die Möglichkeit, Moleküle mit interessanten elektronischen und magnetischen Eigenschaften zu synthetisieren. Von **106** ist bislang lediglich bekannt, dass die Umsetzung mit elementarem Lithium zum entsprechenden Anion führt.^[243] Im Gegensatz dazu scheiterten alle bisherigen Metallierungsversuche entweder an der unzureichenden Selektivität der Reaktion oder an der Zersetzung des Komplexes.^[233] Frühere Arbeiten zu **107** beschäftigten sich vor allem mit den spektroskopischen, magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften der Verbindung oder waren von theoretischer Natur.^[247,262-275] So hängt beispielsweise die Möglichkeit, alkylsubstituierte Derivate von **107** in die entsprechenden Kationen zu überführen, stark von der Natur des eingesetzten Oxidationsmittels ab und einige Vertreter neigen bereits in halogenierten Lösemitteln zur Oxidation.^[262] Die Gruppe von *P. Jolly* berichtete 1993 in einer Serie von Veröffentlichungen zum Reaktivitätsverhalten von

{CpCr}-Verbindungen zudem über alternative Zugangswege zu **107**.^[245,246,276] Des Weiteren wurde **107** vor der Entwicklung alternativer Synthesemethoden als Ausgangsverbindung zur Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**16**) eingesetzt.^[244,277,278]

Isoelektronisch zu Bis(benzol)metall-Komplexen sind Verbindungen des Typs $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$, welche in den letzten Jahren intensiv untersucht wurden. Sie werden gewöhnlich auch als Trocten (M = Ti, abgeleitet von **Tropyliumtitancyclopentadienyl**), Trovacen (M = V), Trochrocen (M = Cr), Trozircen (M = Zr) und Trohafcen (M = Hf) bezeichnet.^[279] Erste Erkenntnisse bzgl. des Metallierungsverhaltens von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**14**) wurden bereits in den 1970er Jahren erhalten. In Abhängigkeit von der Gegenwart von tmeda resultiert die Umsetzung von **14** mit BuLi in der Bildung einfach- oder dilithierter Spezies, welche indirekt durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnten.^[280] 1991 konnten *M. D. Rausch* et al. erstmals Dilithiotrocten isolieren und dessen exakte Zusammensetzung durch eine Elementaranalyse bestimmen.^[45] Kürzlich gelang es der Arbeitsgruppe um *M. Tamm* außerdem, die selektive Monolithierung an beiden Ringen zu optimieren und eine verbesserte Vorschrift für die Dimetallierung zu entwickeln (Abbildung 19).^[44]

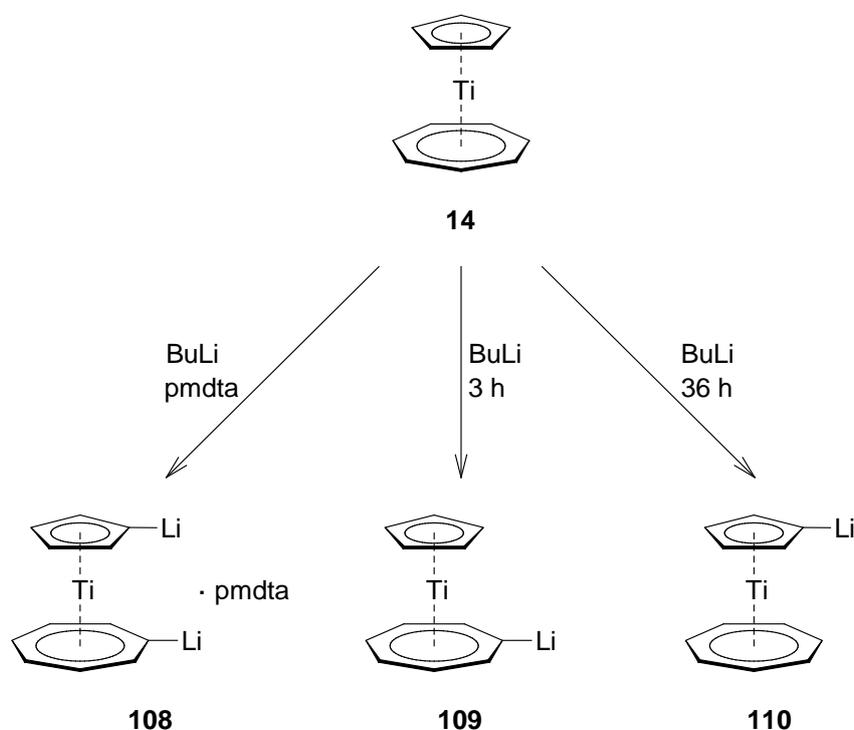


Abbildung 19. Selektive Mono- und Dilithierung von Trocten (**14**).

Während 1,1'-disubstituierte Derivate von **14** bereits seit langer Zeit bekannt sind,^[281,282] konnten gespannte *ansa*-Komplexe erst kürzlich durch Salzeliminierungsreaktion von Dilithiotroticen mit Elementdihalogeniden der Gruppe 14 synthetisiert werden.^[279,283,284] Aufgrund des größeren Ring–Ring-Abstands in **14** (3.48 Å)^[279] im Vergleich zu den Vanadium- und Chromanaloga (**15**: 3.40 Å;^[285] **16**: 3.26 Å^[286]) besitzen [*n*]Troticenophane im Allgemeinen größere Kippwinkel als die entsprechenden Vanadium- und Chromverbindungen (Tabelle 3). Erwartungsgemäß resultiert der Einbau von Brückenelementen mit größeren Atomradien in kleineren Kippwinkeln. Demnach deuten die Strukturparameter von [Ti(η^5 -C₅H₄)(η^7 -C₇H₆)SiMe₂] (**111**; $\alpha = 24.1^\circ$) auf eine ausgeprägtere Ringspannung als in [Ti(η^5 -C₅H₄)(η^7 -C₇H₆)GeMe₂] (**112**; $\alpha = 22.9^\circ$)^[284] und [Ti(η^5 -C₅H₄)(η^7 -C₇H₆)SnMes₂] (**113**; $\alpha = 17.2^\circ$)^[287] hin (Abbildung 20). In Abhängigkeit von der Größe des tilt-angle α kann in den UV-Vis-Spektren eine deutliche Blauverschiebung der langwelligsten Absorptionsbande im Vergleich zu **14** beobachtet werden. Diese Anregung ist theoretischen Studien zufolge einem HOMO–LUMO-Übergang zuzuordnen, der sich aus einem d–d-Übergang und einem Ligand–Metall-Charge-Transfer zusammensetzt.^[279]

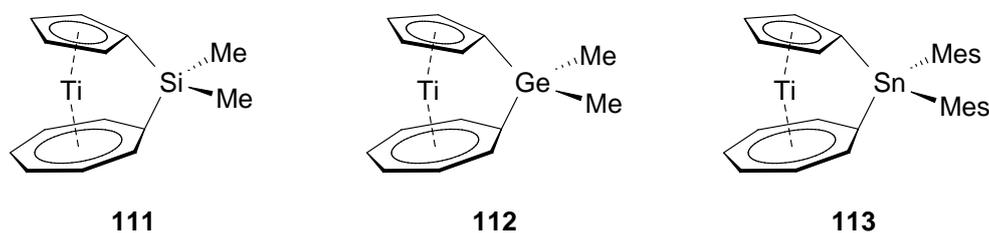


Abbildung 20. [1]Troticenophane mit Silizium, Germanium und Zinn als Brückenelemente.

Die Bindungssituation des C₇H₇-Rings in Komplexen früher Übergangsmetalle wurde intensiv untersucht.^[279,280,288-295] Ursprünglich wurde dieser als 6 π -Elektronen Tropylium-Kation angesehen, welches isoelektronisch zum Cyclopentadienylanion und zum Benzolliganden ist. Neuere Studien zeigen jedoch, dass die tatsächliche Bindungssituation in **14** besser durch die Betrachtung des C₇H₇-Rings als Trianion beschrieben wird.^[279] Da die entarteten 1e₁-, 2e₁- und 1e₂-Orbitalsätze alle mehr Liganden- als Metallcharakter aufweisen, scheint die Beschreibung des Siebenrings als Trianion plausibel. Nichtsdestotrotz muss berücksichtigt werden, dass sich die 1e₂-Molekülorbitale aus signifikanten Beiträgen der entsprechenden Metall- und Ligand-Orbitale zusammensetzen und die hieraus resultierende Bindung als kovalent anzusehen ist (Abbildung 21).

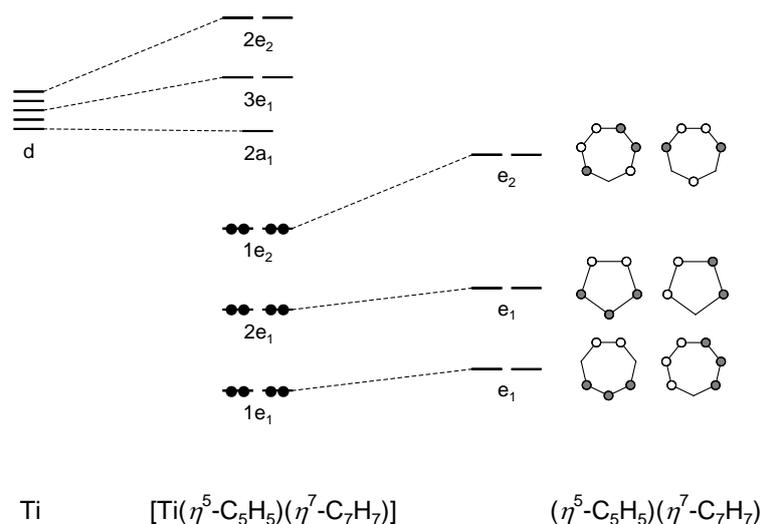


Abbildung 21. Qualitatives MO-Schema für die Grenzorbitale in Trolicen (**14**). Die Symmetriebezeichnungen beziehen sich auf die idealisierte Punktgruppe $C_{\infty v}$.^[279]

Durch die Einführung einer verbrückenden Einheit und der damit verbundenen Verzerrung der Sandwichstruktur kommt es zur Aufhebung der Orbitalentartung. Hieraus resultiert eine geringfügige Zunahme des HOMO–LUMO-Abstandes (HOMO: 1e₂; LUMO: 2a₁), was die Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande von [1]Trolicenophanen im UV-Vis-Spektrum zu kleineren Wellenlängen erklärt.^[279,283] Theoretische Rechnungen haben zudem ergeben, dass **111** geeignete Orbitale für eine zusätzliche Wechselwirkung mit einem 2-Elektronen-Donor-Liganden besitzt.^[279,283] Während die Anlagerung solcher Liganden für **14** selbst nie beobachtet wurde, konnte diese für dessen schwerere Homologe [Zr(η⁵-C₅H₅)(η⁷-C₇H₇)]^[296-302] (**114**) und [Hf(η⁵-C₅H₅)(η⁷-C₇H₇)] (**115**)^[296,303] sowie für das hochgespannte **111**^[279,283] nachgewiesen werden. Die Fähigkeit zur Adduktbildung von **111** scheint hierbei vor allem von der Donorfähigkeit der verwendeten Lewis-Base abhängig zu sein. NMR-spektroskopische Studien ergaben, dass die Metall–CO-Wechselwirkung in [(OC)Ti(η⁵-C₅H₄)(η⁷-C₇H₆)SiMe₂] (**116**) nur sehr schwach ist, was dessen Isolierung verhinderte. Analoge Reaktionen mit besseren σ-Donoren lieferten hingegen stabile Addukte (Abbildung 22).^[283]

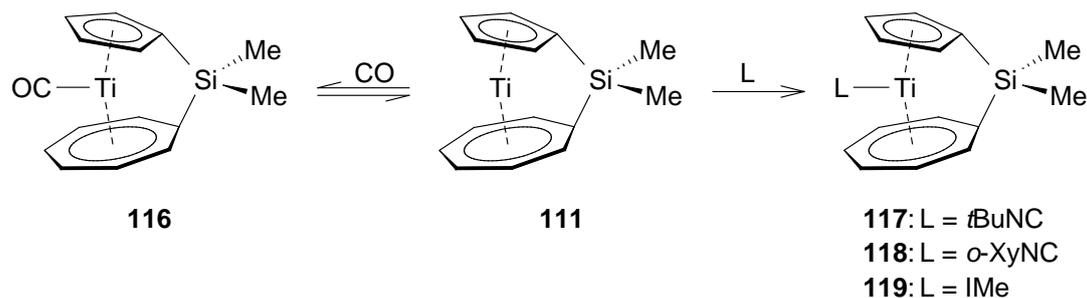


Abbildung 22. Anlagerung von Lewis-Basen an **111** (IMe = 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden).

Erste Polymerisationsstudien belegen, dass **111** durch eine thermisch-induzierte ROP in ein uneinheitliches Polymer überführt werden kann, welches alle denkbaren Verknüpfungsmöglichkeiten der Ringliganden aufweist.^[279] Übergangsmetall-katalysiert kann **111** durch Verwendung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$ (**120**) als Präkatalysator in cyclische Polymere überführt werden, welche laut ^{29}Si -NMR-Spektroskopie im Gegensatz zu den thermisch hergestellten Makromolekülen regelmäßige Polymerstrukturen besitzen (Abbildung 23).^[279,284,304]

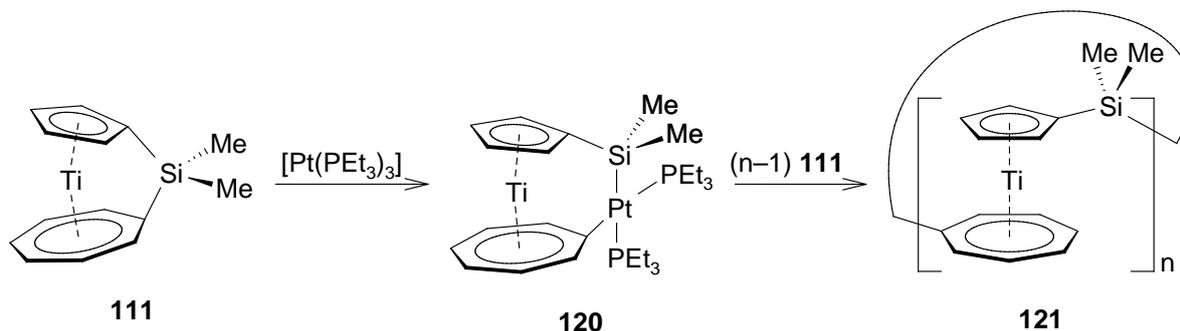


Abbildung 23. Übergangsmetall-katalysierte ROP von **111**.

Die Synthese von *ansa*-Komplexen, die auf dem paramagnetischen System $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**15**) aufbauen, beschränkt sich bisher auf wenige Verbindungen mit Silizium und Bor als verbrückenden Elementen (Tabelle 3). Während die Gruppe um *C. Elschenbroich* $[n]$ Silatrovacenophane ($n = 1, 2$) direkt durch Abfangreaktionen von in situ erzeugtem Dilithiotrovacen erhielt,^[305] wurden die Bor-verbrückten Derivate durch Umsetzung der isolierten, dilithiierten Verbindung $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})] \cdot \text{tmeda}$ (**122**) mit Aminodihalogenboranen synthetisiert.^[46] Bislang sind jedoch keine Details zur Charakterisierung von **122** bekannt. ESR-spektroskopische Studien haben ergeben, dass Trovacenophane eine Korrelation zwischen der Hyperfeinkopplungskonstante $a_{\text{iso}}(^{51}\text{V})$ und

dem Kippwinkel α aufweisen,^[46,305] wobei mit zunehmender Auslenkung der Ringliganden aus der parallelen Anordnung eine Abnahme von a_{iso} zu beobachten ist. Die Einführung einer einatomigen *ansa*-Brücke ist wie bei den verwandten Trocicen-Komplexen mit dem Aufbau signifikanter Ringspannung verbunden, was sich in den Kippwinkeln α widerspiegelt (Tabelle 3). Erste Versuche deuten darauf hin, dass [1]Silatrovacenophane mit Alkylsubstituenten am Brückenatom möglicherweise für eine thermisch-induzierte ROP geeignet sind, wohingegen die Umsetzung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$ (**123**) mit katalytischen Mengen PtCl_2 laut ESR-Spektroskopie lediglich zur Bildung dimerer Spezies führt.^[305] Die erfolgreiche Insertion eines $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Fragments in die C_{ipso} -Si-Bindung zum Cycloheptatrienylliganden [$\text{Cht} = (\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$] lässt indessen vermuten, dass **123** prinzipiell einer Übergangsmetall-katalysierten ROP zugänglich sein sollte.^[304]

Tabelle 3. Kippwinkel α ausgewählter $[n]$ Metalloarenophane des Typs $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\text{ER})_n]$ ($n = 1, 2$).

M	ER	n	α[°]	Lit.	M	ER	n	α[°]	Lit.
Ti	SiMe ₂	1	24.1	[283]	V	SiMe ₂	2	3.8	[305]
Ti	GeMe ₂	1	22.9	[284]	Cr	BN(SiMe ₃) ₂	1	23.9	[43]
Ti	SnMe ₂	1	17.2	[287]	Cr	SiMe ₂	1	15.6	[306]
V	BN(SiMe ₃) ₂	1	28.2	[46]	Cr	GeMe ₂	1	15.1	[43]
V	SiPh ₂	1	17.3	[305]	Cr	BNMe ₂	2	8.9	[42]
V	BNMe ₂	2	11.4	[46]	Cr	SiMe ₂	2	2.6	[306]

Im Zusammenhang mit der Entwicklung einer verbesserten Darstellungsmethode für $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**16**) und der damit verbundenen ausreichenden Verfügbarkeit von **16** konnte die Synthese zahlreicher $[n]$ Trochrocenophane kürzlich verwirklicht werden.^[33,42,43,239,244,277,278,306] Aufgrund des geringeren Ring–Ring-Abstandes in **16** (3.26 Å)^[286] im Vergleich zu **14** (3.48 Å)^[279] und **15** (3.40 Å)^[285] weisen $[n]$ Trochrocenophane im Allgemeinen eine geringere Verzerrung der Sandwichstruktur auf als ihre Titan- und Vanadium-Analoga. Andererseits haben theoretische Rechnungen ergeben, dass die durch die Abwinkelung induzierten Spannungsenergien für Trochrocen und Ferrocen in einem ähnlichen Bereich liegen, wohingegen die Werte für **14** und **15** deutlich kleiner sind.^[279] Bisher konnten Trochrocenophane mit Brückenelementen der Gruppen 4, 13 und

14 synthetisiert werden (siehe Abbildung 24 und Tabelle 3), wobei sich $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**124**) als effektives Reagenz in der Übergangsmetall-katalysierten Bis(silylierung) von Alkinen bewährt hat.^[38]

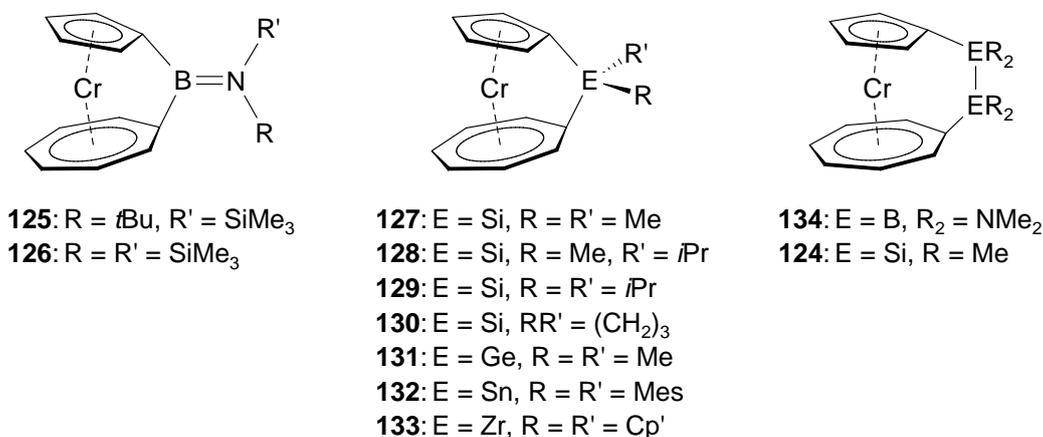


Abbildung 24. Bekannte $[n]$ Trochrocenophane ($n = 1, 2$).

Polymerisationsstudien an $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$ (**127**) belegen, dass **127** durch Zugabe von Karstedt's Katalysator bei erhöhten Temperaturen in ein Polymer mit einer moderaten Molmassenverteilung ($M_n = 4.0 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$; PDI = 1.6) überführt werden kann.^[306] Versuche zur Copolymerisation von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]$ (**55**) und **127** führten jedoch nur zur Bildung von PFS. Die gleiche Valenzelektronenzahl von Ferrocen (**1**) und Trochrocen (**16**) lässt einen ähnlichen Zusammenhang zwischen dem Kippwinkel α und dem Absorptionsmaximum der langwelligsten Bande im UV-Vis-Spektrum erwarten. Diesbezügliche Untersuchungen an einer Reihe von Trochrocen-Derivaten lassen jedoch keinen einheitlichen Trend erkennen. Insbesondere die Bor-verbrückten Derivate **125**, **126** und **134** zeigen ein stark abweichendes Verhalten. Theoretischen Untersuchungen zufolge ist dieses Phänomen auf den starken Einfluss des B=N- π -Bindungssystems auf die elektronische Struktur der Sandwicheinheit zurückzuführen.^[43]

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten heteroleptischen Sandwichsystemen sind *ansa*-Komplexe, die sich von Verbindungen des Typs $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ ableiten, gänzlich unbekannt. Dies ist in Anbetracht der Tatsache, dass die Synthese des paramagnetischen Komplexes $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**) bereits 1969 beschrieben wurde, bemerkenswert.^[307] Einige Jahre später konnten zudem die verwandten Scandium- und Yttrium-Verbindungen $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**136:** M = Sc; **137:** M = Y) isoliert werden.^[308,309] Allgemein ist diese

Verbindungsklasse auf die sehr frühen Übergangsmetalle beschränkt, so dass außer **135–137** keine weiteren Beispiele mit unsubstituierten Ringliganden bekannt sind. Alle Versuche, analoge Spezies der Gruppe 5 bzw. späterer Übergangsmetalle darzustellen, scheiterten und es konnten keine Verbindungen mit einem η^8 -koordinierten Cyclooctatetraenylliganden [$\text{Cot} = (\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)$] isoliert werden. Stattdessen erfolgte entweder eine Dimerisierung, wie für $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_8\text{H}_8)]_2$ (**138**)^[310], oder eine Herabsetzung der Haptizität, wie bei $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**139**: M = Cr; **140**: M = Mn)^[245,311,312] und $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**141**)^[313-317]. Allerdings konnten Komplexe mit einem η^8 -gebundenen Cot-Liganden für eine Reihe an Lanthanoiden hergestellt werden.^[309] Obwohl **135** bereits Gegenstand theoretischer^[318-320] und spektroskopischer^[286,288,307,321-326] Studien war und von einigen substituierten Derivaten berichtet wurde,^[307,322,327-330] wurde die Reaktivität von **135** bisher nicht systematisch untersucht. Insbesondere sind keine Informationen über eine selektive Dimetallierung von **135** und dessen Umsetzung zu *ansa*-Komplexen in der Literatur beschrieben. Elektrochemische Untersuchungen lassen vermuten, dass **135** durch Behandlung mit Iod in das entsprechende Kation überführt werden kann. Analog dazu resultiert die Oxidation von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**142**) in der Bildung einer diamagnetischen Spezies, deren ¹H-NMR-Spektrum die Gegenwart von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]^+[\text{ClO}_4]^-$ (**143**) andeutet (Abbildung 25).^[288,331]

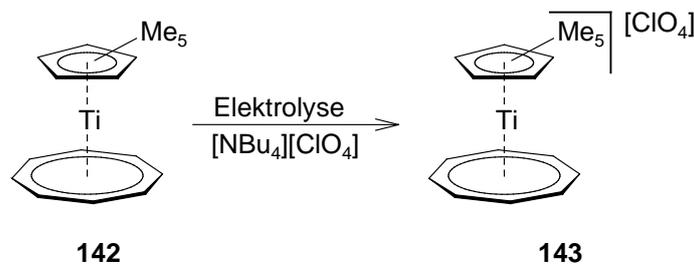


Abbildung 25. Oxidation von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**142**).

8. Kationische *ansa*-Komplexe

Es ist seit langem bekannt, dass Ferrocen unter milden Bedingungen zum paramagnetischen Ferrocenium-Kation oxidiert werden kann.^[332-336] Obwohl bereits 1983 von Kohlenstoff-verbrückten kationischen $[n]$ Ferrocenophanen ($n \geq 2$) zum ersten Mal berichtet wurde,^[129,337] konnte ein Silizium-verbrücktes Analogon erst vor kurzem realisiert werden (Abbildung 26).^[338] Die Entfernung eines Elektrons aus einem bindenden Orbital beim

Übergang von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu})_2\text{SiPh}_2]$ (**144**; $\alpha = 18.7^\circ$) zu $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu})_2\text{SiPh}_2][\text{SbF}_6]$ (**145**; $\alpha = 28.9^\circ$) ist hierbei mit einer Zunahme an Molekülspannung verbunden.^[338,339] Dies spiegelt sich auch in einer erhöhten Reaktivität von **145** im Vergleich zu **144** wider. Während **145** durch Zugabe von MeOH oder H₂O zu entsprechenden Ringöffnungsprodukten reagiert, erweist sich **144** unter den gleichen Reaktionsbedingungen als inert.^[338]

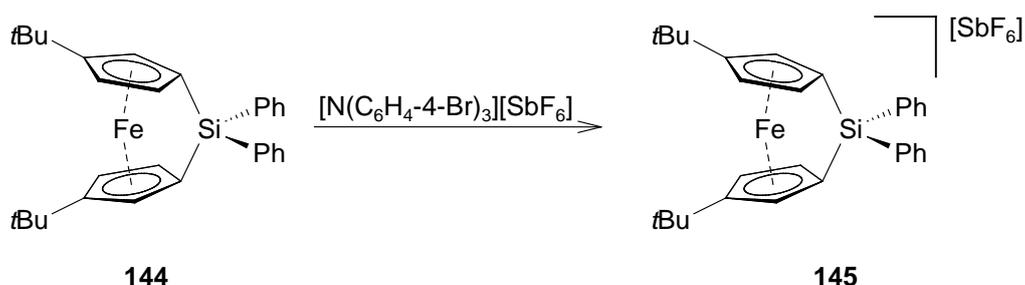


Abbildung 26. Oxidation von **144** unter Bildung von **145**.

Kationische *ansa*-Metallocene sind vor allem für verbrückte Cobaltocen-Derivate bekannt.^[128,129,131,147,340] Durch Oxidation können die neutralen, paramagnetischen 19 Valenzelektronen-Verbindungen in diamagnetische Kationen überführt werden, welche isoelektronisch zu analogen Ferrocenophanen sind. Da das höchstbesetzte Orbital in **6** antibindenden Charakter hat (siehe I.4, Abbildung 10), resultiert die Oxidation in einer Abnahme des Ring–Ring-Abstandes und führt somit zu weniger stark gespannten Komplexen. Verwandte kationische *ansa*-Komplexe mit anderen Zentralmetallen als Eisen und Cobalt wurden hingegen kaum beschrieben. Das kationische [2]Carbachromocenophan **146** wurde nur in Spuren erhalten, konnte jedoch mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.^[341] Daneben konnten lediglich noch der kationische Rhodiumkomplex **147** und ein Paracyclophan (**148**) des Bis(benzol)chroms isoliert werden (Abbildung 27).^[342-345]

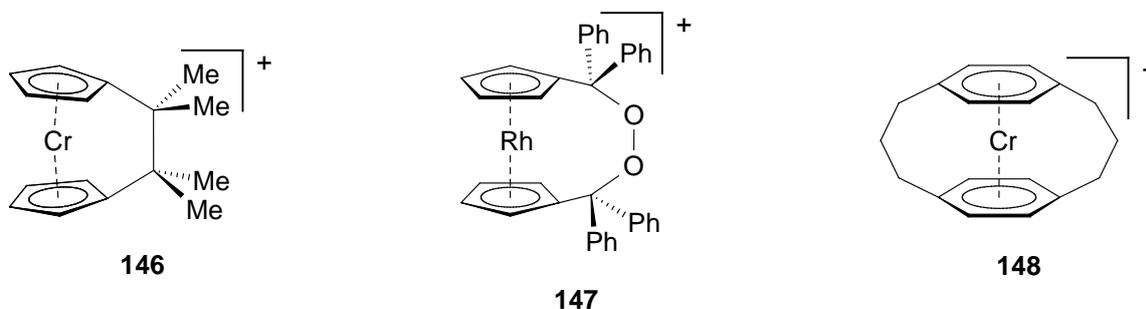


Abbildung 27. Kationische *ansa*-Komplexe verschiedener Sandwichverbindungen.

Die Chrom–Kohlenstoff-Abstände in **148** zeigen hierbei keine Auffälligkeiten und sind nahezu identisch zu denen in **10** und $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2][\text{I}_3]$ (**149**).^[346,347]

9. Zielsetzung

In den vergangenen Jahren konnte gezeigt werden, dass gespannte *ansa*-Komplexe eine faszinierende Reaktivität aufweisen, wobei verschiedene homo- und heteroleptische Sandwichverbindungen erfolgreich zur Synthese derartiger Spezies eingesetzt wurden. Der Fokus lag hierbei vor allem auf Komplexen des Typs $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ und $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$.^[33] Kürzlich ist es zudem gelungen, erste Manganoarenophane herzustellen, welche auf dem System $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**13**) aufbauen.^[40] Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer heteroleptischer *ansa*-Verbindungen und somit eine Vertiefung des Verständnisses dieser Verbindungsklasse. Dabei sollen sowohl die Auswahl an Manganoarenophanen, Trocicenophanen und Trovacenophanen durch weitere Vertreter ergänzt werden, als auch bekannte Reaktionen optimiert und Reaktivitätsstudien durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang ist auch das Polymerisationsverhalten von [1]Silatrovacenophanen von besonderem Interesse. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Entwicklung von Versuchsvorschriften zur selektiven Dimetallierung der beiden paramagnetischen Komplexe $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**) und $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**). Hierauf aufbauend sollen erste [*n*]Metalloarenophane dargestellt sowie deren strukturelle und elektronische Eigenschaften näher untersucht werden. Abschließend soll das Reaktivitätsverhalten dieser *ansa*-Verbindungen aufgeklärt werden.

II. Ergebnisse und Diskussion

1. $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**14**)

Erste Berichte über die Darstellung von Trolicen (**14**) erschienen bereits 1970 in der Literatur und die vorgeschlagene Sandwichstruktur konnte kurz darauf durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden.^[348] In den folgenden Jahren wurden Studien zur Reaktivität durchgeführt und es hat sich gezeigt, dass **14** durch Reaktion mit BuLi in Et₂O einfach deprotoniert werden kann,^[349] wohingegen die Gegenwart der Hilfsbase tmeda zu einer Dilithiierung führt.^[280,349] Die Selektivität der Dimetallierungsreaktion wurde in der Folge durch die Isolierung zahlreicher 1,1'-disubstituierter Komplexe belegt.^[44,45,280,281,350-352] Die erste gespannte *ansa*-Verbindung, $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$ (**111**), wurde jedoch erst im Jahre 2004 von *M. Tamm* und Mitarbeitern veröffentlicht,^[283] gefolgt von der Darstellung der analogen Germaniumverbindung **112**.^[284] Die Reaktivität dieser Komplexe wurde intensiv untersucht,^[279,284] wobei sich gezeigt hat, dass **111** mit protischen Reagenzien unter Ringöffnung reagiert und die Umsetzung mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ mit einer Insertion in die *C*_{ipso}-Si-Bindung zum Cycloheptatrienylliganden verbunden ist.^[284] Zudem ist es gelungen, **111** Übergangsmetall-katalysiert bzw. durch thermische Behandlung in Poly(trolicenylsilan) zu überführen.^[304] Im Gegensatz hierzu sind verwandte [2]Trolicenophane bislang unbekannt. In diesem Abschnitt sollen deshalb neue Trolicenophane mit ein-, zwei- und dreiatomigen Brücken synthetisiert sowie deren Reaktivität untersucht werden. Außerdem sollen die elektronischen Eigenschaften dieser Komplexe mittels UV-Vis-Spektroskopie analysiert und eine vereinfachte Synthesevorschrift für **14** entwickelt werden.

1.1 Alternative Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**14**)

Ursprünglich wurde **14** durch Umsetzung einer Mischung von Cycloheptatrien und *i*PrMgBr mit $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**150**) in einer Ausbeute von 33% dargestellt.^[349] Alternativ können auch Magnesiumspäne als Reduktionsmittel verwendet werden, wobei die Ausbeute durch Zugabe katalytischer Mengen FeCl₃ auf bis zu 88% gesteigert werden konnte.^[350,353] Jedoch erfordern die bisherigen Verfahren mehrstufige Reaktionssequenzen, was einerseits mit einem großen

zeitlichen Aufwand verbunden ist und andererseits zunächst die Synthese von **150** erfordert (Abbildung 28).

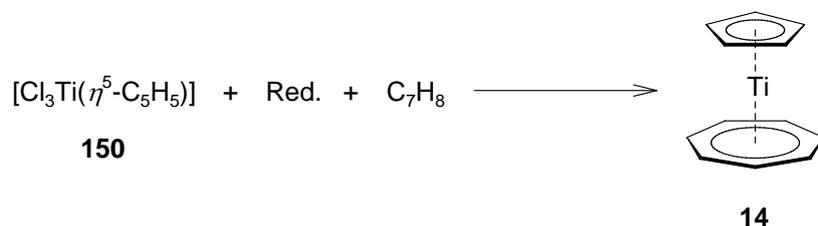


Abbildung 28. Synthese von Trolicen (**14**) ausgehend von **150** (Red. = Mg, *i*PrMgBr).

In Anlehnung an die Darstellung von $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**151**: M = Zr, R = *i*Pr; **152**: M = Zr, R = Ph; **153**: M = Hf, R = *i*Pr; **154**: M = Hf, R = Ph)^[296] und $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**)^[307] kann **14** auch durch schrittweise Reaktionsführung in einer Eintopfsynthese in Ausbeuten von etwa 50% isoliert werden. Die Synthese erfolgt hierbei über die Zwischenstufe $[\text{Cl}_2\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**4**), welche zunächst durch Umsetzung von $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ mit zwei Äquivalenten NaCp erhalten wird. Anschließende Zugabe dieser Suspension zu einem Gemisch aus Cycloheptatrien, Magnesiumspänen und katalytischen Mengen FeCl_3 bei 0 °C führt zur Bildung von **14**, welches nach Aufarbeitung und Sublimation als blauer, kristalliner Feststoff isoliert werden kann (Abbildung 29).

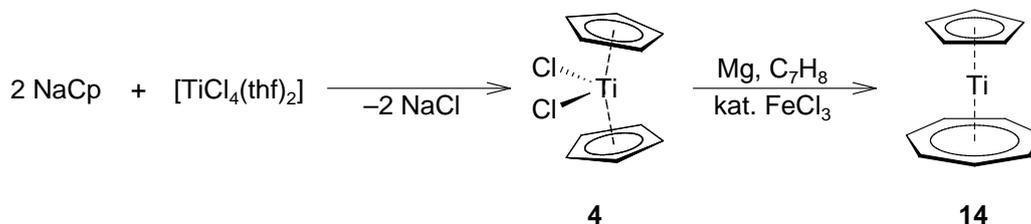


Abbildung 29. Eintopfsynthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**14**).

Die Charakterisierung von **14** erfolgt durch NMR-spektroskopische Untersuchung. In Übereinstimmung mit bereits bekannten Daten zeigen sowohl das ^1H -NMR- als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum je zwei Singulets mit einem relativen Integrationsverhältnis von 5:7.^[349,350,354] Die Protonen des Siebenrings erscheinen ($\delta = 5.43$ ppm) bei tieferem Feld als die Cp-Resonanz ($\delta = 4.91$ ppm) und das ^{13}C -NMR-Spektrum liefert Signale bei $\delta = 86.4$ (C_7H_7) und 97.0 ppm (C_5H_5). Die Sublimation des Rohprodukts ist zudem von der Abscheidung eines farblosen, kristallinen Feststoffs an der Gefäßwand begleitet, welcher sich mechanisch gut vom Hauptprodukt abtrennen lässt. Dieses Nebenprodukt erweist sich als

äußerst luftempfindlich und kann durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als $[\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2] \cdot \text{thf}$ (**155**) identifiziert werden.^[355] Offensichtlich kommt es bei der reduktiven Umsetzung von **4** zur Übertragung eines Cp-Fragments vom Titan- auf das Magnesiumatom. Von Komplexen wie **4** und **150** ist bekannt, dass diese als Katalysatoren für die Darstellung von $[\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**156**) eingesetzt werden können, weshalb die Bildung von **155** plausibel erscheint.^[356]

1.2 Synthese von $[n]$ Troticenophanen ($n = 1, 2, 3$)

1.2.1 Versuche zur Darstellung von $[1]$ Troticenophanen

Die Zahl bekannter $[1]$ Troticenophane beschränkte sich lange Zeit auf die Si- und Ge-verbrückten Komplexe **111** und **112**.^[283,284] Ausgehend von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**14**), BuLi und pmdta gelang der Gruppe um *M. Tamm* vor Kurzem die Entwicklung einer verbesserten Synthesevorschrift für Dilithiotroticen und damit einhergehend die Realisierung des $[1]$ Stannatroticenophans **113**.^[44,287]

Zur Darstellung der Aluminium-verbrückten $[1]$ Troticenophane $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{AIR}]$ [**157**: $\text{R} = \text{CH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)$; **158**: $\text{R} = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$] wird eine Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})] \cdot \text{pmdta}$ (**108**) in Hexan bei -78°C langsam mit einer Lösung des entsprechenden Dichloralans in Toluol versetzt und nach Erwärmen auf RT für 2.5 h gerührt (Abbildung 30).

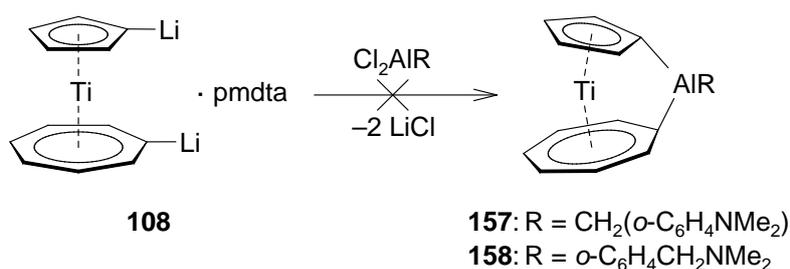


Abbildung 30. Versuche zur Darstellung Aluminium-verbrückter $[1]$ Troticenophane.

Nach Aufarbeitung werden jeweils grüne Feststoffe erhalten, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine Hinweise auf die Bildung von *ansa*-Komplexen liefern. Es werden lediglich Signale der eingesetzten Alane sowie für **14** beobachtet.

Zur Darstellung weiterer [1]Silatroticenophane wird $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) mit verschiedenen Dihalogensilanen bzw. SiCl_4 umgesetzt und die Reaktionen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt (Abbildung 31).

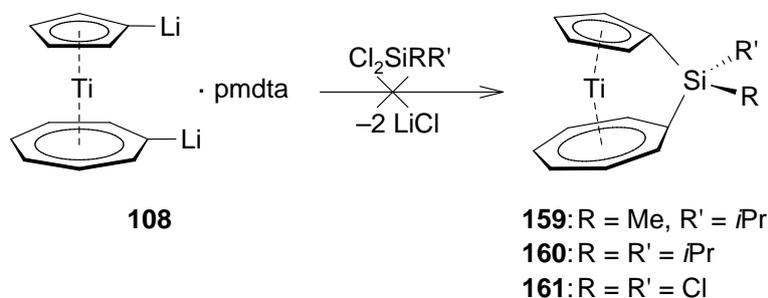


Abbildung 31. Versuche zur Synthese der [1]Silatroticenophane **159–161**.

Unabhängig von den Reaktionsbedingungen (Temperatur und Lösemittel) und dem eingesetzten Silan ist in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohprodukte jeweils nur die Bildung von **14** zu beobachten. Es werden keine Anhaltspunkte für die Entstehung von **159–161** erhalten.

Bisher sind Phosphor-verbrückte *ansa*-Komplexe lediglich von Ferrocen (**1**) bekannt,^[84,96-103] weshalb durch Reaktion von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) mit Cl_2PtBu das erste heteroleptische [1]Phosphametalloarenophan synthetisiert werden soll. Die Umsetzung erfolgt hierbei in C_6D_6 und ist mit einer sofortigen Braunfärbung und der Bildung eines Niederschlags verbunden (Abbildung 32).

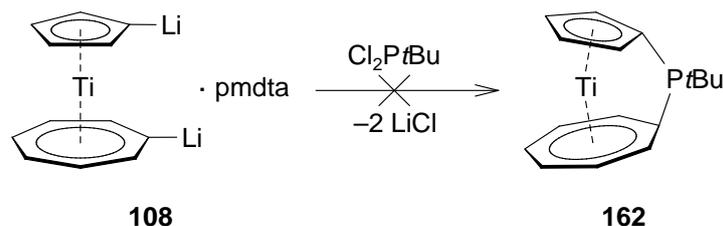


Abbildung 32. Umsetzung von **108** mit Cl_2PtBu .

Das Reaktionsgemisch wird mittels Multikern-NMR-Spektroskopie analysiert, wobei das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Entstehung von **14** belegt. Zudem werden im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zwei Dubletts bei $\delta = -2.2$ und 45.9 ppm mit identischen Kopplungskonstanten ($J = 179$ Hz) detektiert, was nicht auf die Bildung der *ansa*-Verbindung **162** hinweist.

Während [1]Metalloarenophane mit Zirkonium als verbrückendem Element für eine Reihe an Sandwichverbindungen verwirklicht werden konnten,^[108,123,216,239] wurden bisher keine Anstrengungen unternommen, entsprechende [1]Zirkonatroticenophane zu synthetisieren. Zur Darstellung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{ZrCp}_2]$ (**163**) wird $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) mit einer äquimolaren Menge $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**164**) in Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht und nach Erwärmen auf RT über Nacht gerührt. Hierbei wird ein Farbumschlag der Suspension von grün nach rot beobachtet (Abbildung 33).

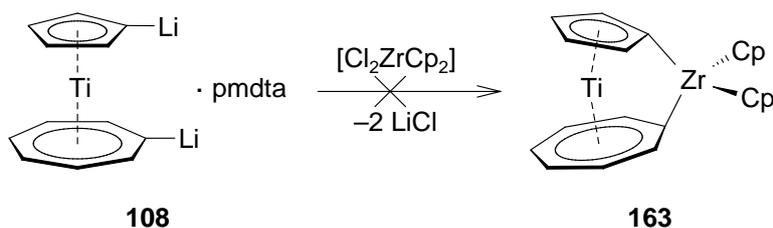


Abbildung 33. Umsetzung von **108** mit dem Zirkonocendichlorid **164**.

Nach Aufarbeitung zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Signalen von **14** ($\delta = 4.93, 5.44\text{ ppm}$) eine Vielzahl an Resonanzen, was die Bildung eines komplexen Produktgemisches vermuten lässt.

1.2.2 Synthese von [2]Troticenophanen

Der Einbau von B–B,^[37,40,42,46,113,218] Si–Si,^[37,38,85,128,132,305,306] und Sn–Sn^[71,118]Brücken konnte bereits für einige Sandwichverbindungen bewerkstelligt werden. In Anlehnung daran können die [2]Troticenophane $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{E}_2\text{R}_4]$ (**165**: E = B, $\text{R}_2 = \text{NMe}_2$; **166**: E = Si, R = Me; **167**: E = Sn, R = *t*Bu) durch Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) mit $\text{Cl}_2\text{E}_2\text{R}_4$ ($\text{E}_2\text{R}_4 = \text{B}_2(\text{NMe}_2)_2, \text{Si}_2\text{Me}_4, \text{Sn}_2\text{tBu}_4$) in Hexan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Während des Erwärmens auf RT ist in allen Fällen die Bildung eines LiCl-Niederschlags sowie eine intensive Grünfärbung der Reaktionslösungen zu beobachten (Abbildung 34).

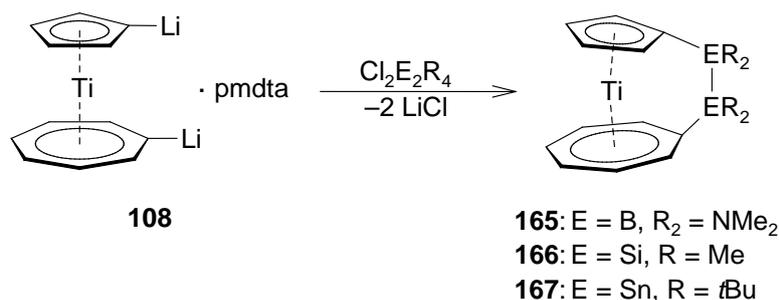


Abbildung 34. Synthese der [2]Troticenophane **165–167**.

Die Reinigung von **166** und **167** gelingt durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid, wodurch diese als hellblaue Feststoffe in Ausbeuten von 64% (**166**) bzw. 59% (**167**) isoliert werden können. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der B–B-Einheit ist für **165** eine alternative Aufarbeitung notwendig. Hierzu wird das Rohprodukt mehrmals mit Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die sehr gute Löslichkeit von **165** in aromatischen Lösemitteln beschränkt jedoch die isolierte Ausbeute auf 28%. Erwartungsgemäß erweisen sich **165–167** als luftempfindlich, während eine Lagerung unter Inertbedingungen ohne Anzeichen von Zersetzung über Monate möglich ist. Die Charakterisierung von **165–167** in Lösung erfolgt durch NMR-Spektroskopie, wobei die erhaltenen Daten in Einklang mit der Gegenwart C_S -symmetrischer Verbindungen sind. Durch die Verknüpfung der aromatischen Liganden kommt es im ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich zu **14** zu einer Aufspaltung der Signale. Dementsprechend werden jeweils zwei Multipletts für die Protonen des C_5H_4 -Rings (**165**: $\delta = 5.04, 5.37$ ppm; **166**: $\delta = 5.03, 5.40$ ppm; **167**: $\delta = 5.23, 5.44$ ppm) sowie zwei bzw. drei getrennte Signale für die C_7H_6 -Protonen (**165**: $\delta = 5.26, 5.85$ ppm; **166**: $\delta = 5.58\text{--}5.62, 5.72\text{--}5.78$ ppm; **167**: $\delta = 5.49, 5.68, 5.88$ ppm) beobachtet. Aufgrund der gehinderten Rotation um die B–N-Achse werden für die Methylgruppen in **165** vier Signale aufgefunden ($\delta = 2.77, 2.80, 2.81, 3.13$ ppm), wohingegen den Methyl- bzw. *tert*-Butyleinheiten von **166** ($\delta = 0.28, 0.50$ ppm) und **167** ($\delta = 1.43, 1.59$ ppm) jeweils nur zwei Resonanzen zuzuordnen sind. Letztere sind zusätzlich von charakteristischen Sn-Satelliten ($^3J_{\text{H},117\text{Sn}} = 63.1$ bzw. 62.7 Hz, $^3J_{\text{H},119\text{Sn}} = 66.0$ bzw. 65.6 Hz, $^4J_{\text{H},117/119\text{Sn}} = 5.4$ bzw. 5.7 Hz) umgeben (Abbildung 35).

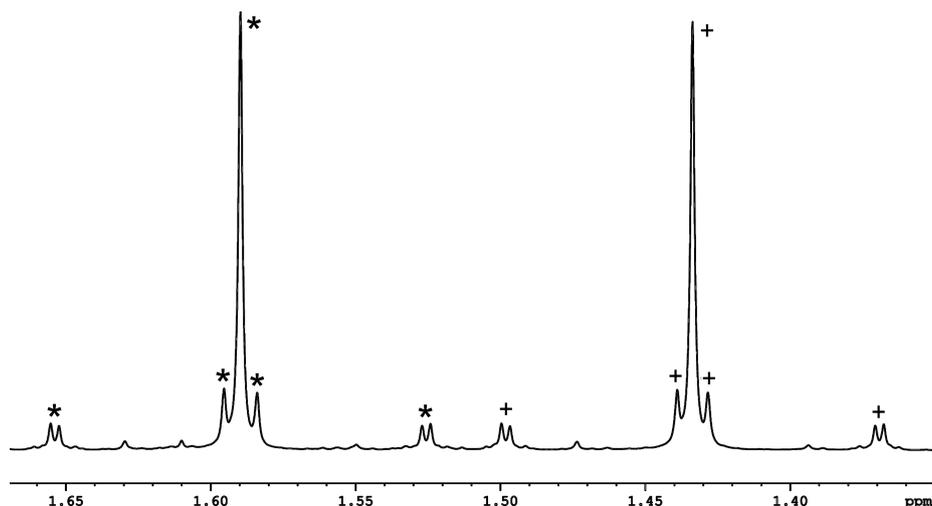


Abbildung 35. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2t\text{Bu}_4]$ (**167**). Abgebildet sind die Signale der *t*Bu-Gruppen mit den entsprechenden ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Satelliten. Zusammengehörende Signalsätze sind mit * bzw. + gekennzeichnet.

In Übereinstimmung mit anderen [2]Borametalloarenophanen können die C_{ipso} -Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum von **165** wegen des Quadrupolmoments der Boratome nicht beobachtet werden.^[40,42,115,218] Die chemischen Verschiebungen der C_{ipso} -Atome von **166** ($\delta = 94.4, 113.0$ ppm) und **167** ($\delta = 100.2, 112.7$ ppm) deuten auf eine nur sehr moderate Ringspannung hin und werden im Vergleich zu den stark gespannten [1]Troticenophanen **111–113** (**111**: $\delta = 61.6, 83.6$ ppm,^[283] **112**: $\delta = 58.8, 81.6$ ppm,^[283] **113**: $\delta = 69.0, 88.3$ ppm^[287]) bei deutlich tieferem Feld detektiert. In Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen für **165–167** zeigen die ^{11}B -NMR- ($\delta = 42.0, 45.5$ ppm), ^{29}Si -NMR- ($\delta = -19.8, -12.1$ ppm) bzw. ^{119}Sn -NMR-Spektren ($\delta = -28.4, -9.0$ ppm) jeweils zwei Signale für die chemisch nicht äquivalenten Brückenatome, wobei die Werte von **165** und **166** in einem typischen Bereich für [2]Bora-^[40,42,115,218] und [2]Silametalloarenophane liegen.^[38,85,306] In Analogie zu $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_3(\kappa_{\text{Sn}}\text{-Sn}_2t\text{Bu}_4)]$ (**168**: $\text{M} = \text{Mo}$; **169**: $\text{M} = \text{W}$)^[357] sind die ^{119}Sn -Resonanzen von **167** zusätzlich von ^{117}Sn - ($^1J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} = 1144.4$ Hz) und ^{119}Sn -Satelliten ($^1J_{^{119}\text{Sn},^{119}\text{Sn}} = 1197.9$ Hz) umgeben. Die Zusammensetzungen von **165–167** werden weiterhin eindeutig durch CHN- und Röntgenstrukturanalysen bestätigt. Geeignete Kristalle werden hierbei durch langsames Verdampfen gesättigter Hexanlösungen bei -30 °C erhalten. Die asymmetrische Einheit von **166** enthält vier unabhängige Moleküle, von denen zwei eine starke Fehlordnung aufweisen. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die strukturellen Parameter eines nicht fehlgeordneten Moleküls diskutiert. Analog wird in der

Strukturdiskussion von **167** nur das nicht fehlgeordnete Molekül der asymmetrischen Einheit berücksichtigt (Abbildungen 36–38).

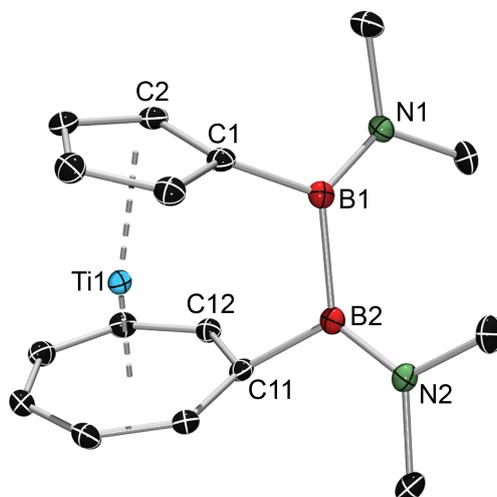


Abbildung 36. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**165**) im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.319(2), Ti1–C2 2.331(2), Ti1–C3 2.345(2), Ti1–C4 2.341(2), Ti1–C5 2.310(2), Ti1–C11 2.191(2), Ti1–C12 2.190(2), Ti1–C13 2.222(2), Ti1–C14 2.225(2), Ti1–C15 2.227(2), Ti1–C16 2.221(2), Ti1–C17 2.205(2), Ti1– X_{Cp} 1.988, Ti1– X_{Cht} 1.478, B1–C1 1.594(2), B2–C11 1.603(2), B1–N1 1.395(2), B2–N2 1.399(2), B1–B2 1.728(2), C1–B1–B2 111.7(1), C1–B1–N1 120.3(1), B2–B1–N1 127.6(1), C11–B2–B1 110.7(1), C11–B2–N2 121.2(1), B1–B2–N2 127.2(1), $X_{\text{Cp}}\text{-Ti1-}X_{\text{Cht}}$ 167.6, C1– $X_{\text{Cp}}\text{-}X_{\text{Cht}}\text{-C11}$ 14.5, $\alpha = 14.66(7)$, $\beta_{\text{Cp}} = 14.4$, $\beta_{\text{Cht}} = 28.0$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Cht} = Schwerpunkt des C_7H_6 -Rings).

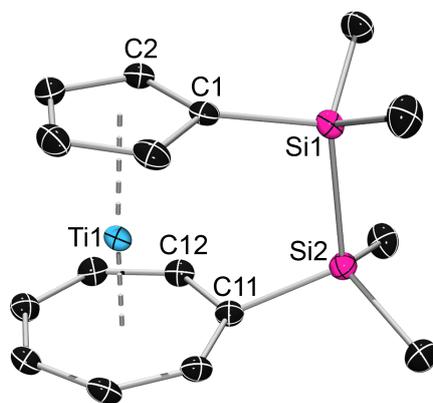


Abbildung 37. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**166**) im Kristall. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.331(2), Ti1–C2 2.327(3), Ti1–C3 2.334(2), Ti1–C4 2.330(2), Ti1–C5 2.323(2), Ti1–C11 2.220(2), Ti1–C12 2.196(2), Ti1–C13 2.209(2), Ti1–C14 2.218(2), Ti1–C15 2.212(2), Ti1–C16 2.207(2), Ti1–C17 2.194(2), Ti1– X_{Cp} 1.993, Ti1– X_{Cht} 1.475, Si1–C1 1.879(2), Si2–C11 1.888(2), Si1–Si2 2.353(1), C1–Si1–Si2 106.18(8), C11–Si2–Si1 104.78(8), $X_{\text{Cp}}\text{-Ti1-}X_{\text{Cht}}$ 176.5, C1– $X_{\text{Cp}}\text{-}X_{\text{Cht}}\text{-C11}$ 0.0, $\alpha = 4.58(7)$, $\beta_{\text{Cp}} = 6.5$, $\beta_{\text{Cht}} = 20.1$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Cht} = Schwerpunkt des C_7H_6 -Rings).

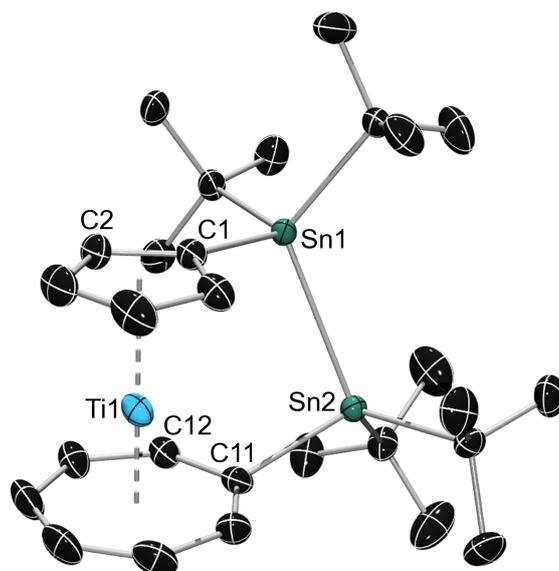


Abbildung 38. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2\text{tBu}_4]$ (**167**) im Kristall. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.340(5), Ti1–C2 2.322(5), Ti1–C3 2.331(6), Ti1–C4 2.332(6), Ti1–C5 2.315(5), Ti1–C11 2.219(5), Ti1–C12 2.191(5), Ti1–C13 2.208(6), Ti1–C14 2.214(6), Ti1–C15 2.212(6), Ti1–C16 2.200(6), Ti1–C17 2.198(6), Ti1– X_{Cp} 1.995, Ti1– X_{Cht} 1.480, Sn1–C1 2.162(5), Sn2–C11 2.175(5), Sn1–Sn2 2.8322(5), C1–Sn1–Sn2 97.74(13), C11–Sn2–Sn1 95.52(13), X_{Cp} –Ti1– X_{Cht} 178.5, C1– X_{Cp} – X_{Cht} –C11 27.9, $\alpha = 1.99(36)$, $\beta_{\text{Cp}} = 6.3$, $\beta_{\text{Cht}} = 18.8$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Cht} = Schwerpunkt des C_7H_6 -Rings).

Erwartungsgemäß resultiert aus dem Einbau einer kleinen B–B-Brücke eine wesentlich stärkere Verzerrung der Sandwichstruktur als bei der Verknüpfung der aromatischen Ringe durch Si–Si- bzw. Sn–Sn-Einheiten. Demzufolge ist beim Übergang von **165** nach **167** eine stetige Abnahme des Neigungswinkels zu beobachten [**165**: $\alpha = 14.66(7)^\circ$; **166**: $\alpha = 4.58(7)^\circ$; **167**: $\alpha = 1.99(36)^\circ$], wohingegen der Deformationswinkel δ folglich zunimmt (**165**: $\delta = 167.6^\circ$; **166**: $\delta = 176.5^\circ$; **167**: $\delta = 178.5^\circ$). Aufgrund der einatomigen Brücke lassen die Strukturparameter von **111** ($\alpha = 24.1^\circ$, $\delta = 160.5^\circ$) eine wesentlich größere Ringspannung erkennen.^[283] In Übereinstimmung mit der Struktur von **14**^[279] unterscheiden sich die Ti–C-Bindungslängen zu den verschiedenen Ringen deutlich voneinander, wobei die Abstände bezüglich eines Ringes in einem engen Bereich liegen [**165**: C_5H_4 : 2.310(2)–2.345(2) Å, C_7H_6 : 2.190(2)–2.227(2) Å; **166**: C_5H_4 : 2.323(2)–2.334(2) Å, C_7H_6 : 2.194(2)–2.220(2) Å; **167**: C_5H_4 : 2.315(5)–2.340(2) Å, C_7H_6 : 2.191(5)–2.219(5) Å]. Im Gegensatz hierzu variieren die Ti–C-Abstände innerhalb der einzelnen Ringe im stark gespannten [1]Silatroticenophan **111** deutlich [C_5H_4 : 2.294(3)–2.353(3) Å, C_7H_6 : 2.170(3)–2.256(2) Å].^[283] Die unterschiedlichen Ti–C-Abstände zu den Fünf- bzw. Siebenringen sowie die jeweilige Anzahl

an Ringatomen bedingen zudem signifikant unterschiedliche Titan–Zentroid-Abstände [**165**: Ti1–X_{Cp} 1.988 Å, Ti1–X_{Ch} 1.478 Å; **166**: Ti1–X_{Cp} 1.993 Å, Ti1–X_{Ch} 1.475 Å; **167**: Ti1–X_{Cp} 1.995 Å, Ti1–X_{Ch} 1.480 Å]. In Analogie zu [*n*]Trochrocenophanen^[42,43,306] korreliert die Auslenkung der verbrückenden Atome aus den zugehörigen Ringebenen mit der Größe des carbocyclischen Liganden (**165**: $\beta_{Cp} = 14.4^\circ$, $\beta_{Ch} = 28.0^\circ$; **166**: $\beta_{Cp} = 6.5^\circ$, $\beta_{Ch} = 20.1^\circ$; **167**: $\beta_{Cp} = 6.3^\circ$, $\beta_{Ch} = 18.8^\circ$). Dieser Befund spiegelt die größere Flexibilität des Siebenrings im Vergleich zum C₅H₄-Liganden wider. Die Winkelsummen $\sum_{B1} = 360^\circ$ und $\sum_{B2} = 359^\circ$ belegen eine trigonal-planare Koordination der verbrückenden Boratome in **165**, wobei die beträchtliche Abweichung der einzelnen Winkel [B1: 111.7(1)–127.6(1)°, B2: 110.7(1)–127.2(1)°] von den idealen 120° auf eine deutliche Verzerrung hinweist. Diese Parameter decken sich mit denen anderer [2]Borametalloarenophane, ebenso wie die B–B- [1.728(2) Å] bzw. B–N-Abstände [B1–N1 1.395(2) Å, B2–N2 1.399(2) Å].^[37,40,42,46,218] Während sich die C_{ipso}–E–E-Winkel in **166** [C1–Si1–Si2 106.18(8)°, C11–Si2–Si1 104.78(8)°] nur geringfügig von den 109.5° eines idealen Tetraeders unterscheiden, weichen die in **167** [C1–Sn1–Sn2 97.74(13)°, C11–Sn2–Sn1 95.52(13)°] signifikant von diesem Wert ab. Der große Raumbedarf der *tert*-Butyl-substituierten *ansa*-Brücke von **167** wird durch den Torsionswinkel C1–X_{Cp}–X_{Ch}–C11 (27.9°) deutlich. Im Gegensatz hierzu ist der entsprechende Torsionswinkel in **165** (C1–X_{Cp}–X_{Ch}–C11 14.5°) deutlich kleiner und in **166** (C1–X_{Cp}–X_{Ch}–C11 0.0°) wird eine ekliptische Anordnung der C_{ipso}-Atome aufgefunden. Die Si–Si- [Si1–Si2 2.353(1) Å] und Sn–Sn-Bindungslängen [Sn1–Sn2 2.8322(5) Å] entsprechen den erwarteten Werten. Insgesamt lassen die geometrischen Parameter von **165** und **166** eine etwas größere Ringspannung vermuten als in den analogen Vanadium- und Chromverbindungen,^[42,46,305,306] was mit den unterschiedlichen Ring–Ring-Abständen der Stammverbindungen korreliert (**14**: 3.48 Å;^[279] **15**: 3.40 Å;^[285] **16**: 3.26 Å^[286]).

1.2.3 Darstellung von [Ti(η^5 -C₅H₄SiMe₂)(η^7 -C₇H₆SiMe₂)CH₂] (**170**)

Die Umsetzung einer Suspension von [Ti(η^5 -C₅H₄Li)(η^7 -C₇H₆Li)]·pmdta (**108**) mit 1.1 Äquivalenten (ClSiMe₂)₂CH₂ führt in Analogie zu **165**–**167** unter Salzeliminierung zur Bildung von [Ti(η^5 -C₅H₄SiMe₂)(η^7 -C₇H₆SiMe₂)CH₂] (**170**). Das Produkt kann nach

Aufarbeitung in Ausbeuten von 40% isoliert werden und erweist sich wie **165–167** als Sauerstoff-empfindlich, ist jedoch gegenüber Feuchtigkeit inert (Abbildung 39).



Abbildung 39. Darstellung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**170**).

Die Identität von **170** wird durch NMR-Spektroskopie in Lösung bestätigt. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett für die Methylengruppe zwischen den Siliziumatomen ($\delta = 0.03$ ppm) und zwei getrennte Resonanzen für die chemisch nicht äquivalenten SiMe_2 -Gruppen ($\delta = 0.16, 0.45$ ppm). Die Protonen des C_5H_4 -Rings werden in Form zweier Multipletts bei $\delta = 5.02$ und 5.10 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 2:2 detektiert, wohingegen die CH-Einheiten des C_7H_6 -Ligandens lediglich ein Multiplett bei $\delta = 5.53$ ppm ergeben. Die chemische Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale der C_{ipso} -Atome (C_5H_4 : $\delta = 110.3$ ppm, C_7H_6 : $\delta = 94.9$ ppm) deutet auf die Abwesenheit von Molekülspannung in **170** hin und das ^{29}Si -NMR-Spektrum weist erwartungsgemäß zwei Resonanzen bei $\delta = -8.3$ und 1.5 ppm auf.

Die vorgeschlagene Konstitution wird durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt, wobei **170** in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ kristallisiert und das Sandwichfragment eine leichte Fehlordnung zeigt (Abbildung 40). Wie bereits aus den NMR-spektroskopischen Daten hervorgeht, resultiert der Einbau einer Si–C–Si-Brücke in keiner nennenswerten Verzerrung des Troiticengerüsts. Der tilt-angle $\alpha = 0.73(4)^\circ$ und der Deformationswinkel $\delta = 179.5^\circ$ verdeutlichen die nahezu parallele Ausrichtung der carbocyclischen Ringsysteme. Die Ti–C-Abstände sind innerhalb eines Rings sehr ähnlich [C_5H_4 : $2.298(2)$ – $2.302(2)$ Å, C_7H_6 : $2.200(5)$ – $2.250(4)$ Å], wobei sich die Metall–Zentroid-Abstände [Ti1– X_{Cp} 1.946 Å, Ti1– X_{Cht} 1.504 Å] wie in **14** erheblich unterscheiden.^[279] Das auffälligste Strukturmerkmal der *ansa*-Brücke ist die Auslenkung der Siliziumatome aus den jeweiligen Ringebenen. Während Si2 erwartungsgemäß zum Titanatom hin geneigt ist ($\beta_{\text{Cht}} = 11.9^\circ$), nimmt Si1 eine Position über

dem C₅H₄-Liganden ein ($\beta_{\text{Cp}} = -5.8^\circ$). Vermutlich ist hierfür der große Platzbedarf der dreiatomigen Brücke verantwortlich.

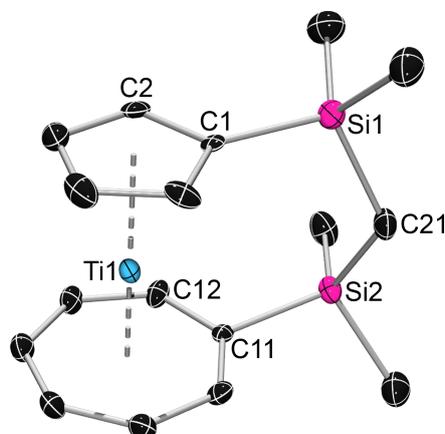


Abbildung 40. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**170**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete $\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\}$ -Einheit ist gezeigt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.302(2), Ti1–C2 2.301(2), Ti1–C3 2.298(2), Ti1–C4 2.298(3), Ti1–C5 2.300(2), Ti1–C11 2.208(3), Ti1–C12 2.200(5), Ti1–C13 2.200(5), Ti1–C14 2.232(5), Ti1–C15 2.234(5), Ti1–C16 2.250(4), Ti1–C17 2.245(4), Ti1–X_{Cp} 1.946, Ti1–X_{Cht} 1.504, Si1–C1 1.897(3), Si2–C11 1.895(3), Si1–C21 1.883(5), Si2–C21 1.869(5), C1–Si1–C21 109.38(17), C11–Si2–C21 113.24(19), X_{Cp}–Ti1–X_{Cht} 179.5, C1–X_{Cp}–X_{Cht}–C11 -4.5 , $\alpha = 0.73(4)$, $\beta_{\text{Cp}} = -5.8$, $\beta_{\text{Cht}} = 11.9$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C₅H₄-Rings; X_{Cht} = Schwerpunkt des C₇H₆-Rings).

1.3 UV-Vis-Spektroskopie

Die Folgen der Einführung einer *ansa*-Brücke auf die elektronische Struktur der Troliceneinheit wurden erstmals von *M. Tamm* et al. untersucht.^[279,283] Demnach ist die Auslenkung der π -Liganden aus der parallelen Anordnung mit einer leichten Destabilisierung des Metall-zentrierten LUMO verbunden, welches im Wesentlichen d_{z^2} -Charakter hat. Gleichzeitig kommt es durch den Einbau einer *ansa*-Brücke zu einer Symmetrierniedrigung, wodurch die Entartung der HOMOs aufgehoben wird. Die aus den HOMOs von Trolicen (**14**) abgeleiteten Orbitale besitzen sowohl signifikanten Metall- (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$), als auch Cht-Ligandcharakter, weshalb die resultierenden δ -Bindungen als kovalent anzusehen sind. Die langwelligste Absorption im UV-Vis-Spektrum von **14** wurde einem Einelektronen-HOMO-LUMO-Übergang zugeordnet, der sich aus einem d–d-Anteil und einem Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT) zusammensetzt (siehe I.7, Abbildung 21). Durch die energetische Anhebung des LUMO in $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$ (**111**) kommt es im UV-Vis-Spektrum zu einer Blauverschiebung der zugehörigen Absorptionsbande von $\lambda_{\text{max}} = 696$ nm (**14**) nach

II Ergebnisse und Diskussion

$\lambda_{\max} = 663 \text{ nm}$ (**111**).^[279,283,357,358] Im Unterschied hierzu führt die Verkippung der π -Liganden in Ferrocen (**1**) und Trochrocen (**16**) im Allgemeinen zu einer Verringerung des HOMO–LUMO-Abstandes, weshalb die entsprechenden Absorptionen bei größeren Wellenlängen beobachtet werden.^[43,69,359,360] Um weitere Informationen über die elektronische Struktur von $[n]$ Troticenophanen zu erhalten, werden **165–167** und **170** mittels UV-Vis-Spektroskopie in CH_2Cl_2 untersucht. Relevante Parameter sind in Tabelle 4 zusammen mit den Werten von **14**, **111** und $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SnMes}_2]$ (**113**) dargestellt.

Tabelle 4. Kippwinkel α und UV-Vis-Parameter von **14** sowie verschiedener $[n]$ Troticenophane ($n = 1, 2, 3$).

	14 ^[279,348]	111 ^[283]	113 ^[284]	165	166	167	170
α [°]	2.2	22.9	17.2	14.66	4.58	1.99	0.73
λ_{\max} [nm]	696	663	667	675	678	681	666
ε [$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	31	105	97	77	45	49	38

Erwartungsgemäß werden die langwelligsten Absorptionsmaxima von **165–167** in einem Bereich zwischen den Werten von **14** und **111** aufgefunden,^[279] wobei λ_{\max} mit zunehmender Verkippung der Ringliganden zu geringeren Wellenlängen verschoben ist. Trotz der nahezu parallelen Ausrichtung der π -gebundenen Liganden in **170** zeigt dessen UV-Vis-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 666 \text{ nm}$, welches im Bereich der stark gespannten $[1]$ Troticenophane **111** und **113** liegt.^[283,287] Bor-verbrückte $[n]$ Ferrocenophane und $[n]$ Trochrocenophane wie $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23**) und $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**126**) zeigen ebenfalls ein stark abweichendes Verhalten im Vergleich zu anderen Derivaten. Theoretischen Untersuchungen zufolge lässt sich dieses Phänomen auf eine signifikante Wechselwirkung der *ansa*-Brücke mit der Sandwicheinheit zurückführen.^[43,66]

1.4 Reaktivität von $[2]$ Troticenophanen

1.4.1 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**165**) mit *CNtBu*

Frühere Untersuchungen an homoleptischen $[2]$ Borametalloarenophanen haben gezeigt, dass diese mit Isonitrilen 1,1-Diborierungsreaktionen zu den entsprechenden

[3]Diboracarbametalloarenophanen eingehen.^[234] Zur Übertragung dieser Reaktivität auf heteroleptische Sandwichkomplexe wird $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**165**) mit $\text{CN}t\text{Bu}$ in C_6D_6 umgesetzt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 41).

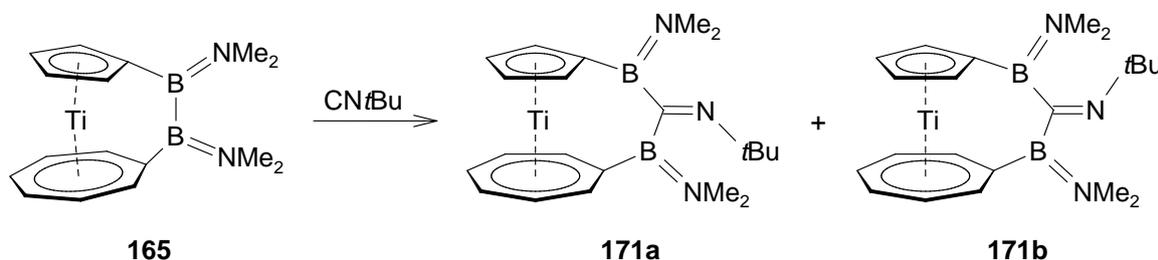


Abbildung 41. Reaktion von **165** mit $\text{CN}t\text{Bu}$.

Die Zugabe von $\text{CN}t\text{Bu}$ ist hierbei mit einer umgehenden Verdunklung der grünen Reaktionslösung verbunden und im ^1H -NMR-Spektrum ist die Bildung neuer Multipletts für die aromatischen Ringliganden zu beobachten. Darüber hinaus sind im Bereich der NMe_2 -Gruppen zwei neue Signalsätze mit je vier Resonanzen in einem relativen Verhältnis von 6:1 zu erkennen (Isomer 1: $\delta = 2.56, 2.58, 2.84, 2.97$ ppm; Isomer 2: $\delta = 2.53, 2.67, 2.77, 2.89$ ppm), welche im Vergleich zu **165** leicht zu höherem Feld verschoben sind. Des Weiteren werden für die $t\text{Bu}$ -Gruppen zwei Signale bei $\delta = 1.47$ (Isomer 1) und 1.57 ppm (Isomer 2) detektiert. In Anbetracht der chemischen Inäquivalenz der Ringliganden in **165** deuten diese Befunde auf die Bildung der Konstitutionsisomere **171a** und **171b** hin (Abbildung 41). Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **171a/171b** weist hingegen lediglich ein breites Signal auf ($\delta = 40.6$ ppm), welches gegenüber den Resonanzen von **165** ($\delta = 42.0, 45.5$ ppm) leicht abgeschirmt ist. Analoge Parameter wurden auch für verwandte Ferrocen- und Bis(benzol)chrom-Komplexe beschrieben.^[234] Alle Versuche **171** durch Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum zu isolieren scheitern, stattdessen wird die Bildung eines gelben Feststoffs beobachtet, dessen ^1H -NMR-Spektrum keine Signale im aromatischen Bereich zeigt, was eine Zersetzung von **171** vermuten lässt. Vergleichbare Beobachtungen wurden bereits für andere [3]Diboracarbametalloarenophane gemacht und auf eine mögliche Oligomerisierung zurückgeführt.^[234] Die analoge Durchführung der Umsetzung in Pentan und die Lagerung der Reaktionsmischung bei -30 °C liefern ebenfalls einen gelben Feststoff, dessen ^1H -NMR-Spektrum keine Hinweise auf die Gegenwart von **171** offenbart.

1.4.2 Synthese von $[Ti(\eta^5-C_5H_4BNMe_2)(\eta^7-C_7H_6BNMe_2)Pt(PEt_3)_2]$ (**172**)

[2]Borametalloarenophane können durch oxidative Addition an niedervalente Pt^0 -Verbindungen in die entsprechenden Bis(boryl)-Komplexe überführt werden, welche in der Diborierung von Alkinen eingesetzt werden.^[37,228-230] Die analoge Insertion eines $\{Pt(PEt_3)_2\}$ -Fragments in die B–B-Bindung von $[Ti(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)B_2(NMe_2)_2]$ (**165**) gelingt durch Umsetzung äquimolarer Mengen von **165** und $[Pt(PEt_3)_3]$ in C_6D_6 bei 70 °C. Der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt und nach drei Tagen kann ein vollständiger Umsatz beobachtet werden. Die Aufarbeitung liefert $[Ti(\eta^5-C_5H_4BNMe_2)(\eta^7-C_7H_6BNMe_2)Pt(PEt_3)_2]$ (**172**) als blauen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 74%. **172** kann unter einer Schutzgasatmosphäre unbegrenzt gelagert werden, wohingegen Luftkontakt zur allmählichen Zersetzung führt (Abbildung 42).

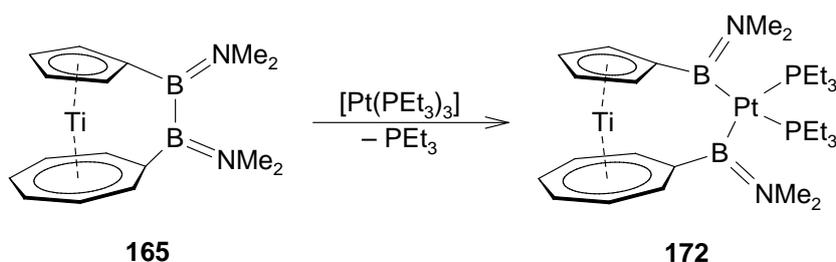


Abbildung 42. Insertion eines $\{Pt(PEt_3)_2\}$ -Fragments in die B–B-Bindung von **165**.

Analog zu $[Cr(\eta^5-C_5H_4BNMe_2)(\eta^7-C_7H_6BNMe_2)Pt(PEt_3)_2]$ (**173**)^[42] resultiert der Einbau des Platin-Fragments in die B–B-Brücke von **165** in einer Symmetrierniedrigung von C_s nach C_1 . Dementsprechend werden für die Ringliganden im 1H -NMR-Spektrum jeweils vier Resonanzen beobachtet (C_5H_4 : $\delta = 5.19, 5.29, 5.63, 6.12$ ppm, C_7H_6 : $\delta = 5.71, 5.81, 5.95, 6.23$ ppm), wobei die Signale des Siebenrings ein Integrationsverhältnis von 2:2:1:1 aufweisen. Sowohl die Protonen der beiden Phosphanliganden ($\delta = 0.92, 1.09, 1.58, 1.70$ – 1.80 ppm), als auch die der NMe_2 -Einheiten ($\delta = 3.02, 3.22, 3.26, 3.33$ ppm) bedingen aufgrund chemischer Inäquivalenz jeweils vier getrennte Signale. Im Gegensatz zu **173** ist keine Kopplung der Phosphoratome zu den NMe_2 -Resten erkennbar.^[42] Die Signale der Boratome im ^{11}B -NMR-Spektrum erfahren beim Übergang von **165** ($\delta = 42.0, 45.5$ ppm) nach **172** ($\delta = 57.6, 62.7$ ppm) eine deutliche Tieffeldverschiebung. Die ^{31}P -NMR-Resonanzen der PEt_3 -Liganden ($\delta = 10.0, 10.7$ ppm) sind von charakteristischen Platin-Satelliten ($^1J_{31P,195Pt} = 1062.6$ bzw. 1171.0 Hz) umgeben und werden im Vergleich zu $[Pt(PEt_3)_3]$

($\delta = 41.3$ ppm) bei höherem Feld detektiert.^[360] Aufgrund des Quadrupolmoments der Boratome besitzen diese Signale zudem eine relativ große Halbwertsbreite ($\omega_{1/2} = 64$ bzw. 67 Hz). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **172** werden durch Kristallisation aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C erhalten. **172** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei das $\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BNMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{BNMe}_2)\}$ -Gerüst eine Fehlordnung aufweist. Alternative Werte der geometrischen Parameter sind deshalb, falls erforderlich, angegeben (Abbildung 43).

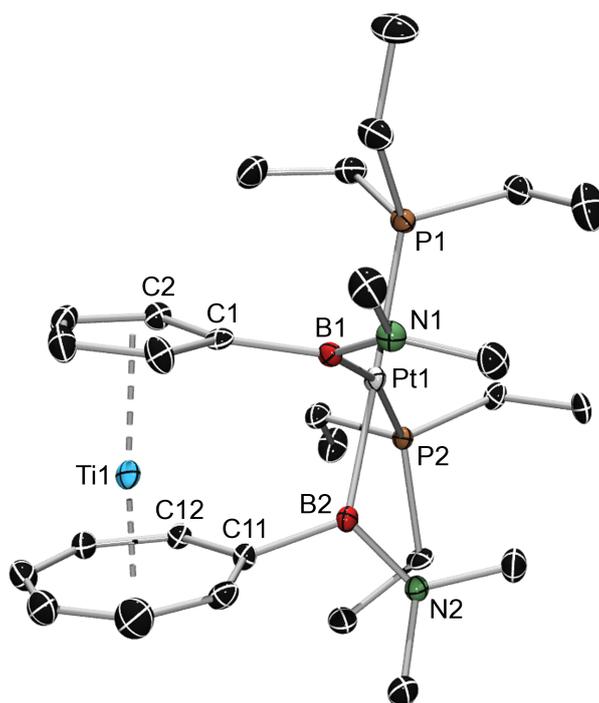


Abbildung 43. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BNMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**172**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete $\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BNMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{BNMe}_2)\}$ -Einheit ist gezeigt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit und die Strukturparameter der zweiten fehlgeordneten $\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BNMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{BNMe}_2)\}$ -Einheit werden nach dem Schrägstrich separat angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.309(5)/2.309(5), Ti1–C2 2.303(6)/2.303(6), Ti1–C3 2.314(5)/2.314(5), Ti1–C4 2.332(6)/2.332(6), Ti1–C5 2.317(7)/2.317(7), Ti1–C11 2.209(5)/2.209(5), Ti1–C12 2.191(6)/2.191(6), Ti1–C13 2.238(7)/2.238(7), Ti1–C14 2.222(7)/2.222(7), Ti1–C15 2.217(7)/2.217(7), Ti1–C16 2.189(7)/2.189(7), Ti1–C17 2.180(6)/2.180(6), Ti1–X_{Cp} 1.975/1.976, Ti1–X_{cht} 1.474/1.475, B1–C1 1.608(7)/1.608(7), B2–C11 1.609(7)/1.609(7), Pt1–B1 2.145(7)/2.100(6), Pt1–B2 2.118(7)/2.059(7), Pt1–P1 2.3507(11), Pt1–P2 2.3440(11), C1–B1–Pt1 116.6(4)/116.4(3), C1–B1–N1 118.5(4)/118.4(4), Pt1–B1–N1 124.3(4)/125.1(4), C11–B2–Pt1 122.1(4)/122.0(4), C11–B2–N2 114.8(4)/114.8(4), Pt1–B2–N2 123.0(4)/123.1(4), B1–Pt1–B2 77.2(3)/79.5(3), B1–Pt1–P1 93.8(2)/84.7(2), P1–Pt1–P2 99.67(4), P2–Pt1–B2 89.4(2)/96.7(2), B1–Pt1–P2 165.9(2)/173.7(2), B2–Pt1–P1 170.8(2)/162.8(2), X_{Cp}–Ti1–X_{cht} 174.5/174.5, C1–X_{Cp}–X_{cht}–C11 $-12.7/-12.7$, $\alpha = 7.17(40)/7.18(31)$, $\beta_{\text{Cp}} = 6.0/5.8$, $\beta_{\text{cht}} = 11.8/11.9$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C₅H₄-Rings; X_{cht} = Schwerpunkt des C₇H₆-Rings).

Die Insertion des $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Fragments in **165** ist mit einer deutlichen Verkleinerung des Kippwinkels [**165**: $\alpha = 14.66(7)^\circ$; **172**: $\alpha = 7.17(40)/7.18(38)^\circ$] und einer Aufweitung des

Deformationswinkels (**165**: $\delta = 167.6^\circ$; **172**: $\delta = 174.5^\circ$) verbunden. Somit ist die oxidative Addition der B–B-Bindung von einer signifikanten Abnahme an Ringspannung begleitet, welche für **172** jedoch immer noch größer ist als in den verwandten Vanadium- und Chromkomplexen **174** ($\alpha = 4.98$)^[46] bzw. **173** ($\alpha = 3.48$).^[42] Die Ti–C-Abstände liegen für beide Ringsysteme in einem typischen Bereich [C₅H₄: 2.303(6)–2.332(6) Å, C₇H₆: 2.180(6)–2.238(7) Å]. In Analogie zu **165** ist die Auslenkung der Boratome aus den zugehörigen Ringebenen für den größeren π -Liganden in **172** stärker ausgeprägt ($\beta_{\text{Cp}} = 6.0/5.8^\circ$, $\beta_{\text{Cht}} = 11.8/11.9^\circ$), wobei das Ausmaß dieser Abwinkelung im Vergleich zu **165** ($\beta_{\text{Cp}} = 14.4^\circ$, $\beta_{\text{Cht}} = 28.0^\circ$) deutlich geringer ist. Die Borzentren ($\Sigma_{\text{B1}}: 359/360^\circ$, $\Sigma_{\text{B2}}: 360/360^\circ$) sind, wie in **165** ($\Sigma_{\text{B1}}: 360^\circ$, $\Sigma_{\text{B2}}: 359^\circ$), trigonal-planar koordiniert und die großen Unterschiede in den einzelnen Winkeln lassen auf eine gewisse Verzerrung schließen. Wie aus den entsprechenden Winkeln hervorgeht, nimmt das Platinzentrum eine leicht verzerrt quadratisch-planare Geometrie ein [B1–Pt1–P1 93.8(2)/84.7(2)°, P1–Pt1–P2 99.67(4), P2–Pt1–B2 89.4(2)/96.7(2)°, B1–Pt1–B2 77.2(3)/79.5(3)°, B1–Pt1–P2 165.9(2)/173.7(2)°, B2–Pt1–P1 170.0(2)/162.8(2)°]. Die Pt–B- [Pt1–B1 2.145(7)/2.100(6) Å, Pt1–B2 2.118(7)/2.059(7) Å] und Pt–P-Abstände [Pt1–P1 2.3507(11) Å, Pt1–P2 2.3440(11) Å] befinden sich erwartungsgemäß in einem Bereich, wie er für ähnliche Systeme gefunden wurde.^[37,42,46,229]

1.4.3 Reaktivität von [Ti(η^5 -C₅H₄)(η^7 -C₇H₆)B₂(NMe₂)₂] (**165**) gegenüber PMe₃

Aufgrund der 16 Valenzelektronenkonfiguration sollte **165** prinzipiell in der Lage sein, einen zusätzlichen σ -Donorliganden an das Titanatom zu koordinieren. Eine derartige Wechselwirkung konnte für [Ti(η^5 -C₅H₅)(η^7 -C₇H₇)] (**14**) selbst nie beobachtet werden, jedoch für das stark gespannte [1]Silatroticenophan **111**.^[279,283] Die Umsetzung von **165** mit PMe₃ in C₆D₆ liefert keine Hinweise auf eine Koordination des Phosphanligandens an das Titanzentrum und die NMR-spektroskopischen Daten zeigen lediglich Signale der Ausgangsverbindungen. Zudem ist die Umsetzung nicht mit der charakteristischen Farbänderung von grün nach braun verbunden, wie sie bei der Synthese von [(tBuNC)Ti(η^5 -C₅H₄)(η^7 -C₇H₆)SiMe₂] (**117**) beobachtet wurde (Abbildung 44).

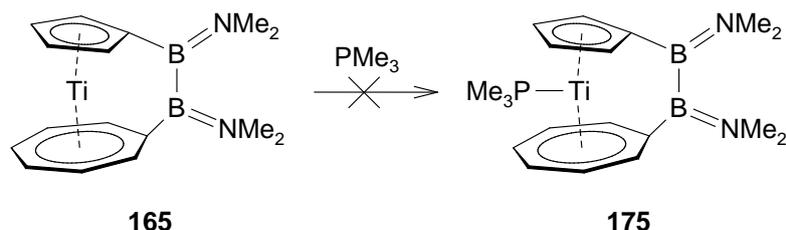


Abbildung 44. Umsetzung von **165** mit PMe_3 .

1.4.4 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2\text{tBu}_4]$ (**167**) mit Chalkogenen

Die Neigung von [2]Stannametallocenophanen zur Insertion von Elementen der Gruppe 16 in die Sn–Sn–Brücke wurde erstmals von der Gruppe um *M. Herberhold* an dem [2]Stannaferrocenophan **28** demonstriert.^[72] Kürzlich ist es zudem gelungen, diese Reaktivität auf *ansa*-Halbsandwichkomplexe zu übertragen.^[357,358] Analog gelingt die Darstellung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Sn}t\text{Bu}_2)\text{E}]$ (**176**: E = S; **177**: E = Se) durch Umsetzung einer Lösung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2t\text{Bu}_4]$ (**167**) in C_6D_6 mit einem Überschuss an elementarem Schwefel oder Selen bei 50 bzw. 60 °C (Abbildung 45).

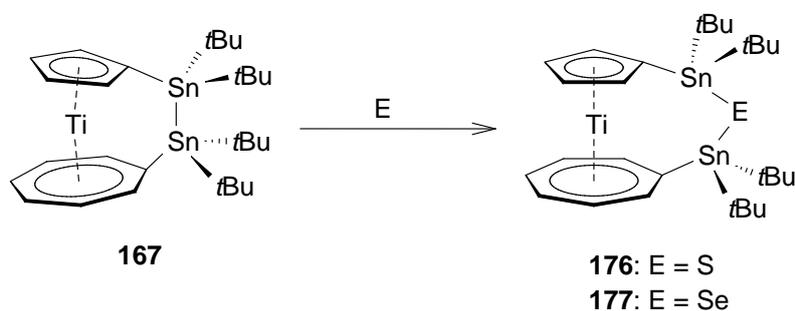


Abbildung 45. Insertion von Chalkogenen in die Sn–Sn–Bindung von **167**.

Es ist hierbei darauf hinzuweisen, dass die Synthese von **177** nur unter Verwendung von rotem Selen erfolgreich verläuft, wohingegen mit grauem Selen keine Umsetzung beobachtet werden kann. Die Reaktionsverläufe können ^1H -NMR-spektroskopisch gut verfolgt werden, da die Signale der *t*Bu-Gruppen durch die Insertion der Chalkogene eine leichte Hochfeldverschiebung erfahren (**167**: $\delta = 1.43, 1.59$ ppm; **176**: $\delta = 1.37, 1.54$ ppm; **177**: $\delta = 1.37, 1.53$ ppm). Während **176** nach 20 Stunden quantitativ vorliegt, benötigt die vollständige Umsetzung zu **177** 15 Tage. Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur des Chalkogens wurde auch für verwandte *ansa*-Halbsandwichverbindungen berichtet und auf die unterschiedlichen Löslichkeiten der Chalkogene zurückgeführt.^[357] Nach

Aufarbeitung werden die Produkte als blaue Pulver in moderaten Ausbeuten (**176**: 33%; **177**: 49%) isoliert. Am deutlichsten äußert sich der Einbau der Chalkogene in einer Tieffeldverschiebung der ^{119}Sn -NMR-Signale der *ansa*-Brücken im Vergleich zu **167** (**167**: $\delta = -28.4, -9.0$ ppm; **176**: $\delta = 25.5, 42.9$ ppm; **177**: $\delta = 20.8, 47.7$ ppm). Im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Befunden von **167** sind beide Signale von charakteristischen Zinnsatelliten umgeben (**176**: $^2J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} = 277.8$ bzw. 279.0 Hz, $^2J_{^{119}\text{Sn},^{119}\text{Sn}} = 291.5$ bzw. 292.1 Hz; **177**: $^2J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} = 251.7$ bzw. 250.5 Hz, $^2J_{^{119}\text{Sn},^{119}\text{Sn}} = 260.8$ bzw. 259.6 Hz), wobei die Kopplungskonstanten im Vergleich zu **167** ($^1J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} = 1144.4$ Hz, $^1J_{^{119}\text{Sn},^{119}\text{Sn}} = 1197.9$ Hz) erwartungsgemäß erheblich kleiner sind. Für **177** kann zudem eine Wechselwirkung der Zinnkerne mit dem Selenatom beobachtet werden ($^1J_{^{119}\text{Sn},^{77}\text{Se}} = 1431.4$ bzw. 1364.2 Hz). Die ^1H -NMR-Spektren von **176** und **177** weisen erneut die charakteristischen Signalsätze für ungespannte *ansa*-Komplexe auf. So werden die Protonen des C_5H_4 -Rings in Form eines Multipletts detektiert (**176**: $\delta = 5.23$ ppm; **177**: $\delta = 5.23$ ppm), während die C_7H_6 -Ringe als zwei (**176**: $\delta = 5.56, 5.88$ ppm) bzw. drei (**177**: $\delta = 5.49, 5.53, 5.82$ ppm) getrennte Signale aufgefunden werden. Auch die chemische Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale der C_{ipso} -Atome (**176**: $\delta = 96.7, 104.6$ ppm; **177**: $\delta = 96.6, 104.3$ ppm) bestätigt die ungespannte Natur der Komplexe.

Durch langsames Verdampfen einer Hexanlösung von **176** werden geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 46). Die asymmetrische Einheit enthält drei unabhängige Moleküle, deren strukturelle Parameter sich jedoch nicht grundlegend voneinander unterscheiden, weshalb im Folgenden nur eine Struktur diskutiert wird. Die oxidative Addition der Sn–Sn-Bindung an das Schwefelatom ist von keiner signifikanten Änderung der geometrischen Parameter für das Troiticengerüst begleitet. Der Neigungswinkel $\alpha = 2.72(49)^\circ$ und der Deformationswinkel $\delta = 177.4^\circ$ sind gegenüber der Ausgangsverbindung **167** [$\alpha = 1.99(36)^\circ$; $\delta = 178.5^\circ$] nahezu unverändert. Im Vergleich zu **167** äußert sich der größere Raumbedarf der dreiatomigen *ansa*-Brücke jedoch in einer Zunahme der Torsion (**167**: $\text{C}1\text{--X}_{\text{Cp}}\text{--X}_{\text{Cht}}\text{--C}11$ 27.9° ; **176**: $\text{C}1\text{--X}_{\text{Cp}}\text{--X}_{\text{Cht}}\text{--C}11$ -34.9°). In Analogie zu $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**170**) befindet sich Sn1 oberhalb der C_5H_4 -Ringenebene ($\beta_{\text{Cp}} = -2.2^\circ$) und die Auslenkung von Sn2 aus der C_7H_6 -Ringenebene ($\beta_{\text{Cht}} = 6.5^\circ$) ist erwartungsgemäß geringer als in **167** ($\beta_{\text{Cht}} = 18.8^\circ$). Die $\text{C}_{\text{ipso}}\text{--Sn--S}1$ -Winkel [$\text{C}1\text{--Sn}1\text{--S}1$ $116.94(16)^\circ$, $\text{C}11\text{--Sn}2\text{--S}1$ $107.34(16)^\circ$] lassen im Vergleich zu den $\text{C}_{\text{ipso}}\text{--Sn--Sn}$ -Winkeln in **167** [$\text{C}1\text{--Sn}1\text{--Sn}2$ $97.74(13)^\circ$, $\text{C}11\text{--Sn}2\text{--Sn}1$ $95.52(13)^\circ$] eine

wesentlich geringere Verzerrung innerhalb der *ansa*-Brücke erkennen. Der Sn1–S1–Sn2-Winkel am Schwefelzentrum beträgt $112.04(6)^\circ$ und die Sn–S-Abstände [Sn1–S1 2.4232(15) Å, Sn2–S1 2.4202(15) Å] sind nahezu identisch.

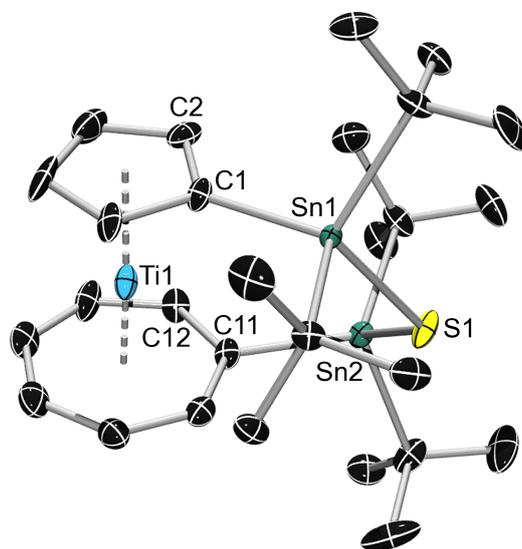


Abbildung 46. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SnzBu}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SnzBu}_2)\text{S}]$ (**176**) im Kristall. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.340(6), Ti1–C2 2.362(7), Ti1–C3 2.346(7), Ti1–C4 2.338(7), Ti1–C5 2.320(6), Ti1–C11 2.195(6), Ti1–C12 2.205(6), Ti1–C13 2.211(6), Ti1–C14 2.222(6), Ti1–C15 2.220(7), Ti1–C16 2.222(6), Ti1–C17 2.197(6), Ti1–X_{Cp} 2.002, Ti1–X_{Cht} 1.488, Sn1–C1 2.147(6), Sn2–C11 2.136(6), Sn1–S1 2.4232(15), Sn2–S1 2.4202(15), C1–Sn1–S1 116.94(16), C11–Sn2–S1 107.34(16), Sn1–S1–Sn2 112.04(6), X_{Cp}–Ti1–X_{Cht} 177.4, C1–X_{Cp}–X_{Cht}–C11 -34.9 , $\alpha = 2.72(49)$, $\beta_{\text{Cp}} = -2.2$, $\beta_{\text{Cht}} = 6.5$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C₅H₄-Rings; X_{Cht} = Schwerpunkt des C₇H₆-Rings).

2. $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**)

In den beiden letzten Jahrzehnten hat die Zahl an Sandwichverbindungen, die zur Synthese von *ansa*-Komplexen eingesetzt wurden, signifikant zugenommen. Während zu Beginn vor allem Ferrocen im Mittelpunkt stand, verlagerte sich der Schwerpunkt in jüngster Vergangenheit zunehmend auf andere Metallocene und auf Sandwichkomplexe mit Benzol- und Cycloheptatrienylliganden.^[13,33,128,129,131-134,340] Überraschenderweise findet man in der Literatur jedoch keine Studien zum Metallierungsverhalten heteroleptischer Systeme der Zusammensetzung $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$. Dies ist bemerkenswert, da beispielsweise die Darstellung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**) bereits 1969 zum ersten Mal beschrieben wurde und erste Deprotonierungsstudien am verwandten Komplex $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**14**) schon in den 1970er Jahren durchgeführt wurden.^[280,307] Die Metallierung von freiem Cyclooctatetraen wird im Allgemeinen durch dessen leichte Reduktion zum entsprechenden Dianion verhindert.^[361-363] Allerdings sind Cot-Derivate, welche als C_8H_7 -Nukleophil reagieren, durch Metall-Halogen-Austausch halogener Cot-Verbindungen zugänglich.^[360,364,365] Die zunächst unklare Bindungssituation des Cot-Liganden in **135** konnte kurz nach dessen Entdeckung durch die Bestimmung der Festkörperstruktur geklärt werden. Demnach nimmt der Achtring eine planare Konformation ein und ist gleichmäßig über alle acht Kohlenstoffatome an das Titanzentrum gebunden.^[366] Während **135** bereits eingehend theoretisch,^[318-320] spektroskopisch^[286,288,307,321,323-326] und elektrochemisch^[288,367] untersucht wurde, sind nur vereinzelte Reaktivitätsstudien an **135** bzw. dessen alkylsubstituierten Derivaten durchgeführt worden.^[307,327,328] Erste Hinweise zu einer möglichen Oxidation mit Iod wurden 1975 publiziert, wobei das erhaltene Produkt aufgrund seiner geringen Löslichkeit nur unzureichend charakterisiert werden konnte.^[331] Erst ca. 15 Jahre später gelang der Gruppe um *J. Anderson* der erste NMR-spektroskopische Nachweis für die Bildung eines derartigen Kations. Die Elektrolyse von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**142**) lieferte hierbei ein orangefarbenes Pulver, dessen ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung auf eine selektive Einelektronenoxidation hindeutet.^[288] Die Synthese von *ansa*-Komplexen erfordert die Verfügbarkeit einer 1,1'-dimetallierten Spezies, welche bislang unbekannt ist. Aus diesem Grund soll **135** zunächst dilithiiert und anschließend durch Umsetzung mit Elementdihalogeniden in *ansa*-Komplexe überführt werden. Diese sollen charakterisiert und außerdem auf ihr Oxidationsvermögen hin untersucht werden.

2.1 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**)

Die selektive Dimetallierung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**) gelingt durch Umsetzung mit einer Mischung aus je 2.5 Äquivalenten BuLi und pmdta in Heptan bei 0 °C. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der hierbei entstandene gelbe Feststoff kann nach Filtration und Waschen mit Heptan als $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) identifiziert werden (Abbildung 47).

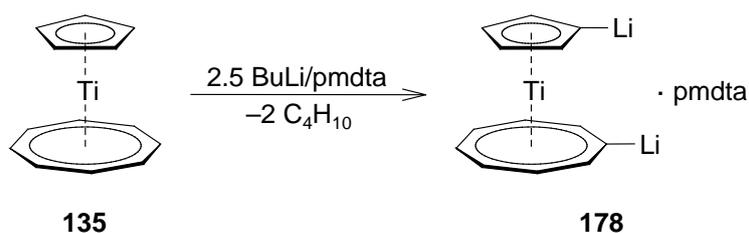


Abbildung 47. Selektive Dilithierung des Titankomplexes **135**.

Die Ausbeute ist mit 98% nahezu quantitativ und die Selektivität der Reaktion wird durch die Umsetzung mit ClSiMe_3 bestätigt. Das GC/MS-Spektrum des Abfangprodukts zeigt ein Signal bei $m/z = 361$, was auf die Bildung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_3)]$ (**179**) hinweist. Dagegen werden keinerlei Hinweise auf die Entstehung mono-substituierter Spezies oder auf Zersetzungsprodukte von **135** erhalten. Die Ergebnisse einer Elementaranalyse von **178** bestätigen die Koordination eines pmdta-Moleküls pro Sandwicheinheit. **178** kann über einen langen Zeitraum ohne Anzeichen von Zersetzung unter einer Schutzgasatmosphäre gelagert werden, erweist sich jedoch an Luft als pyrophor und somit als äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die postulierte Konstitution wird durch die Bestimmung der Festkörperstruktur von **178** belegt. Geeignete Kristalle werden durch Kristallisation aus einer gesättigten thf-Lösung bei -70 °C erhalten. (Abbildung 48).

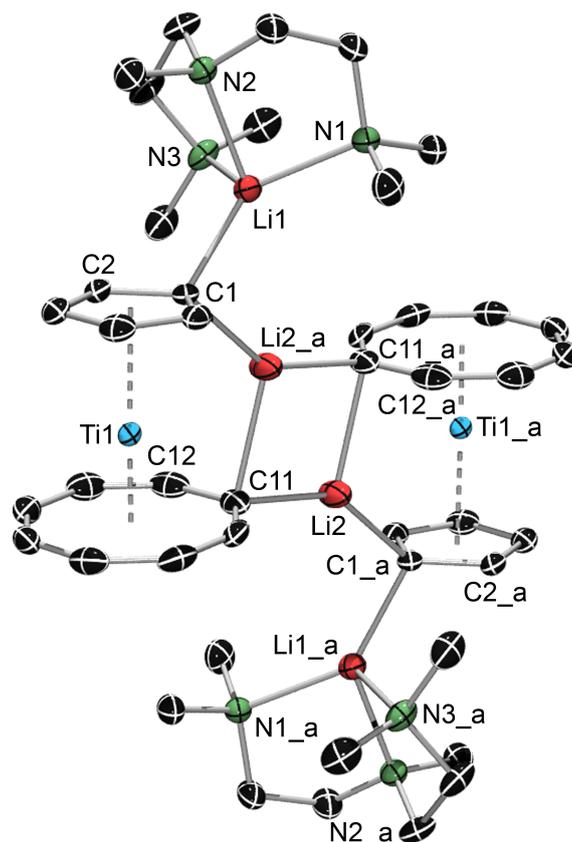


Abbildung 48. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]_2\cdot\text{pmdta}$ (**178**) im Kristall. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle (thf) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieverwandte Atompositionen ($-x$, $-y$, $-z+2$) sind mit $_a$ angegeben. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.3737(14), Ti1–C2 2.3479(15), Ti1–C3 2.3701(16), Ti1–C4 2.3581(16), Ti1–C5 2.3258(15), Ti1–C11 2.3634(17), Ti1–C12 2.3102(17), Ti1–C13 2.3257(16), Ti1–C14 2.3316(16), Ti1–C15 2.3398(16), Ti1–C16 2.3372(17), Ti1–C17 2.3238(17), Ti1–C18 2.3122(17), Ti1– X_{Cp} 2.020, Ti1– X_{Cot} 1.432, Li1–C1 2.174(3), Li2–C1_a 2.166(3), Li2–C11 2.120(3), Li2–C11_a 2.229(3), Li1–Li2_a 2.835(4), Li2–Li2_a 2.514(6), Li1–N1 2.143(3), Li1–N2 2.114(3), Li1–N3 2.110(3), C1_a–Li2–C11_a 145.66(16), C1_a–Li2–C11 104.30(13), C11–Li2–C11_a 109.41(13), X_{Cp} –Ti1– X_{Cot} 178.0, C1– X_{Cp} – X_{Cot} –C11 -21.0 , $\alpha = 2.83(11)$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Cot} = Schwerpunkt des C_8H_7 -Rings).

In Übereinstimmung mit den Molekülstrukturen von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]\cdot\text{pmdta}$ (**18**),^[35] $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**101**)^[40] und $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**)^[44] liegt **178** im Festkörper als Dimer vor. In diesem sind die beiden Sandwicheinheiten über zwei Lithiumatome miteinander verbunden, wobei Li2 und Li2_a jeweils an die C_{ipso} -Atome eines C_5H_4 -Rings und beider C_8H_7 -Reste gebunden sind. Wie in der Stammverbindung **135** liegen die Ti–CH-Abstände zu den π -Liganden in einem ähnlichen Bereich [C_5H_4 : 2.3258(15)–2.3701(16) Å, C_8H_7 : 2.3102(17)–2.3398(16) Å], wohingegen sich die Titan–Zentroid-Abstände aufgrund der unterschiedlichen Ringgrößen stark unterscheiden [Ti1– X_{Cp} 2.020 Å, Ti1– X_{Cot} 1.432 Å].^[366] Während innerhalb des Achtrings der Ti– C_{ipso} -

Abstand [Ti1–C11 2.3634(17) Å] im Vergleich zu den Ti–CH-Bindungslängen geringfügig aufgeweitet ist, lässt sich dieser Effekt für den kleineren C₅H₄-Liganden nicht mehr nachweisen [Ti1–C1 2.3737(14) Å]. Die nahezu parallele Ausrichtung der carbocyclischen Liganden unterstreicht zudem den ungespannten Charakter von **178** [$\alpha = 2.83(11)^\circ$, $\delta = 178.0^\circ$]. Die Bindungssituation der verbrückenden Lithiumzentren Li2 und Li2_a lässt sich am besten als verzerrt trigonal-planar beschreiben, wobei die Bindungswinkel erheblich von den 120° eines ideal sp²-hybridisierten Lithiumatoms abweichen [C1_a–Li2–C11_a 145.66(16)°, C1_a–Li2_a–C11 104.30(13)°, C11–Li2–C11_a 109.41(13)°]. Im Gegensatz hierzu weisen die terminalen Lithiumatome Li1 und Li1_a wegen der Koordination je eines pmdta-Moleküls eine stark verzerrt-tetraedrische Umgebung auf. Alle Li–C- [2.120(3)–2.229(3) Å] und Li–N-Abstände [2.110(3)–2.143(3) Å] liegen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit denen anderer dilithiiertes Sandwichkomplexe.^[35,40,44] Der im Vergleich zu Li1–Li2_a [2.835(4) Å] signifikant kürzere Li2–Li2_a-Abstand [2.514(6) Å] legt die Vermutung einer stabilisierenden Li⋯Li-Wechselwirkung nahe, welche jedoch früheren Untersuchungen an vergleichbaren Verbindungen zufolge als sehr schwach anzusehen ist.^[40,368]

2.2 Darstellung von [n]Titanoarenophanen (n = 1, 2, 3)

2.2.1 Versuche zur Synthese von [1]Titanoarenophanen

Mit Hilfe von [Ti(η^5 -C₅H₄Li)(η^8 -C₈H₇Li)]·pmdta (**178**) ist eine Synthese von gespannten *ansa*-Komplexen durch Salzeliminierungsreaktionen denkbar. Im Rahmen der Umsetzung von **178** mit Cl₂SiR₂ (R = Me, *i*Pr, Ph) können jedoch keine Belege für die Bildung eines [1]Silatitanoarenophans erhalten werden (Abbildung 49). Hierbei hat weder die Verwendung verschiedener Dichlorsilane, noch die Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösemittel) Einfluss auf den Ausgang der Umsetzungen. In allen Fällen kommt es während der Reaktion zur Bildung eines braunen, pyrophoren Feststoffs, was unvollständige Umsetzungen vermuten lässt. Nach Aufarbeitung werden lediglich geringe Mengen öligere Rückstände erhalten, deren Zusammensetzung bislang nicht aufgeklärt werden konnte. Die Charakterisierung der Rohprodukte wird zudem durch deren extrem hohe Luftempfindlichkeit erschwert. Im Rahmen der Umsetzung von **178** mit Cl₂SiMe₂ wird im GC/MS-Spektrum ein

Signal geringer Intensität detektiert, welches auf die Entstehung der 1,1'-disubstituierten Verbindungen $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2\text{Cl})]$ (**186**) hindeutet. Das Hauptsignal mit dem Molekülpeak $m/z = 347$ kann jedoch keiner definierten Verbindung zugeordnet werden. Vergleichbare Ergebnisse werden auch bei den Umsetzungen mit Cl_2GeR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$) und $\text{Cl}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2$ erhalten. In keinem Fall kann ein [1]Titanoarenophan isoliert werden (Abbildung 49).

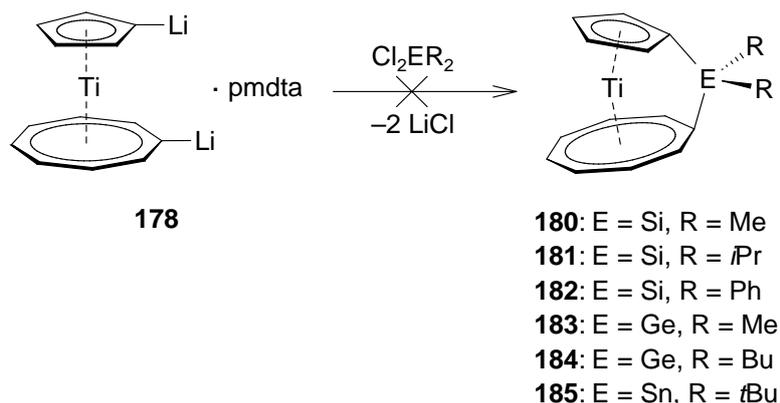


Abbildung 49. Versuche zur Darstellung der [1]Titanoarenothane **180–185**.

Diese Befunde lassen vermuten, dass die Verknüpfung der carbocyclischen Ringe in **135** durch einatomige Gruppe 14-*ansa*-Brücken in einer energetisch ungünstigen Anordnung resultiert, was gegebenenfalls die Bildung von *ansa*-Komplexen verhindert. Eine weitere Möglichkeit wäre zudem, dass die zwischenzeitlich entstandenen [1]Titanoarenothane unter Zersetzung Folgereaktionen eingehen. Wie für andere Sandwichverbindungen gezeigt werden konnte, führt der Einbau früher Übergangsmetalle in die *ansa*-Brücke hingegen kaum zum Aufbau von Ringspannung.^[108,216,239] Zur Darstellung der Zirkoniumverbrückten [1]Titanoarenothane $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7)\text{ZrR}_2]$ [**187**: R = Cp; **188**: R = $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)$] wird **178** mit den entsprechenden Zirkonocendichloriden umgesetzt (Abbildung 50).

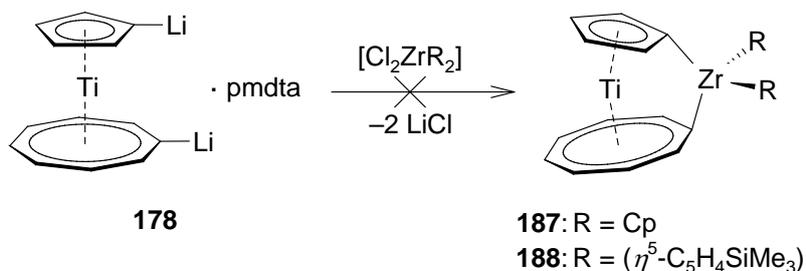


Abbildung 50. Umsetzung von **178** mit Zirkonocendichloriden.

Analog zu den Erkenntnissen für **180–185** werden nach Aufarbeitung lediglich grüne Öle isoliert, welche nicht durch GC/MS-Analyse charakterisiert werden können. Eine weitere Reinigung durch Kristallisationsversuche gelingt nicht.

2.2.2 Umsetzung von $[Ti(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^8-C_8H_7Li)] \cdot pmdta$ (**178**) mit $Cl_2Si_2Me_4$ und $Cl_2Sn_2tBu_4$

Da der Einbau einatomiger Brücken für $[Ti(\eta^5-C_5H_5)(\eta^8-C_8H_8)]$ (**135**) nicht realisiert werden konnte, konzentrieren sich nachfolgende Versuche auf die Synthese der [2]Titanoarenoephane $[Ti(\eta^5-C_5H_4)(\eta^8-C_8H_7)E_2R_4]$ (**189**: E = Si, R = Me; **190**: E = Sn, R = *t*Bu). Hierzu wird $[Ti(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^8-C_8H_7Li)] \cdot pmdta$ (**178**) mit $Cl_2Si_2Me_4$ bzw. $Cl_2Sn_2tBu_4$ bei $-78^\circ C$ in Heptan umgesetzt. Das Erwärmen der Reaktionsgemische auf Raumtemperatur ist jeweils mit der Bildung eines weißen Niederschlags sowie einem Farbumschlag von gelb nach grün (**189**) bzw. braun (**190**) verbunden. Die Aufarbeitung der Rohprodukte erfolgt durch Säulenchromatographie, wonach die *ansa*-Komplexe analysenrein in guten Ausbeuten (**189**: 53%; **190**: 60%) isoliert werden können (Abbildung 51).

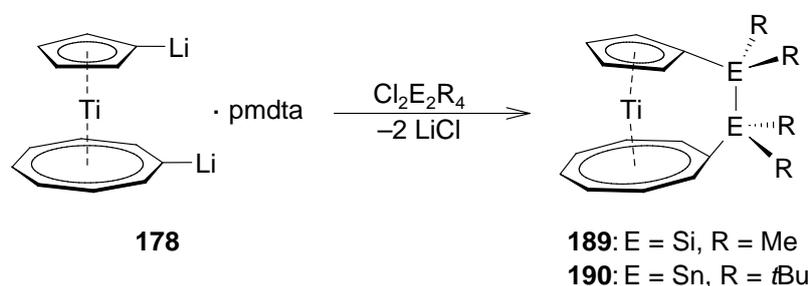


Abbildung 51. Darstellung der [2]Titanoarenoephane **189** und **190**.

Beide Verbindungen erweisen sich gegenüber Feuchtigkeit als inert, zersetzen sich jedoch an Luft innerhalb weniger Sekunden. Die Identität von **189** und **190** wird durch Elementaranalysen und Massenspektrometrie belegt. Im Massenspektrum kann für beide Komplexe der Molekülpeak (**189**: $m/z = 331$; **190**: $m/z = 683$) detektiert werden, wobei die Signale von **190** wegen der Zinnkerne von einem charakteristischen Isotopenmuster umgeben sind. Die hohe Selektivität der Umsetzungen wird durch GC/MS-Messungen belegt, welche keine Hinweise auf die Bildung von Nebenprodukten liefern. Die Konstitution der [2]Titanoarenoephane **189** und **190** im Festkörper kann zudem mit Hilfe von Kristallstrukturanalysen bestimmt werden. Geeignete Kristalle werden hierbei durch

Lagerung gesättigter CH_2Cl_2 - (**189**) oder Hexanlösungen (**190**) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten (Abbildungen 52 und 53).

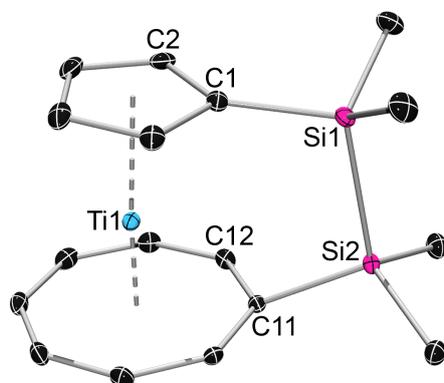


Abbildung 52. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**189**) im Kristall. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.366(2), Ti1–C2 2.354(2), Ti1–C3 2.381(3), Ti1–C4 2.376(2), Ti1–C5 2.363(2), Ti1–C11 2.339(2), Ti1–C12 2.326(2), Ti1–C13 2.336(2), Ti1–C14 2.342(2), Ti1–C15 2.349(2), Ti1–C16 2.342(2), Ti1–C17 2.331(3), Ti1–C18 2.322(2), Ti1– X_{Cp} 2.036, Ti1– X_{Cot} 1.438, Si1–C1 1.873(2), Si2–C11 1.901(2), Si1–Si2 2.3483(9), C1–Si1–Si2 108.23(8), C11–Si2–Si1 102.89(7), $X_{\text{Cp}}\text{–Ti1–}X_{\text{Cot}}$ 175.8, C1– $X_{\text{Cp}}\text{–}X_{\text{Cot}}\text{–C11}$ 2.3, $\alpha = 5.58(13)$, $\beta_{\text{Cp}} = 3.5$, $\beta_{\text{Cot}} = 22.4$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Cot} = Schwerpunkt des C_8H_7 -Rings).

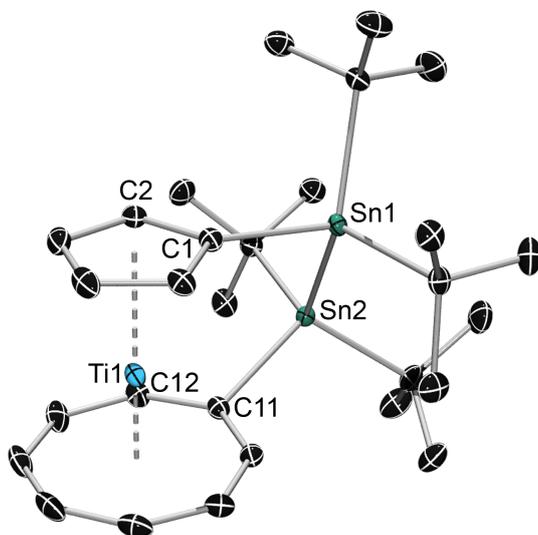


Abbildung 53. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7)\text{Sn}_2\text{tBu}_4]$ (**190**) im Kristall. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle (Hexan) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.3752(19), Ti1–C2 2.3494(19), Ti1–C3 2.357(2), Ti1–C4 2.365(2), Ti1–C5 2.359(2), Ti1–C11 2.3372(8), Ti1–C12 2.324(2), Ti1–C13 2.336(2), Ti1–C14 2.341(2), Ti1–C15 2.342(2), Ti1–C16 2.343(2), Ti1–C17 2.336(2), Ti1–C18 2.3167(19), Ti1– X_{Cp} 2.029, Ti1– X_{Cot} 1.436, Sn1–C1 2.1599(18), Sn2–C11 2.1953(19), Sn1–Sn2 2.8371(2), C1–Sn1–Sn2 98.11(5), C11–Sn2–Sn1 94.48(5), $X_{\text{Cp}}\text{–Ti1–}X_{\text{Cot}}$ 178.9, C1– $X_{\text{Cp}}\text{–}X_{\text{Cot}}\text{–C11}$ -27.0 , $\alpha = 1.84(11)$, $\beta_{\text{Cp}} = 3.9$, $\beta_{\text{Cot}} = 22.0$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Cot} = Schwerpunkt des C_8H_7 -Rings).

189 und **190** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen Pn bzw. $P2_1/c$, wobei die asymmetrischen Einheiten zwei (**190**) bzw. vier (**189**) unabhängige Moleküle enthalten. Da sich die geometrischen Parameter der einzelnen Moleküle nicht grundlegend voneinander unterscheiden, wird im Folgenden jeweils nur eine Struktur diskutiert. Im Einklang mit den unterschiedlichen Kovalenzradien von Silizium und Zinn hat der Einbau einer Sn–Sn-Brücke einen kleineren Einfluss auf die Geometrie des Sandwichgerüsts als die Verknüpfung der Ringliganden mit einer Si–Si-Einheit. Demnach ist der Neigungswinkel in **189** [$\alpha = 5.58(13)^\circ$] größer als in **190** [$\alpha = 1.84(11)^\circ$] und der Deformationswinkel entsprechend kleiner (**189**: $\delta = 175.8^\circ$; **190**: $\delta = 178.9^\circ$). Die Auslenkung der Brückenatome aus den Ringebenen korreliert mit der Größe der carbocyclischen Liganden, wobei kaum Unterschiede zwischen **189** ($\beta_{Cp} = 3.5^\circ$, $\beta_{Cot} = 22.4^\circ$) und **190** ($\beta_{Cp} = 3.9^\circ$, $\beta_{Cot} = 22.0^\circ$) beobachtet werden. Damit einhergehend unterscheiden sich die C_{ipso} -E–E-Winkel innerhalb der beiden Strukturen beträchtlich. Die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel ist hierbei in **190** [C1–Sn1–Sn2 $98.11(5)^\circ$, C11–Sn2–Sn1 $94.48(5)^\circ$] deutlich stärker ausgeprägt als in **189** [C1–Si1–Si2 $108.23(8)^\circ$, C11–Si2–Si1 $102.89(7)^\circ$]. Der größere sterische Anspruch der Sn–Sn-*ansa*-Brücke spiegelt sich darüber hinaus im Torsionswinkel C1–X_{Cp}–X_{Cot}–C11 (-27.0°) von **190** wider, während die C_{ipso} -Atome von **189** eine nahezu ekliptische Anordnung aufweisen (C1–X_{Cp}–X_{Cot}–C11 2.3°). Die E–E- [**189**: Si1–Si2 $2.3483(9)$ Å; **190**: Sn1–Sn2 $2.8371(2)$ Å] und E–C-Abstände [**189**: Si1–C1 $1.873(2)$ Å, Si2–C11 $1.901(2)$ Å; **190**: Sn1–C1 $2.1599(18)$ Å, Sn2–C11 $2.1953(19)$ Å] der zweiatomigen *ansa*-Brücken liegen alle in einem typischen Bereich. Des Weiteren sind die Ti–C-Bindungslängen zu den Fünf- [**189**: $2.354(2)$ – $2.381(3)$ Å; **190**: $2.3494(19)$ – $2.3752(19)$ Å] bzw. Achtringen [**189**: $2.322(2)$ – $2.349(2)$ Å; **190**: $2.3167(19)$ – $2.343(2)$ Å] sehr ähnlich, während sich die Titan–Zentroid-Abstände [**189**: Ti1–X_{Cp} 2.036 Å, Ti1–X_{Cot} 1.438 Å; **190**: Ti1–X_{Cp} 2.029 Å, Ti1–X_{Cot} 1.436 Å] deutlich unterscheiden. Die strukturellen Parameter von **189** und **190** lassen demnach einen eher ungespannten Charakter vermuten.

2.2.3 Darstellung von $[Ti(\eta^5-C_5H_4SiMe_2)(\eta^8-C_8H_7SiMe_2)CH_2]$ (**191**)

Die Umsetzung von $[Ti(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^8-C_8H_7Li)] \cdot pmdta$ (**178**) mit $(ClSiMe_2)_2CH_2$ in Heptan bei -78 °C führt zur Bildung des *ansa*-Komplexes $[Ti(\eta^5-C_5H_4SiMe_2)(\eta^8-C_8H_7SiMe_2)CH_2]$

(191). Wiederum ist das Erwärmen des Ansatzes auf RT von einem Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach grün begleitet. Nach Aufarbeitung durch Säulenchromatographie wird **191** analysenrein als grüner Feststoff in 52%iger Ausbeute isoliert (Abbildung 54).

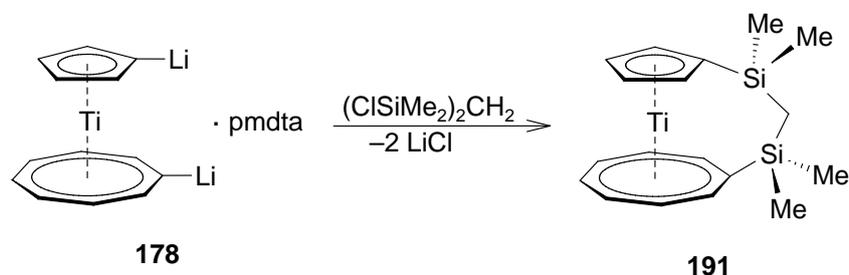


Abbildung 54. Synthese des [3]Titanocenophans **191**.

Ebenso wie **189** und **190** erweist sich **191** als äußerst luftempfindlich, ist jedoch gegenüber Feuchtigkeit beständig. Das Massenspektrum von **191** zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 345$, welcher mit einer Intensität von 100% zudem als Basispeak identifiziert werden kann. Darüber hinaus steht die CHN-Analyse im Einklang mit der berechneten Zusammensetzung von **191**. Zur endgültigen Bestätigung der vorgeschlagenen Struktur wird **191** außerdem röntgenographisch untersucht, wobei für eine Strukturanalyse geeignete Einkristalle durch langsames Verdampfen einer Hexanlösung bei -30 °C erhalten werden (Abbildung 55).

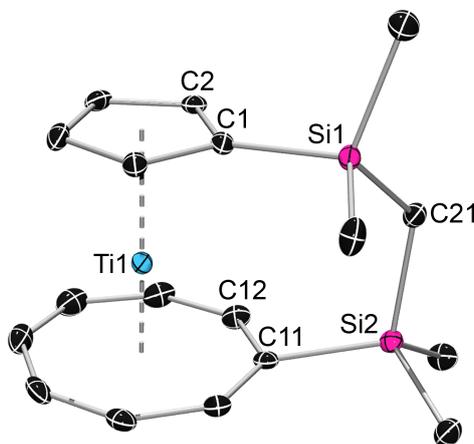


Abbildung 55. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**191**) im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.360(4), Ti1–C2 2.348(4), Ti1–C3 2.364(4), Ti1–C4 2.368(5), Ti1–C5 2.355(4), Ti1–C11 2.342(4), Ti1–C12 2.324(5), Ti1–C13 2.340(5), Ti1–C14 2.335(5), Ti1–C15 2.321(5), Ti1–C16 2.336(5), Ti1–C17 2.339(5), Ti1–C18 2.334(4), Ti1–X_{Cp} 2.025, Ti1–X_{Cot} 1.433, Si1–C1 1.861(4), Si2–C11 1.896(4), Si1–C21 1.877(4), Si2–C21 1.876(4), C1–Si1–C21 109.42(19), C11–Si2–C21 109.97(19), Si1–C21–Si2 120.3(2), X_{Cp}–Ti1–X_{Cot} 178.9, C1–X_{Cp}–X_{Cot}–C11 -13.0 , $\alpha = 0.91(23)$, $\beta_{\text{Cp}} = -3.1$, $\beta_{\text{Cot}} = 13.5$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C₅H₄-Rings; X_{Cot} = Schwerpunkt des C₈H₇-Rings).

Ähnlich zur Festkörperstruktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**170**; Abbildung 40) hat der Einbau einer dreiatomigen Brücke in **191** keinen nennenswerten Einfluss auf die Geometrie des Sandwichgerüsts. Der Neigungswinkel $\alpha = 0.91(23)^\circ$ und der Deformationswinkel $\delta = 178.9^\circ$ belegen die nahezu coplanare Anordnung der carbocyclischen Liganden. Zudem liegen die Ti–C-Bindungslängen innerhalb der beiden Ringsysteme jeweils in einem engen Bereich [C_5H_4 : 2.348(4)–2.368(5) Å, C_8H_7 : 2.321(5)–2.342(4) Å] und die Metall–Zentroid-Abstände [Ti1-X_{Cp} 2.025 Å, $\text{Ti1-X}_{\text{Cot}}$ 1.433 Å] ähneln jenen in $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**; Ti1-X_{Cp} 2.031 Å, $\text{Ti1-X}_{\text{Cot}}$ 1.440 Å).^[366] Die Si–C-Abstände der *ansa*-Brücke [Si1-C1 1.861(4) Å, Si1-C21 1.877(4) Å, Si2-C11 1.896(4) Å, Si2-C21 1.876(4) Å] zeigen nur geringe Unterschiede und die $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si-C21}$ -Winkel [C1-Si1-C21 109.42(19)°, C11-Si2-C21 109.97(19)°] belegen die sp^3 -Hybridisierung der Siliziumatome. Wie in **170** ($\beta_{\text{Cp}} = -5.8^\circ$, $\beta_{\text{Cht}} = 11.9^\circ$) unterscheiden sich die Auslenkungen der Siliziumatome aus den Ringebenen deutlich voneinander ($\beta_{\text{Cp}} = -3.1^\circ$, $\beta_{\text{Cot}} = 13.5^\circ$), wobei Si1 aufgrund des sterischen Anspruchs der dreiatomigen *ansa*-Brücke eine Position oberhalb des C_5H_4 -Rings einnimmt.

2.3 Reaktivität von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**) und $[n]$ Titanoarenophanen ($n = 2, 3$)

2.3.1 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**) mit $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{PF}_6]$

In Anlehnung an frühere Studien zur Oxidation von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**142**)^[288] soll $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**) in das entsprechende Kation überführt werden. Die Reaktion von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{PF}_6]$ mit **135** in CH_2Cl_2 resultiert in einer umgehenden Gelbfärbung der Reaktionslösung sowie der Bildung eines roten Feststoffs. Nach Aufarbeitung kann $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)][\text{PF}_6]$ (**192**) als rotes Pulver in guten Ausbeuten isoliert werden (Abbildung 56).

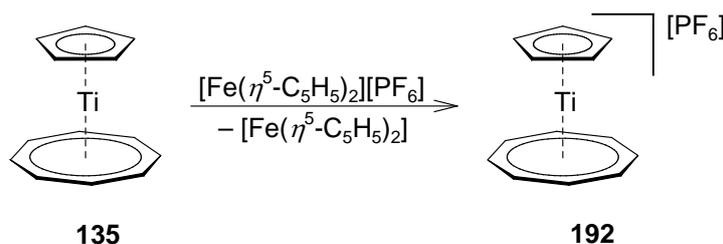


Abbildung 56. Umsetzung von **135** mit $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{PF}_6]$.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **192** liefert für die π -gebundenen Liganden im ^1H -NMR-Spektrum zwei Singulets ($\delta = 5.53, 7.52$ ppm) in einem relativen Integrationsverhältnis von 5:8. Entsprechend werden für die Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Resonanzen ($\delta = 102.1, 107.2$ ppm) detektiert, wobei der Fünfring Tieffeldverschoben zum Cot-Liganden aufgefunden wird. Aufgrund der Kopplung zu den Fluoratomen kann das ^{31}P -NMR-Signal des $[\text{PF}_6]$ -Anions als ein charakteristisches Septett ($\delta = -144.7$ ppm) beobachtet werden. **192** erweist sich als unlöslich in aliphatischen und aromatischen Lösemitteln, zeigt jedoch in Nitromethan und Aceton eine mäßige Löslichkeit. Die Luftempfindlichkeit der Substanz ist im Vergleich zur neutralen Vorstufe **135** deutlich herabgesetzt.

2.3.2 Oxidation von $[n]$ Titanoarenophanen ($n = 2, 3$)

Die Darstellung der kationischen Titanoarenophane $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7)\text{E}_2\text{R}_4][\text{X}]$ (**193**: $\text{E} = \text{Si}, \text{R} = \text{Me}, \text{X} = \text{BAR}^f_4$; **194**: $\text{E} = \text{Sn}, \text{R} = t\text{Bu}, \text{X} = \text{PF}_6$) und $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2][\text{PF}_6]$ (**195**) erfolgt durch Umsetzung der Neutralverbindungen **189–191** mit äquimolaren Mengen $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{BAR}^f_4]$ (**193**) bzw. $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{PF}_6]$ (**194, 195**) in CD_2Cl_2 (Abbildung 57).

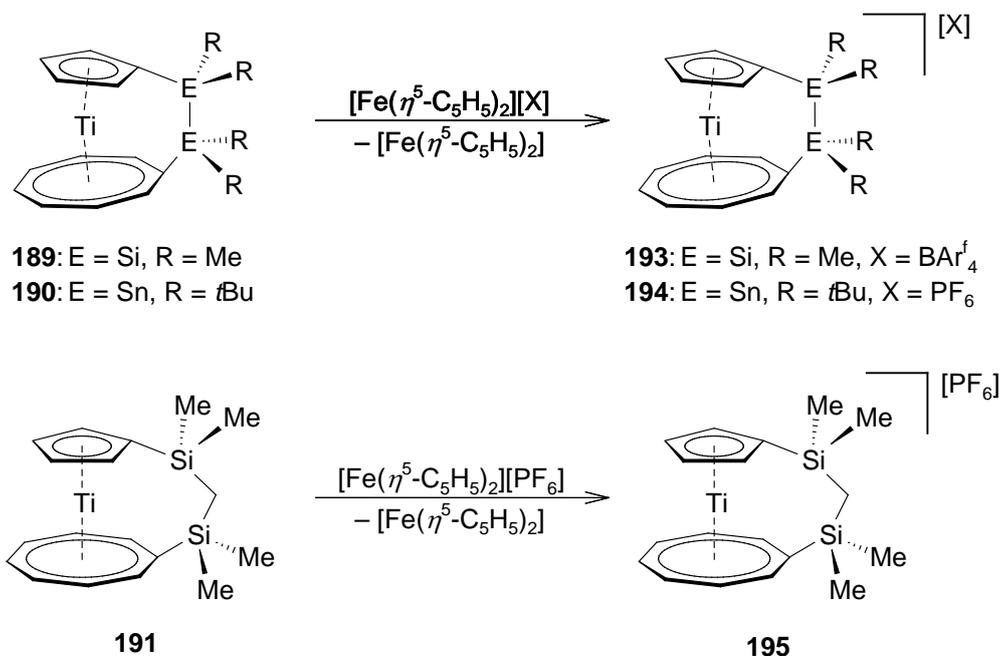


Abbildung 57. Oxidation der [2]- und [3]Titanoarenophane **189–191**.

Im Gegensatz zu $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)][\text{PF}_6]$ (**192**) sind die drei kationischen *ansa*-Komplexe **193–195** in CD_2Cl_2 löslich, wodurch deren Isolierung und Reinigung deutlich vereinfacht wird. Nach Aufarbeitung erhält man **193–195** in Form roter Feststoffe in moderaten Ausbeuten von 31–68%. Erneut erweisen sich die kationischen Spezies **193–195** als deutlich luftbeständiger als die entsprechenden Neutralverbindungen **189–191**. Durch die Oxidation werden Letztere in diamagnetische Systeme überführt, welche isoelektronisch zu ihren Trocicenophan-Analoga sind und mittels Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden können. Im ^1H -NMR-Spektrum kommt es durch den Einbau einer *ansa*-Brücke im Vergleich zu $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)][\text{PF}_6]$ (**192**) zur Aufspaltung der Signale für die Ringprotonen. Daher werden für den C_5H_4 -Liganden (**193**: $\delta = 5.38, 5.67$ ppm; **194**: $\delta = 5.62, 5.66$ ppm; **195**: $\delta = 5.44, 5.60$ ppm) jeweils zwei typische Multipletts gleicher Intensität erhalten, wohingegen für den C_8H_7 -Ring zwei (**194**: $\delta = 7.33, 7.50$ ppm; **195**: $\delta = 7.38, 7.45$ ppm) bzw. drei Resonanzen (**193**: $\delta = 7.20, 7.33, 7.56$ ppm) mit einem Integrationsverhältnis von 3:4 bzw. 1:2:4 gefunden werden. Für **193** kommt es hierbei zu einer Überlagerung der Signale des C_8H_7 -Rings mit denen des $[\text{BARf}_4]$ -Anions. Im aliphatischen Bereich werden die Alkylgruppen der Brückenatome als Singulett detektiert (**193**: $\delta = 0.43, 0.90$ ppm; **194**: $\delta = 1.44, 1.72$ ppm; **195**: $\delta = 0.22, 0.51, 0.76$ ppm), welche im Fall von **194** von ^{117}Sn - ($^1J_{\text{H},^{117}\text{Sn}} = 71.5$ bzw. 69.8 Hz) und ^{119}Sn -Satelliten ($^1J_{\text{H},^{119}\text{Sn}} = 74.5$ bzw. 71.6 Hz) umgeben sind. Die relativ Tieffeld-verschobenen ^{13}C -NMR-Signale der C_{ipso} -Atome (**193**: $\delta = 117.7, 128.1$ ppm; **194**: $\delta = 124.7, 128.2$ ppm; **195**: $\delta = 115.1, 123.2$ ppm) bestätigen die ungespannte Natur der Verbindungen. Die heteroatomaren Brückenatome werden im ^{29}Si -NMR- (**193**: $\delta = -10.1, 10.2$ ppm; **195**: $\delta = -5.0, 14.3$ ppm) bzw. ^{119}Sn -NMR-Spektrum (**194**: $\delta = 0.5, 41.7$ ppm) aufgrund der chemischen Inäquivalenz als zwei getrennte Resonanzen beobachtet, wobei die Signale der Sn–Sn-Brücke in Analogie zu $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2t\text{Bu}_4]$ (**167**; siehe II.1.2.2) von Zinnsatelliten ($^1J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} = 293.2$ Hz, $^1J_{^{119}\text{Sn},^{119}\text{Sn}} = 306.3$ Hz) flankiert sind. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird das $[\text{BARf}_4]$ -Anion von **193** in einem üblichen Bereich aufgefunden ($\delta = -7.6$ ppm) und die $[\text{PF}_6]$ -Gegenionen von **194** bzw. **195** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum das charakteristische Aufspaltungsmuster als Septett (**194**: $\delta = -144.3$ ppm; **195**: $\delta = -145.7$ ppm). Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle von **193–195** werden durch Kristallisation aus gesättigten CH_2Cl_2 -Lösungen bei -30 °C erhalten (Abbildungen 58–60).

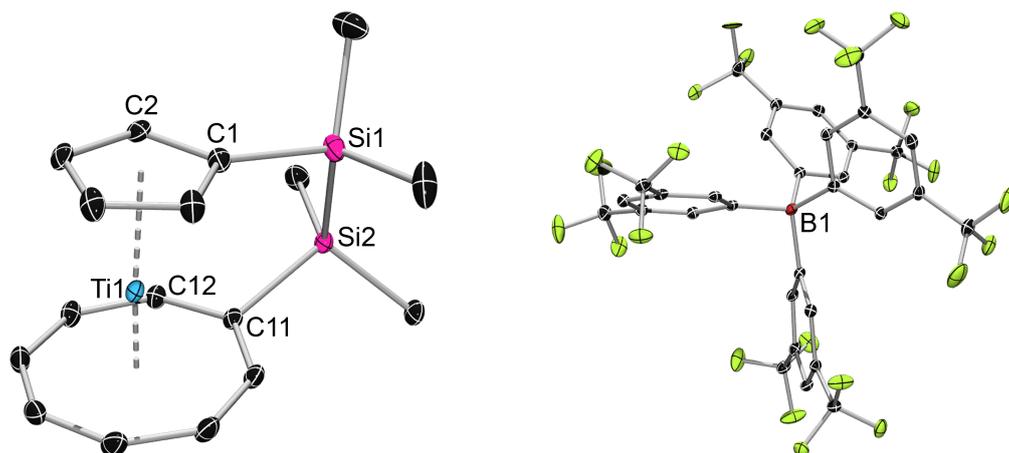


Abbildung 58. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7)\text{Si}_2\text{Me}_4][\text{BAr}^f_4]$ (**193**) im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.3217(21), Ti1–C2 2.299(2), Ti1–C3 2.304(2), Ti1–C4 2.309(2), Ti1–C5 2.307(2), Ti1–C11 2.258(2), Ti1–C12 2.265(2), Ti1–C13 2.292(2), Ti1–C14 2.297(2), Ti1–C15 2.282(2), Ti1–C16 2.286(2), Ti1–C17 2.280(2), Ti1–C18 2.256(2), Ti1–X_{Cp} 1.967, Ti1–X_{Cot} 1.332, Si1–C1 1.904(2), Si2–C11 1.924(2), Si1–Si2 2.3578(8), C1–Si1–Si2 103.36(7), C11–Si2–Si1 99.83(6), X_{Cp}–Ti1–X_{Cot} 176.1, C1–X_{Cp}–X_{Cot}–C11 –15.8, $\alpha = 4.89(9)$, $\beta_{\text{Cp}} = 2.6$, $\beta_{\text{Cot}} = 21.6$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C₅H₄-Rings; X_{Cot} = Schwerpunkt des C₈H₇-Rings).

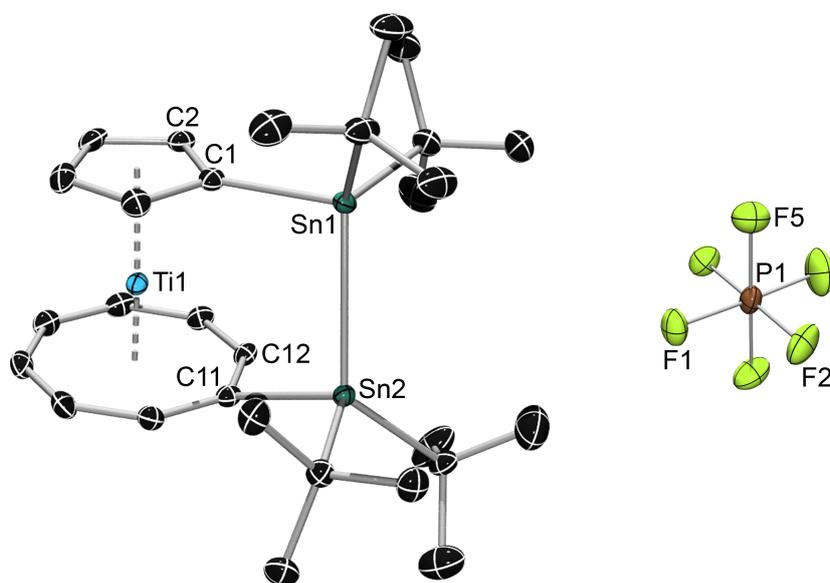


Abbildung 59. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7)\text{Sn}_2\text{tBu}_4][\text{PF}_6]$ (**194**) im Kristall. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle (CH_2Cl_2) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.3067(20), Ti1–C2 2.287(2), Ti1–C3 2.293(2), Ti1–C4 2.286(2), Ti1–C5 2.290(2), Ti1–C11 2.259(2), Ti1–C12 2.265(2), Ti1–C13 2.282(2), Ti1–C14 2.282(2), Ti1–C15 2.271(2), Ti1–C16 2.274(2), Ti1–C17 2.266(2), Ti1–C18 2.248(2), Ti1–X_{Cp} 1.949, Ti1–X_{Cot} 1.319, Sn1–C1 2.175(2), Sn2–C11 2.218(2), Sn1–Sn2 2.8678(3), C1–Sn1–Sn2 96.83(5), C11–Sn2–Sn1 92.30(5), X_{Cp}–Ti1–X_{Cot} 178.7, C1–X_{Cp}–X_{Cot}–C11 –24.4, $\alpha = 1.40(11)$, $\beta_{\text{Cp}} = 0.3$, $\beta_{\text{Cot}} = 19.6$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C₅H₄-Rings; X_{Cot} = Schwerpunkt des C₈H₇-Rings).

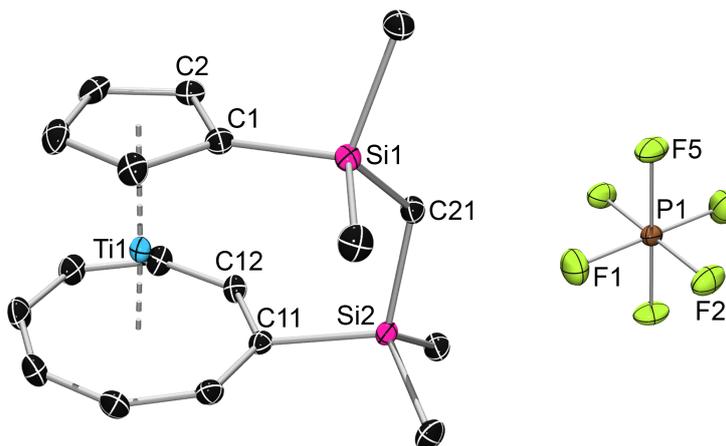


Abbildung 60. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2][\text{PF}_6]$ (**195**) im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.3032(17), Ti1–C2 2.3053(17), Ti1–C3 2.3148(17), Ti1–C4 2.2999(17), Ti1–C5 2.2906(17), Ti1–C11 2.2822(16), Ti1–C12 2.2586(16), Ti1–C13 2.2730(17), Ti1–C14 2.2773(17), Ti1–C15 2.2851(18), Ti1–C16 2.2838(18), Ti1–C17 2.2770(18), Ti1–C18 2.2642(17), Ti1–X_{Cp} 1.960, Ti1–X_{Cot} 1.332, Si1–C1 1.8857(18), Si1–C21 1.8684(16), Si2–C11 1.9075(17), Si2–C21 1.8636(17), C1–Si1–C21 109.92(6), C11–Si2–C21 107.82(7), X_{Cp}–Ti1–X_{Cot} 177.7, C1–X_{Cp}–X_{Cot}–C11 –11.0, $\alpha = 1.33(1)$, $\beta_{\text{Cp}} = -3.4$, $\beta_{\text{Cot}} = 11.4$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C₅H₄-Rings; X_{Cot} = Schwerpunkt des C₈H₇-Rings).

Die asymmetrische Einheit von **194** weist zwei unabhängige Moleküle auf, wobei sich deren geometrische Parameter nur geringfügig unterscheiden. Daher wird im Folgenden nur eine Struktur von **194** diskutiert. Durch die Oxidation der Titanoarenophane **189–191** zu **193–195** kommt es zu grundlegenden Änderungen der geometrischen Parameter der Sandwicheinheiten. Besonders auffällig äußert sich dies in einer Verkürzung der Ti–C-Bindungslängen zu den Fünf- [**189**: 2.354(2)–2.381(3) Å; **190**: 2.3494(19)–2.3752(19) Å; **191**: 2.348(4)–2.368(5) Å; **193**: 2.299(2)–2.3217(21) Å; **194**: 2.286(2)–2.3067(20) Å; **195**: 2.2906(17)–2.3148(17) Å] bzw. Achtringen [**189**: 2.322(2)–2.349(2) Å; **190**: 2.3167(19)–2.343(2) Å; **191**: 2.321(5)–2.342(4) Å; **193**: 2.256(2)–2.297(2) Å; **194**: 2.248(2)–2.282(2) Å; **195**: 2.2586(16)–2.2851(18) Å]. Die durchschnittliche, absolute Abnahme (**189/193**: $\Delta\text{Ti–C}$: 0.06 Å; **190/194**: $\Delta\text{Ti–C}$: 0.07 Å; **191/195**: $\Delta\text{Ti–C}$: 0.06 Å) ist hierbei unabhängig von der Natur der *ansa*-Brücke und der Größe des Ringliganden. In der Summe kommt es zu einer Ring–Ring-Kontraktion von 0.17 (**193**, **195**) bzw. 0.20 Å (**194**). Folglich wird eine signifikante Verkürzung der Titan–Zentroid-Abstände beobachtet, wobei der Effekt für den C₈H₇-Ring [**189**: Ti1–X_{Cot} 1.438 Å; **190**: Ti1–X_{Cot} 1.436 Å; **191**: Ti1–X_{Cot} 1.433 Å; **193**: Ti1–X_{Cot} 1.332 Å; **194**: Ti1–X_{Cot} 1.319 Å; **195**: Ti1–X_{Cot} 1.332 Å] stärker ausgeprägt ist als für den C₅H₄-Ring [**189**: Ti1–X_{Cp} 2.036 Å; **190**:

Ti1–X_{Cp} 2.029 Å; **191**: Ti1–X_{Cp} 2.025 Å; **193**: Ti1–X_{Cp} 1.967 Å; **194**: Ti1–X_{Cp} 1.949 Å; **195**: Ti1–X_{Cp} 1.960 Å]. Die Auswirkung auf die anderen geometrischen Parameter beim Übergang von den neutralen Titanoarenophanen zu den kationischen Verbindungen ist dagegen deutlich geringer. Sowohl die Neigungswinkel α als auch die Deformationswinkel δ bleiben innerhalb der Redoxpaare **189/193** [**189**: $\alpha = 5.58(13)^\circ$, $\delta = 175.8^\circ$; **193**: $\alpha = 4.89(9)^\circ$, $\delta = 176.1^\circ$], **190/194** [**190**: $\alpha = 1.84(11)^\circ$, $\delta = 178.9^\circ$; **194**: $\alpha = 1.40(11)^\circ$, $\delta = 178.7^\circ$] und **191/195** [**191**: $\alpha = 0.91(23)^\circ$, $\delta = 178.9^\circ$; **195**: $\alpha = 1.33(1)^\circ$, $\delta = 177.7^\circ$] nahezu unverändert. Des Weiteren scheint die kationische Natur des Sandwichgerüsts keinen wesentlichen Einfluss auf die E–E- [**193**: Si1–Si2 2.3578(8) Å; **194**: Sn1–Sn2 2.8678(3) Å] und E–C_{ipso}-Bindungslängen [**193**: Si1–C1 1.904(2) Å, Si2–C11 1.924(2) Å; **194**: Sn1–C1 2.175(2) Å, Sn2–C11 2.218(2) Å; **195**: Si1–C1 1.8857(18) Å, Si2–C11 1.9075(17) Å] zu haben, welche alle im erwarteten Bereich liegen. Allerdings lässt sich für **193** eine Zunahme der Torsion im Vergleich zu **189** feststellen (**189**: C1–X_{Cp}–X_{Cot}–C11 2.8°; **193**: C1–X_{Cp}–X_{Cot}–C11 –15.8°). Die stärkere Verzerrung der *ansa*-Brücke gegenüber **189** wird zudem durch kleinere C_{ipso}–Si–Si-Winkel [**189**: C1–Si1–Si2 108.23(8), C11–Si2–Si1 102.89(7); **193**: C1–Si1–Si2 103.36(7), C11–Si2–Si1 99.83(6)] bestätigt. Relevante geometrische Parameter von **135**, **189–191** und **193–195** sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5. Ausgewählte Strukturparameter von [Ti(η^5 -C₅H₅)(η^8 -C₈H₈)] (**135**) sowie neutraler (**189–191**) und kationischer (**193–195**) [*n*]Titanoarenophane (*n* = 2, 3). Für die Ti–C-Abstände sind Durchschnittswerte angegeben.

	135 ^[366]	189	190	191	193	194	195
α [°]	1.90	5.58	1.84	0.91	4.89	1.40	1.33
δ [°]	178.2	175.8	178.9	178.9	176.1	178.7	177.7
Ti–C _{Cp} [Å]	2.353	2.368	2.363	2.359	2.308	2.292	2.303
Ti–C _{Cot} [Å]	2.323	2.336	2.334	2.334	2.277	2.268	2.275
Ti–X _{Cp} [Å]	2.031	2.036	2.029	2.025	1.967	1.949	1.960
Ti–X _{Cot} [Å]	1.440	1.438	1.436	1.433	1.332	1.319	1.332

Auch die Oxidation von *ansa*-Cobaltocenen (19 Valenzelektronen) ist von einer Abnahme der Metall–Zentroid-Abstände begleitet, was mit der Entfernung eines Elektrons aus einem

Orbital mit signifikant antibindendem Charakter begründet wurde (siehe I.4, Abbildung 10).^[128,129,131,147,340] Für das [1]Silaferrocenophan-Redoxpaar **144/145** resultiert die Entfernung eines Elektrons aus dem HOMO hingegen in einer Herabsetzung der Bindungsordnung zwischen dem Eisenatom und den π -Liganden, was mit einer Aufweitung des Ring–Ring-Abstandes einhergeht.^[338] Theoretische und spektroskopische Studien haben gezeigt, dass das ungepaarte Valenzelektron in $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**) im Wesentlichen Metall-zentriert (d_{z^2}) und nichtbindend ist.^[288,319-322,324] Ein Grund für die ausgeprägte Ring–Ring-Kontraktion in den kationischen Titankomplexen **193–195** ist möglicherweise die Erhöhung der Oxidationsstufe des Zentralmetallatoms von +3 nach +4. Dies sollte im Vergleich zu **189–191** einen kleineren Kovalenzradius des Titanatoms mit sich bringen, wodurch eine Annäherung der aromatischen Ringe ermöglicht wird. Eine derartige Verringerung des Ionenradius beim Übergang von Ti^{+3} nach Ti^{+4} wurde bereits früher für hexakoordinierte Titankomplexe beschrieben.^[369,370]

3. $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**15**)

Trovacen, $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**15**), wurde erstmals 1959 von *R. King* und Mitarbeitern durch Umsetzung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_4]$ (**196**) mit Cycloheptatrien erhalten.^[371] Die Festkörperstruktur konnte bereits wenige Jahre später durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden.^[285] Die V–C-Bindungslängen ($\text{Ø C}_5\text{H}_5$: 2.23 Å, $\text{Ø C}_7\text{H}_7$: 2.25 Å) liegen für beide Ringe in einem ähnlichen Bereich, weshalb sich die Vanadium–Zentroid-Abstände (V-X_{Cp} 1.90 Å, V-X_{Cht} 1.50 Å) erheblich voneinander unterscheiden. Mit der Entwicklung der selektiven Monometallierung von **15** konnte zudem eine Reihe mono-substituierter Trovacenderivate zugänglich gemacht werden.^[280,372-379] Eine Dimetallierung von **15** wurde hingegen erst kürzlich bewerkstelligt. Ausgehend von Dilithiotrovacen konnten diverse $[n]$ Trovacenophane ($n = 1, 2$) mit Bor und Silizium in verbrückender Position realisiert werden, deren Neigungswinkel α einen weiten Bereich überstreichen (siehe I.7, Tabelle 3).^[46,305] Aufgrund der Gegenwart eines d^5 -Vanadiumzentrums besitzt Trovacen 17 Valenzelektronen und ist somit paramagnetisch, weshalb sich diese Verbindungsklasse für ESR-spektroskopische Untersuchungen eignet. Hierbei konnte eine Korrelation zwischen dem Kippwinkel α und der Hyperfeinkopplungskonstante $a_{\text{iso}}(^{51}\text{V})$ aufgedeckt werden, ähnlich wie bei den verwandten *ansa*-Komplexen von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**9**).^[46,211,212,214,216,217,304,305] Erste Reaktivitätsstudien beschäftigten sich mit dem Verhalten von $[2]$ Bora- und $[1]$ Silatrovacenophanen gegenüber niedervalenten Pt^0 -Verbindungen, wobei jeweils die oxidative Addition der B–B-Brücke bzw. der C_{ipso} –Si-Bindung zum Siebenring an das Platinzentrum beobachtet wurde.^[46,304] $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$ (**197**) kann somit als geeignetes Modellsystem für die Übergangsmetall-vermittelte Polymerisation von $[1]$ Silatrovacenophanen betrachtet werden. Frühere Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$ (**123**) führten jedoch nicht zur Bildung von Makromolekülen, sondern wie bei der Umsetzung von **123** mit katalytischen Mengen PtCl_2 lediglich zu dimeren Spezies.^[305] Alle Versuche zur thermisch-induzierten ROP waren ebenfalls erfolglos. Interessanterweise scheint das Polymerisationsvermögen derartiger Komplexe vom Substitutionsmuster am verbrückenden Siliziumatom abhängig zu sein. So verhält sich $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiPh}_2]$ (**198**) bis zu Temperaturen von 280 °C inert und lässt keine Tendenz zur Polymerisation oder Zersetzung erkennen. Im folgenden Kapitel sollen zunächst die Reaktionsbedingungen zur selektiven Dilithierung von **15** optimiert und

darauf aufbauend *ansa*-Komplexe mit Silizium, Germanium und Zinn in verbrückender Position dargestellt werden. Nachfolgend soll das Polymerisationsverhalten von [1]Silatrovacenophanen erneut im Detail untersucht werden.

3.1 Synthese von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**199**)

Obwohl die Selektivität der Dimetallierung von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**15**) durch Abfangreaktionen bereits bestätigt werden konnte, ist die exakte Zusammensetzung von Dilithiotrovacen bisher nicht bekannt.^[46,304,305] Die Dilithiierung erfolgt üblicherweise durch Behandlung von **15** mit einem Gemisch aus BuLi und tmeda, wobei $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{tmeda}$ (**122**) in einer Ausbeute von 70% isoliert werden kann.^[46] Frühere Studien deuten hierbei auf die Koordination eines tmeda-Moleküls pro Sandwicheinheit hin. Die postulierte Zusammensetzung wurde jedoch nicht mit analytischen Verfahren belegt. In Anlehnung an die Darstellung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**101**)^[40] und $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**)^[44] kann durch Variation der Hilfsbase eine Steigerung der Ausbeute erreicht werden.^[40,44] Demzufolge wird **15** durch Umsetzung mit einem leichten Überschuss an BuLi und pmdta in aliphatischen Lösemitteln selektiv dilithiiert, wobei $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**199**) nach Aufarbeitung als grauer Feststoff in Ausbeuten von 98% und hoher Reinheit erhalten werden kann (Abbildung 61).

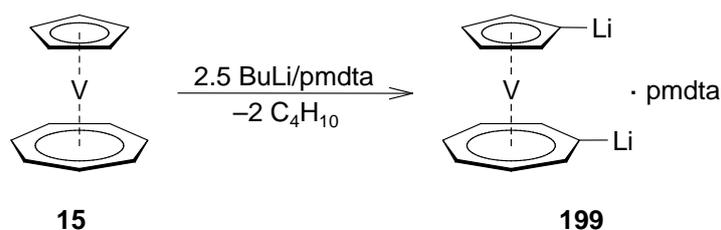


Abbildung 61. Selektive Dilithiierung von Trovacen (**15**).

Die Selektivität der Reaktion wird durch Abfangreaktionen mit ClSiMe_3 bestätigt. Im GC/MS-Spektrum wird nur ein Signal mit einem Molekülpeak bei $m/z = 351$ detektiert, was auf die Generierung von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_3)]$ (**200**) hinweist. Des Weiteren belegen die Ergebnisse der Elementaranalyse die Koordination eines pmdta-Moleküls pro Trovaceneinheit. Erwartungsgemäß ist **199** an Luft pyrophor und demzufolge äußerst empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Unter einer Argonatmosphäre lässt sich **199** jedoch über Monate ohne erkennbare Zeichen von Zersetzung aufbewahren. Für eine

Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden durch Kristallisation aus einer gesättigten thf-Lösung bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. **199** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei aufgrund der starken Fehlordnung des $\{\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li}\}$ -Fragments die Fixierung der C–C-Abstände im Rahmen der Strukturverfeinerung notwendig ist. Daher sind alternative Werte, soweit erforderlich, angegeben und die V–C-Abstände zum Siebenring werden in der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt. (Abbildung 62).

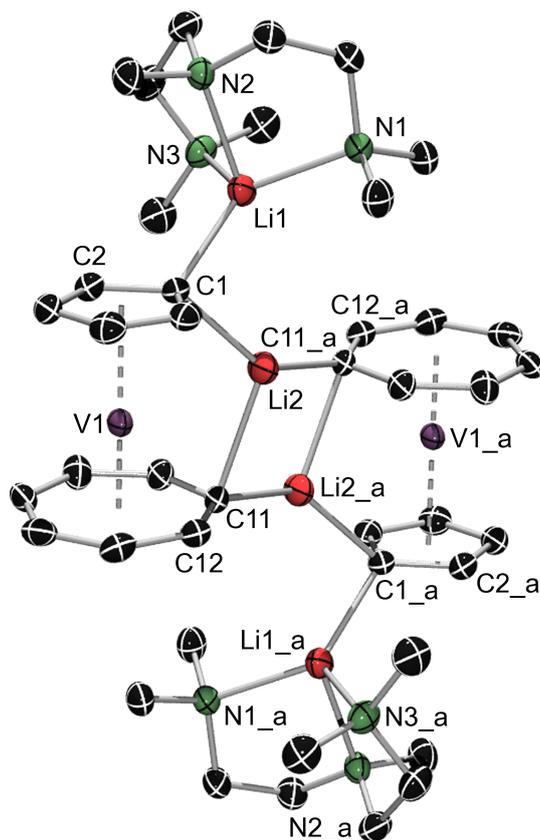


Abbildung 62. Struktur von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**199**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete $\{\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li}\}$ -Einheit ist gezeigt. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle (thf) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieverwandte Atompositionen ($-x+1$, $-y+1$, $-z+2$) werden mit $_a$ angegeben. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit und die Strukturparameter der zweiten fehlgeordneten $\{\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li}\}$ -Einheit werden nach dem Schrägstrich separat angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\text{ }^{\circ}]$: V1–C1 2.2920(19), V1–C2 2.2338(20), V1–C3 2.2587(18), V1–C4 2.2686(16), V1–C5 2.2521(17), V1– X_{Cp} 1.910, V1– X_{Cht} 1.456/1.457, Li1–C1 2.161(4), Li2–C1 2.124(7)/2.187(6), Li2–C11 2.244(8)/2.196(7), Li2–C11 $_a$ 2.248(7)/2.180(7), Li1–Li2 2.855(8)/2.812(7), Li2–Li2 $_a$ 2.543(12)/2.530(13), Li1–N1 2.112(3), Li1–N2 2.104(3), Li1–N3 2.139(4), C1–Li2–C11 103.73(34)/101.30(29), C1–Li2–C11 $_a$ 138.57(42)/137.49(32), C11–Li2–C11 $_a$ 111.05(26)/109.38(28), X_{Cp} –V1– X_{Cht} 175.6/177.7, C1– X_{Cp} – X_{Cht} –C11 32.1/7.2, $\alpha = 3.26(13)/0.58(13)$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Cht} = Schwerpunkt des C_7H_6 -Rings).

In Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**101**),^[40] $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**)^[44] und $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$

(**178**; Abbildung 48) besitzt **199** im Festkörper eine dimere Struktur, in der die beiden Sandwicheinheiten über zwei verbrückende Lithiumatome (Li2, Li2_a) miteinander verbunden sind. Li2 und Li2_a weisen hierbei eine trigonal-planare Geometrie auf und sind jeweils an zwei C₇H₆-Ringe und einen C₅H₄-Ring gebunden. Im Gegensatz dazu nehmen die terminalen Lithiumatome Li1 und Li1_a wegen der Koordination eines pmdta-Moleküls eine tetraedrische Koordination ein. Die V–CH-Abstände zum Fünfring [2.2338(20)–2.2686(16) Å] sind vergleichbar zu denen bekannter Trovacenophane wie [V(η^5 -C₅H₄)(η^7 -C₇H₆)SiPh₂] [**198**; 2.232(2)–2.284(2) Å] und [V(η^5 -C₅H₄)(η^7 -C₇H₆)Si₂Me₄] [**201**; 2.225(6)–2.267(6) Å].^[305] In Analogie zu den Molekülstrukturen anderer dilithierter Sandwichverbindungen ist die V–C_{ipso}-Bindung [2.2920(19) Å] im Vergleich zu den V–CH-Abständen leicht verlängert.^[33] Ferner unterscheiden sich die Vanadium–Zentroid-Abstände [V1–X_{Cp} 1.910 Å, V1–X_{Cht} 1.456/1.457 Å] erwartungsgemäß deutlich voneinander. Sowohl der Neigungswinkel [$\alpha = 3.26(13)/0.58(13)^\circ$] als auch der Deformationswinkel ($\delta = 175.6/177.7^\circ$) belegen zudem eine nahezu coplanare Ausrichtung der Ringliganden. Alle Li–C-Abstände [Li1–C1 2.161(4) Å, Li2–C1 2.124(7)/2.187(6) Å, Li2–C11 2.244(8)/2.196(7) Å, Li2–C11_a 2.248(7)/2.180(7) Å] liegen in einem typischen Bereich und die Bindungswinkel um Li2 und Li2_a [C1–Li2–C11 103.73(34)/101.30(29)°, C1–Li2–C11_a 138.57(42)/137.49(32)°, C11–Li2–C11_a 111.05(26)/109.38(28)°] lassen eine stark verzerrte Geometrie erkennen.^[33] Wie in verwandten Komplexen unterscheiden sich die Li1–Li2- [2.855(8)/2.812(7) Å] und Li2–Li2_a-Abstände [2.543(12)/2.530(13) Å] erheblich voneinander, was auf eine mögliche Li2⋯Li2_a-Wechselwirkung hindeutet. Frühere Untersuchungen gehen jedoch davon aus, dass eine derartige Wechselwirkung bestenfalls als sehr schwach anzusehen ist.^[40,233,368]

3.2 Synthese von [*n*]Trovacenophanen (*n* = 1, 2)

3.2.1 Darstellung von [V(η^5 -C₅H₄)(η^7 -C₇H₆)ERR'] (**202**: E = Si, R = Me, R' = *i*Pr;

203: E = Ge, R = R' = Me)

Die Darstellung der [1]Trovacenophane [V(η^5 -C₅H₄)(η^7 -C₇H₆)SiMe*i*Pr] (**202**) und [V(η^5 -C₅H₄)(η^7 -C₇H₆)GeMe₂] (**203**) erfolgt durch Umsetzung von [V(η^5 -C₅H₄Li)(η^7 -C₇H₆Li)]·pmdta (**199**) mit einem leichten Überschuss Cl₂SiMe*i*Pr bzw.

Cl_2GeMe_2 in aliphatischen Lösemitteln bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Erwärmen der Ansätze auf RT ist mit einer Farbänderung der Reaktionslösung von grau nach violett und der Bildung eines farblosen LiCl -Niederschlags verbunden. Nach Aufarbeitung werden **202** und **203** analysenrein als luftempfindliche, violette Pulver in Ausbeuten von 60% isoliert (Abbildung 63).

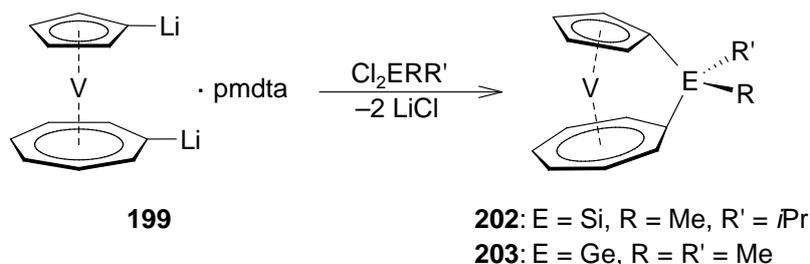


Abbildung 63. Darstellung der [1]Trovacenophane **202** und **203**.

Die hohe Selektivität der Bildung von **202** wird durch das GC/MS-Spektrum des Rohprodukts verdeutlicht. So kann das Hauptsignal ($m/z = 291$) eindeutig **202** zugeordnet werden, während der 1,1'-disubstituierte Komplex $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMeiPrCl})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMeiPrCl})]$ (**204**) nur in Spuren detektiert wird. Im Gegensatz dazu wird der Molekülpeak von **203** nicht im GC/MS-Spektrum beobachtet. Lediglich diverse Fragmente mit unterschiedlichen Retentionszeiten sind zu erkennen, welche jedoch nicht zwingend aus dem Abbau von **203** resultieren müssen. Die eindeutige Charakterisierung von **202** und **203** erfolgt durch Elementaranalyse, ESR-Spektroskopie (siehe II.3.3) und Massenspektrometrie. Beide Komplexe zeigen im Massenspektrum den Molekülpeak (**202**: $m/z = 291$; **203**: $m/z = 309$) mit einer Intensität von 100% als Basispeak und die Reinheit von **202** und **203** wird weiterhin durch CHN-Analysen bestätigt. Röntgenstrukturanalysen von **202** und **203** belegen letztendlich die vorgeschlagenen Strukturen im Festkörper (Abbildungen 64 und 65). Beide *ansa*-Komplexe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, wobei sich in der asymmetrischen Einheit von **202** zwei unabhängige Moleküle befinden. Da sich deren geometrische Parameter jedoch nur geringfügig unterscheiden, beschränkt sich die nachfolgende Diskussion auf ein Molekül **202**.

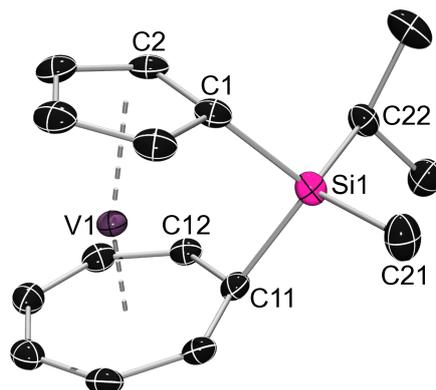


Abbildung 64. Struktur von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMeiPr}]$ (**202**) im Kristall. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1–C1 2.215(2), V1–C2 2.236(2), V1–C3 2.280(3), V1–C4 2.277(2), V1–C5 2.231(3), V1–C11 2.134(2), V1–C12 2.165(2), V1–C13 2.203(3), V1–C14 2.208(3), V1–C15 2.209(3), V1–C16 2.203(2), V1–C17 2.170(2), V1– X_{Cp} 1.893, V1– X_{Cht} 1.451, Si1–C1 1.890(3), Si1–C11 1.897(3), C1–Si1–C11 95.78(11), C1–Si1–C21 112.89(13), C1–Si1–C22 110.20(12), C11–Si1–C21 111.90(12), C11–Si1–C22 113.36(11), C21–Si1–C22 111.78(13), $X_{\text{Cp}}\text{-V1-}X_{\text{Cht}}$ 166.1, C1– $X_{\text{Cp}}\text{-}X_{\text{Cht}}\text{-C11}$ –1.0, $\alpha = 18.33(13)$, $\beta_{\text{Cp}} = 31.8$, $\beta_{\text{Cht}} = 46.4$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Cht} = Schwerpunkt des C_7H_6 -Rings).

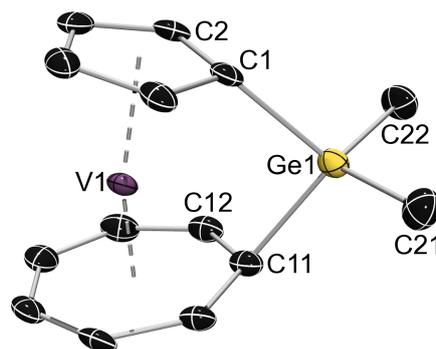


Abbildung 65. Struktur von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{GeMe}_2]$ (**203**) im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1–C1 2.228(3), V1–C2 2.238(2), V1–C3 2.285(3), V1–C4 2.279(3), V1–C5 2.232(3), V1–C11 2.151(3), V1–C12 2.163(3), V1–C13 2.197(3), V1–C14 2.205(3), V1–C15 2.203(3), V1–C16 2.199(2), V1–C17 2.170(3), V1– X_{Cp} 1.899, V1– X_{Cht} 1.448, Ge1–C1 1.979(3), Ge1–C11 1.986(3), C1–Ge1–C11 92.22(11), C1–Ge1–C21 112.32(13), C1–Ge1–C22 110.29(12), C11–Ge1–C21 114.15(12), C11–Ge1–C22 114.05(13), C21–Ge1–C22 112.24 (13), $X_{\text{Cp}}\text{-V1-}X_{\text{Cht}}$ 166.1, C1– $X_{\text{Cp}}\text{-}X_{\text{Cht}}\text{-C11}$ –0.4, $\alpha = 17.65(16)$, $\beta_{\text{Cp}} = 29.3$, $\beta_{\text{Cht}} = 45.2$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Cht} = Schwerpunkt des C_7H_6 -Rings).

Der Einbau der einatomigen Brücken ist mit einer deutlich Auslenkung der aromatischen Ringe aus der parallelen Anordnung verbunden, was sich in den Kipp- [**202**: $\alpha = 18.33(13)^\circ$; **203**: $\alpha = 17.65(16)^\circ$] und Deformationswinkeln (**202**: $\delta = 166.1^\circ$; **203**: $\delta = 166.1^\circ$) widerspiegelt. Im Vergleich zu den analogen Trochrocenophanen^[43,306] und Troticenophanen^[283,284] (siehe I.7, Tabelle 3) nehmen **202** und **203** in Bezug auf die Ringspannung eine Mittelstellung ein, was mit den Ring–Ring-Abständen der

Stammverbindungen korreliert.^[279,285,286] Darüber hinaus liegt das Ausmaß der Molekülverzerrung aufgrund der Anzahl und Kovalenzradien der Brückenatome zwischen dem der Trovacenophane $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**205**; $\alpha = 28.2^\circ$)^[46] und $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**201**; $\alpha = 3.8^\circ$).^[305] Innerhalb der π -gebundenen Fünf- [**202**: 2.215(2)–2.280(3) Å; **203**: 2.228(3)–2.285(3) Å] bzw. Siebenringe [**202**: 2.134(2)–2.209(3) Å; **203**: 2.151(3)–2.205(3) Å] unterscheiden sich die einzelnen V–C-Abstände erheblich. Die Abwinkelung der verbrückenden Atome aus den Ringebenen ist für den C_7H_6 -Liganden (**202**: $\beta_{\text{Cht}} = 46.4^\circ$; **203**: $\beta_{\text{Cht}} = 45.2^\circ$) erwartungsgemäß größer als für den C_5H_4 -Ring (**202**: $\beta_{\text{Cp}} = 31.8^\circ$; **203**: $\beta_{\text{Cp}} = 29.3^\circ$). Die stark verzerrte Natur der tetraedrisch-koordinierten Brückenelemente wird durch die $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-E-C}_{\text{ipso}}$ -Öffnungswinkel [**202**: $\text{C1-Si1-C11 } 95.78(11)^\circ$; **203**: $\text{C1-Ge1-C11 } 92.22(11)^\circ$] deutlich. Somit befinden sich die strukturellen Parameter von **202** und **203** in guter Übereinstimmung mit den Werten von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiPh}_2]$ (**198**; $\alpha = 17.3^\circ$, $\beta_{\text{Cp}} = 33^\circ$, $\beta_{\text{Cht}} = 45^\circ$, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si-C}_{\text{ipso}} 98.17^\circ$), weshalb ein vergleichbarer Grad an Molekülspannung anzunehmen ist.^[305]

3.2.2 Reaktion von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**199**) mit $\text{Cl}_2\text{Sn}_2\text{tBu}_4$

Die Synthese des [2]Stannatovacenophans $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2\text{tBu}_4]$ (**206**) gelingt analog zur Darstellung von **202** und **203** durch Umsetzung von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**199**) mit $\text{Cl}_2\text{Sn}_2\text{tBu}_4$ bei -78°C in Heptan. Nach Abtrennung des LiCl -Niederschlags kann das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt werden, was eine Isolierung von **206** in Form eines violetten Feststoffs in guten Ausbeuten (68%) ermöglicht (Abbildung 66).

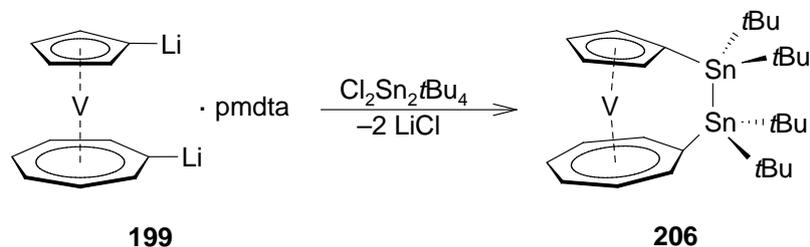


Abbildung 66. Umsetzung von **199** mit $\text{Cl}_2\text{Sn}_2\text{tBu}_4$.

Im Vergleich zu den [1]Trovacenophanen **202** und **203** ist die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff wesentlich geringer, so dass **206** für kurze Zeit an Luft gehandhabt werden kann.

Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie bestätigt, wobei im Massenspektrum der Molekülpeak bei $m/z = 673$ detektiert wird. Dieser ist von einem charakteristischen Isotopenmuster umgeben, welches auf die Anwesenheit von zwei Zinnatomen zurückzuführen ist. Kristallisation aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C liefert Einkristalle, die eine Bestimmung der Festkörperstruktur von **206** durch Röntgenstrukturanalyse erlauben (Abbildung 67).

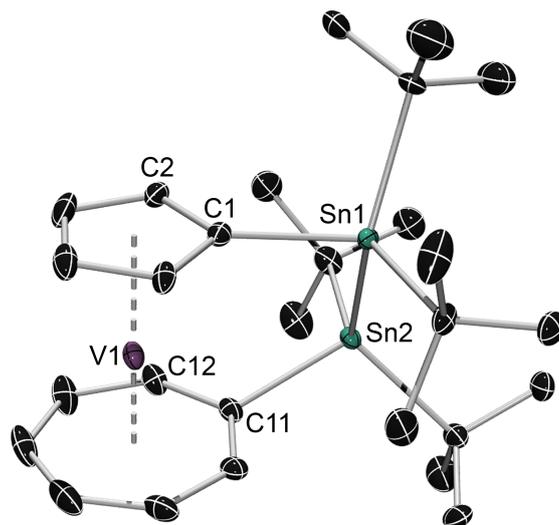


Abbildung 67. Struktur von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2t\text{Bu}_4]$ (**206**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete $\{V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\}$ -Einheit und jeweils nur eine der fehlgeordneten *t*Bu-Gruppen sind gezeigt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1–C1 2.266(3), V1–C2 2.247(3), V1–C3 2.263(3), V1–C4 2.265(3), V1–C5 2.268(3), V1–C11 2.205(3), V1–C12 2.183(5), V1–C13 2.186(4), V1–C14 2.186(4), V1–C15 2.187(4), V1–C16 2.180(4), V1–C17 2.171(4), V1– X_{Cp} 1.916, V1– X_{Cht} 1.459, Sn1–C1 2.169(3), Sn2–C11 2.167(3), Sn1–Sn2 2.8314(33), C1–Sn1–Sn2 96.64(6), C11–Sn2–Sn1 95.31(6), X_{Cp} –V1– X_{Cht} 179.5, C1– X_{Cp} – X_{Cht} –C11 -26.0 , $\alpha = 1.02(26)$, $\beta_{\text{Cp}} = 4.7$, $\beta_{\text{Cht}} = 18.0$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Cht} = Schwerpunkt des C_7H_6 -Rings).

Erwartungsgemäß beeinflusst die Verknüpfung der carbocyclischen Ringe in $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Sn}_2t\text{Bu}_4]$ (**206**) die Geometrie der Sandwicheinheit kaum. Dementsprechend nehmen die π -Liganden in **206** eine nahezu parallele Anordnung zueinander ein [$\alpha = 1.02(26)^\circ$, $\delta = 179.5^\circ$]. Im Einklang mit der Abwesenheit signifikanter Ringspannung ist der Kippwinkel α im Vergleich zu den [1]Trovacenophanen **202** [$\alpha = 18.33(13)^\circ$] und **203** [$\alpha = 17.65(16)^\circ$] somit erheblich reduziert. Die Metall–Zentroid-Abstände [V1– X_{Cp} 1.916 Å, V1– X_{Cht} 1.459 Å] unterscheiden sich deutlich voneinander und die V–C-Bindungslängen liegen innerhalb der jeweiligen Ringsysteme in einem ähnlichen Bereich [C_5H_4 : 2.247(3)–2.268(3) Å, C_7H_6 : 2.171(4)–2.205(3) Å]. Die C_{ipso} –Sn–Sn-Winkel

[C1–Sn1–Sn2 96.64(5)°, C11–Sn2–Sn1 95.31(6)°] der *ansa*-Brücke deuten eine signifikante Abweichung der Zinnatome von der idealen tetraedrischen Geometrie an. In Analogie zu [Ti(η^5 -C₅H₄)(η^7 -C₇H₆)Sn₂tBu₄] (**167**; $\beta_{Cp} = 6.3^\circ$, $\beta_{Cht} = 18.8^\circ$) und [Ti(η^5 -C₅H₄)(η^8 -C₈H₇)Sn₂tBu₄] (**190**; $\beta_{Cp} = 3.9^\circ$, $\beta_{Cot} = 22.0^\circ$) sind deutliche Unterschiede in der Auslenkung der Brückenatome aus den zugehörigen Ringebenen zu erkennen ($\beta_{Cp} = 4.7^\circ$, $\beta_{Cht} = 18.0^\circ$), was erneut die größere Flexibilität des Siebenrings unterstreicht. Zudem resultiert der sterische Anspruch der Sn₂tBu₄-Einheit in einem ausgeprägten Torsionswinkel (C1–X_{Cp}–X_{Cht}–C11 –26.0°). Die Sn–C-Abstände [Sn1–C1 2.169(3) Å, Sn2–C11 2.167(3) Å] und die Sn–Sn-Bindungslänge [2.8314(33) Å] liegen in einem typischen Bereich [vgl. **167**: Sn1–C1 2.162(5) Å, Sn2–C11 2.175(5) Å, Sn1–Sn2 2.8322(5) Å; **190**: Sn1–C1 2.1599(18) Å, Sn2–C11 2.1953(19) Å, Sn1–Sn2 2.8371(2) Å].

3.3 ESR-Spektroskopie

Zur Charakterisierung von [*n*]Trovacenophanen und *ansa*-Komplexen des Bis(benzol)vanadiums hat sich die ESR-Spektroskopie als eine sehr nützliche Methode erwiesen. Wichtige Arbeiten hierzu stammen von C. *Elschenbroich*, welcher die ESR-spektroskopischen Eigenschaften verbrückter Vanadium-Sandwichkomplexe intensiv untersucht hat.^[46,211,212,214,216,217,304,305] Demnach erlauben der g_{iso} -Tensor und die Hyperfeinkopplungskonstante a_{iso} eine Abschätzung der geometrischen Parameter ohne Durchführung einer Kristallstrukturanalyse. Ein vergleichbarer qualitativer Zusammenhang zwischen geometrischen und spektroskopischen Parametern wurde auch für diamagnetische Systeme beschrieben. So zeigen beispielsweise die C_{ipso} -Atome der Ringliganden in gespannten [*n*]Troticenophanen gegenüber den CH-Gruppen im ¹³C-NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung.^[283,284] Wie in der Einleitung (siehe I.7) bereits erläutert, hat der Einbau einer *ansa*-Brücke einen signifikanten Einfluss auf die elektronische Struktur der Troticeneinheit.^[279,283] In Analogie dazu besitzt Trovacen (**15**) im Grundzustand die Grenzorbinalefolge $e_2^4 a_1^1 e_1^0$.^[305] Das nichtbindende SOMO a_1^1 ist hierbei Metall-zentriert und weist im Wesentlichen d_{z^2} -Charakter auf. Die Verbrückung der carbocyclischen Liganden resultiert in einer Auslenkung der aromatischen Ringsysteme aus der parallelen Anordnung, was mit einer Symmetrierniedrigung und der Aufhebung der Entartung der e_1 - und e_2 -Orbitale verbunden ist. Dies führt zu der neuen Grenzorbinalefolge $1a_1 b_2 2a_1 b_1 a_2$, in der nun das

SOMO ($2a_1$) mit einem der Folgeorbitale des e_2 -Satzes ($1a_1$) in Wechselwirkung treten kann. Da $1a_1$ jedoch teilweise Ligandencharakter besitzt, ist diese Wechselwirkung von einer Verringerung der Spindichte am Vanadiumzentrum und somit von einer Verkleinerung der Hyperfeinkopplungskonstante a_{iso} begleitet.^[380] Folglich zeigt **15** eine größere Hyperfeinkopplungskonstante als das stark gespannte $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)BN(SiMe_3)_2]$ (**205**).^[46,305] Neuere Untersuchungen an isoelektronischen Bis(benzol)vanadium-Komplexen haben jedoch ergeben, dass diese Begründung nur eingeschränkt gültig ist und stattdessen die Spinpolarisierung einer Reihe doppelt besetzter Valenzorbitale rund um das Vanadiumatom maßgeblich den Trend von a_{iso} bestimmt.^[37] Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten *ansa*-Komplexe **202**, **203** und **206** bestätigen die bekannte Korrelation zwischen dem Kippwinkel α und der Hyperfeinkopplungskonstante a_{iso} . Das wichtigste Merkmal aller ESR-Spektren ist die aufgelöste Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem ^{51}V -Kern ($I = 7/2$). Folglich werden die Resonanzen von **202**, **203** und **206** jeweils in Form eines Oktetts detektiert, wobei die Spektren untereinander eine große Ähnlichkeit aufweisen. Im Einklang mit der ungespannten Natur von **206** ist dessen Hyperfeinkopplungskonstante ($a_{iso} = 72.0$ G) identisch mit der von Trovacen (**15**; $a_{iso} = 72.0$ G) und erwartungsgemäß etwas größer als die von $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Si_2Me_4]$ (**201**; $a_{iso} = 70.3$ G).^[380] Darüber hinaus zeigen die Hyperfeinkopplungskonstanten von **202** ($a_{iso} = 67.5$ G) und **203** ($a_{iso} = 67.0$ G) eine gute Übereinstimmung mit den Werten von $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)SiPh_2]$ (**198**; $a_{iso} = 67.6$ G)^[305] und $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)SiMe_2]$ (**123**; $a_{iso} = 68.8$ G).^[304] Die kleinste bisher gemessene Hyperfeinkopplungskonstante wurde für das [1]Boratrovacenophan **205** ($a_{iso} = 65.52$ G) gefunden.^[46] Der Zusammenhang zwischen a_{iso} und dem Neigungswinkel α ist in Abbildung 68 graphisch dargestellt.

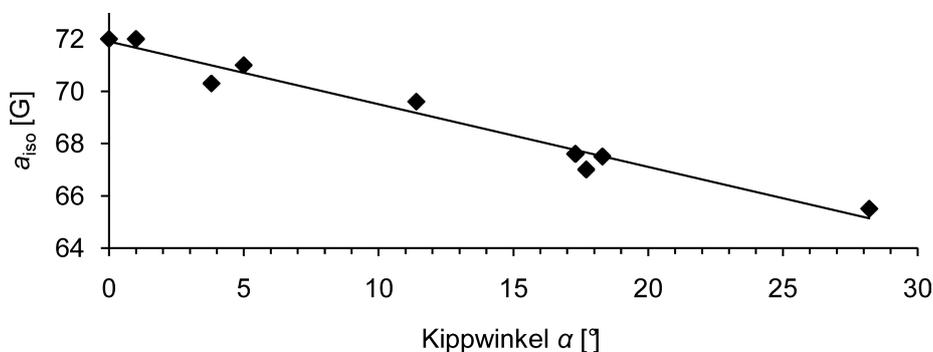


Abbildung 68. Korrelation zwischen dem Kippwinkel α und der Hyperfeinkopplungskonstante a_{iso} in Trovacenderivaten.

Die Hyperfeinkopplungskonstanten a_{iso} und die g_{iso} -Tensoren der Trovacenophane **202**, **203** und **206** sind zudem mit Literatur-bekanntem Daten in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6. Kippwinkel α und ESR-Parameter von Trovacen (**15**) und $[n]$ Trovacenophanen ($n = 1, 2, 3$).

	15 ^[305]	123 ^[304]	174 ^[46]	198 ^[305]	201 ^[305]	202	203	205 ^[46]	206	207 ^{a)[46]}
α [°]	0	–	4.98	17.3	3.8	18.33	17.65	28.23	1.02	11.40
a_{iso} [G]	72.0	68.8	71.0	67.6	70.3	67.5	67.0	65.52	72.0	69.6
g_{iso}	1.9815	1.985	1.9907	1.9832	1.9816	1.986	1.985	2.00383	1.985	1.9910

a) **207** = $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$

3.4 Ringöffnende Polymerisation von $[1]$ Silatrovacenophanen

Der Einsatz von Karstedt's Katalysator als leistungsfähiger Präkatalysator zur Darstellung polymerer Materialien hat sich bereits für Silizium-verbrückte Ferrocen-,^[152] Trovicen-,^[304] Trochrocen-^[306] und Bis(benzol)vanadium-Vorstufen^[240] bewährt. In einer früheren Studie zum Polymerisationsverhalten von $[1]$ Silatrovacenophanen wurde $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$ (**123**) mit katalytischen Mengen PtCl_2 umgesetzt.^[305] Hierbei konnte jedoch nur die Bildung einer dimeren Spezies beobachtet werden, was möglicherweise auf die unzureichende Reinheit des verwendeten Monomers zurückzuführen war. Daher soll die Polymerisation von **123** und $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMeiPr}]$ (**202**) mit analysenreinen Ausgangsmaterialien erneut untersucht werden. Hierzu werden Lösungen von **123** und **202** in Toluol mit 5 mol% Karstedt's Katalysator versetzt und für 16 h auf 50 °C erhitzt. Im Verlauf der Umsetzungen ist eine signifikante Verdunkelung der Reaktionsansätze sowie für **123** die Bildung eines violetten Feststoffs zu beobachten, welcher jedoch in Dichlormethan wieder in Lösung gebracht werden kann. Die Reinigung der erhaltenen Polymere erfolgt durch Ausfällen in Hexan, wodurch $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]_n$ (**208**) und $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMeiPr}]_n$ (**209**) in Ausbeuten von 42 bzw. 31% als violette Feststoffe isoliert werden können (Abbildung 69).

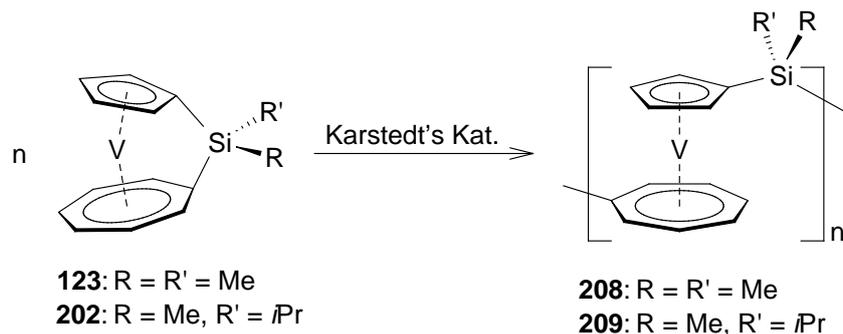


Abbildung 69. Übergangsmetall-katalysierte ROP der [1]Silatrovacenophane **123** und **202**.

Die Charakterisierung der Polymere **208** und **209** erfolgt zunächst durch UV-Vis-Spektroskopie. Beide Verbindungen weisen im Bereich zwischen 350 und 900 nm ein Maximum bei 567 nm sowie eine breite Schulter bei kleineren Wellenlängen (**208**: 468 nm; **209**: 463 nm) auf. Die zwei entsprechenden Übergänge in Trovacen (**15**) werden bei 571 und 339 nm aufgefunden.^[381] Somit zeigt die kurzwelligere Absorption bei 339 nm im Vergleich zu **208** und **209** eine deutlich hypsochrome Verschiebung. Diese beiden Absorptionsbanden wurden einer Vielzahl überlappender, elektronischer Übergänge zugeordnet, weshalb eine eindeutige Aussage zu den Konsequenzen aus dem Abbau an Ringspannung auf das Erscheinungsbild des UV-Vis-Spektrums nicht möglich ist. Somit können aus den UV-Vis-spektroskopischen Studien keine Details zur Mikrostruktur von **208** und **209** abgeleitet werden (Abbildung 70).

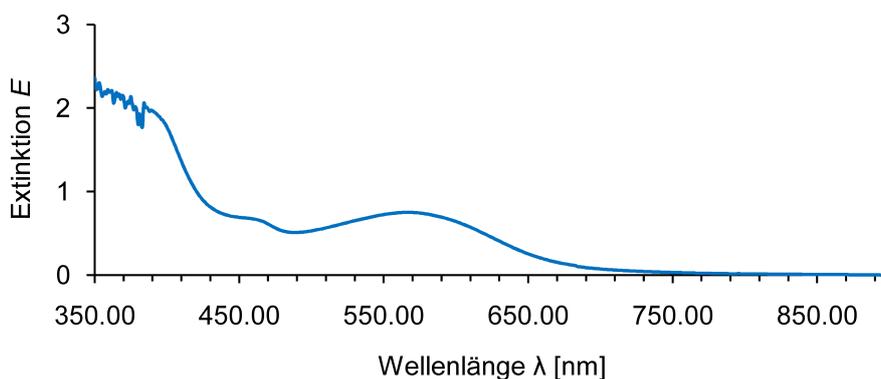


Abbildung 70. UV-Vis-Spektrum des Poly(trovacenyilsilans) **209**.

Aufgrund der Korrelation der Hyperfeinkopplungskonstante a_{iso} mit dem Neigungswinkel α in $[n]$ Trovacenophanen werden **208** und **209** weiterhin ESR-spektroskopisch untersucht. Sowohl in flüssiger, als auch in starrer Lösung zeigen beide Materialien jeweils ein breites ESR-Signal mit einer Linienbreite von 30–35 G (Abbildungen 71 und 72).

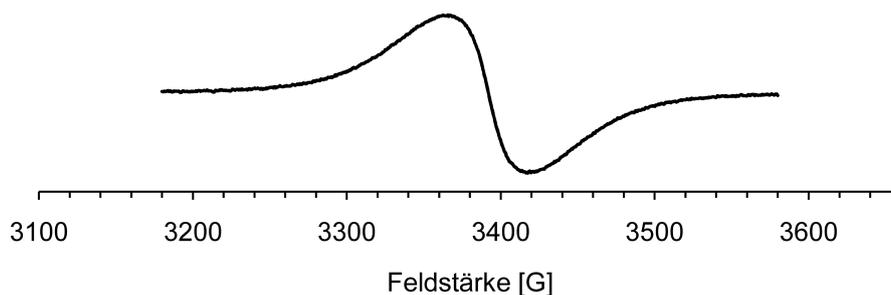


Abbildung 71. ESR-Spektrum von **208** in starrer thf-Lösung bei 110 K.

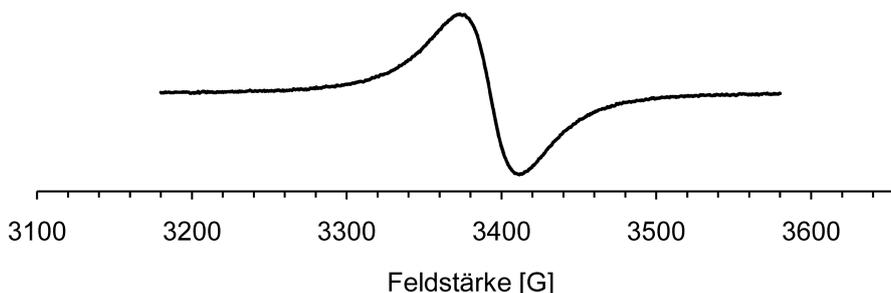


Abbildung 72. ESR-Spektrum von **209** in starrer thf-Lösung bei 110 K.

Der g -Faktor der Poly(trovacenyilsilane) **208** und **209** ($g_{\text{iso}} = 1.986$) gleicht denen der Monomere **123** und **202** ($g_{\text{iso}} = 1.985$) und liegt somit im Bereich gespannter *ansa*-Trovacene.^[304,305] Da keine Hyperfeinkopplung in den ESR-Spektren aufgelöst werden kann, ist ein Vergleich der a_{iso} -Werte mit denen der Vorstufen **123** und **202** nicht möglich. Damit gelingt es auch nicht, aus der Korrelationszeit der ESR-Daten den hydrodynamischen Radius der Makromoleküle zu bestimmen und somit deren polymere Strukturen zu bestätigen.^[382] Die Linienbreite der ESR-Signale belegt jedoch indirekt die Bildung von **208** und **209**. Die Polymerketten enthalten durch die Verknüpfung vieler Trovaceneinheiten mehrere ähnliche, aber magnetisch inäquivalente Spin-Zentren, deren Resonanzen in den ESR-Spektren überlappen und folglich eine Zunahme der Linienbreite verursachen. In Analogie hierzu wurde im ESR-Spektrum von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMeiPr}]_n$ (**99**) ebenfalls nur eine breite Resonanz beobachtet.^[240] Zur Ermittlung der molekularen Massen werden **208** und **209** mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) untersucht (Abbildung 73).

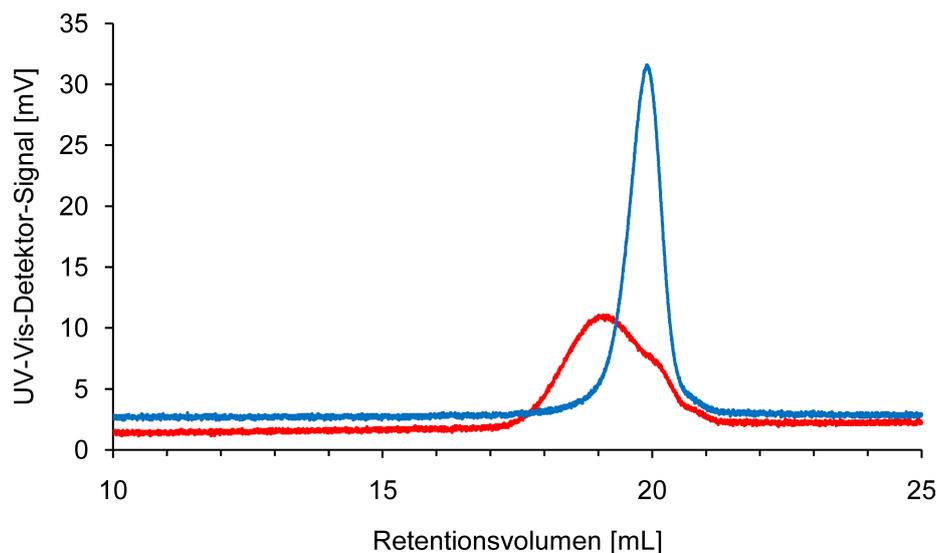


Abbildung 73. GPC-Chromatogramm von **208** (rot) und **209** (blau).

Die Molekulgewichte betragen relativ zu monodispersen Polystyrol-Standard $M_n = 1.0 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ (**208**) und $M_n = 5.6 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (**209**), so dass die Polymerketten durchschnittlich aus 38 (**208**) bzw. 20 (**209**) Wiederholungseinheiten aufgebaut sind. Darüber hinaus wird für beide Substanzen eine moderate Polydispersität gefunden (**208**: $M_w/M_n = 2.31$; **209**: $M_w/M_n = 1.64$). Werden Lösungen der Polymere für 2 h einer Luftatmosphäre ausgesetzt, kann ein Farbumschlag von violett nach braun beobachtet werden, was vermutlich auf Oxidationsreaktionen zurückzuführen ist. Um die Aussagekraft der GPC-Daten zu untermauern, werden thf-Lösungen der Polymere zusätzlich durch dynamische Lichtstreuung (DLS) analysiert (Abbildung 74).

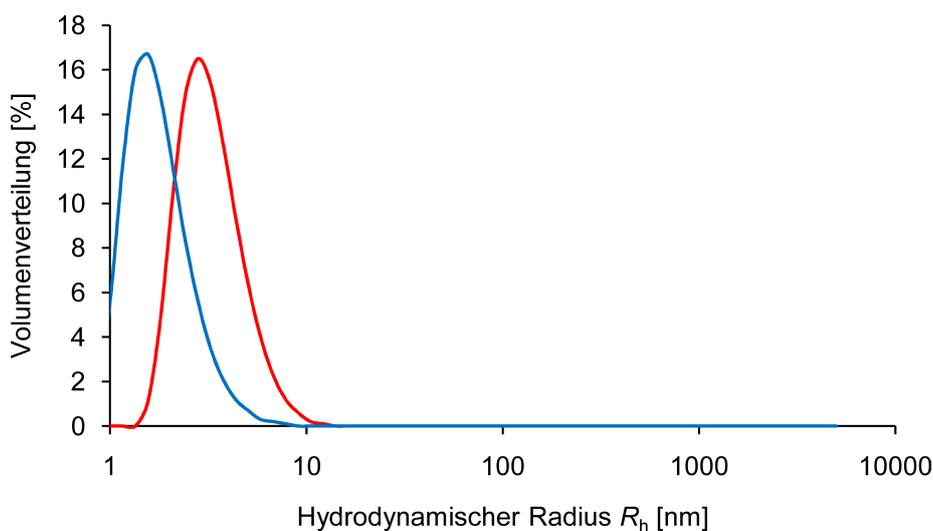


Abbildung 74. DLS-Volumenverteilung von **208** (rot) und **209** (blau).

Die Konzentration der Polymerlösungen ist hierbei die gleiche wie bei den GPC-Experimenten. Für **208** und **209** werden Werte von $R_h = 3.4$ bzw. 2.3 nm für deren hydrodynamische Radien ermittelt. Diese entsprechen mittleren Molekulargewichten von $M_n = 1.7 \cdot 10^4$ und $8.5 \cdot 10^3$ g mol⁻¹ bzgl. eines Polystyrolstandards.^[383] Die Unterschiede zu den relativen Molekulargewichten aus den GPC-Messungen sind vermutlich auf die Methodik zur Auswertung der DLS-Daten zurückzuführen, deren Annahmen für **208** und **209** nicht exakt gültig sind.^[383] Damit liegen die Differenzen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen, wodurch die Qualität der GPC-Daten weiter bestätigt wird.

4. $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**)

Obwohl erste Berichte zur Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**) bereits in den 1950er Jahren erschienen sind, wurden die Eigenschaften des Komplexes bisher nur sporadisch untersucht. Der Schwerpunkt lag hierbei vor allem auf spektroskopischen,^[244,262,264,265,269-274] magnetischen,^[247,275] elektrochemischen^[262,266] und theoretischen Untersuchungen.^[267,268,384] Die Molekülstruktur von **107** im Festkörper ist hingegen bis heute unbekannt.^[244] Vor der Entwicklung neuer Synthesestrategien wurde **107** lange Zeit als Ausgangssubstanz für die Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**16**) eingesetzt.^[277] Wie aus früheren Arbeiten hervorgeht, ist es zudem möglich, aus alkylsubstituierten Derivaten die entsprechenden Kationen durch Oxidation zu generieren.^[262] Gespannte *ansa*-Komplexe von **107** wurden bislang noch nicht in der Literatur beschrieben, obwohl verwandte $[n]$ Chromoarenophane von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**10**) und **16** in den letzten Jahren intensiv untersucht wurden.^[38,42,43,79,211-218,306] Aus diesem Grund soll eine selektive Dimetallierung von **107** entwickelt und die resultierende Spezies anschließend durch Umsetzung mit verschiedenen Elementdihalogeniden in *ansa*-Komplexe überführt werden.

4.1 Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**)

In einer frühen Veröffentlichung zur Kristallstruktur von **107** wurden lediglich Werte für die Zellkonstanten der Elementarzelle angegeben, ohne jedoch Aussagen zu den geometrischen Parametern der Sandwichgruppe zu machen.^[244] Deshalb ist die kristallographische Untersuchung von **107** von besonderem Interesse. Geeignete Einkristalle werden durch langsame Kristallisation aus einer Hexanlösung bei -30 °C erhalten. **107** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und weist eine ausgeprägte Fehlordnung der Sandwicheinheit auf, was teilweise eine Fixierung der Cr–C-Abstände im Rahmen der Strukturverfeinerung notwendig macht. In der folgenden Strukturdiskussion werden folglich nur die gemittelten Cr–C-Bindungslängen diskutiert (Abbildung 75).

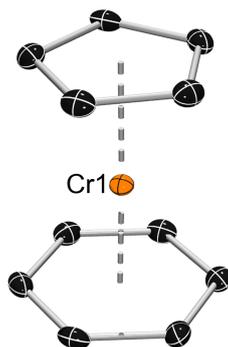


Abbildung 75. Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete $\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -Einheit ist gezeigt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1-C_{Cp} 2.175, Cr1-C_{Ph} 2.100, Cr1-X_{Cp} 1.808, Cr1-X_{Ph} 1.549, $\text{X}_{\text{Cp}}\text{-Cr1-X}_{\text{Ph}}$ 178.7, $\alpha = 1.20(45)$, (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_5 -Rings; X_{Ph} = Schwerpunkt des C_6H_6 -Rings).

Die carbocyclischen Ringliganden von **107** nehmen im Festkörper eine nahezu parallele Anordnung zueinander ein [$\alpha = 1.20(45)^\circ$, $\delta = 178.7^\circ$]. Die Cr–C_{Cp}-Abstände (Ø 2.175 Å) sind vergleichbar zu denen in $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]$ [**210**; 2.18(1)–2.194(5) Å] und zudem etwas länger als die Cr–C-Abstände zum Benzolliganden (Ø 2.100 Å), welche vielmehr denen in $[\text{Cr}(\eta^5\text{-Indenyl})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ [**211**; 2.095(6)–2.131(6) Å] ähneln.^[245] Hieraus resultiert für **107** ein signifikanter Unterschied in den Chrom–Zentroid-Abständen (Cr1–X_{Cp} 1.808 Å, Cr1–X_{Ph} 1.549 Å). Im Vergleich zu $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**13**; 3.27 Å)^[41] und $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**106**; 3.61 Å)^[385] nimmt **107** (3.36 Å) bezüglich der Ring–Ring-Distanz eine Mittelstellung ein.

4.2 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**212**)

Die doppelte Deprotonierung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**) wird zunächst durch Umsetzung mit 2.5 Äquivalenten BuLi und pmdta in Heptan anvisiert. Die Reaktion ist mit einem Farbumschlag der Suspension von orangefarben nach gelb-grün verbunden. Nach Aufarbeitung wird ein grüner, pyrophorer Feststoff isoliert, welcher zur weiteren Analyse mit ClSiMe₃ umgesetzt und anschließend massenspektrometrisch untersucht wird. Das GC/MS-Spektrum zeigt neben dem erwarteten Produkt $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3)]$ (**213**; $m/z = 339$) auch Signale für **107** ($m/z = 195$) und eine einfach-substituierte Spezies $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}')]$ (**214a**: R = H, R' = SiMe₃; **214b**: R = SiMe₃, R' = H; $m/z = 267$). Folglich ist die Dilithiierung der Ausgangsverbindung prinzipiell möglich, wobei der Umsatz unter diesen Reaktionsbedingungen nicht vollständig ist. Durch Verwendung von 3.0

Äquivalenten BuLi und pmdta kann $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**212**) jedoch analysenrein in einer Ausbeute von 92% als gelber Feststoff erhalten werden (Abbildung 76).

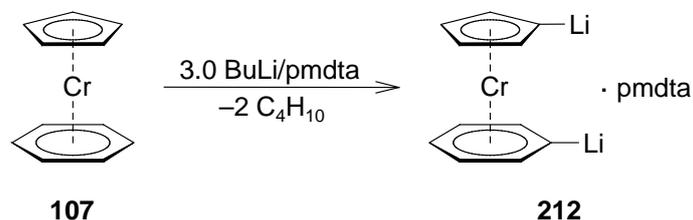


Abbildung 76. Selektive Dilithiierung der Sandwichverbindung **107**.

Die GC/MS-Analyse der Abfangreaktion mit ClSiMe_3 weist nun auf eine selektive Bildung von **213** hin und das einfach-substituierte Derivat **214** ist nur noch in Spuren zu beobachten. Eine Elementaranalyse von **212** bestätigt die Koordination eines pmdta-Moleküls pro Sandwicheinheit. **212** ist an Luft pyrophor und somit äußerst sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich.

Die Kristallisation aus einer gesättigten thf-Lösung bei -70 °C liefert Einkristalle, die eine Bestimmung der Molekülstruktur im Festkörper ermöglichen (Abbildung 77). Wie andere dilithiierte Sandwichverbindungen liegt **212** im Festkörper als Dimer vor.^[33] Der auffälligste Unterschied zu $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**101**)^[40] ist die gegensätzliche Anordnung der Sandwichfragmente in Bezug auf die Lithiumatome. Demnach sind in **212** die verbrückenden Lithiumzentren (Li2, Li2_a) jeweils an zwei C_6H_5 -Einheiten und einen C_5H_4 -Rest gebunden. Die terminalen Lithiumatome Li1 und Li1_a sind hingegen endständig durch die C_5H_4 -Ringe mit dem Sandwichgerüst verbunden und weisen durch die Koordination der pmdta-Liganden eine tetraedrische Geometrie auf. Die Cr-C_{ipso} -Abstände [Cr1-C1 2.1995(19) Å, Cr1-C11 2.143(2) Å] sind im Vergleich zu den Cr-CH -Bindungslängen [C_5H_4 : 2.1432(19)–2.165(2) Å, C_6H_5 : 2.090(2)–2.129(2) Å] geringfügig länger, was vermutlich dem anionischen Charakter der C_{ipso} -Atome zuzuschreiben ist. Im Einklang mit den strukturellen Parametern der Stammverbindung **107** unterscheiden sich die Chrom–Zentroid-Abstände in **212** beträchtlich [Cr1-X_{Cp} 1.777 Å, Cr1-X_{Ph} 1.583 Å]. Die erwartete coplanare Ausrichtung der carbocyclischen Liganden wird durch den Kippwinkel $\alpha = 0.29(16)^\circ$ und den Deformationswinkel $\delta = 178.6^\circ$ verdeutlicht. Die stark verzerrte Koordinationssphäre der trigonal-planar koordinierten Lithiumzentren Li2 und Li2_a ($\sum_{\text{Li2}}: 359^\circ$) spiegelt sich in den großen Unterschieden der entsprechenden Bindungslängen [Li2-C1

2.141(4) Å, Li2–C11 2.226(4) Å, Li2–C11_a 2.127(4) Å] und Bindungswinkel [C1–Li2–C11 101.93(16)°, C1–Li2–C11_a 146.1(2)°, C11–Li2–C11_a 111.32(17) Å] wider. Im Gegensatz dazu liegen die Li1–N-Abstände [2.111(4)–2.125(4) Å] in einem engen Bereich und die Li1–C1-Bindungslänge [2.141(4) Å] ist vergleichbar zu den terminalen Li–C-Abständen anderer dilithierter Sandwichverbindungen (2.14–2.15 Å).^[40,44] Die Li1–Li2- [2.865(5) Å] und Li2–Li2_a-Abstände [2.457(7) Å] unterscheiden sich deutlich, wobei die Li2–Li2_a-Entfernung kleiner ist als die Summe der Kovalenzradien (2.67 Å).^[386] In diesem Zusammenhang haben frühere theoretische Studien an **101** ergeben, dass es keine eindeutigen Anhaltspunkte für eine stabilisierende Li⋯Li-Wechselwirkung gibt.^[40]

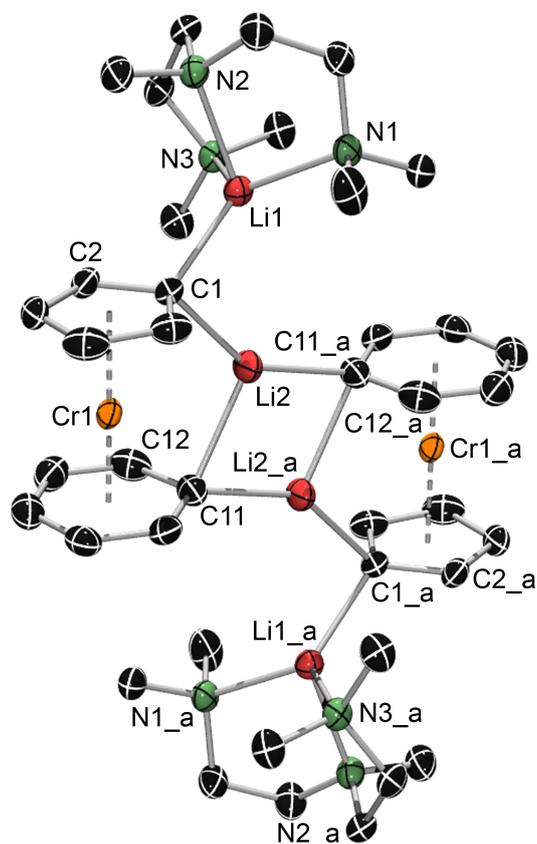


Abbildung 77. Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})\text{pmdta}]$ (**212**) im Kristall. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle (thf) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieverwandte Atompositionen ($-x, -y+1, -z+1$) werden mit $_a$ angegeben. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C1 2.1995(19), Cr1–C2 2.150(2), Cr1–C3 2.149(2), Cr1–C4 2.165(2), Cr1–C5 2.1432(19), Cr1–C11 2.143(2), Cr1–C12 2.090(2), Cr1–C13 2.113(2), Cr1–C14 2.129(2), Cr1–C15 2.124(2), Cr1–C16 2.106(2), Cr1–X_{Cp} 1.777, Cr1–X_{Ph} 1.583, Li1–C1 2.141(4), Li2–C1 2.141(4), Li2–C11 2.226(4), Li2–C11_a 2.127(4), Li1–Li2 2.865(5), Li2–Li2_a 2.457(7), Li1–N1 2.118(4), Li1–N2 2.125(4), Li1–N3 2.111(4), C1–Li2–C11 101.93(16), C1–Li2–C11_a 146.1(2), C11–Li2–C11_a 111.32(17), X_{Cp}–Cr1–X_{Ph} 178.6, C1–X_{Cp}–X_{Ph}–C11 -24.3 , $\alpha = 0.29(16)$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C₅H₄-Rings; X_{Ph} = Schwerpunkt des C₆H₅-Rings).

4.3 *Ansa*-Komplexe von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**)

4.3.1 Darstellung von [1]Chromoarenophanen

Die Synthese der gespannten *ansa*-Komplexe $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{ERR}']$ (**215**: E = Si, R = R' = Me; **216**: E = Si, R = Me, R' = *i*Pr; **217**: E = Si, R = R' = *i*Pr; **218**: E = Ge, R = R' = Me; **219**: E = Sn, R = R' = *t*Bu) gelingt durch Umsetzung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**212**) mit den entsprechenden Elementdichloriden in aliphatischen Lösemitteln bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Erwärmen der Reaktionsansätze auf RT ist ab ca. $-10\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem allmählichen Farbumschlag von gelb nach rot und der Bildung eines farblosen LiCl-Niederschlags verbunden. Die Reaktionsdauer bei RT beträgt für **215–218** 16–20 h, wohingegen für **219** die Aufarbeitung bereits nach 1 h erfolgt. Nach dem Abtrennen der unlöslichen Bestandteile können **215–219** durch Kristallisation analysenrein als rote Feststoffe in Ausbeuten von 26–53% isoliert werden. Höhere Ausbeuten werden durch die gute Löslichkeit der Verbindungen in allen gängigen organischen Lösemitteln verhindert. Alle *ansa*-Komplexe erweisen sich als äußerst reaktiv gegenüber Sauerstoff und zersetzen sich an Luft innerhalb von Sekunden. Unter einer Argonatmosphäre können **215–219** bei Raumtemperatur jedoch über Monate ohne Anzeichen von Zersetzung aufbewahrt werden (Abbildung 78).

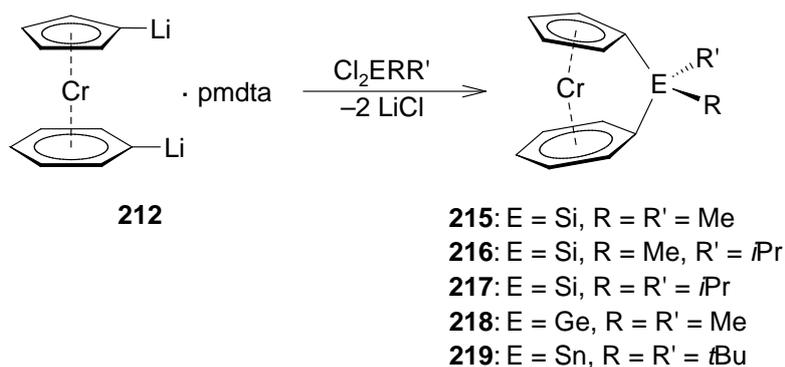


Abbildung 78. Synthese der [1]Chromoarenophane **215–219**.

Die hohe Selektivität der Bildung der Silizium-verbrückten *ansa*-Komplexe **215–217** wird durch GC/MS-Analysen bestätigt. Hierbei wird jeweils ein Hauptsignal beobachtet, dessen Massenspektrum jedoch nicht mit den berechneten Molekülmassen übereinstimmt, sondern vielmehr den jeweiligen Fragmenten $\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{SiRR}'(\text{C}_6\text{H}_5)\}$ zugeordnet werden kann.

Nichtsdestotrotz kann hierdurch die Bildung von **215–217** indirekt belegt werden. Es werden zudem nur geringe Mengen $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**) detektiert und keinerlei Hinweise auf die Entstehung 1,1'-disubstituierter Derivate erhalten. Im Gegensatz dazu gelingt für **218** und **219** der Nachweis der Ligandeneinheit mittels GC/MS-Analyse nicht, was vermutlich auf die Bildung komplexer Fragmente infolge der Zersetzung der Verbindungen zurückzuführen ist. Die eindeutige Charakterisierung von **215–219** erfolgt mit Hilfe von Elementaranalysen und Massenspektrometrie. Die Massenspektren zeigen für alle [1]Chromoarenophane den entsprechenden Molekülpeak (**215**: $m/z = 251$; **216**: $m/z = 279$; **217**: $m/z = 307$; **218**: $m/z = 297$; **219**: $m/z = 427$), wobei dieser im Fall von **219** aufgrund der Zinnbrücke von einem charakteristischen Isotopenmuster umgeben ist. Zur weiteren Absicherung der spektroskopischen Befunde werden die Molekülstrukturen von **216** und **219** im Festkörper bestimmt. Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle werden entweder durch langsames Verdampfen einer Hexanlösung bei RT (**216**) oder durch Kristallisation aus einer gesättigten Hexanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (**219**) erhalten. **216** und **219** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/c$ (**216**) bzw. $C2/c$ (**219**), wobei das $\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}\}$ -Fragment in **219** stark fehlgeordnet ist (Abbildungen 79 und 80).

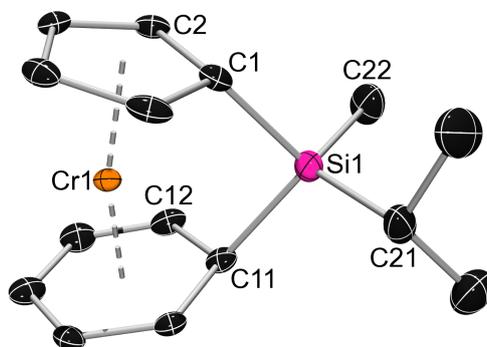


Abbildung 79. Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMeiPr}]$ (**216**) im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C1 2.111(4), Cr1–C2 2.133(4), Cr1–C3 2.175(4), Cr1–C4 2.164(5), Cr1–C5 2.108(5), Cr1–C11 2.063(4), Cr1–C12 2.090(5), Cr1–C13 2.159(5), Cr1–C14 2.164(5), Cr1–C15 2.134(4), Cr1–C16 2.087(4), Cr1– X_{Cp} 1.750, Cr1– X_{Ph} 1.581, Si1–C1 1.867(5), Si1–C11 1.899(5), C1–Si1–C11 96.25(19), C1–Si1–C21 111.2(3), C1–Si1–C22 110.6(3), C11–Si1–C21 112.3(2), C11–Si1–C22 112.3(3), C21–Si1–C22 113.0(3), $X_{\text{Cp}}\text{–Cr1–}X_{\text{Ph}}$ 165.3, C1– $X_{\text{Cp}}\text{–}X_{\text{Ph}}\text{–C11}$ -0.7 , $\alpha = 20.35(24)$, $\beta_{\text{Cp}} = 34.9$, $\beta_{\text{Ph}} = 41.0$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Ph} = Schwerpunkt des C_6H_5 -Rings).

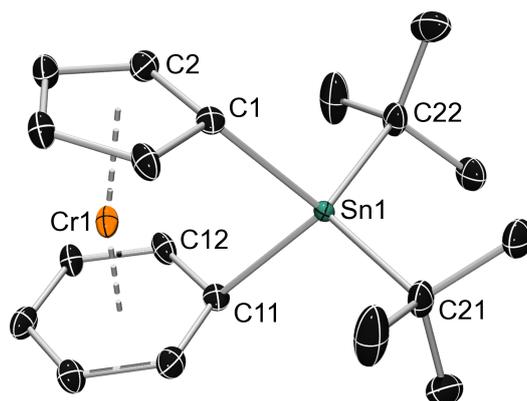


Abbildung 80. Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}t\text{Bu}_2]$ (**219**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete $\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}\}$ -Einheit ist gezeigt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C1 2.1610(63), Cr1–C2 2.1510(48), Cr1–C3 2.2036(35), Cr1–C4 2.2135(58), Cr1–C5 2.1610(5), Cr1–C11 2.0960(53), Cr1–C12 2.0867(54), Cr1–C13 2.1197(56), Cr1–C14 2.1419(37), Cr1–C15 2.1303(35), Cr1–C16 2.0936(41), Cr1– X_{Cp} 1.803, Cr1– X_{Ph} 1.564, Sn1–C1 2.199(15), Sn1–C11 2.155 (15), C1–Sn1–C11 87.04(10), $X_{\text{Cp}}\text{-Cr1-}X_{\text{Ph}}$ 168.5, C1– $X_{\text{Cp}}\text{-}X_{\text{Ph}}\text{-C11}$ –1.4, $\alpha = 15.37(20)$, $\beta_{\text{Cp}} = 33.5$, $\beta_{\text{Ph}} = 38.3$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Ph} = Schwerpunkt des C_6H_5 -Rings).

Die Verknüpfung der carbocyclischen Liganden von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**) beeinflusst die Geometrie des Sandwichgerüsts erwartungsgemäß signifikant, was sich insbesondere in der Auslenkung der Ringsysteme aus der parallelen Anordnung äußert. Wie aus den Neigungs- [**216**: $\alpha = 20.35(24)^\circ$; **219**: $\alpha = 15.37(20)^\circ$] und Deformationswinkeln (**216**: $\delta = 165.3^\circ$; **219**: $\delta = 168.5^\circ$) hervorgeht, ist der Einbau der kleineren Si-Brücke in **216** mit einer stärkeren Molekülverzerrung und somit einer größeren Molekülspannung verbunden. Sowohl das verbrückende Si- als auch das Sn-Atom weisen eine signifikante Auslenkung aus den Ringebenen auf (**216**: $\beta_{\text{Cp}} = 34.9^\circ$, $\beta_{\text{Ph}} = 41.0^\circ$; **219**: $\beta_{\text{Cp}} = 33.5^\circ$, $\beta_{\text{Ph}} = 38.3^\circ$), wobei deren Ausmaß mit der Ringgröße korreliert und beim Übergang von **216** nach **219** minimal abnimmt. Die Öffnungswinkel θ [**216**: C1–Si1–C11 $96.25(19)^\circ$; **219**: C1–Sn1–C11 $87.04(10)^\circ$] belegen des Weiteren die beträchtliche Verzerrung der tetraedrisch-kordinierten Brückenelemente. Die Cr–C Abstände zu den C_5H_4 - [**216**: 2.108(5)–2.175(4) Å; **219**: 2.1510(48)–2.2135(58) Å] und C_6H_5 -Liganden [**216**: 2.063(4)–2.164(5) Å; **219**: 2.0867(54)–2.1419(37) Å] liegen in einem relativ breiten Bereich, wobei die Durchschnittswerte von **219** ($\bar{\text{O}} \text{Cr1-C}_{\text{Cp}}$ 2.178 Å, $\bar{\text{O}} \text{Cr1-C}_{\text{Ph}}$ 2.111 Å) vergleichbar zu denen der Stammverbindung **107** ($\bar{\text{O}} \text{Cr1-C}_{\text{Cp}}$ 2.175 Å, $\bar{\text{O}} \text{Cr1-C}_{\text{Ph}}$ 2.100 Å) sind. Im Gegensatz dazu sind die durchschnittlichen Cr– C_{Cp} -Abstände in **216** ($\bar{\text{O}} \text{Cr1-C}_{\text{Cp}}$ 2.138 Å, $\bar{\text{O}} \text{Cr1-C}_{\text{Ph}}$ 2.116 Å) um ca. 0.03–0.04 Å kleiner, was vermutlich mit den Fehlordnungen in **107** und **219** im Zusammenhang steht. Im direkten Vergleich mit Silizium-verbrückten Derivaten von

Trochrocen (**129**: $\alpha = 15.8^\circ$)^[306] und Bis(benzol)chrom (**76**: $\alpha = 16.7^\circ$)^[215] deuten die strukturellen Parameter von **216** [$\alpha = 20.35(24)^\circ$] eine größere Moleküldeformation an, was auf die verschiedenen Ring–Ring-Abstände der Stammverbindungen zurückzuführen ist (**10**: 3.22 Å;^[347] **16**: 3.26 Å;^[286] **107**: 3.36 Å).

4.3.2 Synthese von [2]Chromoarenophanen

Die Umsetzung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})] \cdot \text{pmdta}$ (**212**) mit $\text{Cl}_2\text{E}_2\text{R}_4$ ($\text{E}_2\text{R}_4 = \text{Si}_2\text{Me}_4$, Sn_2tBu_4) bei -78°C liefert die [2]Chromoarenophane $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{E}_2\text{R}_4]$ (**220**: $\text{E} = \text{Si}$, $\text{R} = \text{Me}$; **221**: $\text{E} = \text{Sn}$, $\text{R} = t\text{Bu}$) analytisch rein als orangefarbene Pulver in Ausbeuten von 68 bzw. 61%. Die Reinigung der Rohprodukte gelingt durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid (Abbildung 81).

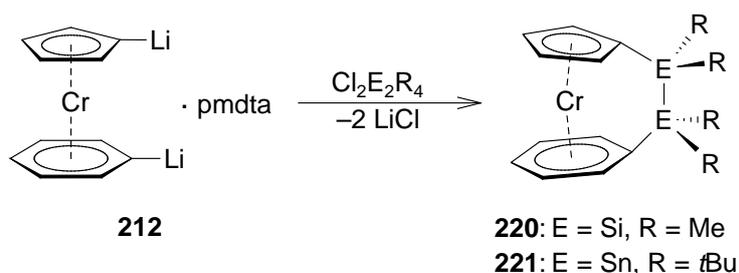


Abbildung 81. Darstellung der [2]Chromoarenophane **220** und **221**.

Beide Komplexe zeigen eine hohe Luftempfindlichkeit, können jedoch ohne Anzeichen von Zersetzung über Monate unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt werden. Im Gegensatz zu den [1]Silachromoarenophanen **215–217** kann im GC/MS-Spektrum von **220** der Molekülpeak beobachtet werden. Die Identität von **220** und **221** wird durch CHN-Analysen und Massenspektrometrie eindeutig aufgeklärt. So zeigen die Massenspektren beider Verbindungen den jeweiligen Molekülpeak (**220**: $m/z = 309$; **221**: $m/z = 661$). Mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten können die postulierten Strukturen von **220** und **221** bestätigt werden, wobei geeignete Einkristalle durch Kristallisation aus gesättigten Hexanlösungen bei -30°C erhalten werden. **220** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ und zeigt eine leichte Fehlordnung des $\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\}$ -Fragments (Abbildung 82). Die unzureichende Qualität des Datensatzes für **221** erlaubt hingegen keine Diskussion der strukturellen Parameter, weshalb dieser lediglich als Konstitutionsnachweis dienen kann (Abbildung 83).

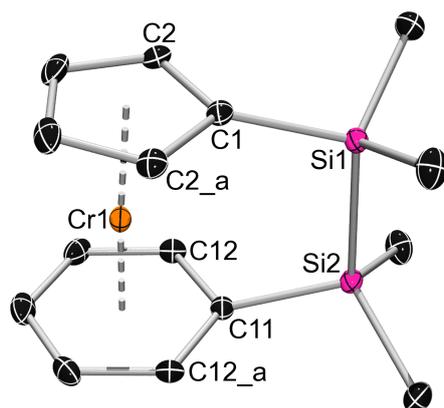


Abbildung 82. Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**220**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete $\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\}$ -Einheit ist gezeigt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieverwandte Atompositionen ($x, -y+1/2, z$) werden mit $_a$ angegeben. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C1 2.187(2), Cr1–C2 2.1756(19), Cr1–C3 2.1772(19), Cr1–C11 2.101(2), Cr1–C12 2.1066(18), Cr1–C13 2.1248(18), Cr1–C14 2.134(3), Cr1– X_{Cp} 1.807, Cr1– X_{Ph} 1.565, Si1–C1 1.876(2), Si2–C11 1.893(2), Si1–Si2 2.3465(8), C1–Si1–Si2 104.42(7), C11–Si2–Si1 103.54(7), $X_{\text{Cp}}\text{-Cr1-}X_{\text{Ph}}$ 176.6, C1– $X_{\text{Cp}}\text{-}X_{\text{Ph}}\text{-C11}$ 0.0, $\alpha = 4.54(15)$, $\beta_{\text{Cp}} = 8.9$, $\beta_{\text{Ph}} = 14.5$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Ph} = Schwerpunkt des C_6H_5 -Rings).

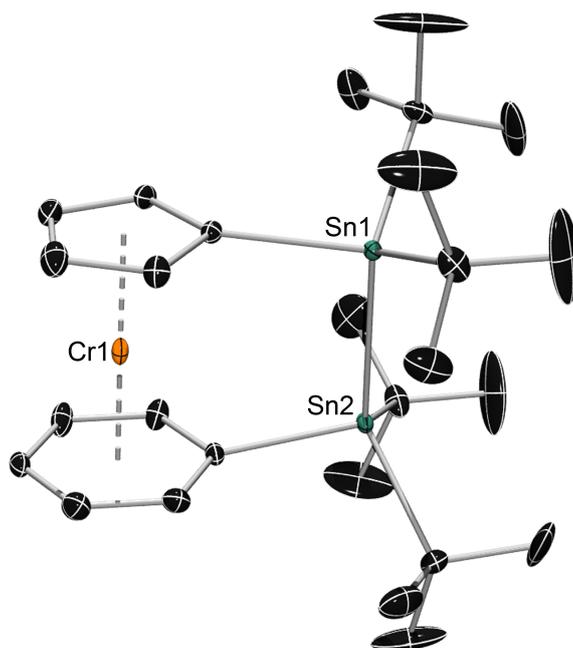


Abbildung 83. Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}_2t\text{Bu}_4]$ (**221**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete $\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\}$ -Einheit ist gezeigt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 20% Wahrscheinlichkeit.

Erwartungsgemäß resultiert aus dem Einbau einer zweiatomigen Si–Si-Brücke in **221** nur ein geringer Einfluss auf die Geometrie der Sandwicheinheit. Im Vergleich zu $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}i\text{Pr}]$ [**216**; $\alpha = 20.35(24)^\circ$] und $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}t\text{Bu}_2]$ [**219**; $\alpha = 15.37(20)^\circ$] ist der Kippwinkel [$\alpha = 4.54(15)^\circ$] deutlich reduziert, weist jedoch einen etwas größeren Wert auf als in $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**83**; $\alpha = 2.8^\circ$)^[38] und

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**124**; $\alpha = 2.6^\circ$).^[306] Der Deformationswinkel erfährt beim Übergang von **216** ($\delta = 165.3^\circ$) nach **220** ($\delta = 176.6^\circ$) eine entsprechende Aufweitung. Der ungespannte Charakter von **220** spiegelt sich zudem in den Cr–C-Abständen wider [C_5H_4 : 2.1756(19)–2.187(2) Å, C_6H_5 : 2.101(2)–2.134(3) Å], welche innerhalb eines Ringsystems sehr ähnlich sind. In Analogie zu $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**222**),^[305] **83**^[38] und $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**166**; Abbildung 37) weist die Si–Si-Brücke in **221** eine lineare Anordnung auf und die C_{ipso} -Atome sind ekliptisch zueinander angeordnet ($\text{C1-X}_{\text{Cp}}\text{-X}_{\text{Ph}}\text{-C11 } 0.0^\circ$). Die Abwinkelung der verbrückenden Silizium-Atome aus den Ringebenen ($\beta_{\text{Cp}} = 8.9^\circ$, $\beta_{\text{Ph}} = 14.5^\circ$) ist im Vergleich zu **216** ($\beta_{\text{Cp}} = 34.9^\circ$, $\beta_{\text{Ph}} = 41.0^\circ$) wesentlich kleiner und bestätigt somit die geringe Verzerrung des Brückenfragments in **220**. Damit verbunden weichen die $\text{C}_{ipso}\text{-Si-Si}$ -Bindungswinkel [$\text{C1-Si1-Si2 } 104.42(7)^\circ$, $\text{C11-Si2-Si1 } 103.54(7)^\circ$] nur moderat vom idealen Tetraederwinkel ab. Sowohl der Si1–Si2-Abstand [2.3465(8) Å] als auch die Si–C-Bindungslängen [$\text{Si1-C1 } 1.876(2)$ Å, $\text{Si2-C11 } 1.893(2)$ Å] liegen in einem charakteristischen Bereich und sind vergleichbar zu denen in **83** (Si–C 1.887 bzw. 1.892 Å, Si–Si 2.339 Å)^[38] und **124** (Si–C 1.879 bzw. 1.902 Å, Si–Si 2.351 Å).^[306]

4.3.3 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**223**)

Die Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**223**) erfolgt in Analogie zu $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**220**) und $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}_2\text{tBu}_4]$ (**221**) durch Reaktion von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})\cdot\text{pmdta}]$ (**212**) mit $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{CH}_2$ bei -78°C . Nach Aufarbeitung durch Säulenchromatographie wird **223** als orangefarbenes Pulver in 30%iger Ausbeute isoliert (Abbildung 84).

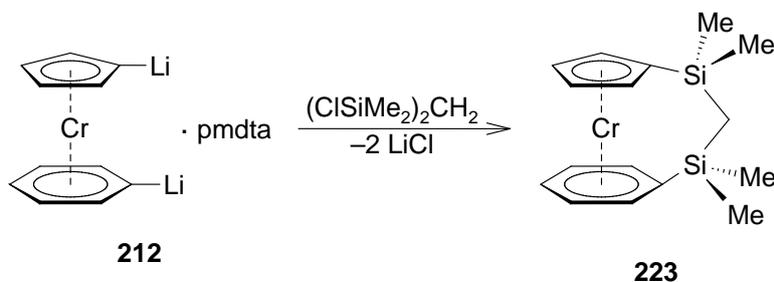


Abbildung 84. Umsetzung von **212** mit $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{CH}_2$.

223 zersetzt sich an Luft innerhalb weniger Sekunden, ist jedoch hydrolysestabil und kann unter einer Argonatmosphäre ohne erkennbare Zersetzung gelagert werden. Die eindeutige Charakterisierung erfolgt durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie. Das Massenspektrum von **223** zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 323$ mit einer Intensität von 100% als Basispeak.

4.4 UV-Vis-Spektroskopie

Wie bereits gezeigt werden konnte, hat sich die UV-Vis-Spektroskopie als ein wertvolles Werkzeug zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Sandwichverbindungen erwiesen, wodurch eine Abschätzung der strukturellen Parameter von *ansa*-Komplexen ohne Kenntnis der Festkörperstrukturen möglich ist.^[43,66,69,279,283] Um die Auswirkung einer Verbrückung auf die elektronische Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**) zu untersuchen, werden **216**, **218–221** und **223** sowie die unsubstituierte Stammverbindung **107** UV-Vis-spektroskopisch in Hexanlösungen analysiert. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen erscheinen die drei energieärmsten Absorptionsbanden von **107** bei 246, 279 und 346 nm.^[387] Diese wurden einer Vielzahl an Übergängen zugeordnet, wobei sich die langwelligste Bande aus zwei Charge-Transfer- und einem *Laporte*-verbotenem d–d-Übergang zusammensetzt. In Tabelle 7 sind die entsprechenden Absorptionsmaxima (λ_{max}) der energieärmsten Übergänge von **107**, **216**, **218–221** und **223** zusammengefasst.

Tabelle 7. Kippwinkel α und UV-Vis-Daten von **107** und $[n]$ Chromoarenophanen ($n = 1, 2, 3$).

	107	215	218	219	220	221	223
α [°]	1.20	20.35 ^{a)}	–	15.37	4.54	–	–
λ_{max} [nm]	346	344	360	372	357	349	348
ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	1620	302	1416	1526	1268	2606	1767

a) Kippwinkel von **216**.

Die Ergebnisse zeigen, dass für die Stammverbindung **107** sowie für stark (**215**) bzw. kaum gespannte *ansa*-Derivate (**221**, **223**) ein ähnliches Absorptionsmaximum gefunden wird ($\lambda_{\text{max}} = 344\text{–}349$ nm). Die entsprechenden Übergänge des [2]Silachromoarenophans **220** ($\lambda_{\text{max}} = 357$ nm) und der [1]Chromoarenophane **218** ($\lambda_{\text{max}} = 360$ nm) bzw. **219** ($\lambda_{\text{max}} = 372$ nm)

werden hierzu deutlich rotverschoben aufgefunden. Es ist also davon auszugehen, dass die Unterschiede in den elektronischen Strukturen dieser Spezies nicht ausschließlich auf das Ausmaß an Abwinkelung der Ringliganden zurückzuführen sind, weshalb ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Kippwinkel und dem Absorptionsmaximum ausgeschlossen werden kann. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei UV-Vis-Studien zu *ansa*-Komplexen von Bis(benzol)vanadium (**9**) gemacht, für die ebenfalls keine Korrelation zwischen spektroskopischen und geometrischen Parametern gefunden werden konnte.^[37]

4.5 Umsetzung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}t\text{Bu}_2]$ (**219**) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

Die Reaktivität gespannter [1]Silametalloarenophane gegenüber niedervalenten Übergangsmetallverbindungen wurde in der Vergangenheit intensiv erforscht. Beispielsweise führt die Umsetzung von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]$ (**55**) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ zur Insertion eines $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Fragments in die $\text{C}_{ipso}\text{-Si}$ -Bindung.^[388] Für heteroleptische *ansa*-Komplexe wurde eine ähnliche Reaktivität beschrieben, wobei der Insertionsschritt zusätzlich mit einer hohen Regioselektivität einhergeht.^[306] Mechanistische Studien zur Polymerisation von [1]Silaferrocenophanen belegen zudem, dass Verbindungen wie $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**224**) als wichtige Modellsysteme für die Übergangsmetallvermittelte ROP betrachtet werden können.^[158,388] In Anlehnung an die Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$ (**225**)^[306] wird $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}t\text{Bu}_2]$ (**219**) mit stöchiometrischen Mengen $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ in Heptan umgesetzt und für zwei Tage auf 75 °C erhitzt. Im Verlauf der Reaktion ist eine Verdunklung der Reaktionslösung zu beobachten und nach Aufarbeitung kann ein roter Feststoff in moderater Ausbeute (26%) isoliert werden, welcher sich als stark luftempfindlich erweist (Abbildung 85).

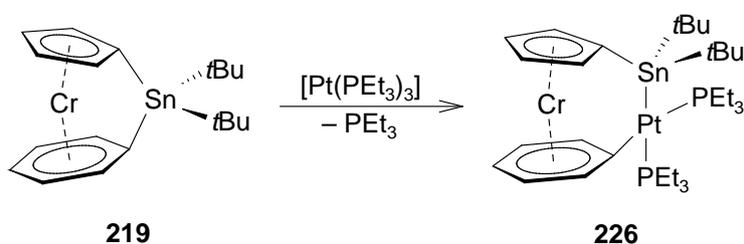


Abbildung 85. Reaktion von **219** mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

Während eine Elementaranalyse die erwartete Zusammensetzung von **226** belegt, gelingt keine massenspektrometrische Charakterisierung. Weder kann der Molekülpeak von **226** beobachtet werden, noch ein nachvollziehbares Fragmentierungsmuster. Durch langsames Verdampfen einer Benzollösung bei RT werden Einkristalle erhalten, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Diese belegt die vorgeschlagene Struktur von **226** im Festkörper (Abbildung 86).

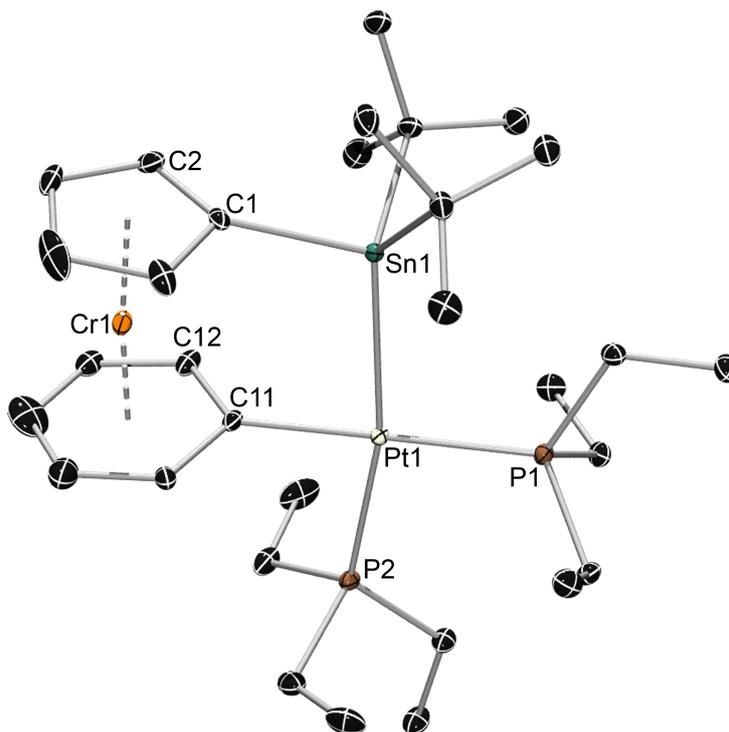


Abbildung 86. Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Sn}/\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]$ (**226**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete $\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\}$ -Einheit ist gezeigt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C1 2.100(8), Cr1–C2 2.104(8), Cr1–C3 2.146(8), Cr1–C4 2.141(5), Cr1–C5 2.113(6), Cr1–C11 2.148(13), Cr1–C12 2.114(13), Cr1–C13 2.122(11), Cr1–C14 2.141(5), Cr1–C15 2.122(5), Cr1–C16 2.108(6), Cr1– X_{Cp} 1.741, Cr1– X_{Ph} 1.574, Sn1–C1 2.196(8), Pt1–Sn1 2.6669(3), Pt1–C11 2.086(1), Pt1–P1 2.2949(9), Pt1–P2 2.3441(9), C1–Sn1–Pt1 107.3(2), C11–Pt1–Sn1 85.2(4), Sn1–Pt1–P1 95.36(2), P1–Pt1–P2 97.31(3), C11–Pt1–P2 82.2(4), Sn1–Pt1–P2 167.05(2), C11–Pt1–P1 179.52(11), X_{Cp} –Cr1– X_{Ph} 174.8, C1– X_{Cp} – X_{Ph} –C11 11.0, $\alpha = 6.85(57)$, $\beta_{\text{Cp}} = 10.3$, $\beta_{\text{Ph}} = -2.3$ (X_{Cp} = Schwerpunkt des C_5H_4 -Rings; X_{Ph} = Schwerpunkt des C_6H_5 -Rings).

In Übereinstimmung mit Reaktivitätsstudien an $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMeiPr}]$ (**104**) führt die Umsetzung von **219** mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ zur selektiven Insertion des $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Fragments in die Sn– C_{ipso} -Bindung zum Sechsring.^[233] Als Folge der deutlich größeren zweiatomigen Pt–Sn-Brücke in **226** ist der Neigungswinkel $\alpha = 6.85(57)^\circ$ im Vergleich zur Ausgangsverbindung **219** [$\alpha = 15.37(20)^\circ$] signifikant kleiner, wohingegen der

Deformationswinkel entsprechend eine Aufweitung von $\delta = 168.5^\circ$ (**219**) nach $\delta = 174.8^\circ$ (**226**) erfährt. Der Einbau des $\{\text{Pt}(\text{PET}_3)_2\}$ -Fragments resultiert zudem in einer geringeren Auslenkung des Zinnatoms aus der Fünfringebene (**219**: $\beta_{\text{Cp}} = 33.5^\circ$; **226**: $\beta_{\text{Cp}} = 10.3^\circ$). Das Platinzentrum wird in einer leicht verzerrt quadratisch-planaren Umgebung aufgefunden [C11–Pt1–Sn1 $85.2(4)^\circ$, Sn1–Pt1–P1 $95.36(2)^\circ$, P1–Pt1–P2 $97.31(3)^\circ$, C11–Pt1–P2 $82.2(4)^\circ$, Sn1–Pt1–P2 $167.05(2)^\circ$, C11–Pt1–P1 $179.52(11)^\circ$] und nimmt eine Position unterhalb der Sechsringebene ein ($\beta_{\text{Ph}} = -2.3^\circ$). In Analogie zu $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SnMes}_2\text{Pt}(\text{PET}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$ (**227**)^[287] führt der *trans*-Einfluss der Stannylgruppe zu einer längeren der Pt1–P2-Bindung [2.3441(9) Å] im Vergleich zur Pt1–P1-Bindung [2.2949(10) Å]. Die Pt–Sn- [2.6669(3) Å] und Pt–C-Bindungslängen [2.086(1) Å] liegen im erwarteten Bereich und der C1–Sn1–Pt1-Winkel [$107.3(2)^\circ$] bestätigt die tetraedrische Koordination des Zinnatoms. Die Gegenwart der moderaten Ringspannung spiegelt sich auch in den ähnlichen Cr–C-Abständen in **226** wider [C₅H₄: 2.100(8)–2.146(8) Å, C₆H₅: 2.108(6)–2.148(13) Å].

5. $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**13**)

Während der heteroleptische Sandwichkomplex $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**13**) bereits Gegenstand zahlreicher spektroskopischer^[248,273,274,389] und theoretischer^[267,268,390,391] Studien war, wurde dessen Reaktivität lange Zeit nur unzureichend untersucht. Dies ist wahrscheinlich auf die sehr geringe Ausbeute (2–4%) bei der Synthese von **13** zurückzuführen, wodurch die Forschung auf diesem System deutlich erschwert wird.^[41,244,248] Erste Versuche zur Darstellung Ring-substituierter Derivate wurden von *M. Herberhold* et al. in den 1990er Jahren beschrieben.^[41,259,260] Hierzu wurde **13** mit einer Mischung aus BuLi und tmeda umgesetzt und die resultierende Zwischenstufe in situ mit verschiedenen Elementdihalogeniden abgefangen. Neben dem spektroskopischen Nachweis einiger 1,1'-disubstituierter Komplexe wurde in diesem Zusammenhang auch erstmals die Bildung eines [2]Silamanganoarenophans postuliert. Das Metallierungsverhalten von **13** wurde 2007 von der Gruppe um *H. Braunschweig* erneut untersucht und es ist gelungen, durch Variation der eingesetzten Hilfsbase $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})\cdot\text{pmdta}$ (**101**) in guten Ausbeuten zu isolieren und dessen Zusammensetzung zweifelsfrei zu bestimmen.^[40] Nachfolgende Reaktionen von **101** mit $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$, Cl_2SiR_2 bzw. $[\text{Cl}_2\text{ZrCp}'_2]$ ermöglichten zudem die Darstellung der ersten strukturell charakterisierten $[n]$ Manganoarenophane.^[40,239] Reaktivitätsstudien zeigen, dass die Si– C_{ipso} -Bindung zum Sechsring in $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMeiPr}]$ (**104**) durch Reaktion mit $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$ selektiv oxidativ addiert werden kann und **104** somit prinzipiell für die Übergangsmetall-katalysierte ROP geeignet sein könnte.^[40,233] Ziel dieses Abschnitts ist die Synthese und Charakterisierung neuer $[n]$ Manganoarenophane mit verschiedenen Brückenelementen.

5.1 Darstellung von $[n]$ Manganoarenophanen ($n = 1, 2$)

5.1.1 Synthese von $[1]$ Manganoarenophanen

Die Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})\cdot\text{pmdta}$ (**101**) mit einem geringen Überschuss Cl_2BNCy_2 bei Raumtemperatur wird von einer intensiven Rotfärbung der Reaktionslösung und der Bildung eines braunen Niederschlags begleitet. Nach Aufarbeitung kann $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{BNCy}_2]$ (**228**) in geringen Ausbeuten (13%) als roter Feststoff

isoliert werden (Abbildung 87). Die analoge Durchführung der Reaktion bei -30 oder -78 °C liefert hingegen kein Produkt.

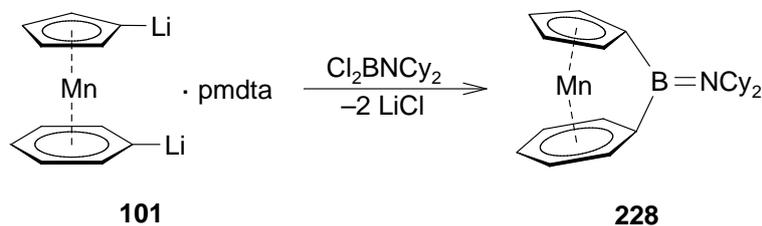


Abbildung 87. Umsetzung von **101** mit Cl_2BNCy_2 .

Erwartungsgemäß erweist sich **228** als empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, kann jedoch unter einer Argonatmosphäre bei -30 °C über mehrere Monate ohne Anzeichen von Zersetzung gelagert werden. In Lösung zeigt **228** eine noch höhere Empfindlichkeit. So wird in aromatischen Lösemitteln innerhalb von Minuten Zersetzung beobachtet, während **228** in aliphatischen Kohlenwasserstoffen für kurze Zeit gehandhabt werden kann. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgt durch Multikern-NMR-Spektroskopie. Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist ein breites Signal bei $\delta = 40.5$ ppm auf, wobei die chemische Verschiebung vergleichbar zu denen von [1]Boraferrocenophanen (**21–23**: $\delta = 40.0\text{--}48.3$ ppm)^[66] und dem [1]Boratrochrocenophan **125** ($\delta = 46.6$ ppm)^[43] ist. Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Protonen des Fünfrings in Form zweier Multipletts bei $\delta = 3.86$ und 4.12 ppm detektiert. Die Separierung der Signale ($\Delta\delta = 0.26$ ppm) liegt hierbei zwischen der von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{Pr}_2)]$ (**103**; $\Delta\delta = 0.45$ ppm) und der von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**102**; $\Delta\delta = 0.10$ ppm).^[33,40] In Analogie zu gespannten $[\eta]$ Ferrocenophanen^[66,69,101,115,261] wurde für *ansa*-Komplexe von **13** eine Korrelation der Separierung der α - und β -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum mit dem Ausmaß an Molekülspannung postuliert. Da **228** wegen der kleinen Borbrücke jedoch vermutlich stärker gespannt ist als **103**, scheint die in früheren Arbeiten gefundene Korrelation nicht allgemeingültig zu sein.^[33,40] Aufgrund zufälliger chemischer Äquivalenz der *meta*- und *para*-Protonen werden für den C_6H_5 -Liganden von **228** lediglich zwei Signale ($\delta = 4.24, 4.96$ ppm) mit einem Integrationsverhältnis von 2:3 detektiert. Demnach zeigen die ^1H -NMR-Resonanzen der *ortho*- und *meta*-ständigen CH-Einheiten ($\Delta\delta = 0.72$ ppm) eine stärkere Separierung als die von **102** ($\Delta\delta = 0.16$ ppm) und **103** ($\Delta\delta = 0.57$ ppm).^[40,233] Diese Befunde stehen im Einklang mit früheren Studien sowie NMR-spektroskopischen Untersuchungen an

verbrückten Bis(benzol)chrom-Verbindungen.^[40,218,233] Somit ist der Abstand der *ortho*- und *meta*-Protonen eine geeignete Sonde zur Abschätzung der Ringspannung in *ansa*-Komplexen. Für **228** kann deshalb eine beträchtliche Spannung im Molekül erwartet werden. Aufgrund des Quadrupolmoments des Boratoms können die C_{ipso}-Atome nicht im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet werden.^[40,43,66] Die ausgeprägte Instabilität in Lösung verhindert eine analysenreine Isolierung von **228**. Einer Elementaranalyse zufolge kann jedoch eine 1,1'-artige Substitution, wie sie für Umsetzung von **101** mit Cl₂BN(*t*Bu)SiMe₃ gefunden wurde, ausgeschlossen werden.^[40,233]

Die Darstellung von [Mn(η^5 -C₅H₄)(η^6 -C₆H₅)ER₂] (**229**: E = Si, R₂ = (CH₂)₃; **230**: E = Ge, R = Me; **231**: E = Sn, R = *t*Bu) gelingt durch Zugabe der entsprechenden Elementdihalogenide zu **101** in aliphatischen Lösemitteln bei 0 °C (**229**) bzw. -78 °C (**230**, **231**). Das Erwärmen der Reaktionsansätze auf RT ist mit der Entstehung eines weißen Feststoffs sowie einem Farbumschlag nach tiefrot verbunden. Nach Abtrennung des LiCl-Niederschlags werden die *ansa*-Komplexe durch Kristallisation bei -60 (**230**) bzw. -70 °C (**229**, **231**) in Ausbeuten von 39–44% erhalten (Abbildung 88).

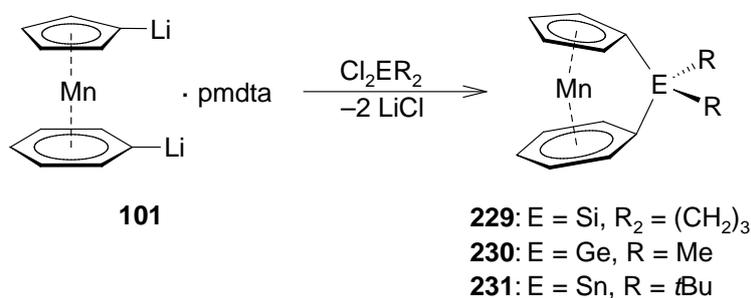


Abbildung 88. Darstellung der [1]Manganoarenophane **229–231**.

Ebenso wie [Mn(η^5 -C₅H₄)(η^6 -C₆H₅)BNCy₂] (**228**) zeigen **229–231** eine mäßige Empfindlichkeit gegenüber Luft und können unter einer Schutzgasatmosphäre problemlos über längere Zeiträume aufbewahrt werden. **230** und **231** erweisen sich als unbeständig in Lösung, wobei sich **230** innerhalb weniger Stunden in C₆D₆ zersetzt und **231** spontan mit CDCl₃ reagiert. Letzteres könnte auf eine Polymerisation hindeuten, da ein ähnliches Verhalten für [1]Stannaferrocenophane dokumentiert wurde.^[93] NMR-spektroskopische Studien stehen in Einklang mit den postulierten Konstitutionen von **229–231** in Lösung. Analog zu bekannten [1]Silamanganoarenophanen^[40] zeigen die ¹H-NMR-Spektren zwei

charakteristische Multipletts für den C₅H₄-Liganden (**229**: $\delta = 3.79, 4.11$ ppm; **230**: $\delta = 3.79, 4.11$ ppm; **231**: $\delta = 3.98, 4.23$ ppm) sowie drei getrennte Multipletts für die C₆H₅-Protonen (**229**: $\delta = 4.31, 4.78, 4.89$ ppm; **230**: $\delta = 4.31, 4.84, 4.91$ ppm; **231**: $\delta = 4.61, 4.86, 4.90$ ppm). Während in diesem Fall die Separierung der α - und β -Protonen des Fünfrings (**229**: $\Delta\delta = 0.32$ ppm; **230**: $\Delta\delta = 0.32$ ppm; **231**: $\Delta\delta = 0.25$ ppm) scheinbar mit der erwarteten Ringspannung der Komplexe korreliert, lässt die Separierung der *ortho*- und *meta*-Protonen des C₆H₅-Substituenten (**229**: $\Delta\delta = 0.47$ ppm; **230**: $\Delta\delta = 0.60$ ppm; **231**: $\Delta\delta = 0.29$ ppm) keinen einheitlichen Trend erkennen. Aufgrund der Kopplung zum verbrückenden Zinnatom sind die *t*Bu-Gruppen von **231** ($\delta = 1.41$ ppm) von charakteristischen ¹¹⁷Sn- und ¹¹⁹Sn-Satelliten (³J_{H,¹¹⁷Sn} = 69.0 Hz, ³J_{H,¹¹⁹Sn} = 72.0 Hz) umgeben. In Einklang mit der Gegenwart gespannter *ansa*-Systeme zeigen die ¹³C-NMR-Signale der C_{ipso}-Atome (**229**: $\delta = 36.9, 38.0$ ppm; **230**: $\delta = 36.4$ ppm; **231**: $\delta = 42.8, 46.3$ ppm) einen deutlichen Hochfeldshift im Vergleich zu den CH-Einheiten (**229**: $\delta = 74.4\text{--}82.7$ ppm; **230**: $\delta = 74.5\text{--}82.9$ ppm; **231**: $\delta = 74.4\text{--}82.3$ ppm). Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die [1]Silamanganoarenophane **103** und **104** erhalten.^[40] Im ²⁹Si-NMR-Spektrum von **229** wird das Brückenatom bei $\delta = 10.6$ ppm detektiert (**103**: $\delta = 9.8$ ppm; **104**: $\delta = 8.4$ ppm)^[40] und die Resonanz des Zinnatoms von **231** im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum ($\delta = -6.5$ ppm) liegt in einem ähnlichen Bereich wie die des [1]Stannaferrocenophans **27** ($\delta = -23.7$ ppm).^[93]

5.1.2 Umsetzung von [Mn(η^5 -C₅H₄Li)(η^6 -C₆H₅Li)]·pmdta (**101**) mit Cl₂Sn₂*t*Bu₄

Die Umsetzung von [Mn(η^5 -C₅H₄Li)(η^6 -C₆H₅Li)]·pmdta (**101**) mit Cl₂Sn₂*t*Bu₄ bei -78 °C in Heptan resultiert in der Bildung des [2]Stannamanganoarenophans [Mn(η^5 -C₅H₄)(η^6 -C₆H₅)Sn₂*t*Bu₄] (**232**). Der Reaktionsverlauf wird von der Entstehung eines LiCl-Niederschlags und einem Farbumschlag der Reaktionslösung von braun nach rot begleitet. Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie kann **232** als rotes Pulver analysenrein in einer Ausbeute von 53% isoliert werden (Abbildung 89).

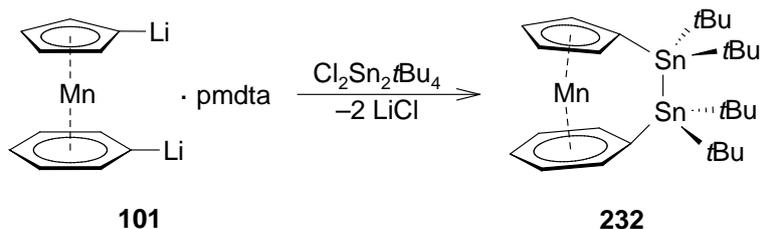


Abbildung 89. Synthese des [2]Stannamanganoarenophans **232**.

Wie die Stammverbindung $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**13**) ist **232** zwar luftempfindlich, Feuchtigkeit gegenüber jedoch inert. Die vorgeschlagene Struktur von **232** in Lösung wird eindeutig durch NMR-Spektroskopie bestätigt. So werden im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 9.0$ und 29.2 ppm aufgefunden, welche jeweils von charakteristischen ^{117}Sn - ($^1J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} = 1524.2$ Hz) und ^{119}Sn -Satelliten ($^1J_{^{119}\text{Sn},^{119}\text{Sn}} = 1594.8$ Hz) umgeben sind. Dementsprechend zeigt auch das ^1H -NMR-Spektrum von **232** getrennte Singulets bei $\delta = 1.48$ und 1.53 ppm für die chemisch inäquivalenten *t*Bu-Gruppen. Während die 3J -Kopplungen zu den Sn-Atomen aufgelöst werden können ($^3J_{\text{H},^{117}\text{Sn}} = 62.9$ bzw. 61.8 Hz, $^3J_{\text{H},^{119}\text{Sn}} = 65.8$ bzw. 64.5 Hz), wird für die 4J -Kopplungen zum jeweils anderen Brückenatom lediglich ein Satz an Satelliten für beide Zinnisotope detektiert ($^4J_{\text{H},^{117/119}\text{Sn}} = 5.6$ bzw. 5.5 Hz). Im Vergleich zu den gespannten [1]Manganoarenophanen **229–231** ist die Separierung der ^1H -NMR-Resonanzen der C_5H_4 -Protonen ($\delta = 4.17, 4.21$ ppm, $\Delta\delta = 0.04$ ppm) weniger stark ausgeprägt. Die Protonen der C_6H_5 -Einheit werden als drei getrennte Signale ($\delta = 4.57, 4.68, 4.94$ ppm) mit einem Integrationsverhältnis von 1:2:2 beobachtet, wobei der Abstand der *ortho*- und *meta*-Protonen ($\Delta\delta = 0.26$ ppm) erwartungsgemäß kleiner ist als in **229–231**. Des Weiteren werden die ^{13}C -NMR-Signale der C_{ipso} -Atome ($\delta = 77.2, 84.4$ ppm) im gleichen Bereich wie die zugehörigen CH-Gruppen (C_5H_4 : $\delta = 72.6, 78.4$ ppm, C_6H_5 : $\delta = 71.7, 74.3, 82.8$ ppm) aufgefunden. Die NMR-spektroskopischen Parameter lassen für **232** somit eine eher ungespannte Natur vermuten, was aufgrund der zweiatomigen *ansa*-Brücke auch zu erwarten ist.

5.2 Darstellung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}t\text{Bu}_2)\text{S}]$ (**233**)

Die Neigung von Sn–Sn-*ansa*-Brücken zur Insertion von Chalkogenen wird weiterhin durch die Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}_2t\text{Bu}_4]$ (**232**) mit elementarem Schwefel in C_6D_6 bestätigt. Nach drei Tagen bei 40 °C kann hierbei vollständiger Umsatz beobachtet werden.

Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie liefert $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}t\text{Bu}_2)\text{S}]$ (**233**) als roten Feststoff in guten Ausbeuten von 63% (Abbildung 90).

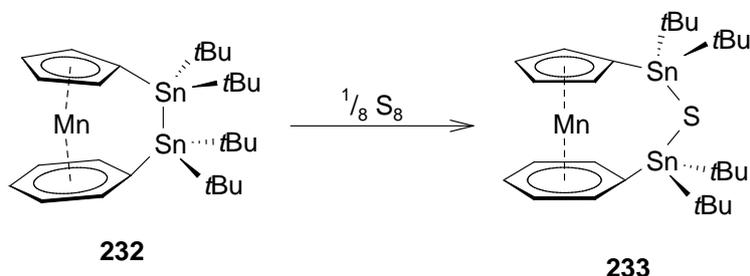


Abbildung 90. Umsetzung von **232** mit elementarem Schwefel.

Die Identität von **233** in Lösung wird eindeutig durch NMR-Spektroskopie bestätigt. Demnach zeigt das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zwei Singulets bei $\delta = 27.6$ und 42.9 ppm, welche im Vergleich zu **232** Hochfeld-verschoben auftreten. Die Insertion des Schwefelatoms in die *ansa*-Brücke ist zudem mit einer deutlichen Abnahme der ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Kopplungskonstanten ($^1J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} = 207.8$ bzw. 208.4 Hz, $^1J_{^{119}\text{Sn},^{119}\text{Sn}} = 216.9$ bzw. 216.3 Hz) verbunden. Ähnliche Befunde wurden bereits für $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_2)_2\text{S}]$ (**234**),^[72] $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}_2)_2\text{S}]$ (**235**)^[118] und $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Sn}t\text{Bu}_2)\text{S}]$ (**176**; siehe II.1.4.4) erhalten. Im Gegensatz zu **232** sind im ^1H -NMR-Spektrum insgesamt nur vier Signale für die aromatischen CH-Gruppen ($\delta = 3.94, 4.10, 4.57, 4.77$ ppm) detektierbar, welche ein relatives Integrationsverhältnis von 2:2:3:2 aufweisen. Der Einbau des Schwefelatoms führt außerdem zu einer geringen Hochfeldverschiebung der ^1H -NMR-Signale der *t*Bu-Gruppen (**232**: $\delta = 1.48, 1.53$ ppm; **233**: $\delta = 1.41, 1.47$ ppm), wobei diese erneut von ^{117}Sn - ($^3J_{\text{H},^{117}\text{Sn}} = 73.3$ bzw. 73.0 Hz) und ^{119}Sn -Satelliten ($^3J_{\text{H},^{119}\text{Sn}} = 76.7$ bzw. 76.0 Hz) umgeben sind. Die ungespannte Natur des Komplexes kommt ebenfalls in der chemischen Verschiebung der C_{ipso} -Atome ($\delta = 69.6, 80.6$ ppm) im ^{13}C -NMR-Spektrum zum Ausdruck, welche in einem ähnlichen Bereich wie die Signale der CH-Einheiten ($\delta = 71.6\text{--}80.8$ ppm) liegt.

UV-Vis-spektroskopische Studien an **165–167** bestätigen die wohl-dokumentierte Blauverschiebung der langwelligsten Absorptionsbande mit zunehmender Moleküldeformation.^[279,283,284] Mit einem Absorptionsmaximum im Bereich gespannter [1]Trovacenophane zeigt **170** hingegen eine deutliche Abweichung von diesem Trend.^[283,287] Die Umsetzung von **165** mit [Pt(PEt₃)₃] führte zur oxidativen Addition der B–B-Bindung an das niedervalente Platinzentrum, verbunden mit einer signifikanten Abnahme der Ringspannung [**172**: $\alpha = 7.17(40)/7.18(31)^\circ$; Abbildung 91]. Im Gegensatz dazu beeinflusst die Insertion von Chalkogenen in die Sn–Sn-Bindung von **167** die Geometrie der Sandwicheinheit erwartungsgemäß nur geringfügig.

Zur selektiven Darstellung von [*n*]Trovacenophanen wurde zunächst die Dimetallierung von [V(η^5 -C₅H₅)(η^7 -C₇H₇)] (**15**) optimiert,^[46] wobei **199** durch Umsetzung von **15** mit einem Gemisch aus BuLi und pmdta in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden konnte (Abbildung 92). In diesem Zusammenhang konnte zudem die exakte Zusammensetzung von Dilithiotrovacenen aufgeklärt und dessen Molekülstruktur im Festkörper bestimmt werden.

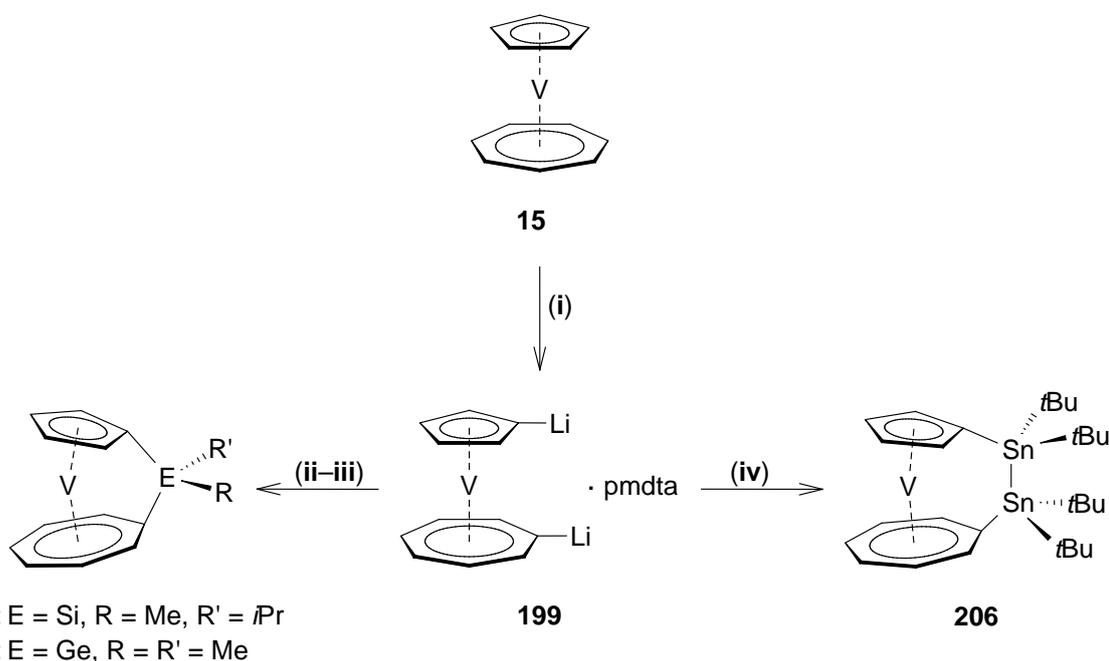


Abbildung 92. Selektive Dimetallierung von **15** und Synthese von [*n*]Trovacenophanen (*n* = 1, 2). Reagenzien: (i): BuLi/pmdta; (ii): Cl₂SiMe*i*Pr; (iii): Cl₂GeMe₂; (iv): Cl₂Sn₂*t*Bu₄.

199 liegt als dimere Spezies vor, in welcher zwei Trovaceneinheiten über verbrückende Lithiumatome miteinander verbunden sind. Nachfolgende Umsetzung von **199** mit

verschiedenen Elementdihalogeniden ermöglichte die Darstellung der $[n]$ Trovacenophane **202**, **203** ($n = 1$) und **206** ($n = 2$; Abbildung 92). Erwartungsgemäß zeigen die Kristallstrukturen von **202** [$\alpha = 18.33(13)^\circ$] und **203** [$\alpha = 17.65(16)^\circ$] eine große Ähnlichkeit zu der des bereits bekannten $[1]$ Silatrovacenophans **198** [$\alpha = 17.26(9)^\circ$]^[305] und bestätigen somit deren gespannten Charakter. Im Unterschied hierzu wirkt sich die Verknüpfung der Ringliganden mit einer zweiatomigen Sn–Sn-Brücke kaum auf die Geometrie des Sandwichgerüsts aus [**206**: $\alpha = 1.02(26)^\circ$; Abbildung 92]. ESR-spektroskopische Untersuchungen an **202**, **203** und **206** untermauern frühere Befunde, wonach die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante a_{iso} mit zunehmendem Kippwinkel α abnimmt.^[46,305] Die Übergangsmetall-vermittelte Polymerisation der Silizium-verbrückten $[1]$ Trovacenophane **123** und **202** konnte mit Hilfe von Karstedt's Katalysator bei erhöhten Temperaturen verwirklicht werden (Abbildung 93). Die ESR-Spektren der erhaltenen Poly(trovacenyilsilane) **208** und **209** zeigen hierbei jeweils nur ein breites Signal, welches keine Hyperfeinkopplung zu den Vanadiumzentren erkennen lässt. Die durchschnittlichen Molekulargewichte von **208** und **209** wurden durch GPC- und DLS-Studien zu mindestens $M_n = 1.0 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ (**208**) bzw. $M_n = 5.6 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (**209**) mit moderaten Polydispersitäten (**208**: $M_w/M_n = 2.31$; **209**: $M_w/M_n = 1.64$) bestimmt. Somit sind die Polymerketten im Mittel aus 38 (**208**) bzw. 20 (**209**) Wiederholungseinheiten aufgebaut.

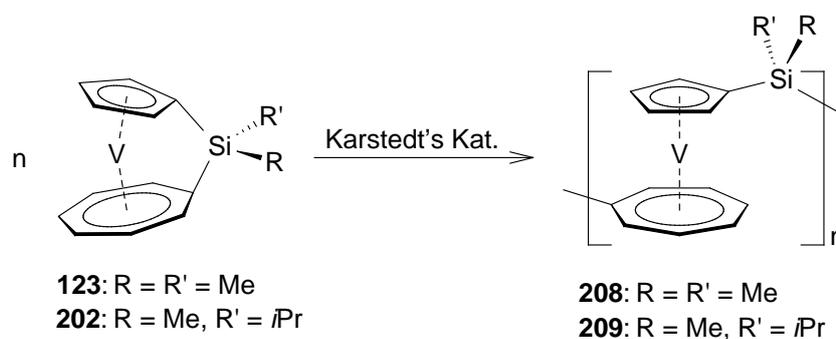


Abbildung 93. Übergangsmetall-vermittelte Polymerisation von **123** und **202**.

Durch Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**) mit BuLi in Gegenwart von pmdta konnte erstmals ein Sandwichkomplex mit einem Cot-Liganden selektiv in 1,1'-Position dilithiiert werden (Abbildung 94). Analog zu verwandten Spezies liegt **178** im Kristall als Dimer vor, in welchem die Sandwicheinheiten über Lithiumbrücken verbunden sind.^[33,44] Während alle Versuche zur Synthese gespannter $[1]$ Titanoarenophane scheiterten,

III Zusammenfassung

ermöglichte die Umsetzung von **178** mit geeigneten Elementdichloriden die Isolierung der $[n]$ Titanoarenophane **189–191** ($n = 2, 3$; Abbildung 94). Die paramagnetischen *ansa*-Komplexe **189–191** wurden hierbei eindeutig durch Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Demnach erweist sich lediglich **189** [$\alpha = 5.58(13)^\circ$] als moderat gespanntes System, wohingegen **190** [$\alpha = 1.84(11)^\circ$] und **191** [$\alpha = 0.91(23)^\circ$] eine ungespannte, coplanare Anordnung der π -Liganden aufweisen.

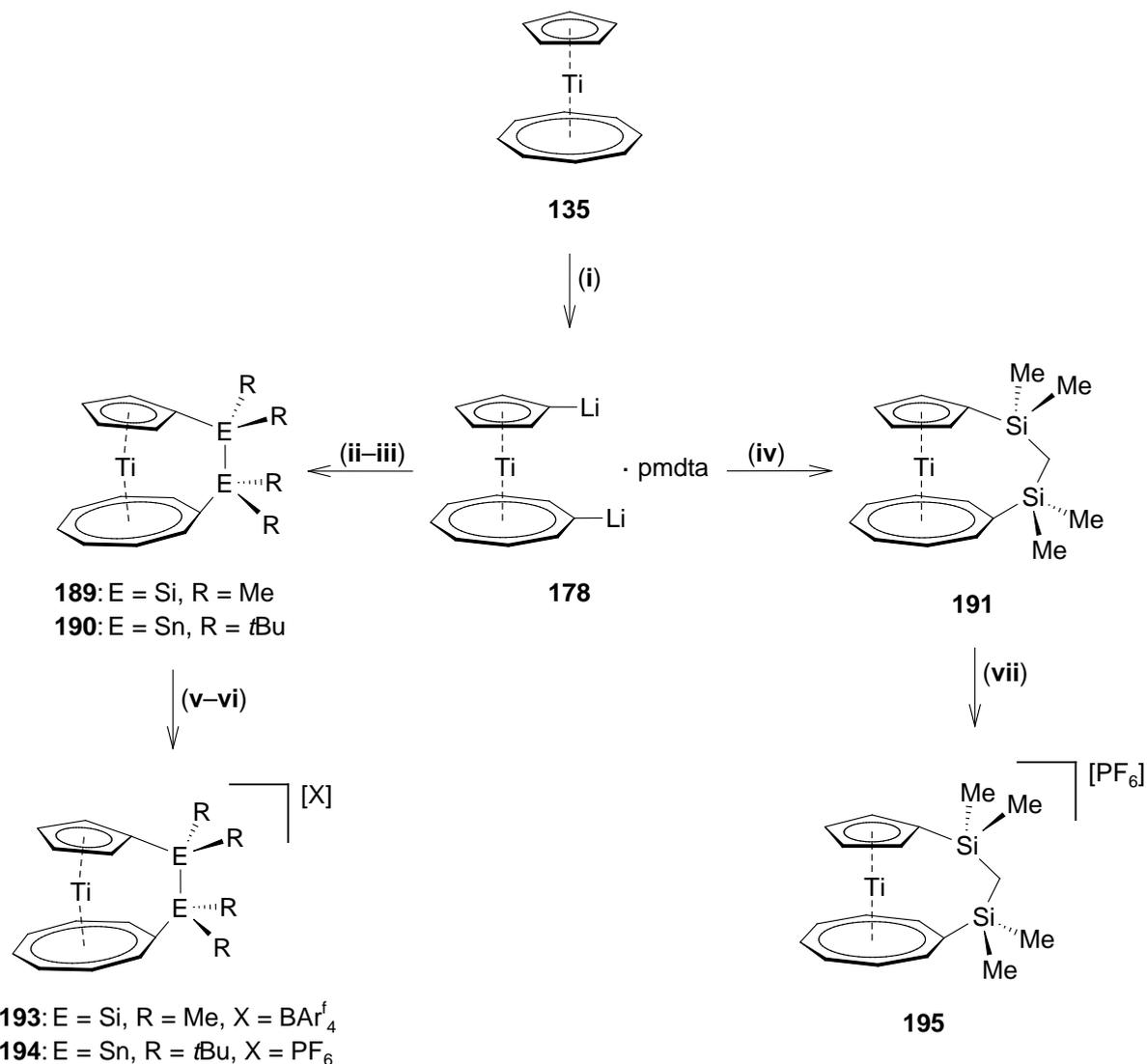


Abbildung 94. Selektive Dimetallierung von **135** sowie Darstellung und Reaktivität von $[n]$ Titanoarenophanen ($n = 2, 3$). Reagenzien: (i): BuLi/pmdta; (ii): Cl₂Si₂Me₄; (iii): Cl₂Sn₂*t*Bu₄; (iv): (ClSiMe₂)₂CH₂; (v): [Fe(η^5 -C₅H₅)₂][BAR^f₄]; (vi): [Fe(η^5 -C₅H₅)₂][PF₆]; (vii): [Fe(η^5 -C₅H₅)₂][PF₆].

Durch Einelektronen-Oxidation mit [Fe(η^5 -C₅H₅)₂][X] (X = BAR^f₄, PF₆) konnten **189–191** nachfolgend selektiv in die entsprechenden Kationen **193–195** überführt werden

(Abbildung 94).^[288,331] Die Oxidation ist hierbei mit einer Verkürzung der Ti–C-Bindungslängen um durchschnittlich 0.06–0.07 Å sowie einer Abnahme des Ring–Ring-Abstands um 0.17–0.20 Å im Vergleich zu den Neutralverbindungen **189–191** verbunden.

Mit der Darstellung von **212** gelang zudem erstmals die Dimetallierung eines paramagnetischen Sandwichkomplexes der Zusammensetzung $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**: $M = \text{Cr}$), wobei die Selektivität eindeutig durch Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie belegt werden konnte (Abbildung 95). Demnach ist pro Sandwichmolekül ein pmdda-Ligand koordiniert und **212** weist im Feststoff eine dimere Struktur auf.^[33,44]

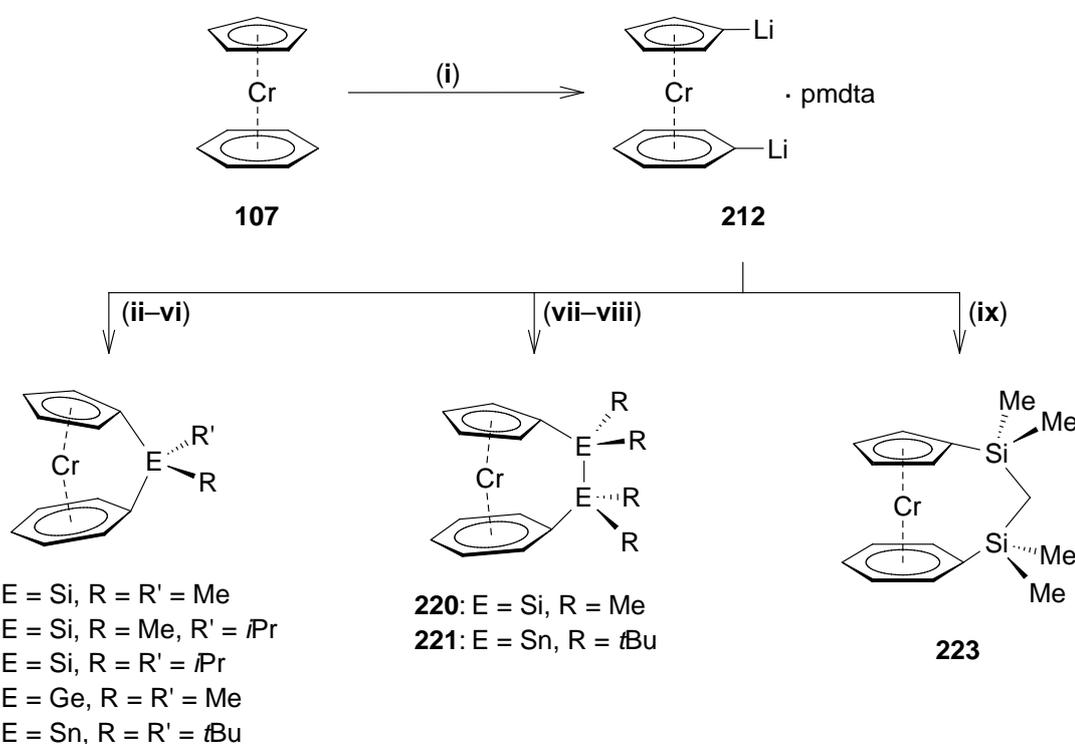


Abbildung 95. Selektive Dilithiierung von **107** und Darstellung von [*n*]Chromoarenophanen ($n = 1, 2, 3$). Reagenzien: (i): BuLi/pmdta; (ii): Cl_2SiMe_2 ; (iii): $\text{Cl}_2\text{SiMeiPr}$; (iv): $\text{Cl}_2\text{Si}i\text{Pr}_2$; (v): Cl_2GeMe_2 ; (vi): $\text{Cl}_2\text{Sn}i\text{Bu}_2$; (vii): $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$; (viii): $\text{Cl}_2\text{Sn}_2i\text{Bu}_4$; (ix): $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{CH}_2$.

Nachfolgende Umsetzung von **212** mit Gruppe 14-Elementdichloriden lieferte die [*n*]Chromoarenophane **215–219** ($n = 1$), **220–221** ($n = 2$) und **223** ($n = 3$), welche zweifelsfrei durch Elementaranalysen und Massenspektrometrie identifiziert werden konnten (Abbildung 95). Im Vergleich zu analogen *ansa*-Verbindungen des Trochrocens (**16**)^[306] und Bis(benzol)chroms (**10**)^[38,215] lassen die Kristallstrukturen von **216** [$\alpha = 20.35(24)^\circ$] und **220**

$[\alpha = 4.54(15)^\circ]$ eine größere Ringspannung vermuten. Die Insertion einer $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Einheit in die $\text{Sn}-C_{\text{ipso}}$ -Bindung zum Sechsring von **219** ist erwartungsgemäß mit einer deutlichen Verringerung der Moleküldeformation verbunden [**219**: $\alpha = 15.37(20)^\circ$; **226**: $\alpha = 6.85(57)^\circ$]. UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen an **107**, **215**, **218–221** und **223** offenbaren keinen Zusammenhang zwischen geometrischen und spektroskopischen Parametern, weshalb eine Abschätzung der Ringspannung für diese *ansa*-Komplexe ohne Röntgenstrukturanalysen nicht möglich war.

Durch die Synthese von **228–231** wurde die Reihe an bekannten [1]Manganoarenophanen systematisch erweitert,^[40] wobei die Labilität von **228** und **230** in Lösung eine analysenreine Isolierung verhinderte (Abbildung 96).

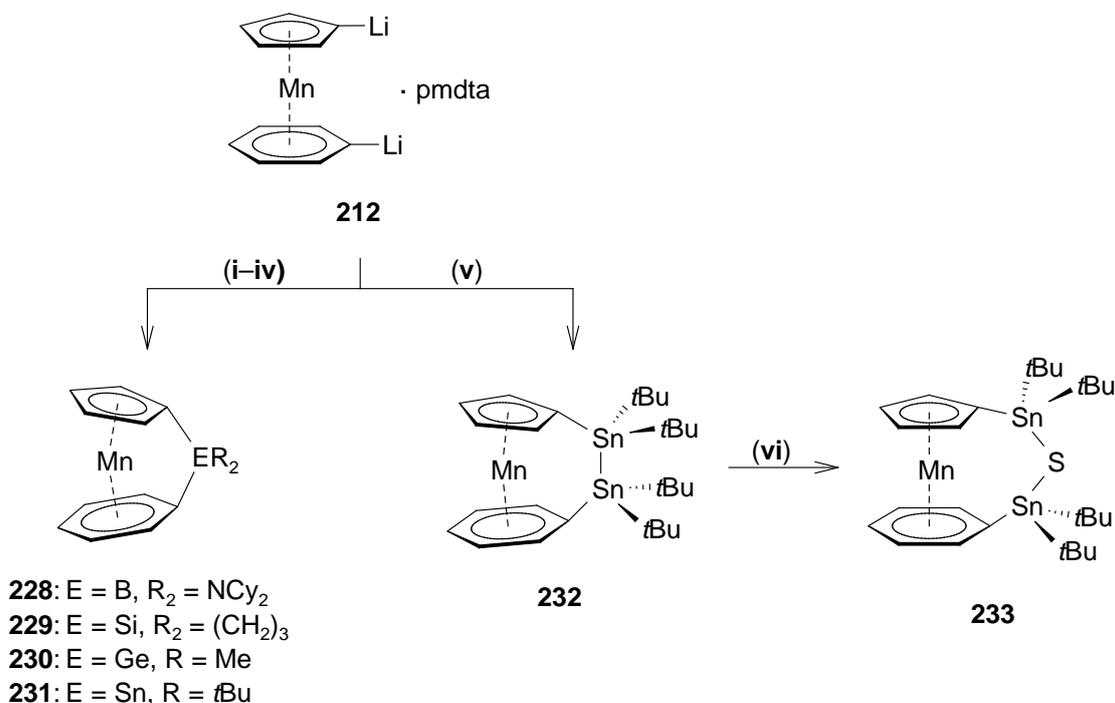


Abbildung 96. Synthese von [*n*]Manganoarenophanen ($n = 1, 2$) und Reaktivität von **232**. Reagenzien: (i): Cl_2BNCy_2 ; (ii): $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3$; (iii): Cl_2GeMe_2 ; (iv): $\text{Cl}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2$; (v): $\text{Cl}_2\text{Sn}_2t\text{Bu}_4$; (vi): $1/8 \text{S}_8$.

Eine eindeutige Charakterisierung von **228–231** gelang durch NMR-Spektroskopie in Lösung. Während die ^1H -NMR-Spektren keine eindeutigen Aussagen über das Ausmaß der Ringspannung in diesen Verbindungen erlauben, lassen die Hochfeldverschiebungen der C_{ipso} -Atome in den ^{13}C -NMR-Spektren eine ausgeprägte Verzerrung für **229–231** erwarten. Im Unterschied dazu sprechen die NMR-Daten von **232** für eine eher ungespannte Natur der

Sandwicheinheit. **232** konnte durch Umsetzung mit elementarem Schwefel zudem in das [3]Manganoarenophan **233** überführt werden (Abbildung 96).

shift of the lowest-energy absorption band depending on the degree of molecular distortion.^[279,283,284] By contrast, **170** deviates considerably from this trend and shows a visible band commonly observed for strained [1]trovacenophanes.^[283,287] Reaction of **165** with [Pt(PEt₃)₃] resulted in the oxidative addition of the B–B-bond to the low-valent platinum center accompanied by a notable reduction of ring strain [**172**: $\alpha = 7.17(40)/7.18(31)^\circ$; Figure 1]. As expected, the insertion of chalcogens into the Sn–Sn-bond of **167** only marginally affects the geometry of the sandwich framework.

In addition, the selective dimetalation of [V(η^5 -C₅H₅)(η^7 -C₇H₇)] (**15**) was successfully optimized,^[46] affording **199** almost quantitatively upon treatment of **15** with a mixture of BuLi and pmdta (Figure 2). In this context, the exact composition of dilithiotrovacene was verified and its molecular structure could be elucidated by X-ray diffraction for the first time.

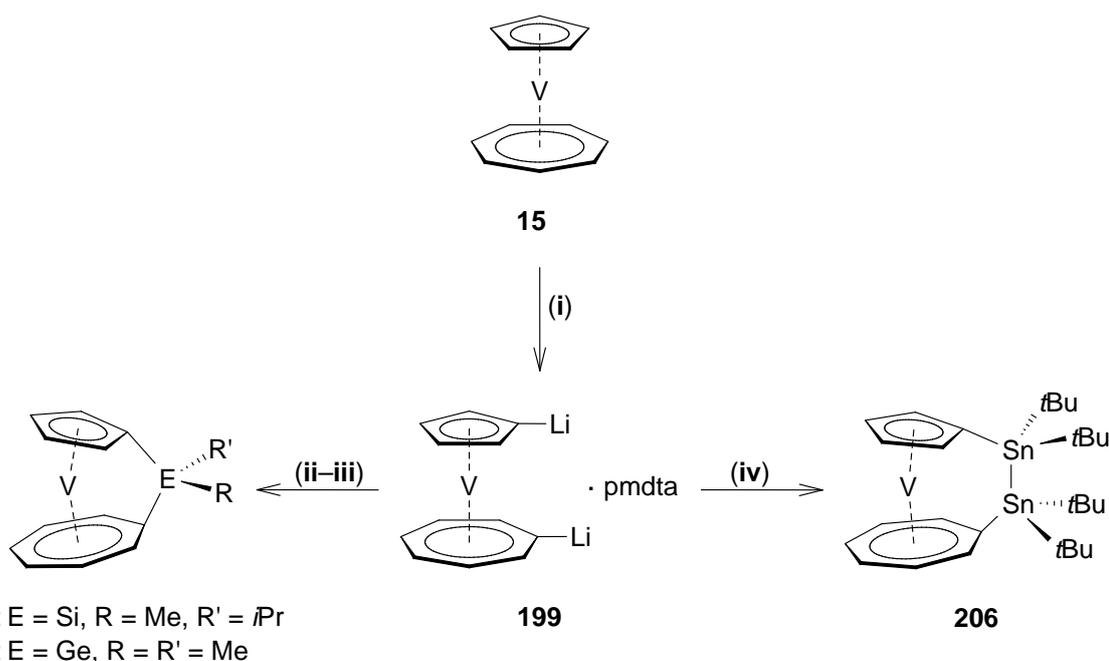


Figure 2. Selective dimetalation of **15** and syntheses of [*n*]trovacenophanes (*n* = 1, 2). Reagents: (i): BuLi/pmdta; (ii): Cl₂SiMe*i*Pr; (iii): Cl₂GeMe₂; (iv): Cl₂Sn₂*t*Bu₄.

In the solid state, **199** features a dimeric structure with two trovacene subunits connected by bridging lithium atoms. Subsequent reaction of **199** with various element dihalides afforded the [*n*]trovacenophanes **202**, **203** (*n* = 1) and **206** (*n* = 2; Figure 2). As anticipated, the molecular structures of **202** [$\alpha = 18.33(13)^\circ$] and **203** [$\alpha = 17.65(16)^\circ$] strongly resemble that of the known [1]silatrovacenophane **198** [$\alpha = 17.26(9)^\circ$],^[305] thus confirming the strained character of these species. By contrast, the introduction of a diatomic Sn–Sn-bridge only

marginally affects the geometry of the sandwich unit in **206** [$\alpha = 1.02(26)^\circ$; Figure 2]. ESR-spectroscopic studies on **202**, **203** and **206** further highlight the previously observed trend that the hyperfine coupling constant a_{iso} is reduced with increasing tilt-angles α .^[46,305] Transition-metal mediated polymerization of the silicon-bridged [1]trovacenophanes **123** and **202** was accomplished by employing Karstedt's catalyst at elevated temperatures (Figure 3). The ESR-spectra of the resulting poly(trovacenyilsilanes) **208** and **209** both feature only a single broad resonance without any identifiable hyperfine coupling to the vanadium metal centers. The averaged molecular weights of **208** and **209** were determined by GPC- and DLS-studies to at least $M_n = 1.0 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ (**208**) and $M_n = 5.6 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (**209**), respectively, with moderate polydispersities (**208**: $M_w/M_n = 2.31$; **209**: $M_w/M_n = 1.64$). Consequently, the polymer chains approximately consist of 38 (**208**) and 20 (**209**) repeating units.

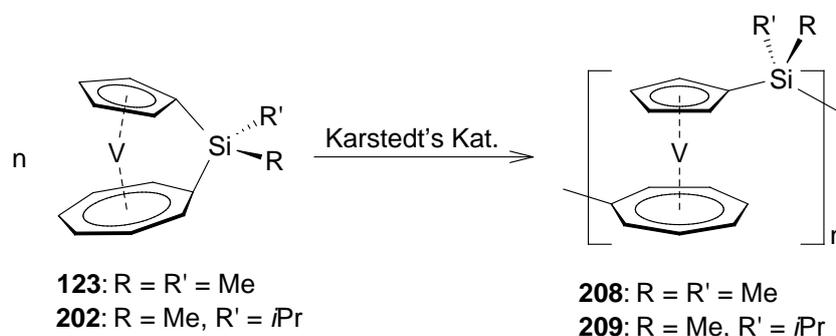


Figure 3. Transition metal catalyzed polymerization of **123** und **202**.

Addition of BuLi in the presence of pmdta to $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**) enabled unprecedented dilithiation of a sandwich complex featuring the Cot-ligand (Figure 4). Similar to related species, **178** is dimeric in the solid state with two sandwich units linked by lithium spacers.^[33,44] While all efforts to generate [1]titanoarenophanes remained unsuccessful, several derivatives with di- and triatomic *ansa*-bridges were obtained by reaction of **178** with suitable element dichlorides (Figure 4). Paramagnetic **189–191** were reasonably characterized by mass spectrometry, micro analysis and X-ray diffraction. Accordingly, only **189** [$\alpha = 5.58(13)^\circ$] can be considered as a moderately strained *ansa*-complex, while **190** [$\alpha = 1.84(11)^\circ$] and **191** [$\alpha = 0.91(23)^\circ$] reveal an unstrained arrangement of the π -ligands.

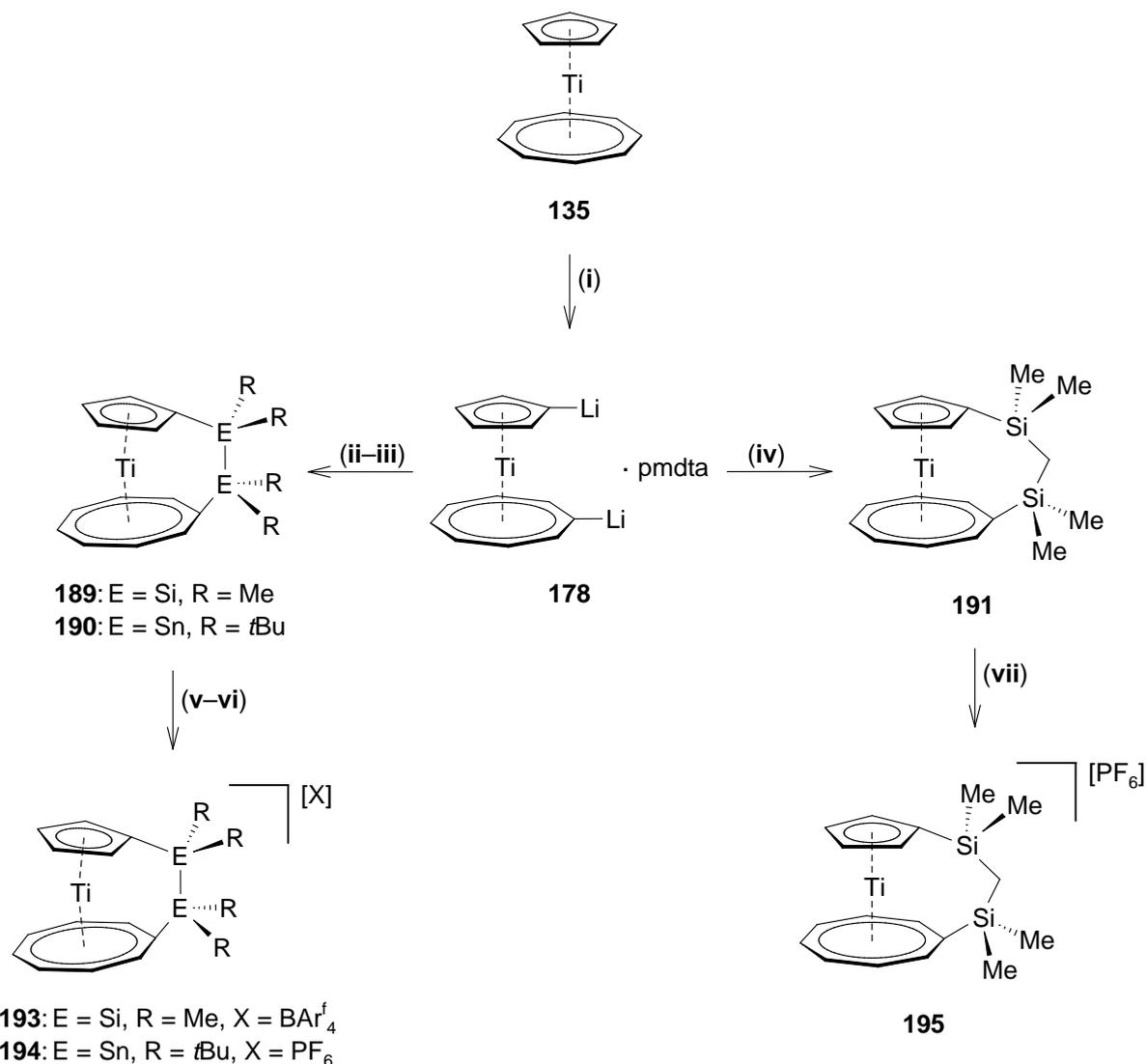


Figure 4. Selective dimetalation of **135** as well as preparation and reactivity of [*n*]titanoarenophanes (*n* = 2, 3). Reagents: (i): BuLi/pmdta; (ii): Cl₂Si₂Me₄; (iii): Cl₂Sn₂*t*Bu₄; (iv): (ClSiMe₂)₂CH₂; (v): [Fe(η^5 -C₅H₅)₂][BAR^f₄]; (vi): [Fe(η^5 -C₅H₅)₂][PF₆]; (vii): [Fe(η^5 -C₅H₅)₂][PF₆].

Subsequent one-electron oxidation of **189–191** with [Fe(η^5 -C₅H₅)₂][X] (X = BAR^f₄, PF₆) led to the selective formation of the corresponding cations **193–195** (Figure 4). The oxidation is accompanied by a shortening of the Ti–C-bond lengths by about 0.06–0.07 Å and consequently by a reduction of the interannular ring–ring-distance by 0.17–0.20 Å with respect to the neutral precursors **189–191**.

The successful synthesis of **212** provided the first example for the dilithiation of a paramagnetic sandwich complex of the type [M(η^5 -C₅H₅)(η^6 -C₆H₆)] (**107**: M = Cr; Figure 5). The selectivity of the dimetalation was eventually verified by elemental analysis and X-ray

diffraction. Accordingly, one pmdta molecule is coordinated to each sandwich fragment and again, **212** features a dimeric structure.^[33,44]

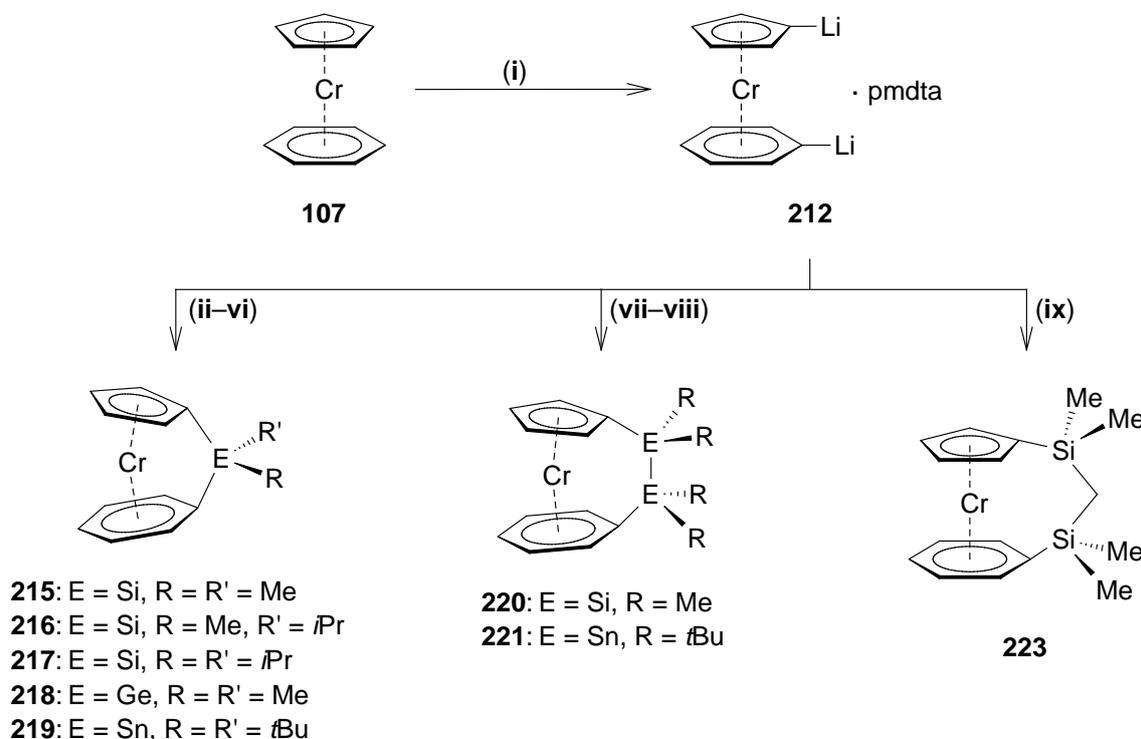


Figure 5. Selective dilithiation of **107** and syntheses of [*n*]chromoarenophanes (*n* = 1, 2, 3). Reagents: **(i)**: BuLi/pmdta; **(ii)**: Cl₂SiMe₂; **(iii)**: Cl₂SiMe*i*Pr; **(iv)**: Cl₂Si*i*Pr₂; **(v)**: Cl₂GeMe₂; **(vi)**: Cl₂Sn*t*Bu₂; **(vii)**: Cl₂Si₂Me₄; **(viii)**: Cl₂Sn₂*t*Bu₄; **(ix)**: (ClSiMe₂)₂CH₂.

Subsequent reaction of **212** with group 14 element dichlorides enabled the isolation of the [*n*]chromoarenophanes **215–219** (*n* = 1), **220–221** (*n* = 2) and **223** (*n* = 3), which were identified by elemental analysis and mass spectrometry (Figure 5). In comparison to related *ansa*-complexes of trochroene (**16**)^[306] and bis(benzene)chromium (**10**),^[38,215] the molecular structures of **216** [$\alpha = 20.35(24)^\circ$] and **220** [$\alpha = 4.54(15)^\circ$] reveal the presence of larger ring strain. As expected, the insertion of a {Pt(PEt₃)₂}-fragment into the Sn–C_{*ipso*}-bond to the six-membered ring of **219** results in a substantial decrease of molecular distortion [**219**: $\alpha = 15.37(20)^\circ$; **226**: $\alpha = 6.85(57)^\circ$]. No correlation between geometric and spectroscopic parameters could be deduced on the basis of UV-Vis-spectroscopic studies on **107**, **215**, **218–221** and **223**. Consequently, the degree of ring strain present in these *ansa*-species could not be evaluated without crystallographic studies.

With the preparation of **228–231**, the range of [1]manganoarenophanes has been expanded systematically,^[40] while the lability of **228** and **230** in solution prevented their isolation as analytically pure materials (Figure 6).

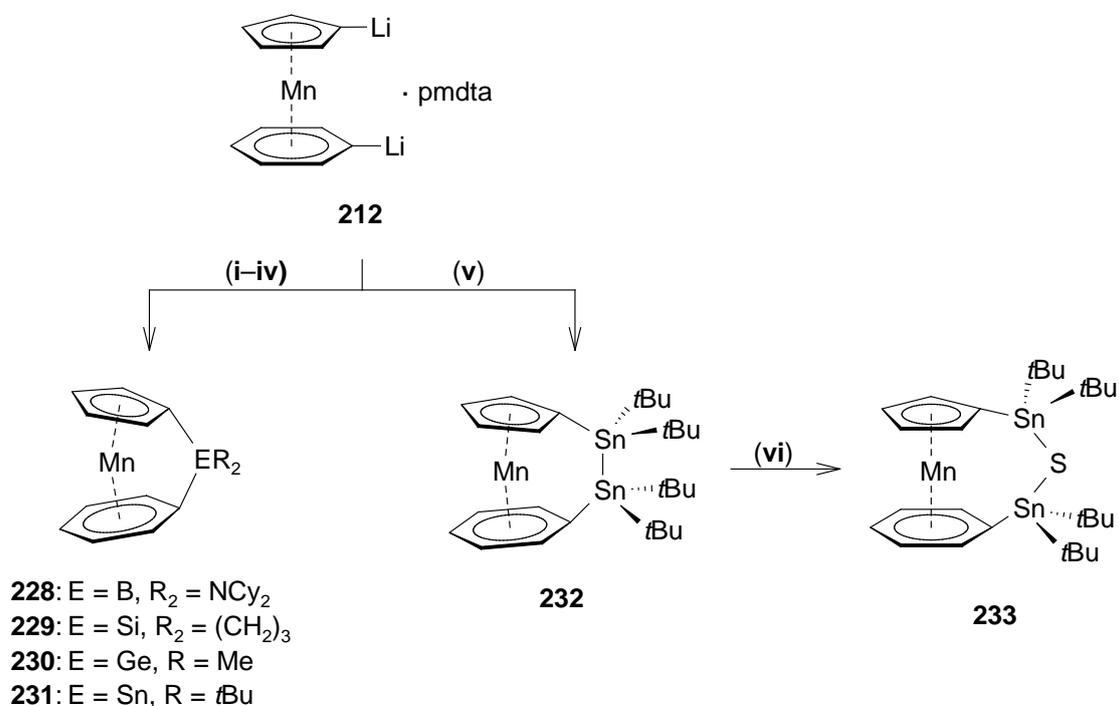


Figure 6. Syntheses of [*n*]manganoarenophanes (*n* = 1, 2) and reactivity of **232**. Reagents: (i): Cl₂BNCy₂; (ii): Cl₂Si(CH₂)₃; (iii): Cl₂GeMe₂; (iv): Cl₂Sn*t*Bu₂; (v): Cl₂Sn₂*t*Bu₄; (vi): 1/8 S₈.

228–231 were unambiguously characterized by NMR spectroscopy in solution. While the ¹H NMR spectra do not reveal a distinct trend regarding the molecules distortion, the high field shift of the C_{ipso} atoms in the ¹³C NMR spectra clearly suggest a strained nature of **229–231**. By contrast, the NMR spectroscopic data of **232** imply an unstrained character of the sandwich backbone. The latter species was also successfully converted to the [3]manganoarenophane **233** by reaction with elemental sulfur (Figure 6).

V. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Verfahren

1.1 Arbeitstechnik und Analytik

Sämtliche Reaktionen wurden mit der üblichen Schlenk- und Kanülentechnik unter einer Argonatmosphäre oder in einer Glovebox der Firma MBraun durchgeführt. Alle nichthalogenierten Lösemittel wurden nach den üblichen Standardmethoden absolutiert und vor der Verwendung entgast: Pentan, Hexan, Et₂O (Natrium-Kalium-Legierung), Benzol, Heptan, thf (Kalium), Toluol (Natrium). CH₂Cl₂ wurde durch ein *Solvent Purification System* der Firma MBraun getrocknet. Alle deuterierten Lösemittel (C₆D₆, CD₂Cl₂, CD₃NO₂) wurden vor der Verwendung durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und ebenso wie nichtdeuterierte Lösemittel über aktiviertem Molekularsieb (4 Å) gelagert.

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten der Firma Bruker aufgenommen: Avance 200 (¹H: 200.13 MHz, ¹¹B: 64.29 MHz, ³¹P: 81.01 MHz), Avance 500 (¹H: 500.13 MHz, ¹¹B: 160.46 MHz, ¹³C: 125.76 MHz, ²⁹Si: 99.36 MHz, ³¹P: 202.45 MHz, ¹¹⁹Sn: 186.50 MHz) und DMX 600 (¹H: 600.13 MHz, ¹³C: 150.92 MHz). Die Messtemperatur betrug 296 K. Alle ¹¹B{¹H}-, ¹³C{¹H}-, ²⁹Si{¹H}-, ³¹P{¹H}-, ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren wurden unter ¹H-Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standard der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurde das Restprotonensignal des Lösemittels (¹H) oder das Lösemittelsignal selbst (¹³C) herangezogen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm und bezieht sich auf SiMe₄ (¹H, ¹³C, ²⁹Si), BF₃·OEt₂ (¹¹B), 85% H₃PO₄ (³¹P) oder SnMe₄ (¹¹⁹Sn) als externen Standard.

Die ESR-Spektren wurden in Zusammenarbeit mit der Universität Bristol auf einem Bruker ESP300E X-Band-Spektrometer mit einem Hewlett-Packard 5350B Mikrowellenfrequenzmessgerät in thf aufgenommen. Das Magnetfeld wurde unter Verwendung von DPPH (2,2-Diphenyl-1-picryl-hydrazil; $g = 2.0036$) als Standard kalibriert. Die Spektrensimulationen wurden mit dem Bruker Simfonia Programmpaket durchgeführt.

Die UV-Vis-Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen: Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis-Spektrometer, Shimadzu UV Mini 1240 UV/Vis-Spektrometer, JASCO V-660 UV-Vis Spektrometer.

Die quantitative CHN-Bestimmung wurde mit einem vario MICRO CUBE der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Die Elementaranalyse der Verbindung $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7)\text{Si}_2\text{Me}_4][\text{BAr}^f_4]$ (**193**) wurde in Kooperation mit der Universität Bielefeld bestimmt.

Die Massenspektren wurden auf einem Varian 320-MS SQ Mass Spectrometer (EI, 70 eV) gemessen. Alle GC/MS-Experimente wurden an folgendem Gerät der Firma Hewlett-Packard durchgeführt: HP GCD 1801A.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Ian Manners* wurden an folgendem Gerät der Firma Malvern Instruments die DLS-Spektren aufgenommen: Nanosizer-S Photonen-Korrelations-Spektrometer.

Die GPC-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Ian Manners* auf einem Malvern RI Max Chromatograph durchgeführt, welcher zusätzlich mit einem UV-Vis-Detektor ($\lambda = 567 \text{ nm}$) ausgestattet ist. Als Laufmittel wurde thf (1.0 mL min^{-1}) eingesetzt und die Fraktionierung wurde durch Verwendung einer T6000M-Säule bei $35 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Die Molekulargewichte werden relativ zu monodispersen Polystyrolstandard angegeben.

1.2 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden in Anlehnung an bekannte Literaturvorschriften synthetisiert: NaCp ,^[392] Cl_2BNCy_2 ,^[393] $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$,^[394] $\text{Cl}_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$,^[395] $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)$,^[395] $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{CH}_2$,^[396] $\text{Cl}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2$,^[397] $\text{Cl}_2\text{Sn}_2t\text{Bu}_4$,^[397] $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$,^[398] $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$,^[399] $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2]$,^[400] $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**),^[44] $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**),^[307] $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**15**),^[46] $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$ (**123**),^[304] $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**),^[244] $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**101**),^[40] $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{PF}_6]$,^[333] $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{BAr}^f_4]$ wurde von Dr. *T. Kupfer* zur Verfügung gestellt.

BuLi wurde als 2.5 M Lösung in Hexan eingesetzt. Karstedt's Katalysator wurde als eine Lösung in Xylol (2.1–2.3% wt. Pt) verwendet. Cycloheptatrien wurde vor der Verwendung destilliert und bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Pmdta wurde vor der Verwendung über Kalium getrocknet und unter einer Argon-Atmosphäre destilliert.

Alle anderen Verbindungen wurden käuflich erworben und in der erhaltenen Qualität eingesetzt.

2. $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**14**)

2.1 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**14**)

Zu einer Lösung von $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ (8.00 g, 23.96 mmol) in thf (40 mL) wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von NaCp (4.20 g, 47.68 mmol) in thf (40 mL) tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch auf RT erwärmen und rührt für weitere 20 h. Die so erhaltene rote Suspension wird daraufhin unter Kühlung ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu einer Mischung aus Mg-Spänen (2.04 g, 83.92 mmol), Cycloheptatrien (5 mL) und einer Spatelspitze FeCl_3 in thf (20 mL) gegeben. Anschließend wird auf RT erwärmt und der Reaktionsansatz über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und Sublimation bei $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10^{-3} mbar) wird $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**14**) (2.50 g, 12.25 mmol, 51%) als kristalliner, blauer Feststoff isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.91$ (s, 5H, C_5H_5), 5.43 (s, 7H, C_7H_7); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 86.4$ (s, C_7H_7), 97.0 (s, C_5H_5). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Ti}$: C 70.62, H 5.93; gef.: C 70.46, H 5.95.

2.2 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) mit $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)$

Eine Lösung von $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)$ (30.0 mg, 129.26 μmol) in Toluol (3 mL) wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) (50.0 mg, 128.45 μmol) in Hexan (10 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 1 h auf RT erwärmt und für 2.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Alle unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im HV

entfernt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des zurückbleibenden grünen Feststoffs zeigt die Bildung von Trolicen (**14**) als Hauptprodukt der Reaktion an.

2.3 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) mit $\text{Cl}_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$

Eine Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) (50.0 mg, 128.45 μmol) in Hexan (10 mL) wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und über einen Zeitraum von 1 h mit einer Lösung von $\text{Cl}_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ (30.0 mg, 129.26 μmol) in Toluol (3 mL) versetzt. Der Reaktionsansatz wird daraufhin innerhalb von 1 h auf RT erwärmt, für 2.5 h bei dieser Temperatur gerührt und alle unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration abgetrennt. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im HV entfernt und der zurückbleibende Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind lediglich Signale sichtbar, die Trolicen (**14**) und nicht umgesetztem $\text{Cl}_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ zugeordnet werden können.

2.4 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) mit $\text{Cl}_2\text{SiMeiPr}$

Zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) (0.50 g, 1.28 mmol) in Heptan (10 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise eine Lösung von $\text{Cl}_2\text{SiMeiPr}$ (0.24 g, 1.53 mmol) in Heptan (5 mL) gegeben. Der Reaktionsansatz wird daraufhin langsam auf RT erwärmt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird der während der Reaktion entstandene braune Feststoff abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im HV entfernt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neben weiteren Signalen im aromatischen Bereich lediglich die Bildung von Trolicen (**14**) an. Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn die Reaktion bei Raumtemperatur in Benzol durchgeführt wird.

2.5 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) mit $\text{Cl}_2\text{Si}i\text{Pr}_2$

Eine Lösung von $\text{Cl}_2\text{Si}i\text{Pr}_2$ (0.42 g, 2.27 mmol) in Hexan (15 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 30 min zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) (0.81 g, 2.08 mmol) in Hexan (10 mL) zugetropft. Danach wird das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt und für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Der während der Reaktion entstandene braune Feststoff wird abfiltriert, alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im HV entfernt und der grüne Rückstand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Als einziges

Reaktionsprodukt kann $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**14**) identifiziert werden. Daneben gibt es keine Hinweise, die für die Bildung einer substituierten Trolicenverbindung sprechen. Die analoge Reaktionsführung in Benzol bei RT führt zum gleichen Ergebnis.

2.6 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) mit SiCl_4

Eine Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) (10.0 mg, 25.69 μmol) in C_6D_6 (1 mL) wird bei RT mit SiCl_4 (4.4 mg, 25.90 μmol) versetzt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten lassen lediglich die Bildung von Trolicen (**14**) erkennen.

2.7 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) mit Cl_2PtBu

Eine Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) (10.0 mg, 25.69 μmol) in C_6D_6 (1 mL) wird bei RT mit Cl_2PtBu (4.2 mg, 26.42 μmol) versetzt. Aus den ^1H - und ^{31}P -Spektren lassen sich keine Rückschlüsse ziehen, die auf die Bildung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{PtBu}]$ (**162**) hindeuten.

2.8 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) mit $[\text{Cl}_2\text{ZrCp}_2]$

Eine Suspension von $[\text{Cl}_2\text{ZrCp}_2]$ (16.0 mg, 54.74 μmol) in Pentan (10 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) (20.0 mg, 51.38 μmol) in Pentan (10 mL) gegeben. Danach wird der Reaktionsansatz langsam auf RT erwärmt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Während dieser Zeit ist ein Farbumschlag der Reaktionslösung von grün nach rot sichtbar. Die Suspension wird durch Filtration von allen unlöslichen Bestandteilen befreit und das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des roten Rückstands wird im aromatischen Bereich eine Vielzahl an Signalen detektiert, die abgesehen von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**14**) keiner definierten Verbindung zugeordnet werden können.

2.9 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**165**)

Zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) (1.42 g, 3.65 mmol) in Hexan (15 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 1 h eine Lösung von $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ (0.73 g,

4.04 mmol) in Hexan (10 mL) zugetropft. Der Reaktionsansatz wird langsam auf RT erwärmt, über Nacht gerührt und filtriert. Daraufhin werden alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats im HV entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Toluol (10 x 5 mL) bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewaschen. Anschließendes Trocknen im HV liefert $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**165**) (0.32 g, 1.03 mmol, 28%) als blauen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.77$ (s, 3H, BNMe_2), 2.80 (s, 3H, BNMe_2), 2.81 (s, 3H, BNMe_2), 3.13 (s, 3H, BNMe_2), 5.04 (m, 2H, C_5H_4), 5.26 (m, 2H, C_7H_6), 5.37 (m, 2H, C_5H_4), 5.85 (m, 4H, C_7H_6); **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 42.0$ (s, BNMe_2), 45.5 (s, BNMe_2); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 40.2$ (s, BNMe_2), 40.6 (s, BNMe_2), 43.9 (s, BNMe_2), 44.1 (s, BNMe_2), 89.3 (s, CH, C_7H_6), 89.8 (s, CH, C_7H_6), 93.0 (s, CH, C_7H_6), 99.6 (s, CH, C_5H_4), 103.0 (s, CH, C_5H_4). **UV-Vis:** λ_{max} (ϵ) = 675 nm ($77\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2\text{Ti}$: C 61.62, H 7.11, N 8.98; gef.: C 61.31, H 7.00, N 8.88.

2.10 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**166**)

Eine Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) (0.50 g, 1.28 mmol) in Hexan (15 mL) wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und über einen Zeitraum von 2 h tropfenweise mit einer Lösung von $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ (0.29 g, 1.55 mmol) in Hexan (5 mL) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für weitere 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und danach langsam auf RT erwärmt. Nach dem Rühren über Nacht wird der entstandene Feststoff abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im HV entfernt. Säulenchromatographie über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel liefert $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**166**) (0.26 g, 0.82 mmol, 63%) als blauen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.28$ (s, 6H, SiMe_2), 0.50 (s, 6H, SiMe_2), 5.03 (m, 2H, C_5H_4), 5.40 (m, 2H, C_5H_4), 5.58–5.62 (m, 2H, C_7H_6), 5.72–5.78 (m, 4H, C_7H_6); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (126 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.4$ (s, SiMe_2), -2.2 (s, SiMe_2), 88.3 (s, CH, C_7H_6), 90.4 (s, CH, C_7H_6), 92.0 (s, CH, C_7H_6), 94.4 (s, *i*-C, C_7H_6), 100.5 (s, CH, C_5H_4), 104.8 (s, CH, C_5H_4), 113.0 (s, *i*-C, C_5H_4); **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (99 MHz, C_6D_6): $\delta = -19.8$ (s, SiMe_2), -12.1 (s, SiMe_2). **UV-Vis:** λ_{max} (ϵ) = 678 nm ($45\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{Ti}$: C 60.36, H 6.96; gef.: C 60.37, H 6.94.

2.11 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2\text{tBu}_4]$ (**167**)

Eine Lösung von $\text{Cl}_2\text{Sn}_2\text{tBu}_4$ (0.87 g, 1.62 mmol) in Hexan (10 mL) wird tropfenweise bei -78°C innerhalb von 1 h zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) (0.60 g, 1.54 mmol) in Hexan (15 mL) gegeben. Danach wird die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Der bei der Reaktion entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel kann $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2\text{tBu}_4]$ (**167**) (0.61 g, 0.91 mmol, 59%) als blauer Feststoff isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.43$ (s, 18H, SnCMe_3 , $J_{\text{H},117\text{Sn}} = 63.1$ Hz, $J_{\text{H},119\text{Sn}} = 66.0$ Hz, $J_{\text{H},117/119\text{Sn}} = 5.4$ Hz), 1.59 (s, 18H, SnCMe_3 , $J_{\text{H},117\text{Sn}} = 62.7$ Hz, $J_{\text{H},119\text{Sn}} = 65.6$ Hz, $J_{\text{H},117/119\text{Sn}} = 5.7$ Hz), 5.23 (m, 2H, C_5H_4), 5.44 (m, 2H, C_5H_4), 5.49 (m, 2H, C_7H_6), 5.68 (m, 2H, C_7H_6), 5.88 (m, 2H, C_7H_6); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.4$ (s, SnCMe_3 , $J_{^{13}\text{C},117\text{Sn}} = 261.7$ Hz, $J_{^{13}\text{C},119\text{Sn}} = 273.8$ Hz, $J_{^{13}\text{C},117\text{Sn}} = 41.1$ Hz, $J_{^{13}\text{C},119\text{Sn}} = 42.7$ Hz), 33.2 (s, SnCMe_3 , $J_{^{13}\text{C},117\text{Sn}} = 261.4$ Hz, $J_{^{13}\text{C},119\text{Sn}} = 273.5$ Hz), 33.3 (s, SnCMe_3), 33.3 (s, SnCMe_3), 87.3 (s, CH, C_7H_6), 90.2 (s, CH, C_7H_6 , $J_{^{13}\text{C},117\text{Sn}} = 45.4$ Hz, $J_{^{13}\text{C},119\text{Sn}} = 47.2$ Hz, $J_{^{13}\text{C},117/119\text{Sn}} = 4.3$ Hz), 94.8 (s, CH, C_7H_6 , $J_{^{13}\text{C},117/119\text{Sn}} = 36.8$ Hz), 100.2 (s, *i*-C, C_7H_6 , $J_{^{13}\text{C},117\text{Sn}} = 202.3$ Hz, $J_{^{13}\text{C},119\text{Sn}} = 211.7$ Hz, $J_{^{13}\text{C},117/119\text{Sn}} = 20.2$ Hz), 100.7 (s, CH, C_5H_4 , $J_{^{13}\text{C},117/119\text{Sn}} = 25.8$ Hz), 106.9 (s, CH, C_5H_4 , $J_{^{13}\text{C},117/119\text{Sn}} = 29.8$ Hz), 112.7 (s, *i*-C, C_5H_4 , $J_{^{13}\text{C},117\text{Sn}} = 157.4$ Hz, $J_{^{13}\text{C},119\text{Sn}} = 164.4$ Hz, $J_{^{13}\text{C},117/119\text{Sn}} = 29.6$ Hz); **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (187 MHz, C_6D_6): $\delta = -28.4$ (s, SnCMe_3 , $J_{^{119}\text{Sn},117\text{Sn}} = 1144.4$ Hz, $J_{^{119}\text{Sn},119\text{Sn}} = 1197.9$ Hz), -9.0 (s, SnCMe_3 , $J_{^{119}\text{Sn},117\text{Sn}} = 1144.4$ Hz, $J_{^{119}\text{Sn},119\text{Sn}} = 1197.9$ Hz). **UV-Vis**: $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 681$ nm (49 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{Sn}_2\text{Ti}$: C 50.35, H 6.94; gef.: C 50.37, H 6.68.

2.12 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**170**)

Eine Lösung von $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{CH}_2$ (0.28 g, 1.39 mmol) in Hexan (10 mL) wird bei -78°C tropfenweise zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**108**) (0.50 g, 1.28 mmol) in Hexan (10 mL) gegeben. Nach langsamem Erwärmen auf RT wird das Reaktionsgemisch für weitere 20 h gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im HV entfernt. Die säulenchromatographische

Reinigung über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel liefert $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**170**) (0.17 g, 0.51 mmol, 40%) als blauen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.03$ (s, 2H, CH_2), 0.16 (s, 6H, SiMe_2), 0.45 (s, 6H, SiMe_2), 5.02 (m, 2H, C_5H_4), 5.10 (m, 2H, C_5H_4), 5.53 (m, 6H, C_7H_6); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.5$ (s, SiMe_2), 0.7 (s, SiMe_2), 8.8 (s, CH_2), 86.6 (s, CH, C_7H_6), 90.2 (s, CH, C_7H_6), 90.8 (s, CH, C_7H_6), 94.9 (s, *i*-C, C_7H_6), 100.1 (s, CH, C_5H_4), 103.4 (s, CH, C_5H_4), 110.3 (s, *i*-C, C_5H_4); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.3$ (s, SiMe_2), 1.5 (s, SiMe_2). **UV-Vis**: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 666 \text{ nm}$ ($38 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{Si}_2\text{Ti}$: C 61.42, H 7.28; gef.: C 61.38, H 7.63.

2.13 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**165**) mit $\text{CN}t\text{Bu}$

In einem *J. Young*-NMR-Röhrchen wird $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**165**) (10.0 mg, 32.07 μmol) zu einer Lösung von $\text{CN}t\text{Bu}$ (5.4 mg, 64.96 μmol) in C_6D_6 (1 mL) gegeben. Nach der Zugabe kommt es sofort zu einer Verdunklung der grünen Reaktionslösung und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt Signale, die auf die Bildung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BNMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{BNMe}_2)\text{CN}t\text{Bu}]$ (**171**) hindeuten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird ein gelber Feststoff isoliert, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf die Zersetzung der Sandwicheinheit hindeutet. Bei der analogen Durchführung der Reaktion in Pentan wird nach der Lagerung der Reaktionsmischung bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls ein gelber Feststoff erhalten, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wiederum auf die Zersetzung von **171** hinweist.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.47$ (s, 9H, NCMe_3 , Isomer 1), 1.57 (s, 1.5H, NCMe_3 , Isomer 2), 2.53 (s, 0.5H, BNMe_2 , Isomer 2), 2.56 (s, 3H, BNMe_2 , Isomer 1), 2.58 (s, 3H, BNMe_2 , Isomer 1), 2.67 (s, 0.5H, BNMe_2 , Isomer 2), 2.77 (s, 0.5H, BNMe_2 , Isomer 2), 2.84 (s, 3H, BNMe_2 , Isomer 1), 2.89 (s, 0.5H, BNMe_2 , Isomer 2), 2.97 (s, 3H, BNMe_2 , Isomer 1), 5.02 (m), 5.06 (m), 5.38 (m), 5.46 (m), 5.61 (m), 5.65 (m); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (64 MHz, C_6D_6): $\delta = 40.6$ (s).

2.14 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BNMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**172**)

$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**165**) (60.0 mg, 192.40 μmol) und $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ (106.0 mg, 192.89 μmol) werden in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen in C_6D_6 (1 mL) gelöst und für 3 d auf 70 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert. Danach wird das Filtrat auf ein Volumen von 3 mL eingengt und die Lösung über Nacht bei -60 °C gelagert. Der ausgefallene kristalline Feststoff wird bei -60 °C mit Pentan (3 x 3 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Man erhält $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BNMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**172**) (105.8 mg, 142.35 μmol , 74%) als grünen Feststoff.

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.92 (dt, 9H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{H,}^{31}\text{P}} = 13.9$ Hz), 1.09 (dt, 9H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{H,}^{31}\text{P}} = 14.1$ Hz), 1.58 (m, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.70–1.80 (m, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 3.02 (s, BNMe_2), 3.22 (s, BNMe_2), 3.26 (s, BNMe_2), 3.33 (s, BNMe_2), 5.19 (m, 1H, C_5H_4), 5.29 (m, 1H, C_5H_4), 5.63 (m, 1H, C_5H_4), 5.71 (m, 2H, C_7H_6), 5.81 (m, 2H, C_7H_6), 5.95 (m, 1H, C_7H_6), 6.12 (m, 1H, C_5H_4), 6.23 (m, 1H, C_7H_6); **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160 MHz, C_6D_6): δ = 57.6 (s, BNMe_2), 62.7 (s, BNMe_2); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6): δ = 8.6 (s, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $J_{^{13}\text{C},^{195}\text{Pt}} = 15.0$ Hz), 8.9 (s, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $J_{^{13}\text{C},^{195}\text{Pt}} = 16.9$ Hz), 20.0 (m, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 20.9 (m, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 42.0 (d, BNMe_2 , $J_{^{13}\text{C},^{31}\text{P}} = 3.2$ Hz, $J_{^{13}\text{C},^{195}\text{Pt}} = 32.2$ Hz), 42.5 (d, BNMe_2 , $J_{^{13}\text{C},^{31}\text{P}} = 4.0$ Hz, $J_{^{13}\text{C},^{195}\text{Pt}} = 36.0$ Hz), 48.0 (d, BNMe_2 , $J_{^{13}\text{C},^{31}\text{P}} = 4.0$ Hz, $J_{^{13}\text{C},^{195}\text{Pt}} = 101.0$ Hz), 49.5 (d, BNMe_2 , $J_{^{13}\text{C},^{31}\text{P}} = 4.0$ Hz, $J_{^{13}\text{C},^{195}\text{Pt}} = 101.6$ Hz), 86.2 (s, CH, C_7H_6), 87.0 (s, CH, C_7H_6 , $J_{^{13}\text{C},^{195}\text{Pt}} = 10.5$ Hz), 87.9 (s, CH, C_7H_6), 89.7 (s, CH, C_7H_6), 90.6 (s, CH, C_7H_6), 94.2 (s, CH, C_7H_6 , $J_{^{13}\text{C},^{195}\text{Pt}} = 29.6$ Hz), 98.1 (s, CH, C_5H_4 , $J_{^{13}\text{C},^{195}\text{Pt}} = 10.8$ Hz), 98.9 (s, CH, C_5H_4), 103.2 (d, CH, C_5H_4 , $J_{^{13}\text{C},^{31}\text{P}} = 2.6$ Hz, $J_{^{13}\text{C},^{195}\text{Pt}} = 19.1$ Hz), 108.6 (s, CH, C_5H_4 , $J_{^{13}\text{C},^{195}\text{Pt}} = 33.0$ Hz); **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202 MHz, C_6D_6): δ = 10.0 (s, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $J_{^{31}\text{P},^{195}\text{Pt}} = 1062.6$ Hz, $\omega_{1/2} = 64$ Hz), 10.7 (s, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $J_{^{31}\text{P},^{195}\text{Pt}} = 1171.0$ Hz, $\omega_{1/2} = 67$ Hz). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{PtTi}$: C 45.25, H 7.05, N 3.77; gef.: C 45.32, H 7.06, N 3.72.

2.15 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**165**) mit PMe_3

$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**165**) (10.0 mg, 32.07 μmol) und PMe_3 (2.6 mg, 34.18 μmol) werden bei RT in C_6D_6 (0.5 mL) vereinigt, wobei sich eine grüne Lösung bildet.

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass die beiden Ausgangssubstanzen nicht miteinander reagiert haben.

2.16 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Sn}_2t\text{Bu}_2)\text{S}]$ (**176**)

Eine Lösung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2t\text{Bu}_4]$ (**167**) (0.10 g, 149.71 μmol) in C_6D_6 (1.5 mL) wird in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen mit elementarem Schwefel (7.0 mg, 218.30 μmol) versetzt und für 20 h auf 50 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel gereinigt. $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Sn}_2t\text{Bu}_2)\text{S}]$ (**176**) (34.6 mg, 49.43 μmol , 33%) wird als blauer Feststoff erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.37$ (s, 18H, SnCMe_3 , $J_{\text{H},117\text{Sn}} = 75.2$ Hz, $J_{\text{H},119\text{Sn}} = 78.7$ Hz), 1.54 (s, 18H, SnCMe_3 , $J_{\text{H},117\text{Sn}} = 73.4$ Hz, $J_{\text{H},119\text{Sn}} = 76.9$ Hz), 5.23 (m, 4H, C_5H_4), 5.56 (m, 4H, C_7H_6), 5.88 (m, 2H, C_7H_6); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.1$ (s, SnCMe_3), 31.6 (s, SnCMe_3), 33.4 (s, SnCMe_3 , $J_{13\text{C},117\text{Sn}} = 399.8$ Hz, $J_{13\text{C},119\text{Sn}} = 418.3$ Hz), 35.1 (s, SnCMe_3 , $J_{13\text{C},117\text{Sn}} = 377.7$ Hz, $J_{13\text{C},119\text{Sn}} = 395.4$ Hz), 87.5 (s, CH, C_7H_6), 88.5 (s, CH, C_7H_6 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 61.5$ Hz), 93.2 (s, CH, C_7H_6 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 38.2$ Hz), 96.7 (s, *i*-C, C_7H_6), 100.5 (s, CH, C_5H_4 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 36.8$ Hz), 104.6 (s, *i*-C, C_5H_4), 104.9 (s, CH, C_5H_4 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 38.4$ Hz); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (187 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.5$ (s, SnCMe_3 , $J_{119\text{Sn},117\text{Sn}} = 277.8$ Hz, $J_{119\text{Sn},119\text{Sn}} = 291.5$ Hz), 42.9 (s, SnCMe_3 , $J_{119\text{Sn},117\text{Sn}} = 279.0$ Hz, $J_{119\text{Sn},119\text{Sn}} = 292.1$ Hz). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{SSn}_2\text{Ti}$: C 48.04, H 6.62, S 4.58; gef.: C 48.65, H 6.85, S 4.49.

2.17 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Sn}_2t\text{Bu}_2)\text{Se}]$ (**177**)

In Analogie zur Synthese von **176** wird in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen eine Suspension aus $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2t\text{Bu}_4]$ (**167**) (20.0 mg, 29.94 μmol) und rotem Selen (10.00 mg, 126.65 μmol) in C_6D_6 (1.5 mL) für 15 d auf 60 °C erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV und Säulenchromatographie über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel wird $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Sn}_2t\text{Bu}_2)\text{Se}]$ (**177**) (11.0 mg, 14.73 μmol , 49%) als blauer Feststoff isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.37$ (s, 18H, SnCMe_3 , $J_{\text{H},^{117}\text{Sn}} = 73.7$ Hz, $J_{\text{H},^{119}\text{Sn}} = 77.1$ Hz), 1.53 (s, 18H, SnCMe_3 , $J_{\text{H},^{117}\text{Sn}} = 75.4$ Hz, $J_{\text{H},^{119}\text{Sn}} = 79.0$ Hz), 5.23 (m, 4H, C_5H_4), 5.49 (m, 2H, C_7H_6), 5.53 (m, 2H, C_7H_6), 5.82 (m, 2H, C_7H_6); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.2$ (s, SnCMe_3), 31.6 (s, SnCMe_3), 33.1 (s, SnCMe_3), 35.0 (s, SnCMe_3), 87.5 (s, CH, C_7H_6), 88.3 (s, CH, C_7H_6 , $J_{^{13}\text{C},^{117/119}\text{Sn}} = 60.6$ Hz), 93.4 (s, CH, C_7H_6 , $J_{^{13}\text{C},^{117/119}\text{Sn}} = 38.9$ Hz), 96.6 (s, *i*-C, C_7H_6 , $J_{^{13}\text{C},^{117/119}\text{Sn}} = 8.6$ Hz), 100.5 (s, CH, C_5H_4 , $J_{^{13}\text{C},^{117/119}\text{Sn}} = 36.5$ Hz), 104.3 (s, *i*-C, C_5H_4 , $J_{^{13}\text{C},^{117/119}\text{Sn}} = 9.4$ Hz), 105.0 (s, CH, C_5H_4 , $J_{^{13}\text{C},^{117/119}\text{Sn}} = 38.1$ Hz); **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (187 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.8$ (s, SnCMe_3 , $J_{^{119}\text{Sn},^{77}\text{Se}} = 1431.4$ Hz, $J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} = 251.7$ Hz, $J_{^{119}\text{Sn},^{119}\text{Sn}} = 260.8$ Hz), 47.7 (s, SnCMe_3 , $J_{^{119}\text{Sn},^{77}\text{Se}} = 1364.2$ Hz, $J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} = 250.5$ Hz, $J_{^{119}\text{Sn},^{119}\text{Sn}} = 259.6$ Hz). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{SeSn}_2\text{Ti}$: C 45.03, H 6.21; gef.: C 45.08, H 6.30.

3. $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**)

3.1 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**)

Ein Gemisch aus $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**135**) (0.50 g, 2.30 mmol) und pmdta (1.00 g, 5.76 mmol) in Heptan (15 mL) wird bei 0 °C mit BuLi (2.30 ml, 5.75 mmol) versetzt. Der Reaktionsansatz wird anschließend auf RT erwärmt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Dabei ist die Bildung eines gelben Feststoffs zu beobachten. Dieser wird abfiltriert, mit Heptan (3 x 10 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Hiernach kann $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) (0.91 g, 2.26 mmol, 98%) als gelber, pyrophorer Feststoff isoliert werden.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Li}_2\text{N}_3\text{Ti}$: C 65.69, H 8.52, N 10.45; gef.: C 65.54, H 8.52, N 10.39.

3.2 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) mit Cl_2SiMe_2

Zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) (0.50 g, 1.24 mmol) in Pentan (10 mL) wird bei -78 °C tropfenweise eine Lösung von Cl_2SiMe_2 (0.17 g, 1.32 mmol) in Pentan (10 mL) gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. In dieser Zeit kommt es zur Bildung

eines dunkelbraunen Feststoffs und die Reaktionslösung färbt sich leicht grün. Die Suspension wird durch Filtration von allen unlöslichen Bestandteilen befreit und das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt. Im GC/MS-Spektrum des zähen, grünen Rückstands werden keine Signale detektiert, die auf die Bildung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7)\text{SiMe}_2]$ (**180**) hinweisen. Das Hauptsignal bei $m/z = 347$ kann keiner Verbindung zugeordnet werden, jedoch deutet ein anderes Signal bei einer späteren Retentionszeit ($m/z = 401$) auf die Bildung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2\text{Cl})]$ (**183**) hin. Die Durchführung der Reaktion in thf unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen oder in Benzol bei RT liefert das gleiche Ergebnis.

3.3 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) mit $\text{Cl}_2\text{Si}i\text{Pr}_2$

Eine Lösung von $\text{Cl}_2\text{Si}i\text{Pr}_2$ (0.24 g, 1.30 mmol) in Heptan (5 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) (0.50 g, 1.24 mmol) in Heptan (15 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch innerhalb von 5 h auf RT erwärmt. Anschließend wird für 16 h bei RT gerührt, wobei sich ein brauner Niederschlag bildet. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der braune Rückstand in thf aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird erneut im HV entfernt, der Rückstand in Et_2O gelöst und bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es wird kein Produkt erhalten.

3.4 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) mit Cl_2SiPh_2

Zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) (0.45 g, 1.12 mmol) in Pentan (15 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise eine Lösung von Cl_2SiPh_2 (0.30 g, 1.18 mmol) in Pentan (15 mL) gegeben. Anschließend wird der Reaktionsansatz langsam auf RT erwärmt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden daraufhin im HV entfernt und der Rückstand bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ mit Toluol gewaschen (3 x 5 mL). Nach dem Trocknen im HV wird der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Durch Lagerung der Lösung bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gelingt es nicht, eine definierte Verbindung zu isolieren.

3.5 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) mit Cl_2GeMe_2

Eine Lösung von Cl_2GeMe_2 (0.34 g, 1.96 mmol) in Pentan (15 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 1 h tropfenweise zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) (0.60 g, 1.49 mmol) in Pentan (15 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt. Anschließend wird für 20 h gerührt und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der grüne, ölige Rückstand wird bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ mit Toluol gewaschen (3 x 5 mL), danach bei RT in Toluol gelöst, filtriert und bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es werden lediglich geringe Mengen eines grünen Öls erhalten, dessen Charakterisierung nicht gelingt.

3.6 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) mit Cl_2GeBu_2

Eine Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) (0.47 g, 1.17 mmol) in Heptan (15 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit einer Lösung von Cl_2GeBu_2 (0.32 g, 1.24 mmol) in Heptan (15 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin langsam auf RT erwärmt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der Rückstand in Pentan aufgenommen, die erhaltene Suspension filtriert und das Volumen des Filtrats auf 5 mL reduziert. Die leicht viskose Lösung wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wonach es nicht gelingt, einen Feststoff zu isolieren.

3.7 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) mit $\text{Cl}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2$

Zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) (0.50 g, 1.24 mmol) in Hexan (10 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise eine Lösung von $\text{Cl}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2$ (0.40 g, 1.32 mmol) in Hexan (10 mL) gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt und für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. In dieser Zeit kommt es zur Bildung eines dunkelbraunen Feststoffs und die Reaktionslösung färbt sich leicht grün. Die Suspension wird durch Filtration von allen unlöslichen Bestandteilen befreit und das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird erneut in Pentan gelöst und bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Hiernach werden geringe Mengen eines grünen Öls isoliert, dessen Charakterisierung nicht gelingt.

3.8 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) mit $[\text{Cl}_2\text{ZrCp}_2]$

$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) (20.0 mg, 49.72 μmol) und $[\text{Cl}_2\text{ZrCp}_2]$ (17.4 mg, 59.52 μmol) werden bei RT in C_6H_6 (0.5 mL) vereinigt, worauf es zu einer Grünfärbung der Reaktionslösung unter Bildung eines braunen Niederschlags kommt. Alle unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt. Das GC/MS-Spektrum des grünen, öligen Rückstands zeigt kein verwertbares Signal.

3.9 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) mit $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2]$

Eine Lösung von $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2]$ (0.55 g, 1.26 mmol) in Toluol (15 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) (0.50 g, 1.24 mmol) in Toluol (15 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt. Dabei kommt es ab ca. $-15\text{ }^\circ\text{C}$ unter Bildung eines braunen Niederschlags zu einer intensiven Grünfärbung der Reaktionslösung. Nach dem Erwärmen auf RT wird noch für 2 h gerührt, die Lösung durch Filtration von allen unlöslichen Bestandteilen befreit und das Filtrat auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt. Nach der Lagerung bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ wird die überstehende Lösung abdekantiert und der Rückstand im HV getrocknet. Zurück bleiben geringe Mengen eines grünen Öls, aus dem kein Produkt isoliert werden kann. Die analoge Umsetzung bei RT führt zum gleichen Ergebnis.

3.10 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**189**)

Eine Lösung von $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ (0.28 g, 1.50 mmol) in Heptan (5 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 2 h zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**178**) (0.50 g, 1.24 mmol) in Heptan (15 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam über Nacht auf RT erwärmt und durch Filtration von allen unlöslichen Bestandteilen befreit. Anschließend wird das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel gereinigt. Man erhält $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**189**) (0.22 g, 0.66 mmol, 53%) als grünen Feststoff.

MS (EI): m/z (%) = 331 (100) $[M^+]$, 301 (1) $[M^+-CH_3-CH_3]$, 271 (9) $[M^+-CH_3-CH_3-CH_3-CH_3]$, 215 (5) $[M^+-CH_3-CH_3-CH_3-CH_3-Si-Si]$, 153 (8) $[Ti(C_8H_9)^+]$, 140 (5) $[M^+-CH_3-CH_3-CH_3-CH_3-C_8H_7-Si]$, 113 (13) $[Ti(C_5H_5)^+]$. **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{17}H_{23}Si_2Ti$: C 61.61, H 7.00; gef.: C 61.59, H 6.97.

3.11 Synthese von $[Ti(\eta^5-C_5H_4)(\eta^8-C_8H_7)Sn_2tBu_4]$ (**190**)

Zu einer Suspension von $[Ti(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^8-C_8H_7Li)]\cdot pmdta$ (**178**) (0.32 g, 0.80 mmol) in Heptan (10 mL) wird bei $-78^\circ C$ tropfenweise eine Lösung von $Cl_2Sn_2tBu_4$ (0.49 g, 0.91 mmol) in Heptan (5 mL) gegeben und der Reaktionsansatz für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird langsam auf RT erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Alle unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt. Säulenchromatographie des Rückstands über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel liefert $[Ti(\eta^5-C_5H_4)(\eta^8-C_8H_7)Sn_2tBu_4]$ (**190**) (0.33 g, 0.48 mmol, 60%) als braunen Feststoff.

MS (EI): m/z (%) = 683 (2) $[M^+]$, 626 (2) $[M^+-C_4H_9]$, 569 (8) $[M^+-C_4H_9-C_4H_9]$, 512 (9) $[M^+-C_4H_9-C_4H_9-C_4H_9]$, 455 (12) $[M^+-C_4H_9-C_4H_9-C_4H_9-C_4H_9]$, 335 (17) $[M^+-C_4H_9-C_4H_9-C_4H_9-C_4H_9-Sn]$, 215 (44) $[M^+-C_4H_9-C_4H_9-C_4H_9-C_4H_9-Sn-Sn]$, 113 (15) $[Ti(C_5H_5)^+]$, 57 (100) $[C_4H_9^+]$. **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{29}H_{47}Sn_2Ti$: C 51.15, H 6.96; gef.: C 51.86, H 7.15.

3.12 Synthese von $[Ti(\eta^5-C_5H_4SiMe_2)(\eta^8-C_8H_7SiMe_2)CH_2]$ (**191**)

Eine Suspension von $[Ti(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^8-C_8H_7Li)]\cdot pmdta$ (**178**) (0.40 g, 0.99 mmol) in Heptan (10 mL) wird auf $-78^\circ C$ gekühlt und über einen Zeitraum von 1 h mit einer Lösung von $(ClSiMe_2)_2CH_2$ (0.24 g, 1.19 mmol) in Heptan (5 mL) versetzt. Der Reaktionsansatz wird für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend über Nacht auf RT erwärmt. Der entstandene weiße Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Säulenchromatographie des Rückstands über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel liefert $[Ti(\eta^5-C_5H_4SiMe_2)(\eta^8-C_8H_7SiMe_2)CH_2]$ (**191**) (0.18 g, 0.52 mmol, 52%) als grünen Feststoff.

MS (EI): m/z (%) = 345 (100) [M^+], 315 (2) [$M^+ - CH_3 - CH_3$], 300 (1) [$M^+ - CH_3 - CH_3 - CH_3$], 217 (8) [$Ti(C_5H_5)(C_8H_8)^+$], 215 (5) [$M^+ - CH_2 - CH_3 - CH_3 - CH_3 - CH_3 - Si - Si$], 140 (5) [$M^+ - CH_3 - CH_3 - CH_3 - CH_3 - C_8H_7 - Si$], 113 (19) [$Ti(C_5H_5)^+$]. **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{18}H_{25}Si_2Ti$: C 62.59, H 7.29; gef.: C 62.50, H 7.32.

3.13 Umsetzung von [$Ti(\eta^5-C_5H_5)(\eta^8-C_8H_8)$] (**135**) mit [$Fe(\eta^5-C_5H_5)_2[PF_6]$]

Zu einer Mischung aus [$Ti(\eta^5-C_5H_5)(\eta^8-C_8H_8)$] (**135**) (50.0 mg, 230.30 μ mol) und [$Fe(\eta^5-C_5H_5)_2[PF_6]$] (76.2 mg, 230.21 μ mol) wird CH_2Cl_2 (2 mL) gegeben, wobei sich eine gelbe Lösung und ein roter Niederschlag bilden. Die überstehende Lösung wird vom Feststoff getrennt und dieser mit Dichlormethan (5 x 5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im HV wird [$Ti(\eta^5-C_5H_5)(\eta^8-C_8H_8)[PF_6]$] (**192**) (52.8 mg, 145.83 μ mol, 63%) als roter Feststoff erhalten.

1H -NMR (500 MHz, CD_3NO_2): δ = 5.53 (s, 5H, C_5H_5), 7.52 (s, 8H, C_8H_8); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (126 MHz, CD_3NO_2): δ = 102.1 (s, C_8H_8), 107.2 (s, C_5H_5); **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202 MHz, CD_3NO_2): δ = -144.7 (sept, PF_6 , $J_{31P,19F}$ = 707.0 Hz).

3.14 Synthese von [$Ti(\eta^5-C_5H_4)(\eta^8-C_8H_7)Si_2Me_4][BAr^f_4]$] (**193**)

In einem *J. Young*-NMR-Röhrchen werden [$Ti(\eta^5-C_5H_4)(\eta^8-C_8H_7)Si_2Me_4$] (**189**) (20.0 mg, 60.34 μ mol) und [$Fe(\eta^5-C_5H_5)_2][BAr^f_4]$] (63.3 mg, 60.33 μ mol) in CD_2Cl_2 (1 mL) vereinigt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand nacheinander mit Toluol (3 x 5 mL) und Pentan (3 x 5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im HV erhält man [$Ti(\eta^5-C_5H_4)(\eta^8-C_8H_7)Si_2Me_4][BAr^f_4]$] (**193**) (47.2 mg, 39.51 μ mol, 65%) als roten Feststoff.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.43 (s, 6H, $SiMe_2$), 0.90 (s, 6H, $SiMe_2$), 5.38 (m, 2H, C_5H_4), 5.67 (m, 2H, C_5H_4), 7.20 (m, 1H, C_8H_7), 7.33 (m, 2H, C_8H_7), 7.56 (m, 4H, C_8H_7 und 4H, CH , BAr^f_4), 7.73 (m, 8H, CH , BAr^f_4); **$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** (160 MHz, CD_2Cl_2): δ = -7.6 (s, BAr^f_4); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = -3.2 (s, $SiMe_2$), -2.5 (s, $SiMe_2$), 100.1 (s, CH , C_8H_7), 101.2 (s, CH , C_8H_7), 104.6 (s, CH , C_8H_7), 104.9 (s, CH , C_8H_7), 108.5 (s, CH , C_5H_4), 113.3 (s, CH , C_5H_4), 117.7 (s, *i*-C, C_8H_7), 117.8 (sept, *p*-C, BAr^f_4 , $J_{13C,19F}$ = 3.8 Hz), 124.9 (q, CF_3 , BAr^f_4 , $J_{13C,19F}$ = 272.4 Hz), 128.1 (s, *i*-C, C_5H_4), 129.1 (qq, *m*-C, BAr^f_4 ,

$J_{13C,11B} = 2.7$ Hz, $J_{13C,19F} = 33.0$ Hz), 135.1 (s, *o*-C, BAr^f₄), 162.0 (q, *i*-C, BAr^f₄, $J_{13C,11B} = 50.0$ Hz); ²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -10.1$ (s, SiMe₂), 10.2 (s, SiMe₂).
Elementaranalyse (%) ber. für C₄₉H₃₅BF₂₄Si₂Ti: C 49.26, H 2.95; gef.: C 49.73, H 2.99.

3.15 Synthese von [Ti(η^5 -C₅H₄)(η^8 -C₈H₇)Sn₂tBu₄][PF₆] (**194**)

In Analogie zur Synthese von **193** werden in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen [Fe(η^5 -C₅H₅)₂][PF₆] (24.3 mg, 73.41 μ mol) und [Ti(η^5 -C₅H₄)(η^8 -C₈H₇)Sn₂tBu₄] (**190**) (50.0 mg, 73.42 μ mol) in CD₂Cl₂ (1 mL) vereinigt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand mit Toluol (3 x 5 mL) und Pentan (3 x 5 mL) gewaschen. Hiernach erhält man [Ti(η^5 -C₅H₄)(η^8 -C₈H₇)Sn₂tBu₄][PF₆] (**194**) (18.8 mg, 22.76 μ mol, 31%) als roten Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.44$ (s, 18H, SnCMe₃, $J_{1H,117Sn} = 71.5$ Hz, $J_{1H,119Sn} = 74.5$ Hz), 1.72 (s, 18H, SnCMe₃, $J_{1H,117Sn} = 69.8$ Hz, $J_{1H,119Sn} = 71.6$ Hz), 5.62 (m, 2H, C₅H₄), 5.66 (m, 2H, C₅H₄), 7.33 (m, 3H, C₈H₇), 7.50 (m, 4H, C₈H₇); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 32.8$ (s, SnCMe₃), 32.9 (s, SnCMe₃), 34.5 (s, SnCMe₃, $J_{13C,117Sn} = 286.4$ Hz, $J_{13C,119Sn} = 299.3$ Hz, $J_{13C,117/119Sn} = 37.6$ Hz), 37.1 (s, SnCMe₃, $J_{13C,117Sn} = 257.1$ Hz, $J_{13C,119Sn} = 269.2$ Hz, $J_{13C,117/119Sn} = 37.9$ Hz), 100.2 (s, CH, C₈H₇), 100.3 (s, CH, C₈H₇), 103.6 (s, CH, C₈H₇, $J_{13C,117/119Sn} = 27.1$ Hz), 108.8 (s, CH, C₈H₇, $J_{13C,117/119Sn} = 39.5$ Hz), 109.2 (s, CH, C₅H₄, $J_{13C,117/119Sn} = 17.2$ Hz), 115.0 (s, CH, C₅H₄, $J_{13C,117/119Sn} = 20.7$ Hz), 124.7 (s, *i*-C, C₈H₇), 128.2 (s, *i*-C, C₅H₄); ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -144.3$ (sept, PF₆, $J_{31P,19F} = 711.3$ Hz); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (187 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 0.5$ (s, SnCMe₃, $J_{119Sn,117Sn} = 293.2$ Hz, $J_{119Sn,119Sn} = 306.3$ Hz), 41.7 (s, SnCMe₃, $J_{119Sn,117Sn} = 293.2$ Hz, $J_{119Sn,119Sn} = 306.3$ Hz). **Elementaranalyse** (%) ber. für C₂₉H₄₇F₆PSn₂Ti · CH₂Cl₂: C 39.56, H 5.42; gef.: C 39.99, H 5.32.

3.16 Synthese von [Ti(η^5 -C₅H₄SiMe₂)(η^8 -C₈H₇SiMe₂)CH₂][PF₆] (**195**)

In einem *J. Young*-NMR-Röhrchen werden [Ti(η^5 -C₅H₄SiMe₂)(η^8 -C₈H₇SiMe₂)CH₂] (**170**) (30.0 mg, 86.85 μ mol) und [Fe(η^5 -C₅H₅)₂][PF₆] (28.7 mg, 86.71 μ mol) in CD₂Cl₂ (1 mL) gelöst. Danach wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand mit Et₂O gewaschen (5 x 5 mL). Nach Trocknen im HV erhält man

$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2][\text{PF}_6]$ (**195**) (26.4 mg, 53.83 μmol , 62%) als roten Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.22$ (s, 6H, SiMe_2), 0.51 (s, 2H, CH_2), 0.76 (s, 6H, SiMe_2), 5.44 (m, 2H, C_5H_4), 5.60 (m, 2H, C_5H_4), 7.38 (m, 3H, C_8H_7), 7.45 (m, 4H, C_8H_7); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -0.2$ (s, SiMe_2), -0.1 (s, SiMe_2), 6.3 (s, CH_2), 100.8 (s, CH, C_8H_7), 101.4 (s, CH, C_8H_7), 102.7 (s, CH, C_8H_7), 104.9 (s, CH, C_8H_7), 109.4 (s, CH, C_5H_4), 112.0 (s, CH, C_5H_4), 115.1 (s, *i*-C, C_8H_7) 123.2 (s, *i*-C, C_5H_4); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -5.0$ (s, SiMe_2), 14.3 (s, SiMe_2); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -145.7$ (sept, PF_6 , $J_{31\text{P},^{19}\text{F}} = 711.3$ Hz). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{PSi}_2\text{Ti}$: C 44.09, H 5.14; gef.: C 43.89, H 5.14.

4. $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**15**)

4.1 Synthese von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**199**)

Ein Gemisch aus $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**15**) (0.50 g, 2.41 mmol) und pmdta (1.04 g, 6.00 mmol) in Hexan wird bei 0 °C mit BuLi (2.40 ml, 6.00 mmol) versetzt und nach dem Erwärmen auf RT für 20 h gerührt. Der entstandene graue Feststoff wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen (3 x 5 mL) und im HV getrocknet. Hiernach wird $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**199**) (0.93 g, 2.37 mmol, 98%) als grauer, pyrophorer Feststoff isoliert.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Li}_2\text{N}_3\text{V}$: C 64.29, H 8.48, N 10.71; gef.: C 63.52, H 8.40, N 10.66.

4.2 Synthese von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMeiPr}]$ (**202**)

Eine Lösung von $\text{Cl}_2\text{SiMeiPr}$ (0.43 g, 2.74 mmol) in Hexan (10 mL) wird bei -78 °C innerhalb von 2 h zu einer Suspension von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**199**) (0.90 g, 2.29 mmol) in Hexan (20 mL) gegeben und der Ansatz für weitere 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Erwärmen auf RT über Nacht werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf ein

Volumen von 10 mL eingengt und über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird mit kaltem Pentan gewaschen (8 x 10 mL), im HV getrocknet, erneut in Pentan aufgenommen und filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wird im HV entfernt und $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMeiPr}]$ (**202**) (0.40 g, 1.37 mmol, 60%) als violetter Feststoff erhalten.

ESR (thf, 293 K): $g_{\text{iso}} = 1.986$; $a_{\text{iso}} (^51\text{V}) = 67.5\text{ G}$. **MS** (EI): m/z (%) = 291 (100) $[\text{M}^+]$, 249 (22) $[\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6]$, 234 (4) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_6]$, 205 (3) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{Si}]$, 143 (5) $[\text{V}(\text{C}_7\text{H}_8)^+]$, 116 (8) $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)^+]$, 51 (5) $[\text{V}^+]$. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{SiV}$: C 65.96, H 6.92; gef.: C 65.71, H 6.86.

4.3 Synthese von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{GeMe}_2]$ (**203**)

Zu einer Suspension von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**199**) (0.50 g, 1.27 mmol) in Heptan (15 mL) wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam eine Lösung von Cl_2GeMe_2 (0.24 g, 1.38 mmol) in Heptan (10 mL) zugetropft. Nach dem langsamen Erwärmen auf RT wird der Reaktionsansatz für weitere 20 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 10 mL eingengt und über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird mit kaltem Pentan gewaschen (5 x 5 mL) und für 2 h im HV getrocknet. Danach wird der Rückstand erneut in Pentan aufgenommen, filtriert und das Lösemittel des Filtrats im HV entfernt. $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{GeMe}_2]$ (**203**) (0.24 g, 0.78 mmol, 61%) wird als violetter Feststoff isoliert.

ESR (thf, 293 K): $g_{\text{iso}} = 1.985$; $a_{\text{iso}} (^51\text{V}) = 67.0\text{ G}$. **MS** (EI): m/z (%) = 309 (100) $[\text{M}^+]$, 294 (26) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 279 (16) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3]$, 205 (40) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{Ge}]$, 142 (15) $[\text{V}(\text{C}_7\text{H}_7)^+]$, 116 (40) $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)^+]$, 51 (23) $[\text{V}^+]$. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{GeV}$: C 54.62, H 5.24; gef.: C 54.23, H 5.64.

4.4 Synthese von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2t\text{Bu}_4]$ (**206**)

Eine Suspension von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**199**) (0.40 g, 1.02 mmol) in Heptan (10 mL) wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von $\text{Cl}_2\text{Sn}_2t\text{Bu}_4$ (0.66 g,

1.23 mmol) in Heptan (5 mL) versetzt. Nach dem Erwärmen auf RT über Nacht wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Lösemittel des Filtrats im HV entfernt. Säulenchromatographie über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel liefert $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}_2\text{tBu}_4]$ (**206**) (0.46 g, 0.69 mmol, 68%) als violetten Feststoff.

ESR (thf, 293 K): $g_{\text{iso}} = 1.985$; $a_{\text{iso}} (^{\delta^1}\text{V}) = 72.0$ G. **MS** (EI): m/z (%) = 673 (2) $[\text{M}^+]$, 616 (6) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]$, 559 (4) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9]$, 502 (14) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9]$, 445 (18) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9]$, 205 (16) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{Sn} - \text{Sn}]$, 116 (12) $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)^+]$, 57 (100) $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{Sn}_2\text{V}$: C 50.12, H 6.91; gef.: C 49.91, H 6.67.

4.5 Polymerisation von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$ (**123**)

In einem Schlenkrohr mit einem *J. Young*-Teflonverschluss wird eine Lösung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$ (**123**) (0.19 g, 0.72 mmol) in Toluol (2 mL) mit Karstedt's Katalysator (0.87 mL, 35.13 μmol) versetzt und der Reaktionsansatz für 16 h auf 50 °C erhitzt. Während dieser Zeit verdunkelt sich die Farbe der Lösung und es bildet sich ein Feststoff. Alle flüchtigen Bestandteile des Gemisches werden im HV entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 (2 mL) aufgenommen. Durch die Zugabe der Lösung zu kräftig gerührtem Hexan (15 mL) fällt ein violetter Feststoff aus, von dem die überstehende Lösung abdekandiert wird. Der Rückstand wird erneut in CH_2Cl_2 aufgenommen und wiederum in Hexan ausgefällt. Dieser Vorgang wird ein weiteres Mal wiederholt. Nach dem Trocknen im HV wird $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]_n$ (**208**) (0.08 g, 0.30 mmol, 42%) als violettes Pulver erhalten.

UV-Vis: λ_{max} (ϵ) = 468, 567 nm (80 L mol⁻¹ cm⁻¹). **GPC**: $M_n = 1.0 \cdot 10^4$ g mol⁻¹; $M_w/M_n = 2.31$. **DLS**: $R_h = 3.4$ nm.

4.6 Polymerisation von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMeiPr}]$ (**202**)

In einem Schlenkrohr mit einem *J. Young*-Teflonverschluss wird eine Lösung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMeiPr}]$ (**202**) (0.25 g, 0.86 mmol) in Toluol (3 mL) mit Karstedt's Katalysator (1.04 mL, 42.04 μmol) versetzt und der Reaktionsansatz für 16 h auf 50 °C

erhitzt. Während dieser Zeit verdunkelt sich die Farbe der Lösung merklich. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Lösung zu kräftig gerührtem Hexan (15 mL) gegeben, wodurch ein violetter Feststoff ausfällt. Der Rückstand wird erneut in Toluol (2 mL) aufgenommen und wiederum in Hexan ausgefällt. Dieser Vorgang wird ein weiteres Mal wiederholt. Der so erhaltene Feststoff wird im HV getrocknet und $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMeiPr}]_n$ (**209**) (0.08 g, 0.27 mmol, 31%) als violettes Pulver isoliert.

UV-Vis: λ_{max} (ϵ) = 463, 567 nm (79 L mol⁻¹ cm⁻¹). **GPC:** $M_n = 5.6 \cdot 10^3$ g mol⁻¹; $M_w/M_n = 1.64$. **DLS:** $R_h = 2.3$ nm.

5. $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**)

5.1 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**212**)

Zu einem Gemisch aus $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**107**) (0.60 g, 3.07 mmol) und pmdta (1.60 g, 9.23 mmol) in Heptan (20 mL) wird bei 0 °C langsam BuLi (3.69 mL, 9.23 mmol) zugegeben. Anschließend wird der Reaktionsansatz auf RT erwärmt und für 2 d gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit Heptan (3 x 10 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Man erhält $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**212**) (1.07 g, 2.81 mmol, 92%) als gelben, pyrophoren Feststoff.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₀H₃₂CrLi₂N₃: C 63.15, H 8.48, N 11.05; gef.: C 62.97, H 8.38, N 11.01.

5.2 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}_2]$ (**215**)

Eine Lösung von Cl₂SiMe₂ (0.18 g, 1.39 mmol) in Pentan (10 mL) wird bei -78 °C innerhalb von 30 min zu einer Suspension von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**212**) (0.50 g, 1.31 mmol) in Pentan (10 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin über einen Zeitraum von 4 h auf RT erwärmt und für weitere 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das während der Reaktion entstandene LiCl abfiltriert, das Filtrat auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und bei -70 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird mit kaltem Pentan gewaschen (5 x 10 mL), erneut in Pentan aufgenommen und die Lösung

filtriert. Nach dem Entfernen des Lösemittels im HV wird $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}_2]$ (**215**) (0.16 g, 0.64 mmol, 49%) als roter Feststoff isoliert.

MS (EI): m/z (%) = 251 (100) $[\text{M}^+]$, 200 (13) $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{SiMe}_2(\text{C}_6\text{H}_5)^+]$, 185 (8) $[\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{Cr}]$, 135 (54) $[\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_4-\text{Cr}]$, 117 (15) $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)^+]$, 52 (55) $[\text{Cr}^+]$. **UV-Vis**: λ_{max} (ϵ) = 344 nm (302 L mol⁻¹ cm⁻¹). **Elementaranalyse** (%) ber. für C₁₃H₁₅CrSi: C 62.12, H 6.02; gef.: C 61.20, H 6.07.

5.3 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMeiPr}]$ (**216**)

Eine Suspension von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**212**) (0.50 g, 1.31 mmol) in Pentan (15 mL) wird bei -78 °C über einen Zeitraum von 1 h tropfenweise mit einer Lösung von Cl₂SiMeiPr (0.23 g, 1.46 mmol) in Pentan (15 mL) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt und für 20 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt, der Rückstand erneut in Pentan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird mit kaltem Pentan (5 x 5 mL) gewaschen, erneut in Pentan gelöst und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV erhält man $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMeiPr}]$ (**216**) (0.13 g, 0.47 mmol, 36%) als roten Feststoff.

MS (EI): m/z (%) = 279 (51) $[\text{M}^+]$, 237 (100) $[\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_6]$, 185 (92) $[\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Cr}]$, 163 (31) $[\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_4-\text{Cr}]$, 144 (28) $[\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_5]$, 135 (57) $[\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cr}]$, 121 (58) $[\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_6-\text{C}_5\text{H}_4-\text{Cr}]$, 52 (87) $[\text{Cr}^+]$. **Elementaranalyse** (%) ber. für C₁₅H₁₉CrSi: C 64.48, H 6.85; gef.: C 64.47, H 6.93.

5.4 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiPr}_2]$ (**217**)

Zu einer Suspension von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**212**) (0.38 g, 1.00 mmol) in Pentan (15 mL) wird innerhalb von 1 h bei -78 °C eine Lösung von Cl₂SiPr₂ (0.21 g, 1.13 mmol) in Pentan (10 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird daraufhin langsam auf RT erwärmt und für weitere 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand erneut in Pentan aufgenommen. Unlösliche Bestandteile werden durch Filtration abgetrennt und das Filtrat auf ein Volumen

von 5 mL eingengt. Die Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert einen roten Feststoff, welcher mit kaltem Pentan gewaschen und anschließend im HV getrocknet wird. Erneute Aufnahme in Pentan, Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im HV liefern $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiPr}_2]$ (**217**) (0.08 g, 0.26 mmol, 26%) als roten Feststoff.

MS (EI): m/z (%) = 307 (100) $[\text{M}^+]$, 265 (42) $[\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6]$, 223 (65) $[\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{C}_3\text{H}_6]$, 52 (43) $[\text{Cr}^+]$. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{CrSi}$: C 66.41, H 7.54; gef.: C 65.94, H 7.47.

5.5 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**218**)

Eine Lösung von Cl_2GeMe_2 (0.25 g, 1.44 mmol) in Heptan (5 mL) wird innerhalb von 1.5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Suspension von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})\cdot\text{pmdta}$ (**212**) (0.50 g, 1.31 mmol) in Heptan (15 mL) gegeben. Nach langsamem Erwärmen auf RT und Rühren über Nacht werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats auf ein Volumen von 5 mL reduziert. Durch Lagerung bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man einen roten Feststoff, welcher mit kaltem Pentan (5 x 10 mL) gewaschen und im HV getrocknet wird. Erneutes Lösen in Pentan, Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im HV liefern $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**218**) (0.13 g, 0.44 mmol, 34%) als rotes Pulver.

MS (EI): m/z (%) = 297 (35) $[\text{M}^+]$, 267 (7) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3]$, 181 (26) $[\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_4 - \text{Cr}]$, 151 (11) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{C}_5\text{H}_4 - \text{Cr}]$, 139 (7) $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ge}^+]$, 117 (9) $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)^+]$, 52 (100) $[\text{Cr}^+]$. **UV-Vis**: λ_{max} (ϵ) = 360 nm (1416 L mol⁻¹ cm⁻¹). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{CrGe}$: C 52.77, H 5.11; gef.: C 52.58, H 5.15.

5.6 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}t\text{Bu}_2]$ (**219**)

Eine Suspension von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})\cdot\text{pmdta}$ (**212**) (0.50 g, 1.31 mmol) in Pentan (15 mL) wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 30 min mit einer Lösung von $\text{Cl}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2$ (0.41 g, 1.35 mmol) in Pentan (10 mL) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 4 h auf RT erwärmt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Der während der Reaktion ausgefallene Feststoff wird durch Filtration abgetrennt, das Filtrat auf ein Volumen von 5 mL eingengt und bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Ausgefallenes Produkt wird

daraufhin mit kaltem Pentan (5 x 10 mL) gewaschen und im HV getrocknet. $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}t\text{Bu}_2]$ (**219**) (0.30 g, 0.70 mmol, 53%) wird als roter Feststoff isoliert.

MS (EI): m/z (%) = 427 (5) $[\text{M}^+]$, 370 (2) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]$, 313 (22) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9]$, 261 (14) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{Cr}]$, 236 (26) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_5]$, 185 (9) $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Sn}^+]$, 57 (100) $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$, 52 (15) $[\text{Cr}^+]$. **UV-Vis**: λ_{max} (ϵ) = 372 nm (1526 L mol⁻¹ cm⁻¹). **Elementaranalyse** (%) ber. für C₁₉H₂₇CrSn: C 53.55, H 6.39; gef.: C 53.07, H 6.33.

5.7 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**220**)

Zu einer Suspension von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**212**) (0.40 g, 1.05 mmol) in Heptan (15 mL) wird bei -78 °C innerhalb von 1 h eine Lösung von Cl₂Si₂Me₄ (0.22 g, 1.18 mmol) in Heptan (10 mL) gegeben. Nach vollendeter Zugabe wird der Reaktionsansatz langsam auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im HV entfernt und der zurückbleibende Feststoff säulenchromatographisch über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel gereinigt. Hiernach wird $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**220**) (0.22 g, 0.71 mmol, 68%) in Form eines orangefarbenen Feststoffs erhalten.

MS (EI): m/z (%) = 309 (100) $[\text{M}^+]$, 251 (48) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{Si}]$, 195 (14) $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)^+]$, 135 (12) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{C}_5\text{H}_4 - \text{Cr} - \text{Si}]$, 117 (17) $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)^+]$, 78 (2) $[\text{C}_6\text{H}_6^+]$, 52 (45) $[\text{Cr}^+]$. **UV-Vis**: λ_{max} (ϵ) = 357 nm (1268 L mol⁻¹ cm⁻¹). **Elementaranalyse** (%) ber. für C₁₅H₂₁CrSi₂: C 58.21, H 6.84; gef.: C 58.15, H 6.86.

5.8 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}_2t\text{Bu}_4]$ (**221**)

Eine Suspension von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**212**) (0.33 g, 0.87 mmol) in Heptan (10 mL) wird bei -78 °C über einen Zeitraum von 1 h mit einer Lösung von Cl₂Sn₂*t*Bu₄ (0.52 g, 0.97 mmol) in Heptan (10 mL) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und während der Reaktion entstandenes LiCl

durch Filtration abgetrennt. Daraufhin wird das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel gereinigt. Man erhält $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}_2\text{tBu}_4]$ (**221**) (0.35 g, 0.53 mmol, 61%) als orangefarbenes Pulver.

MS (EI): m/z (%) = 661 (11) $[\text{M}^+]$, 604 (4) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9]$, 547 (16) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9]$, 490 (19) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9]$, 433 (30) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9]$, 356 (5) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_5]$, 313 (16) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9-\text{Sn}]$, 195 (5) $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)^+]$, 57 (100) $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$, 52 (24) $[\text{Cr}^+]$. **UV-Vis**: λ_{max} (ϵ) = 349 nm (2606 L mol⁻¹ cm⁻¹). **Elementaranalyse** (%) ber. für C₂₇H₄₅CrSn₂: C 49.20, H 6.88; gef.: C 49.35, H 7.02.

5.9 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**223**)

Eine Lösung von $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{CH}_2$ (0.23 g, 1.14 mmol) in Pentan (15 mL) wird bei -78 °C tropfenweise zu einer Suspension von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})\cdot\text{pmdta}$ (**212**) (0.40 g, 1.05 mmol) in Pentan (15 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt, für weitere 20 h bei dieser Temperatur gerührt und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Danach wird der Rückstand in Pentan aufgenommen, durch Filtration von allen unlöslichen Bestandteilen befreit und das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt. Man erhält $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**223**) (0.10 g, 0.31 mmol, 30%) in Form eines orangefarbenen Pulvers nach Säulenchromatographie über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel.

MS (EI): m/z (%) = 323 (100) $[\text{M}^+]$, 207 (13) $[\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_4-\text{Cr}]$, 195 (28) $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)^+]$, 117 (37) $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)^+]$, 52 (45) $[\text{Cr}^+]$. **UV-Vis**: λ_{max} (ϵ) = 348 nm (1767 L mol⁻¹ cm⁻¹). **Elementaranalyse** (%) ber. für C₁₆H₂₃CrSi₂: C 59.40, H 7.17; gef.: C 59.01, H 6.97.

5.10 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Sn}_2\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]$ (**226**)

Ein Gemisch aus $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}_2\text{Bu}_2]$ (**219**) (50.0 mg, 117.34 μmol) und $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ (64.5 mg, 117.37 μmol) in Heptan (5 mL) wird für 48 h auf 75 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile der roten Lösung im HV entfernt und der Rückstand in

Hexan aufgenommen. Nach Filtration über Celite wird das Filtrat auf ein Volumen von 5 mL eingengt und bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird mit kaltem Pentan gewaschen (3 x 5 mL), im HV getrocknet und $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]$ (**226**) (26.2 mg, 30.55 μmol , 26%) als orangefarbener Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{57}\text{CrP}_2\text{PtSn}$: C 43.42, H 6.70; gef.: C 43.54, H 6.60.

6. $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**13**)

6.1 Synthese von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{BNCy}_2]$ (**228**)

$[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})\cdot\text{pmdta}$ (**101**) (0.30 g, 0.78 mmol) wird in Hexan (10 mL) vorgelegt und innerhalb von 15 min bei RT mit einer Lösung von Cl_2BNCy_2 (0.23 g, 0.88 mmol) in Hexan (5 mL) versetzt. Der Reaktionsansatz wird daraufhin für 2.5 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird mit kaltem Pentan gewaschen (2 x 3 mL), erneut in Hexan aufgenommen (3 mL) und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Anschließend wird die überstehende Mutterlauge vom ausgefallenen Produkt abdekandiert und dieses im HV getrocknet. Hiernach wird $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{BNCy}_2]$ (**228**) (0.04 g, 0.10 mmol, 13%) als roter Feststoff isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.92\text{--}2.10$ (m, 20H, BNCy_2), 3.57 (m, 1H, BNCy_2), 3.67 (m, 1H, BNCy_2) 3.86 (m, 2H, C_5H_4), 4.12 (m, 2H, C_5H_4), 4.24 (m, 2H, C_6H_5), 4.96 (m, 3H, C_6H_5); **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6): $\delta = 40.5$ (s, BNCy_2); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.7$ (s, CH_2 , BNCy_2), 25.8 (s, CH_2 , BNCy_2), 26.7 (s, CH_2 , BNCy_2), 26.8 (s, CH_2 , BNCy_2), 35.3 (s, CH_2 , BNCy_2), 35.3 (s, CH_2 , BNCy_2), 58.1 (s, CH, BNCy_2), 58.6 (s, CH, BNCy_2), 73.0 (s, CH, C_5H_4), 74.3 (s, CH, C_5H_4), 76.8 (s, CH, C_6H_5), 77.6 (s, CH, C_6H_5), 83.2 (s, CH, C_6H_5). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{BMnN}$: C 71.34, H 8.07, N 3.62; gef.: C 70.03, H 8.16, N 4.11.

6.2 Synthese von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_2)_3]$ (**229**)

Eine Suspension von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**101**) (0.30 g, 0.78 mmol) in Hexan (5 mL) wird bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ (0.12 g, 0.85 mmol) in Hexan (20 mL) versetzt und anschließend für 1 h bei RT gerührt. Der ausgefallene weiße Feststoff wird abfiltriert, das Filtrat auf ein Volumen von 5 mL eingengt und bei -70 °C über Nacht gelagert. Daraufhin wird die überstehende Lösung vom ausgefallenen Feststoff abdekandiert und dieser mit Pentan (4 x 5 mL) bei -78 °C gewaschen. Erneute Kristallisation aus Pentan bei -78 °C liefert $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_2)_3]$ (**229**) (0.09 g, 0.34 mmol, 44%) als roten Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.49$ (m, 4H, $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$), 2.40 (m, 2H, $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$), 3.79 (m, 2H, C_5H_4), 4.11 (m, 2H, C_5H_4), 4.31 (m, 2H, C_6H_5), 4.78 (m, 2H, C_6H_5), 4.89 (m, 1H, C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.0$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$), 17.9 (s, $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$), 36.9 (s, *i*-C, C_5H_4), 38.0 (s, *i*-C, C_6H_5), 74.4 (s, CH, C_5H_4), 75.2 (s, CH, C_5H_4), 75.8 (s, CH, C_6H_5), 77.7 (s, CH, C_6H_5), 82.7 (s, CH, C_6H_5); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.6$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$).
Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{MnSi}$: C 63.14, H 5.68; gef.: C 62.81, H 5.80.

6.3 Synthese von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**230**)

$[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**101**) (0.51 g, 1.33 mmol) wird in Pentan (10 mL) vorgelegt und innerhalb von 1 h bei -78 °C mit einer Lösung von Cl_2GeMe_2 (0.26 g, 1.50 mmol) in Pentan (5 mL) versetzt. Der Reaktionsansatz wird daraufhin langsam auf RT erwärmt und für weitere 30 min gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und filtriert. Anschließend wird das Filtrat auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei -60 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird mit kaltem Pentan gewaschen (6 x 5 mL), im HV getrocknet, erneut in Pentan aufgenommen und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV wird $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**230**) (0.17 g, 0.57 mmol, 43%) als roter Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.49$ (s, 6H, GeMe_2), 3.79 (m, 2H, C_5H_4), 4.11 (m, 2H, C_5H_4), 4.31 (m, 2H, C_6H_5), 4.84 (m, 1H, C_6H_5), 4.91 (m, 2H, C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.0$ (s, GeMe_2), 36.4 (s, *i*-C, C_6H_5), 36.4 (s, *i*-C, C_5H_4), 74.5 (s, CH,

C₅H₄), 75.4 (s, CH, C₅H₄), 76.8 (s, CH, C₆H₅), 77.6 (s, CH, C₆H₅), 82.9 (s, CH, C₆H₅).
Elementaranalyse (%) ber. für C₁₃H₁₅GeMn: C 52.25, H 5.06; gef.: C 51.19, H 5.22.

6.4 Synthese von [Mn(η^5 -C₅H₄)(η^6 -C₆H₅)Sn*t*Bu₂] (**231**)

Zu einer Suspension von [Mn(η^5 -C₅H₄Li)(η^6 -C₆H₅Li)]·pmdta (**101**) (0.50 g, 1.30 mmol) in Pentan (15 mL) wird bei –78 °C innerhalb von 30 min eine Lösung von Cl₂Sn*t*Bu₂ (0.40 g, 1.32 mmol) in Pentan (10 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin über einen Zeitraum von 4 h auf RT erwärmt und für 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Das während der Reaktion entstandene LiCl wird durch Filtration abgetrennt, das Lösungsmittel des Filtrats auf ein Volumen von 5 mL eingengt und die Lösung bei –70 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird mit kaltem Pentan gewaschen (5 x 10 mL), erneut in Pentan aufgenommen und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV wird [Mn(η^5 -C₅H₄)(η^6 -C₆H₅)Sn*t*Bu₂] (**231**) (0.22 g, 0.51 mmol, 39%) als rotes Pulver erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.41 (s, 18H, SnCMe₃, $J_{\text{H},^{117}\text{Sn}} = 69.0$ Hz, $J_{\text{H},^{119}\text{Sn}} = 72.0$ Hz), 3.98 (m, 2H, C₅H₄), 4.23 (m, 2H, C₅H₄), 4.61 (m, 2H, C₆H₅), 4.86 (m, 1H, C₆H₅), 4.90 (m, 2H, C₆H₅); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, C₆D₆): δ = 32.3 (s, SnCMe₃), 33.6 (s, SnCMe₃), 42.8 (s, *i*-C, C₅H₄), 46.3 (s, *i*-C, C₆H₅), 74.4 (s, CH, C₅H₄), 76.2 (s, CH, C₆H₅), 78.2 (s, CH, C₅H₄), 81.1 (s, CH, C₆H₅), 82.3 (s, CH, C₆H₅); **¹¹⁹Sn{¹H}-NMR** (187 MHz, C₆D₆): δ = –6.5 (s, SnCMe₃). **Elementaranalyse** (%) ber. für C₁₉H₂₇MnSn: C 53.19, H 6.34; gef.: C 53.19, H 6.35.

6.5 Synthese von [Mn(η^5 -C₅H₄)(η^6 -C₆H₅)Sn₂*t*Bu₄] (**232**)

Eine Lösung von Cl₂Sn₂*t*Bu₄ (0.50 g, 0.93 mmol) in Heptan (5 mL) wird innerhalb von 2 h bei –78 °C zu einer Suspension von [Mn(η^5 -C₅H₄Li)(η^6 -C₆H₅Li)]·pmdta (**101**) (0.35 g, 0.91 mmol) in Heptan (15 mL) gegeben. Das Gemisch wird daraufhin langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der Rückstand in Pentan aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt. Man erhält [Mn(η^5 -C₅H₄)(η^6 -C₆H₅)Sn₂*t*Bu₄] (**232**) (0.33 g, 0.50 mmol, 55%) als roten Feststoff nach säulenchromatographischer Reinigung über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.48$ (s, 18H, SnCMe_3 , $J_{\text{H},117\text{Sn}} = 62.9$ Hz, $J_{\text{H},119\text{Sn}} = 65.8$ Hz, $J_{\text{H},117/119\text{Sn}} = 5.6$ Hz), 1.53 (s, 18H, SnCMe_3 , $J_{\text{H},117\text{Sn}} = 61.8$ Hz, $J_{\text{H},119\text{Sn}} = 64.5$ Hz, $J_{\text{H},117/119\text{Sn}} = 5.5$ Hz), 4.17 (m, 2H, C_5H_4), 4.21 (m, 2H, C_5H_4), 4.57 (m, 1H, C_6H_5), 4.68 (m, 2H, C_6H_5), 4.94 (m, 2H, C_6H_5); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.5$ (s, SnCMe_3 , $J_{13\text{C},117\text{Sn}} = 268.1$ Hz, $J_{13\text{C},119\text{Sn}} = 281.3$ Hz, $J_{13\text{C},117\text{Sn}} = 48.4$ Hz, $J_{13\text{C},119\text{Sn}} = 50.5$ Hz), 32.4 (s, SnCMe_3 , $J_{13\text{C},117\text{Sn}} = 47.5$ Hz, $J_{13\text{C},119\text{Sn}} = 50.0$ Hz), 33.3 (s, SnCMe_3 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 7.8$ Hz), 33.4 (s, SnCMe_3 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 8.6$ Hz), 71.7 (s, CH, C_6H_5), 72.6 (s, CH, C_5H_4 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 25.0$ Hz), 74.3 (s, CH, C_6H_5 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 23.6$ Hz), 77.2 (s, *i*-C, C_5H_4), 78.4 (s, CH, C_5H_4 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 34.6$ Hz), 82.8 (s, CH, C_6H_5 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 32.2$ Hz), 84.4 (s, *i*-C, C_6H_5); **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (187 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.0$ (s, SnCMe_3 , $J_{119\text{Sn},117\text{Sn}} = 1524.2$ Hz, $J_{119\text{Sn},119\text{Sn}} = 1594.8$ Hz), 29.2 (s, SnCMe_3 , $J_{119\text{Sn},117\text{Sn}} = 1524.2$ Hz, $J_{119\text{Sn},119\text{Sn}} = 1594.8$ Hz).
Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{MnSn}_2$: C 48.99, H 6.85; gef.: C 49.05, H 6.89.

6.6 Synthese von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}t\text{Bu}_2)\text{S}]$ (**233**)

In einem *J. Young*-NMR-Röhrchen wird ein Gemisch aus $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}_2t\text{Bu}_4]$ (**233**) (70.0 mg, 105.74 μmol) und elementarem Schwefel (10.2 mg, 318.09 μmol) mit C_6D_6 (1.0 mL) versetzt und für 3 d auf 40 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 5 mit Hexan als Laufmittel gereinigt. Man erhält $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}t\text{Bu}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}_2t\text{Bu}_2)\text{S}]$ (**233**) (46.2 mg, 66.62 μmol , 63%) als roten Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.41$ (s, 18H, SnCMe_3 , $J_{\text{H},117\text{Sn}} = 73.3$ Hz, $J_{\text{H},119\text{Sn}} = 76.7$ Hz), 1.47 (s, 18H, SnCMe_3 , $J_{\text{H},117\text{Sn}} = 73.0$ Hz, $J_{\text{H},119\text{Sn}} = 76.0$ Hz), 3.94 (m, 2H, C_5H_4), 4.10 (m, 2H, C_5H_4), 4.57 (m, 3H, C_6H_5), 4.77 (m, 2H, C_6H_5); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.3$ (s, SnCMe_3), 31.5 (s, SnCMe_3), 32.2 (s, SnCMe_3 , $J_{13\text{C},117\text{Sn}} = 389.0$ Hz, $J_{13\text{C},119\text{Sn}} = 407.0$ Hz), 33.1 (s, SnCMe_3), 69.6 (s, *i*-C, C_5H_4), 71.6 (s, CH, C_6H_5), 72.7 (s, CH, C_5H_4 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 36.5$ Hz), 74.0 (s, CH, C_6H_5 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 32.2$ Hz), 76.7 (s, CH, C_5H_4 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 47.0$ Hz), 80.6 (s, *i*-C, C_6H_5), 80.8 (s, CH, C_6H_5 , $J_{13\text{C},117/119\text{Sn}} = 39.8$ Hz); **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (187 MHz, C_6D_6): $\delta = 27.6$ (s, SnCMe_3 , $J_{119\text{Sn},117\text{Sn}} = 207.8$ Hz, $J_{119\text{Sn},119\text{Sn}} = 216.9$ Hz), 42.9 (s, SnCMe_3 , $J_{119\text{Sn},117\text{Sn}} = 208.4$ Hz, $J_{119\text{Sn},119\text{Sn}} = 216.3$ Hz).
Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{MnSSn}_2$: C 46.72, H 6.53, S 4.62; gef.: C 47.28, H 6.68, S 4.74.

VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Die Kristalldaten wurden mittels $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und CCD-Flächendetektor mit einem Bruker D8 APEX I-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator oder mit einem Bruker X8 APEX II-Diffraktometer mit Multilayer-Spiegel-Monochromator gesammelt. Die Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, mit dem Shelx Software Paket verfeinert^[401] und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Allen Wasserstoffatomen wurden soweit nicht anders vermerkt idealisierte Positionen zugewiesen und diese 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 angefordert werden. Im Folgenden sind wichtige Daten und Parameter der Strukturbestimmungen sowie gegebenenfalls die CCDC-Nummern der Verbindungen angegeben.

VI Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	107	165	166
CCDC-Nummer	–	778698	–
Empirische Formel	C ₁₁ H ₁₁ Cr	C ₁₆ H ₂₂ B ₂ N ₂ Ti	C ₁₆ H ₂₂ Si ₂ Ti
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	195.20	311.88	318.42
Temperatur [K]	100(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	6.0741(6)	10.811(3)	13.6574(13)
<i>b</i> [Å]	7.6438(7)	11.790(3)	15.9384(15)
<i>c</i> [Å]	9.0382(8)	12.190(4)	16.2951(15)
α [°]	90.00	90.00	68.432(4)
β [°]	93.593(3)	90.00	75.964(5)
γ [°]	90.00	90.00	86.171(5)
V [Å ³]	418.81(7)	1553.6(8)	3199.2(5)
<i>Z</i>	2	4	8
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.548	1.333	1.322
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.296	0.543	0.670
<i>F</i> (000)	202	656	1344
Beugungsbereich	4.75 ≤ θ ≤ 26.77°	2.40 ≤ θ ≤ 28.28°	1.37 ≤ θ ≤ 28.42°
Gemessene Reflexe	4239	59353	70409
Unabhängige Reflexe	875	3816	14887
Minimale/maximale Transmission	0.6972/0.8600	0.9085/0.9681	0.8594/0.9768
Daten/Parameter/ Einschränkungen	875/79/145	3816/194/0	14887/715/0
GOF von <i>F</i> ²	1.061	1.069	1.049
R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0295, wR ² = 0.0855	R ₁ = 0.0257, wR ² = 0.0647	R ₁ = 0.0338, wR ² = 0.0764
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0316, wR ² = 0.0873	R ₁ = 0.0282, wR ² = 0.0660	R ₁ = 0.0503, wR ² = 0.0833
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.304/–0.332	0.669/–0.263	0.452/–0.479
Diffraktometer	X8 APEX II	X8 APEX II	X8 APEX II

Verbindung	167	170	172
CCDC-Nummer	778695	778701	–
Empirische Formel	C ₂₈ H ₄₆ Sn ₂ Ti	C ₁₇ H ₂₄ Si ₂ Ti	C ₂₈ H ₅₂ B ₂ N ₂ P ₂ PtTi
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	667.93	332.44	743.27
Temperatur [K]	174(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Tetragonal	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	17.9732(10)	26.6752(16)	8.4946(5)
<i>b</i> [Å]	10.7719(6)	26.6752(16)	17.6505(10)
<i>c</i> [Å]	32.4171(19)	9.5920(6)	21.2467(12)
<i>α</i> [°]	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> [°]	100.0760(10)	90.00	90.031(3)
<i>γ</i> [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	6179.3(6)	6825.3(7)	3185.6(3)
<i>Z</i>	8	16	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.436	1.294	1.550
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.868	0.631	4.757
<i>F</i> (000)	2688	2816	1496
Beugungsbereich	1.15 ≤ <i>θ</i> ≤ 26.10°	1.08 ≤ <i>θ</i> ≤ 26.06°	1.50 ≤ <i>θ</i> ≤ 28.49°
Gemessene Reflexe	12253	33908	8020
Unabhängige Reflexe	12253	3368	8020
Minimale/maximale Transmission	0.5220/0.8649	0.9339/0.9572	0.4908/0.7457
Daten/Parameter/ Einschränkungen	12253/591/72	3368/246/413	8020/398/433
GOF von <i>F</i> ²	1.380	1.451	1.200
R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0449, wR ² = 0.0928	R ₁ = 0.0460, wR ² = 0.1233	R ₁ = 0.0277, wR ² = 0.0636
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0469, wR ² = 0.0935	R ₁ = 0.0578, wR ² = 0.1328	R ₁ = 0.0288, wR ² = 0.0640
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.038/–0.783	0.478/–0.400	1.285/–1.159
Diffraktometer	D8 APEX I	X8 APEX II	X8 APEX II

VI Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	176	178	189
CCDC-Nummer	778697	808631	–
Empirische Formel	C ₂₈ H ₄₆ SSn ₂ Ti	C ₅₂ H ₈₄ Li ₄ N ₆ O ₂ Ti ₂	C ₁₇ H ₂₃ Si ₂ Ti
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	699.99	948.81	331.43
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Trigonal	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{3}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pn</i>
<i>a</i> [Å]	32.6831(14)	10.8890(10)	8.3445(8)
<i>b</i> [Å]	32.6831(14)	11.824(2)	11.4110(10)
<i>c</i> [Å]	15.2394(8)	12.4298(13)	35.350(3)
α [°]	90.00	100.506(6)	90.00
β [°]	90.00	113.485(4)	93.130(4)
γ [°]	120.00	107.899(6)	90.00
V [Å ³]	14097.6(11)	1308.8(3)	3360.9(5)
<i>Z</i>	18	1	8
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.484	1.204	1.310
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.910	0.349	0.640
<i>F</i> (000)	6336	510	1400
Beugungsbereich	1.44 ≤ θ ≤ 26.37°	1.91 ≤ θ ≤ 28.32°	1.15 ≤ θ ≤ 26.04°
Gemessene Reflexe	18951	58768	143254
Unabhängige Reflexe	18951	5900	13198
Minimale/maximale Transmission	0.5463/0.8940	0.9367/0.9760	0.6742/0.7453
Daten/Parameter/ Einschränkungen	18951/901/114	5900/314/78	13198/737/2
GOF von <i>F</i> ²	1.054	1.029	1.109
R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0382, wR ² = 0.1066	R ₁ = 0.0360, wR ² = 0.0863	R ₁ = 0.0263, wR ² = 0.0603
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0442, wR ² = 0.1107	R ₁ = 0.0449, wR ² = 0.0913	R ₁ = 0.0285, wR ² = 0.0614
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.989/–1.626	0.323/–0.310	0.666/–0.251
Diffraktometer	X8 APEX II	X8 APEX II	X8 APEX II

Verbindung	190	191	193
CCDC-Nummer	808631	–	–
Empirische Formel	C _{30.5} H _{50.5} Sn ₂ Ti	C ₁₈ H ₂₅ Si ₂ Ti	C ₄₉ H ₃₅ BF ₂₄ Si ₂ Ti
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	702.49	345.46	1194.66
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	18.3710(13)	17.0098(11)	10.9767(6)
<i>b</i> [Å]	10.5472(7)	8.5469(5)	12.7284(6)
<i>c</i> [Å]	32.222(2)	12.7308(8)	18.6816(9)
α [°]	90.00	90.00	86.243(2)
β [°]	100.328(3)	107.209(3)	73.463(2)
γ [°]	90.00	90.00	85.515(2)
V [Å ³]	6142.3(7)	1767.96(19)	2491.9(2)
<i>Z</i>	8	4	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.519	1.298	1.592
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.884	0.611	0.346
<i>F</i> (000)	2844	732	1200
Beugungsbereich	1.28 ≤ θ ≤ 28.33°	1.25 ≤ θ ≤ 26.39°	1.61 ≤ θ ≤ 28.29°
Gemessene Reflexe	101384	60379	102828
Unabhängige Reflexe	15162	3608	12280
Minimale/maximale Transmission	0.6820/0.8340	0.8621/0.9939	0.9341/0.9729
Daten/Parameter/ Einschränkungen	15162/628/0	3608/194/0	12280/726/1029
GOF von <i>F</i> ²	1.073	1.246	1.027
R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0230, wR ² = 0.0531	R ₁ = 0.0564, wR ² = 0.1556	R ₁ = 0.0379, wR ² = 0.0919
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0266, wR ² = 0.0546	R ₁ = 0.0622, wR ² = 0.1582	R ₁ = 0.0485, wR ² = 0.0985
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.660/–0.580	1.198/–0.622	0.714/–0.378
Diffraktometer	X8 APEX II	X8 APEX II	X8 APEX II

VI Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	194	195	199
CCDC-Nummer	808632	–	818696
Empirische Formel	C ₃₀ H ₄₉ Cl ₂ F ₆ PSn ₂ Ti	C ₁₈ H ₂₅ F ₆ PSi ₂ Ti	C ₂₅ H ₄₁ Li ₂ N ₃ OV
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	910.84	490.43	464.43
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	14.1403(14)	8.9571(10)	10.7324(8)
<i>b</i> [Å]	15.4363(15)	13.9299(16)	11.7371(16)
<i>c</i> [Å]	18.3855(19)	17.0437(18)	12.2694(9)
α [°]	107.964(4)	90.00	100.007(4)
β [°]	107.450(4)	103.057(5)	113.470(3)
γ [°]	91.856(4)	90.00	108.915(5)
V [Å ³]	3607.1(6)	2071.6(4)	1256.8(2)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.677	1.572	1.227
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.833	0.661	0.415
<i>F</i> (000)	1816	1008	498
Beugungsbereich	1.40 ≤ θ ≤ 26.12°	1.91 ≤ θ ≤ 26.21°	1.93 ≤ θ ≤ 26.02°
Gemessene Reflexe	122478	4126	38606
Unabhängige Reflexe	14221	4126	4920
Minimale/maximale Transmission	0.6348/0.7453	0.574084/0.745318	0.6295/0.7453
Daten/Parameter/ Einschränkungen	14221/781/0	4126/258/0	4920/305/225
GOF von <i>F</i> ²	1.049	1.111	1.097
R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0189, wR ² = 0.0475	R ₁ = 0.0249, wR ² = 0.0708	R ₁ = 0.0537, wR ² = 0.1288
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0213, wR ² = 0.0494	R ₁ = 0.0261, wR ² = 0.0720	R ₁ = 0.0665, wR ² = 0.1366
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.678/–0.531	0.374/–0.274	1.021/–0.611
Diffraktometer	X8 APEX II	X8 APEX II	X8 APEX II

Verbindung	202	203	206
CCDC-Nummer	818698	818697	818699
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₀ SiV	C ₁₄ H ₁₆ GeV	C ₂₈ H ₄₆ Sn ₂ V
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	291.35	307.80	670.97
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	7.8145(4)	11.0332(10)	10.7488(5)
<i>b</i> [Å]	18.1393(10)	7.9139(7)	16.2491(7)
<i>c</i> [Å]	20.1008(11)	17.3505(16)	16.4525(7)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	92.077(3)	124.304(4)	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
V [Å ³]	2847.4(3)	1251.5(2)	2873.6(2)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.359	1.634	1.551
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.760	3.117	2.056
<i>F</i> (000)	1224	620	1348
Beugungsbereich	1.51 ≤ θ ≤ 26.11°	2.23 ≤ θ ≤ 26.09°	1.76 ≤ θ ≤ 26.10°
Gemessene Reflexe	60163	11726	76837
Unabhängige Reflexe	5641	2465	5691
Minimale/maximale Transmission	0.5704/0.7453	0.3451/0.7453	0.6158/0.7453
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5641/331/0	2465/147/0	5691/376/263
GOF von <i>F</i> ²	1.096	1.078	1.120
R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0420, wR ² = 0.1085	R ₁ = 0.0351, wR ² = 0.0925	R ₁ = 0.0173, wR ² = 0.0434
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0521, wR ² = 0.1158	R ₁ = 0.0402, wR ² = 0.0964	R ₁ = 0.0191, wR ² = 0.0440
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.142/-0.545	0.830/-0.710	0.724/-0.568
Diffraktometer	X8 APEX II	X8 APEX II	X8 APEX II

VI Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	212	216	219
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C ₄₈ H ₈₀ Cr ₂ Li ₄ N ₆ O ₂	C ₁₅ H ₁₉ CrSi	C ₁₉ H ₂₇ CrSn
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	904.94	279.39	426.10
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	293(2)
Wellenlänge [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.8294(14)	17.214(4)	12.5205(12)
<i>b</i> [Å]	11.8195(14)	7.5583(17)	9.6670(10)
<i>c</i> [Å]	12.1115(15)	10.462(2)	15.1109(17)
α [°]	96.066(4)	90.00	90.00
β [°]	113.844(4)	99.961(11)	106.919(4)
γ [°]	113.204(4)	90.00	90.00
V [Å ³]	1236.8(3)	1340.7(5)	1749.8(3)
<i>Z</i>	1	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.215	1.384	1.617
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.481	0.917	2.040
<i>F</i> (000)	486	588	860
Beugungsbereich	1.94 ≤ θ ≤ 28.30°	2.40 ≤ θ ≤ 26.79°	2.71 ≤ θ ≤ 28.28°
Gemessene Reflexe	33674	2879	36039
Unabhängige Reflexe	6049	2879	2154
Minimale/maximale Transmission	0.5568/0.7457	0.680521/0.745432	0.6307/0.7457
Daten/Parameter/ Einschränkungen	6049/285/0	2879/158/0	2154/133/19
GOF von <i>F</i> ²	1.070	1.154	1.136
R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0491, wR ² = 0.1188	R ₁ = 0.0697, wR ² = 0.1649	R ₁ = 0.0148, wR ² = 0.0360
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0521, wR ² = 0.1206	R ₁ = 0.0756, wR ² = 0.1686	R ₁ = 0.0158, wR ² = 0.0363
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.278/–0.862	1.192/–0.528	0.436/–0.430
Diffraktometer	X8 APEX II	X8 APEX II	X8 APEX II

Verbindung	220	221	226
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₁ CrSi ₂	C ₂₇ H ₄₅ CrSn ₂	C ₃₁ H ₅₇ CrP ₂ PtSn
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	309.50	659.01	857.49
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	12.9432(6)	15.894(4)	11.3924(5)
<i>b</i> [Å]	11.6146(5)	11.590(3)	19.1560(8)
<i>c</i> [Å]	9.9870(5)	15.287(4)	15.8351(7)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	79.684(6)	102.386(2)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
V [Å ³]	1501.35(12)	2770.7(12)	3375.3(3)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.369	1.580	1.687
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.902	2.186	5.298
<i>F</i> (000)	652	1324	1700
Beugungsbereich	2.69 ≤ θ ≤ 26.81°	1.30 ≤ θ ≤ 28.28	1.69 ≤ θ ≤ 26.10°
Gemessene Reflexe	10562	22804	62995
Unabhängige Reflexe	1683	6606	6678
Minimale/maximale Transmission	0.7490/0.7993	0.6333/0.9576	0.4821/0.7453
Daten/Parameter/ Einschränkungen	1683/110/28	6606/296/138	6678/337/0
GOF von <i>F</i> ²	1.093	1.183	1.220
R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0301, wR ² = 0.0844	R ₁ = 0.0463, wR ² = 0.1025	R ₁ = 0.0192, wR ² = 0.0561
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0323, wR ² = 0.0862	R ₁ = 0.0495, wR ² = 0.1009	R ₁ = 0.0232, wR ² = 0.0703
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.716/–0.580	1.343/–1.416	0.768/–1.131
Diffraktometer	X8 APEX II	X8 APEX II	X8 APEX II

VII. Literatur

- [1] W. Pfab, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 274, 316–322.
- [2] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125–2126.
- [3] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 377–379.
- [4] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039–1040.
- [5] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969–990.
- [6] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1–17.
- [7] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, B35, 2020–2032.
- [8] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, B35, 1068–1074.
- [9] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, B36, 2946–2950.
- [10] W. Buender, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 92, 65–68.
- [11] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, B36, 2255–2260.
- [12] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 263–272.
- [13] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5152–5173; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 5060–5081.
- [14] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 925–927.
- [15] S. I. Troyanov, H. Antropiusova, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 49–55.
- [16] M. Carmen Barral, M. L. H. Green, R. Jimenez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2495–2498.
- [17] L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 294–301.
- [18] A. J. Schultz, K. L. Stearley, J. M. Williams, R. Mink, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3303–3306.
- [19] R. D. Wilson, T. F. Koetzle, D. W. Hart, A. Kvik, D. L. Tipton, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1775–1781.
- [20] A. Clearfield, D. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 1622–1629.

- [21] G. G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *199*, 235–329.
- [22] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252.
- [23] H. G. Alt, A. Koepl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205–1221.
- [24] L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics* **1984**, *3*, 18–20.
- [25] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1954**, *9b*, 503–504.
- [26] E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1954**, *9b*, 618–619.
- [27] S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9707–9710; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517–9520.
- [28] A. P. Cox, A. H. Brittain, *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 557–562.
- [29] P. M. Treichel, D. A. Komar, P. J. Vincenti, *Synth. React. Inorg., Met -Org., Nano-Met. Chem.* **1984**, *14*, 383–400.
- [30] A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 949–950; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 930–932.
- [31] J. H. Burns, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 225–233.
- [32] F. A. Cotton, J. L. Calderon, B. G. DeBoer, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3592–3597.
- [33] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 455–465.
- [34] I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. J. Rettig, *Organometallics* **1985**, *4*, 2196–2201.
- [35] M. Walczak, K. Walczak, R. Mink, M. D. Rausch, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6382–6388.
- [36] H. Braunschweig, N. Buggisch, U. Englert, M. Homberger, T. Kupfer, D. Leusser, M. Lutz, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4840–4846.
- [37] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. J. Adams, T. Kupfer, K. Radacki, S. Schinzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376–11393.
- [38] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Organometallics* **2007**, *26*, 4634–4638.
- [39] P. Chadha, J. L. Dutton, M. J. Sgro, P. J. Ragona, *Organometallics* **2007**, *26*, 6063–6065.
- [40] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1655–1658; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630–1633.

- [41] M. Herberhold, T. Hofmann, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 175–183.
- [42] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792–5796; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651.
- [43] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8893–8906.
- [44] S. K. Mohapatra, S. Bueschel, C. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17014–17023.
- [45] M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 279–291.
- [46] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumloeffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25*, 4433–4435.
- [47] P. C. Andrikopoulos, D. R. Armstrong, W. Clegg, C. J. Gilfillan, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, J. A. Parkinson, D. M. Tooke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11612–11620.
- [48] W. Clegg, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, D. M. Tooke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4020–4023; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3902–3905.
- [49] K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **2001**, 1678–1679.
- [50] E. Hevia, G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. C. Sherrington, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 70–74; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 68–72.
- [51] I. Saenger, J. B. Heilmann, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2006**, 2027–2029.
- [52] J. Garcia-Alvarez, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1123–1126; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1105–1108.
- [53] K. Venkatasubbaiah, A. G. DiPasquale, M. Bolte, A. L. Rheingold, F. Jaekle, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6992–6995; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6838–6841.
- [54] R. Bomparola, R. P. Davies, T. Gray, A. J. P. White, *Organometallics* **2009**, *28*, 4632–4635.
- [55] G. Dayaker, A. Sreeshailam, F. Chevallier, T. Roisnel, P. R. Krishna, F. Mongin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2862–2864.
- [56] H. R. L. Barley, W. Clegg, S. H. Dale, E. Hevia, G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6172–6175; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6018–6021.

- [57] A. S. Perucha, J. Heilmann-Brohl, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6170–6177.
- [58] N. D. Jones, R. E. Marsh, J. H. Richards, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 330–336.
- [59] K. L. Rinehart Jr., R. J. Curby Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3290–3291.
- [60] J. M. Nelson, P. Nguyen, R. Petersen, H. Rengel, P. M. MacDonald, A. J. Lough, I. Manners, N. P. Raju, J. E. Greedan, S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 573–584.
- [61] J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035–7036.
- [62] M. Hillman, J. D. Austin, *Organometallics* **1987**, *6*, 1737–1743.
- [63] W. E. Watts, *Organomet. Chem. Rev.* **1967**, *2*, 231–254.
- [64] K. L. Rinehart Jr., A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4111–4112.
- [65] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Mueller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433–2435; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2338–2340.
- [66] 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.
- [67] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1633–1635; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1506–1508.
- [68] N. S. Jeong, W. Y. Chan, A. J. Lough, M. F. Haddow, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1253–1263.
- [69] 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.
- [70] A. Berenbaum, F. Jaekle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2002**, *21*, 2359–2361.
- [71] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1927–1928; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1803–1804.
- [72] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 109–115.
- [73] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1545–1546; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1508–1510.
- [74] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1027–1032.

- [75] M. Herberhold, U. Steffl, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 76–81.
- [76] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, C27–C28.
- [77] H. Braunschweig, F. M. Breitling, E. Gullo, M. Kraft, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 31–42.
- [78] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Mueller, *Organometallics* **2005**, 24, 785–787.
- [79] C. L. Lund, J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Mueller, *Organometallics* **2006**, 25, 5817–5823.
- [80] J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Mueller, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, E64, m517, m517/1–m517/22.
- [81] B. Bagh, J. B. Gilroy, A. Staubitz, J. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1794–1795.
- [82] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Mueller, *Organometallics* **2005**, 24, 4483–4488.
- [83] I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857–865.
- [84] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 345–357.
- [85] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, 12, 823–829.
- [86] D. L. Zechel, K. C. Hultszch, R. Rulkens, D. Balaishis, Y. Ni, J. K. Pudelski, A. J. Lough, I. Manners, D. A. Foucher, *Organometallics* **1996**, 15, 1972–1978.
- [87] M. J. MacLachlan, A. J. Lough, W. E. Geiger, I. Manners, *Organometallics* **1998**, 17, 1873–1883.
- [88] W. Y. Chan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2007**, 26, 1217–1225.
- [89] G. S. Smith, S. K. Patra, L. Vanderark, S. Saithong, J. P. H. Charmant, I. Manners, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 303–312.
- [90] M. S. Wrighton, M. C. Palazzotto, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, A. B. Fischer, L. Nadjo, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7264–7271.
- [91] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, 13, 4959–4966.
- [92] S. Zurcher, V. Gramlich, A. Togni, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 291, 355–364.

- [93] F. Jaekle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117–2128.
- [94] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, J. S. Mahmoud, K. H. Pannell, *Organometallics* **1999**, *18*, 399–403.
- [95] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929–1931; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1805–1807.
- [96] P. W. Cyr, A. J. Lough, I. Manners, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *E61*, m457–m459.
- [97] S. K. Patra, G. R. Whittell, S. Nagiah, C. L. Ho, W. Y. Wong, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3240–3250.
- [98] D. Seyferth, H. P. Withers Jr., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, C1–C5.
- [99] M. Herberhold, F. Hertel, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 352–357.
- [100] H. Brunner, J. Klankermayer, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 211–219.
- [101] D. Seyferth, H. P. Withers Jr., *Organometallics* **1982**, *1*, 1275–1282.
- [102] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig, A. J. Willis, *Organometallics* **1983**, *2*, 128–135.
- [103] C. H. Honeyman, D. A. Foucher, F. Y. Dahmen, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5503–5512.
- [104] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3163–3171.
- [105] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3155–3162.
- [106] H. Braunschweig, C. Burschka, G. K. B. Clentsmith, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4906–4908.
- [107] H. Braunschweig, G. K. B. Clentsmith, S. Hess, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1274–1277.
- [108] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817–1822.
- [109] 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.
- [110] 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.

- [111] R. Resendes, J. M. Nelson, A. Fischer, F. Jaekle, A. Bartole, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2116–2126.
- [112] A. Bartole-Scott, R. Resendes, F. Jaekle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2004**, *23*, 6116–6126.
- [113] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4423–4426.
- [114] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2354–2356.
- [115] M. Herberhold, U. Doerfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [116] M. B. Laing, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 373–381.
- [117] K. Mochida, N. Shibayama, M. Goto, *Chem. Lett.* **1998**, 339–340.
- [118] H. Bera, H. Braunschweig, A. Oechsner, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2609–2613.
- [119] H. R. Allcock, K. D. Lavin, G. H. Riding, P. R. Suszko, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2337–2347.
- [120] A. Bartole-Scott, A. J. Lough, I. Manners, *Polyhedron* **2006**, *25*, 429–436.
- [121] R. A. Abramovitch, J. L. Atwood, M. L. Good, B. A. Lampert, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3085–3089.
- [122] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1019–1021; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 989–991.
- [123] U. Vogel, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3383–3387; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3321–3325.
- [124] D. E. Herbert, M. Tanabe, S. C. Bourke, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4166–4176.
- [125] D. E. Herbert, J. B. Gilroy, A. Staubitz, M. F. Haddow, J. N. Harvey, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1988–1998.
- [126] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 3703–3710.
- [127] J. A. Schachner, S. Tockner, C. L. Lund, J. W. Quail, M. Rehahn, J. Mueller, *Organometallics* **2007**, *26*, 4658–4662.
- [128] H. Braunschweig, F. Breher, M. Kaupp, M. Gross, T. Kupfer, D. Nied, K. Radacki, S. Schinzel, *Organometallics* **2008**, *27*, 6427–6433.
- [129] M. J. Drewitt, S. Barlow, D. O'Hare, J. M. Nelson, P. Nguyen, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, 2153–2154.

- [130] A. Y. Cheng, S. B. Clendenning, I. Manners, *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements* **2006**, *6*, 49–58.
- [131] S. Fox, J. P. Dunne, M. Tacke, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3039–3046.
- [132] H. Braunschweig, M. Gross, K. Radacki, *Organometallics* **2007**, *26*, 6688–6690.
- [133] W. Buchowicz, L. B. Jerzykiewicz, A. Krasinska, S. Losi, A. Pietrzykowski, P. Zanello, *Organometallics* **2006**, *25*, 5076–5082.
- [134] P. Eilbracht, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3136–3141.
- [135] H. Braunschweig, M. Gross, K. Radacki, C. Rothgaengel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10127–10129; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9979–9981.
- [136] T. Arnold, H. Braunschweig, M. Gross, M. Kaupp, R. Mueller, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3014–3020.
- [137] H. Braunschweig, P. Brenner, M. Gross, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11343–11349.
- [138] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742.
- [139] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- [140] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5174–5196; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104.
- [141] J. M. Nelson, P. Nguyen, R. Petersen, H. Rengel, P. M. MacDonald, A. J. Lough, I. Manners, N. P. Raju, J. E. Greedan, S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 573–584.
- [142] J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035–7036.
- [143] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 91–101.
- [144] D. A. Foucher, I. Manners, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 63–66.
- [145] M. Castruita, F. Cervantes-Lee, J. S. Mahmoud, Y. Zhang, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 664–668.
- [146] C. E. B. Evans, A. J. Lough, H. Grondey, I. Manners, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 447–453.
- [147] U. F. J. Mayer, J. B. Gilroy, D. O'Hare, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10382–10383.

- [148] N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2263–2264.
- [149] Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637–641.
- [150] T. J. Peckham, J. A. Massey, M. Edwards, I. Manners, D. A. Foucher, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2396–2403.
- [151] K. Temple, S. Dziadek, I. Manners, *Organometallics* **2002**, *21*, 4377–4384.
- [152] P. Gomez-Elipe, R. Resendes, P. M. MacDonald, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8348–8356.
- [153] A. Bartole-Scott, R. Resendes, I. Manners, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1259–1268.
- [154] A. Bartole-Scott, C. A. Jaska, I. Manners, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1991–2002.
- [155] C. A. Jaska, A. Bartole-Scott, I. Manners, *Dalton Trans.* **2003**, 4015–4021.
- [156] R. Resendes, J. Massey, H. Dorn, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8–10.
- [157] J. B. Sheridan, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 711–713.
- [158] K. Temple, F. Jaekle, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1355–1364.
- [159] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797–798.
- [160] C. H. Honeyman, T. J. Peckham, J. A. Massey, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, 2589–2590.
- [161] N. S. Jeong, I. Manners, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1080–1086.
- [162] T. J. Peckham, J. A. Massey, C. H. Honeyman, I. Manners, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2830–2837.
- [163] Ian Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, WILEY-VCH, Weinheim, **2004**.
- [164] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121–12122.
- [165] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102–4114.
- [166] K. Temple, J. A. Massey, Z. Chen, N. Vaidya, A. Berenbaum, M. D. Foster, I. Manners, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1999**, *9*, 189–198.
- [167] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1720–1727.

- [168] W. Y. Chan, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9227–9230; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 9069–9072.
- [169] Z. Wang, G. Masson, F. C. Peiris, G. A. Ozin, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9372–9383.
- [170] W. Y. Chan, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8867–8876.
- [171] 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.
- [172] F. Jaekle, R. Rulkens, G. Zech, J. A. Massey, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4231–4232.
- [173] H. P. Withers Jr., D. Seyferth, J. D. Fellmann, P. E. Garrou, S. Martin, *Organometallics* **1982**, *1*, 1283–1288.
- [174] T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Organometallics* **2005**, *24*, 990–996.
- [175] T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, *19*, 5005–5009.
- [176] T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2068–2069.
- [177] 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.
- [178] 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.
- [179] M. Tanabe, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11434–11435.
- [180] N. S. Jeong, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 802–807.
- [181] T. Baumgartner, F. Jaekle, R. Rulkens, G. Zech, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10062–10070.
- [182] Y. Hatanaka, S. Okada, T. Minami, M. Goto, K. Shimada, *Organometallics* **2005**, *24*, 1053–1055.
- [183] R. Resendes, *Chem. Commun.* **1998**, 1001–1002.
- [184] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926–1927.
- [185] J. Rasburn, R. Petersen, R. Jahr, R. Rulkens, I. Manners, G. J. Vancso, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 871–877.
- [186] J. Rasburn, D. A. Foucher, W. F. Reynolds, G. J. Vancso, *Chem. Commun.* **1998**, 843–844.
- [187] D. A. Rider, M. A. Winnik, I. Manners, *Chem. Commun.* **2007**, 4483–4485.

- [188] A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, I. Manners, G. A. Ozin, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 468–472.
- [189] Y. Ma, W. F. Dong, M. A. Hempenius, H. Moehwald, G. J. Vancso, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 724–729.
- [190] H. B. Eitouni, N. P. Balsara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7446–7447.
- [191] D. A. Rider, K. Liu, J. C. Eloi, L. Vanderark, L. Yang, J. Y. Wang, D. Grozea, Z. H. Lu, T. P. Russell, I. Manners, *ACS Nano* **2008**, *2*, 263–270.
- [192] J. Q. Lu, T. E. Kopley, N. Moll, D. Roitman, D. Chamberlin, Q. Fu, J. Liu, T. P. Russell, D. A. Rider, I. Manners, M. A. Winnik, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2227–2231.
- [193] S. Lastella, Y. J. Jung, H. Yang, R. Vajtai, P. M. Ajayan, C. Y. Ryu, D. A. Rider, I. Manners, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1791–1794.
- [194] C. Hinderling, Y. Keles, T. Stoeckli, H. F. Knapp, T. Los Arcos, P. Oelhafen, I. Korczagin, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, R. Pugin, H. Heinzelmann, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 876–879.
- [195] Q. Sun, J. W. Y. Lam, K. Xu, H. Xu, J. A. K. Cha, P. C. L. Wong, G. Wen, X. Zhang, X. Jing, F. Wang, B. Z. Tang, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2617–2624.
- [196] T. Gaedt, N. S. Jeong, G. Cambridge, M. A. Winnik, I. Manners, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 144–150.
- [197] I. Korczagin, R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, S. Golze, G. J. Vancso, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *200*, 91–117.
- [198] K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, D. G. Golovanov, S. Y. Ketkov, M. Y. Antipin, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6545–6551.
- [199] D. Seyferth, *Organometallics* **2002**, *21*, 2800–2820.
- [200] D. Seyferth, *Organometallics* **2002**, *21*, 1520–1530.
- [201] J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 312930.
- [202] F. A. Cotton, W. A. Dollase, J. S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1543–1544.
- [203] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 146–148.
- [204] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 665–668.
- [205] C. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 157–163.
- [206] C. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 677–683.
- [207] H. Burdorf, C. Elschenbroich, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36B*, 94–101.

- [208] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *E62*, m3502–m3503.
- [209] C. Elschenbroich, R. Moeckel, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 560–561; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *16*, 479–480.
- [210] C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 727–729; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 684–685.
- [211] C. Elschenbroich, A. Bretschneider-Hurley, J. Hurley, W. Massa, S. Wocadlo, J. Pebler, E. Reijerse, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5421–5424.
- [212] C. Elschenbroich, A. Bretschneider-Hurley, J. Hurley, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, E. Reijerse, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 743–745.
- [213] C. L. Lund, J. A. Schachner, I. J. Burgess, J. W. Quail, G. Schatte, J. Mueller, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5992–6000.
- [214] C. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics* **1990**, *9*, 889–897.
- [215] K. C. Hultsch, J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5496–5502.
- [216] C. Elschenbroich, E. Schmidt, B. Metz, K. Harms, *Organometallics* **1995**, *14*, 4043–4045.
- [217] C. Elschenbroich, E. Schmidt, R. Gondrum, B. Metz, O. Burghaus, W. Massa, S. Wocadlo, *Organometallics* **1997**, *16*, 4589–4596.
- [218] H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1968–1970.
- [219] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [220] A. Kerr, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Chem. Commun.* **1998**, 319–320.
- [221] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [222] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.
- [223] W. Clegg, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, F. E. S. Souza, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 183–192.
- [224] T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392–402.

- [225] C. N. Iverson, M. R. Smith III, *Organometallics* **1996**, *15*, 5155–5165.
- [226] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaoura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [227] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [228] H. Braunschweig, T. Kupfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4242–4243.
- [229] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217–8220; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [230] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Gruss, T. Kupfer, *Organometallics* **2011**, *30*, 2869–2884.
- [231] W. Finckh, B. Z. Tang, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1992**, *11*, 2904–2911.
- [232] K. Temple, A. J. Lough, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2799–2806.
- [233] T. Kupfer, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2007**.
- [234] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab, *Organometallics* **2010**, *29*, 934–938.
- [235] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Gruss, C. Lambert, K. K. Pandey, K. Radacki, D. Reitzenstein, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5230–5233.
- [236] A. Appel, H. Noth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2329–2342.
- [237] M. L. H. Green, I. Treurnicht, J. A. Bandy, A. Gourdon, K. Prout, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 145–165.
- [238] C. L. Lund, J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9313–9320.
- [239] H. Braunschweig, M. Friedrich, T. Kupfer, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3998–4000.
- [240] H. Braunschweig, C. J. Adams, T. Kupfer, I. Manners, R. M. Richardson, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3886–3889; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3826–3829.
- [241] C. L. Lund, B. Bagh, J. W. Quail, J. Mueller, *Organometallics* **2010**, *29*, 1977–1980.
- [242] A. Berenbaum, I. Manners, *Dalton Trans.* **2004**, 2057–2058.
- [243] K. Jonas, W. Ruessler, K. Angermund, C. Krueger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 904–905; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 927–928.
- [244] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2213–2226.

- [245] K. Angermund, P. Betz, A. Doehring, P. W. Jolly, C. Krueger, K. U. Schenfelder, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2663–2669.
- [246] P. Betz, A. Doehring, R. Emrich, R. Goddard, P. W. Jolly, C. Krueger, C. C. Romao, K. U. Schoenfelder, Y. H. Tsay, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2651–2662.
- [247] E. O. Fischer, H. P. Kogler, *Z. Naturforsch.* **1958**, *13b*, 197–198.
- [248] R. G. Denning, R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4619–4622.
- [249] E. A. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke, O. Wolfbeis, C. R. Eady, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 300–309; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 278–286.
- [250] M. L. H. Green, J. Knight, J. A. Segal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 283–284.
- [251] E. O. Fischer, F. J. Koch, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 2134–2138.
- [252] M. L. H. Green, D. O'Hare, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 403–410.
- [253] M. L. H. Green, D. O'Hare, J. A. Bandy, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 884–886.
- [254] E. O. Fischer, H. W. Wehner, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 454–462.
- [255] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 716–717.
- [256] J. Mueller, P. Escarpa Gaede, K. Qiao, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 213–225.
- [257] J. R. Hamon, D. Astruc, *Organometallics* **1988**, *7*, 1036–1046.
- [258] J. R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 758–766.
- [259] M. Herberhold, T. Hofmann, S. Weinberger, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 1037–1042.
- [260] B. Wrackmeyer, T. Hofmann, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 255–258.
- [261] A. B. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Staley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6501–6506.
- [262] F. H. Koehler, B. Metz, W. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4402–4413.
- [263] A. Berces, *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 45–55.
- [264] F. G. Cloke, A. N. Dix, J. C. Green, R. N. Perutz, E. A. Seddon, *Organometallics* **1983**, *2*, 1150–1159.
- [265] J. Mueller, E. Baumgartner, C. Haensch, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1983**, *47*, 523–526.

- [266] U. Koelle, W. Holzinger, J. Mueller, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 759–761.
- [267] D. W. Clack, K. D. Warren, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, 251–258.
- [268] D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 421–429.
- [269] J. Mueller, W. Holzinger, W. Kalbfus, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 213–219.
- [270] J. A. Connor, L. M. R. Derrick, I. H. Hillier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 941–944.
- [271] H. Binder, C. Elschenbroich, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 665–666; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 659–660.
- [272] C. Elschenbroich, F. Gerson, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 445–452.
- [273] S. Evans, J. C. Green, S. E. Jackson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1972**, *68*, 249–258.
- [274] H. P. Fritz, J. Manchot, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 8–14.
- [275] E. O. Fischer, S. Schreiner, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 938–948.
- [276] A. Doehring, R. Emrich, R. Goddard, P. W. Jolly, C. Krueger, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2671–2680.
- [277] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2905–2917.
- [278] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 94–95; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 44.
- [279] M. Tamm, *Chem. Commun.* **2008**, 3089–3100.
- [280] C. J. Groenenboom, H. J. Liefde Meijer, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 235–240.
- [281] R. Fierro, M. D. Rausch, R. D. Rogers, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 87–95.
- [282] H. T. Verkouw, H. O. Van Oven, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 259–266.
- [283] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5646–5650; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5530–5534.
- [284] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones, *Organometallics* **2007**, *26*, 417–424.
- [285] G. Engebretson, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4812.
- [286] K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, S. Yu. Ketkov, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 130–141.

- [287] H. Braunschweig, M. Fuss, S. K. Mohapatra, K. Kraft, T. Kupfer, M. Lang, K. Radacki, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11732–11743.
- [288] J. E. Anderson, E. T. Maher, L. B. Kool, *Organometallics* **1991**, *10*, 1248–1254.
- [289] G. Menconi, N. Kaltsoyannis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1189–1197.
- [290] N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3727–3730.
- [291] J. C. Green, N. Kaltsoyannis, K. H. Sze, M. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1994–2004.
- [292] J. C. Green, M. L. H. Green, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, P. Scott, S. J. Simpson, *Organometallics* **1992**, *11*, 3353–3361.
- [293] J. D. Zeinstra, W. C. Nieuwpoort, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, 103–117.
- [294] D. W. Clack, K. D. Warren, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 313–323.
- [295] C. J. Groenenboom, G. Sawatzky, H. J. Liefde Meijer, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, C4–C6.
- [296] S. Bueschel, A. K. Jungton, T. Bannenberg, S. Randoll, C. G. Hirb, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2176–2184.
- [297] R. J. Baker, T. Bannenberg, A. Kunst, S. Randoll, M. Tamm, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4797–4801.
- [298] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, R. Schmid, *Organometallics* **2005**, *24*, 3163–3171.
- [299] A. Glockner, T. Bannenberg, M. Tamm, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2009**, *28*, 5866–5876.
- [300] A. Glockner, M. Tamm, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2009**, *28*, 7041–7046.
- [301] A. Gloeckner, A. M. Arif, R. D. Ernst, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 23–29.
- [302] S. Bueschel, C. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2010**, *29*, 671–675.
- [303] S. Bueschel, T. Bannenberg, C. G. Hrib, A. Gloeckner, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1244–1250.
- [304] M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2005**, 1729–1731.
- [305] C. Elschenbroich, F. Paganelli, M. Nowotny, B. Neumueller, O. Burghaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1599–1606.

- [306] A. Bartole-Scott, H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, I. Manners, T. Nguyen, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1266–1273.
- [307] H. O. Van Oven, H. J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 373–376.
- [308] A. Westerhof, H. J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 319–322.
- [309] J. D. Jamerson, A. P. Masino, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, C33–C36.
- [310] B. Bachmann, J. Heck, G. Meyer, J. Pebler, T. Schleid, *Inorg. Chem.* **1992**, *32*, 607–614.
- [311] J. Mueller, H. Menig, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 83–88.
- [312] P. L. Pauson, J. A. Segal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2387–2392.
- [313] H. Wadepohl, R. Merkel, H. Pritzkow, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *C54*, 1095–1097.
- [314] M. Grzeszczuk, D. E. Smith, W. E. Geiger Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1772–1776.
- [315] T. A. Albright, W. E. Geiger Jr., J. Moraczewski, B. Tulyathan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4787–4794.
- [316] J. Moraczewski, W. E. Geiger Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4779–4787.
- [317] A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 425.
- [318] M. D. Su, S. Y. Chu, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 107–112.
- [319] D. W. Clack, K. D. Warren, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, 35–38.
- [320] H. Wang, X. Chen, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *Organometallics* **2010**, *29*, 1934–1941.
- [321] D. Gourier, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4571–4578.
- [322] S. Evans, J. C. Green, S. E. Jackson, B. Higginson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 304–311.
- [323] E. Samuel, G. Labauze, D. Vivien, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 956–961.
- [324] G. Labauze, J. B. Raynor, E. Samuel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2425–2427.
- [325] R. R. Andrea, A. Terpstra, A. Oskam, P. Bruin, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 307–317.
- [326] S. Y. Ketkov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 451–455.

- [327] W. B. Davies, M. L. H. Green, A. J. Jacobson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 781–782.
- [328] M. E. E. Veldman, H. O. Van Oven, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, 247–253.
- [329] J. Blenkins, P. Bruin, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 61–67.
- [330] L. B. Kool, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 289–299.
- [331] J. Knol, A. Westerhof, H. O. Van Oven, H. J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 257–258.
- [332] N. J. Mammano, A. Zalkin, A. Landers, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 297–300.
- [333] R. J. Webb, M. D. Lowery, Y. Shiomi, M. Sorai, R. J. Wittebort, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5211–5219.
- [334] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769–781.
- [335] I. Chavez, A. Alvarez-Carena, E. Molins, A. Roig, W. Maniukiewicz, A. Arancibia, V. Arancibia, H. Brand, J. Manuel Manriquez, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 126–132.
- [336] A. R. O'Connor, C. Nataro, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2411–2414.
- [337] M. Watanabe, K. Sato, I. Motoyama, H. Sano, *Chem. Lett.* **1983**, 1775–1778.
- [338] G. Masson, D. E. Herbert, G. R. Whittell, J. P. Holland, A. J. Lough, J. C. Green, I. Manners, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5061–5064; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4961–4964, S4961/1.
- [339] G. Masson, P. Beyer, P. W. Cyr, A. J. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3720–3730.
- [340] U. F. J. Mayer, J. P. H. Charmant, J. Rae, I. Manners, *Organometallics* **2008**, *27*, 1524–1533.
- [341] P. J. Shapiro, P. J. Sinnema, P. Perrotin, P. H. M. Budzelaar, H. Weihe, B. Twamley, R. A. Zehnder, J. J. Nairn, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6212–6222.
- [342] N. E. Blank, M. W. Haenel, A. R. Koray, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, *B36*, 2054–2059.
- [343] R. Benn, N. E. Blank, M. W. Haenel, J. Klein, A. R. Koray, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 45–46; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 44–45.

- [344] J. Jeffery, R. J. Mawby, M. B. Hursthouse, N. P. C. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1411–1412.
- [345] A. R. Koray, M. L. Ziegler, N. E. Blank, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2465–2466.
- [346] B. Morosin, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1974**, 30, 838–839.
- [347] E. Keulen, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 490–492.
- [348] J. D. Zeinstra, J. L. De Boer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 54, 207–211.
- [349] H. O. Van Oven, H. J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 23, 159–163.
- [350] B. Demerseman, P. H. Dixneuf, J. Douglade, R. Mercier, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3942–3947.
- [351] L. B. Kool, M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 1785–1790.
- [352] M. D. Rausch, M. Ogasa, R. D. Rogers, A. N. Rollins, *Organometallics* **1991**, 10, 2084–2086.
- [353] B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, C24–C26.
- [354] C. J. Groenenboom, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 229–234.
- [355] G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5846–5850.
- [356] S. V. Maslennikov, R. A. Ignatyev, A. V. Piskounov, I. V. Spirina, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 161–168.
- [357] H. Bera, H. Braunschweig, R. Doerfler, K. Hammond, A. Oechsner, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12092–12098.
- [358] H. Braunschweig, R. Doerfler, K. Gruss, J. Koehler, K. Radacki, *Organometallics* **2011**, 30, 305–312.
- [359] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, A. J. Lough, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Organometallics* **1995**, 14, 2470–2479.
- [360] B. E. Mann, A. Musco, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 776–785.
- [361] W. Gausing, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 380, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 371–372.
- [362] N. C. Burton, F. G. Cloke, S. C. P. Joseph, H. Karamallakis, A. A. Sameh, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 39–43.

- [363] J. Gottfriedsen, A. Miloslavina, F. T. Edelmann, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3583–3584.
- [364] G. E. Gream, M. Mular, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 2227–2254.
- [365] L. Echegoyen, R. Maldonado, J. Nieves, A. Alegria, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7692–7695.
- [366] P. A. Kroon, R. B. Helmholtz, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 451–454.
- [367] E. Samuel, D. Guery, J. Vedel, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, C43–C45.
- [368] R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6048–6055.
- [369] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.
- [370] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1969**, *25*, 925–946.
- [371] R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5263–5264.
- [372] C. J. Groenenboom, H. J. Liefde Meijer, F. Jellinek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, *93*, 6–7.
- [373] C. Elschenbroich, M. Wolf, O. Schiemann, K. Harms, O. Burghaus, J. Pebler, *Organometallics* **2002**, *21*, 5810–5819.
- [374] C. Elschenbroich, M. Wolf, J. Pebler, K. Harms, *Organometallics* **2004**, *23*, 454–459.
- [375] C. Elschenbroich, J. Plackmeyer, M. Nowotny, A. Behrendt, K. Harms, J. Pebler, O. Burghaus, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7427–7439.
- [376] C. Elschenbroich, O. Schiemann, O. Burghaus, K. Harms, *Chem. Commun.* **2005**, 2149–2151.
- [377] C. Elschenbroich, J. Plackmeyer, M. Nowotny, K. Harms, J. Pebler, O. Burghaus, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 955–963.
- [378] C. Elschenbroich, F. Lu, O. Burghaus, C. Pietzonka, K. Harms, *Chem. Commun.* **2007**, 3201–3203.
- [379] C. Elschenbroich, F. Lu, M. Nowotny, O. Burghaus, C. Pietzonka, K. Harms, *Organometallics* **2007**, *26*, 4025–4030.
- [380] C. Elschenbroich, F. Lu, O. Burghaus, K. Harms, M. Nowotny, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2386–2394.
- [381] J. C. Green, S. Y. Ketkov, *Organometallics* **1996**, *15*, 4747–4754.
- [382] M. C. Lang, F. Laupretre, C. Noel, L. Monnerie, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1979**, *75*, 349–358.

- [383] L. J. Fetters, N. Hadjichristidis, J. S. Lindner, J. W. Mays, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, *23*, 619–640.
- [384] C. Bleiholder, F. Rominger, R. Gleiter, *Organometallics* **2009**, *28*, 1014–1017.
- [385] V. Beck, A. R. Cowley, D. O'Hare, *Organometallics* **2004**, *23*, 4265–4270.
- [386] R. A. Forder, K. Prout, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1974**, *30B*, 2318–2322.
- [387] S. Yu. Ketkov, *Metalloorg. Khim.* **1992**, *5*, 1337–1341.
- [388] J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, *15*, 2195–2197.
- [389] S. Y. Ketkov, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 225–231.
- [390] D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 83–88.
- [391] D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, C60–C62.
- [392] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877–878.
- [393] K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5553–5555.
- [394] H. Noeth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401–410.
- [395] J. Mueller, U. Englert, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 493–497.
- [396] W. Einholz, W. Gollinger, W. Haubold, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 25–30.
- [397] U. Englich, U. Hermann, I. Prass, T. Schollmeier, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 271–276.
- [398] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 119–121.
- [399] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135–140.
- [400] A. Antinolo, M. F. Lappert, A. Singh, D. J. W. Winterborn, L. M. Engelhardt, C. L. Raston, A. H. White, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1463–1472.
- [401] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.