

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg



Reaktivität von
Disilamolybdänocenophanen

Dissertation

Thomas Arnold

Würzburg 2013

**Reaktivität von
Disilamolybdänocenophanen**

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

vorgelegt von
Thomas Arnold
aus Laudenbach

Würzburg 2013

Eingereicht am: 30.07.2013

Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
 2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius
- der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
 2. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
 3. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Lehmann
- des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 12.11.2013

Doktorurkunde ausgehändigt am:

*Für Juliane
und unsere kleine Familie!*

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2010 bis April 2013 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:

Simultaneous Fragmentation and Activation of White Phosphorus

T. Arnold, H. Braunschweig, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, S. S. Sen,
Chem. Eur. J. **2013**, *19*, 9114–9447.

Reactions of a [1],[1]Disilamolybdenocenophane towards Unsaturated Compounds

T. Arnold, H. Braunschweig, F. Hupp, K. Radacki, S. S. Sen,
Eur. J. Inorg. Chem. **2013**, DOI: 10.1002/ejic.201300766.

Synthesis and Structure of Group IV [2]Distannametallophenes

T. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, K. Größ, I. Krummenacher, K. Radacki,
eingereicht.

**Tris[η^5, η^5 -1,2-bis(cyclopentadienyl)-1,1,2,2-tertramethyldisilaneoxozirconium(IV)]:
a trimeric disila-bridged oxo-Zirconocene**

T. Arnold, H. Braunschweig, K. Größ,
Acta Crystallogr. **2011**, *E67*, m391.

Mein besonderer Dank gilt:

An erster Stelle natürlich meinem Doktorvater *Prof. Dr. Holger Braunschweig*, der es mir ermöglichte, meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis unter perfekten Bedingungen anzufertigen. Seine immerwährende Diskussionsbereitschaft und Begeisterung für die Chemie, sowie die mir gewährte forschersche Freiheit, ist in besonderem Maße zu erwähnen und war für mich jederzeit eine große Motivation. Seine stets offene Tür ist, ebenso wie die Ermöglichung der Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen (USA, England, Spanien), durchaus keine Selbstverständlichkeit und dafür möchte ich mich besonders bedanken. *Danke Holger.*

Meinem Laborkollegen *Dr. Sakya Singha Sen* und meiner ehemaligen Laborkollegin *Dr. Maria „Maja“ Friedrich*. Für die gute Stimmung im Laboralltag, saubere Chemikalien und Laborgeräte und nicht zuletzt fachliche Diskussionen. Weiterhin möchte ich mich bei *Dr. Sakya Singha Sen* für das Korrekturlesen von Veröffentlichungen bedanken. Thank you *Sakya*.

Den Kristallographen *Dipl. Chem. Florian Hupp*, *Dr. Krzysztof Radacki*, *Dr. Alexander Damme*, *Dipl. Chem. Thomas Kramer* und *Dr. Katrin Gruß* für die Vermessung meiner Einkristalle. Dafür, dass sie Stunden und Tage zum Lösen und Verfeinern der Strukturen investiert haben, gebührt ihnen höchste Anerkennung. Danke Leute.

Für die Anfertigung und Auswertung der quantenchemischen Rechnungen bin ich *Dr. Jose Oscar Carlos Jimenez-Halla* zu Dank verpflichtet.

Bei *Dr. Ivo Krummenacher* möchte ich mich für die Aufnahme und Simulierung von ESR-Spektren, sowie dem Korrekturlesen von Veröffentlichungen und seiner unermüdlichen Begeisterung für die Chemie bedanken.

Für die Anfertigung von DSC- und GC/MS-Analysen möchte ich mich bei *Kai Hammond* bedanken.

Bei *Sascha Stellwag-Konertz* für den stetigen Nachschub an Laborbedarf für den ganzen Arbeitskreis.

Zudem möchte ich mich bei *Marie-Luise Schäfer* und *Dr. Rüdiger Bertermann* für die Aufnahme von VT-NMR-Spektren bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank *Liselotte Michels* und *Sabine Timmroth* für das schnelle Anfertigen zahlreicher Elementaranalysen.

Für die Minimierung des Bürokratismus möchte ich mich bei *Birgit Vogel-Zepke* bedanken.

Ebenfalls gilt mein Dank *Alfred Schertzer*, *Manfred Reinhart* und *Wolfgang Obert* für diverse Reparaturen und Wartungen notwendiger Arbeitsgeräte und Bereitstellen von Arbeitsmaterial. *Berthold Fertig* gilt mein Dank für die Reparatur diverser Glasgeräte. Außerdem möchte ich den Damen der Hausreinigung danken, die unseren Kaffeeraum täglich vor der kompletten Vermüllung gerettet haben.

Für die gewissenhafte Korrektur dieser Arbeit möchte ich mich bei *Dr. Ivo Krummenacher*, *Dr. Rian Dewhurst* und *Dr. Sakya Singha Sen* bedanken. Thank you!

Für inspirierende Diskussionen gilt mir Danke zu sagen bei:

Dr. Bernd Pfaffinger, *Dipl. Chem. Jan Mies* und *Dr. Sakya Singha Sen*.

Natürlich möchte ich mich auch bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des *Arbeitskreises Braunschweig* für die lockere Arbeitsatmosphäre bedanken, die gute Stimmung und die wirklich schöne Zeit. Alle jenen, die in der Mittagspause für eine entspannende und lustige Zeit in der Mensa dabei waren. Ebenfalls danke all denen, die bei außeruniversitären Aktivitäten mitgewirkt haben.

Meiner *Familie* und vor allem meinen *Eltern* möchte ich dafür danken, dass sie immer an mich geglaubt und mir das Studium und die Promotion ermöglicht haben. Danke!

Meiner lieben *Juliane*, die mich immer unterstützt und mir vor allem in den letzten Monaten den Rücken freigehalten hat. Danke! Ich freu mich auf unsere gemeinsame Zukunft mit dir und unserem kleinen *Krümel*. Schön, dass es euch gibt.

~ DANKE ~

Abkürzungsverzeichnis

@	= bei	IMe	= 1,3-Di(methyl)imidazol-2-yliden
~	= ungefähr	IMes	= 1,3-Di(mesityl)imidazol-2-yliden
°	= Grad	I ^t Bu	= 1,3-Di(<i>tert</i> -butyl)imidazol-2-yliden
°C	= Grad Celsius	<i>J</i>	= Kopplungskonstante
μL	= Mikroliter	K	= Kelvin
Ad	= Adamantyl-	κ	= Kappa-Notation
α	= Kippwinkel	kcal	= Kilokalorie(n)
ber.	= berechnet	LUMO	= Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<i>β</i>	= Auslenkung	M	= Metall
bs	= breites Signal	m	= Multiplett
Cat	= Catecholato-	mbar	= Millibar
<i>C_{ipso}</i>	= <i>ipso</i> -Kohlenstoffatom	Me	= Methyl-
<i>C_q</i>	= quartäres Kohlenstoffatom	Mes	= Mesityl-
Cy	= Cyclohexyl-	mg	= Milligramm
d	= Dublett	MHz	= Megahertz
DCC	= Dicyclohexylcarbodiimid	min	= Minute(n)
δ (NMR)	= chemische Verschiebung	mL	= Milliliter
δ (Struktur)	= Deformationswinkel	mmol	= Millimol
ΔT	= Temperaturänderung	NBO	= Natural Bond Orbital
DFT	= Dichtefunktionaltheorie	NHC	= N-Heterocyclisches Carben
DSC	= Differential Scanning Calorimetry	NMR	= kernmagnetische Resonanz
E	= Element	Ph	= Phenyl-
<i>η</i>	= Hapto-Notation	pm	= Picometer
g	= Gramm	ppm	= parts per million
gef.	= gefunden	R	= beliebiger Rest
h	= Stunde(n)	RT	= Raumtemperatur
HGE	= Hauptgruppenelement	s	= Singulett
HMBC	= Heteronuclear Multiple Bond Correlation	t	= Triplett
HOMO	= Highest Occupied Molecular Orbital	THF	= Tetrahydrofuran
HSQC	= Heteronuclear Single Quantum Coherence	Tol	= Toly-
hν	= photolytische Bedingungen	ÜM	= Übergangsmetall
HV	= Hochvakuum	VBE	= verbrückende Einheit
Hz	= Hertz	vt	= virtuelles Triplett
IDip	= 1,3-Bis{2,6-di(isopropyl)phenyl}imidazol-2-yliden	WBI	= Wiberg-Bindungs-Index
I ⁱ Pr	= 1,3-Di(isopropyl)imidazol-2-yliden	<i>X_{cent}</i>	= Ringmittelpunkt / Centroid

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$
- 2 $[\{\kappa_{\text{Si}}\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$
- 3 $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$
- 4 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(Ime)}]$
- 5 $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(PPhMe}_2)]$
- 6 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(DCC)}]$
- 7 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(AdCP)}]$
- 8 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(HCCBMes}_2)]$
- 9 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(CCBMes}_2)\text{H}]$
- 10 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(H)SiPh}_3]$
- 11 $[(\eta^5\text{-}\{(\text{PhNH})\text{Me}_2\text{Si}\}\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$
- 12 $[(\eta^5\text{-}\{(\text{TolNH})\text{Me}_2\text{Si}\}\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$
- 13 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo=NPh}]$
- 14 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(SPh)}_2]$
- 15 $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{P}_2\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}]$
- 16 $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(PhCCPh)}]$
- 17 $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}]_2\text{O}$
- 18 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(SPh)H}]$
- 19 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(BCat)H}]$
- 20 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoS}_2]$
- 21 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoS}_4]$
- 22 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoSe}_2]$
- 23 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoSe}_4]$
- 24 $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(HPPH)}]$
- 25 $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{Pt}(\text{PCy}_3))_2\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}]$

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Ergebnisse und Diskussion	23
1	Untersuchung der Reaktivität von $[\{\kappa_{\text{Si}}\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$	23
1.1	Reaktivität gegenüber ungesättigten Substraten	23
1.2	Reaktivität gegenüber Substraten mit E–H-Funktion	32
1.3	Reaktivität gegenüber Substraten mit E–E-Bindung	37
2	Untersuchung der Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (1)	49
2.1	Reaktivität gegenüber ungesättigten Substraten	51
2.2	Reaktivität gegenüber Substraten mit E–E-Bindung	57
2.3	Reaktivität gegenüber Platin(0)-Verbindungen	70
III	Zusammenfassung	75
IV	Summary	81
V	Experimenteller Teil	88
1	Allgemeines	88
1.1	Arbeitstechnik	88
1.2	Analytik	88
1.3	Ausgangsverbindungen	89
2	Experimentelle Vorschriften und Charakterisierung	90
2.1	Untersuchung der Reaktivität von $[\{\kappa_{\text{Si}}\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$	90
2.1.1	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(IMe)}]$ (4)	90
2.1.2	Darstellung von $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(PPhMe}_2)]$ (5)	90
2.1.3	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(DCC)}]$ (6)	91
2.1.4	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(AdCP)}]$ (7)	92
2.1.5	Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ mit $\text{HC}\equiv\text{CBMe}_2$	92
2.1.6	Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\{(\text{PhNH})\text{Me}_2\text{Si}\}\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (11)	93

2.1.7	Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\{\text{TolNH}\}\text{Me}_2\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (12)	93
2.1.8	Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ mit <i>N,N'</i> -Diphenylhydrazin..	94
2.1.9	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{SPh})_2]$ (14)	95
2.1.10	Darstellung von $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{P}_2\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}]$ (15)	95
2.1.11	Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ mit H_2	96
2.2	Untersuchung der Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$	97
2.2.1	Alternative Synthese von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (2)	97
2.2.2	Umsetzung von $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (3) mit Diphenylacetylen ..	97
2.2.3	Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ mit Paraformaldehyd	98
2.2.4	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{SPh})\text{H}]$ (18)	98
2.2.5	Alternative Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{SPh})_2]$ (14)	99
2.2.6	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{BCat})\text{H}]$ (19)	100
2.2.7	Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ mit Azobenzol	100
2.2.8	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoS}_2]$ (20)	101
2.2.9	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoS}_4]$ (21)	102
2.2.10	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoSe}_2]$ (22)	102
2.2.11	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoSe}_4]$ (23)	103
2.2.12	Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ mit Tellur	104
2.2.13	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{PH})_2]$ (24)	104
2.2.14	Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (25)	104
VI	Anhang zu DFT Studien	106
VII	Anhang zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	108
1	Allgemeine Ausführung	108
2	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen	109
VIII	Literatur	115

I Einleitung

Das akademische und industrielle Interesse an Sandwich-Verbindungen, also Übergangsmetall-Komplexen mit zwei parallel angeordneten, cyclischen Liganden, ist bis heute ungebrochen. Die Ursachen hierfür liegen in ihrer Stabilität und vielfältigen Reaktivität begründet. So werden Sandwich-Verbindungen als vielversprechende Ausgangsverbindungen für neue Materialien, wie zum Beispiel sogenannte „metal-containing polymers“, angesehen.^[1-3] Von diesen werden – im Gegensatz zu den klassischen, organischen Polymeren – veränderte elektrische, optische und magnetische Eigenschaften erwartet. In der Pharma-Forschung werden Metallocen-basierte Komplexe als Medikamente in der Krebs-Therapie erforscht.^[4-9] Neben diesen, sich im Vergleich noch in den Kinderschuhen befindlichen Anwendungen, haben sich Metallocene in katalytischen Prozessen bereits etabliert. Neben der Verwendung als Liganden in Kreuzkupplungsreaktionen^[10-13] von organischen Substraten, sind Metallocene vor allem in der Polymerisation von Olefinen, dem Ziegler-Natta-Verfahren, von enormer Bedeutung.^[10, 14-18]

All diese Errungenschaften wären ohne die Arbeiten von Kealy und Pauson sowie von Miller, Tebboth und Tremaine, jedoch nicht möglich gewesen. Nahezu zeitgleich berichteten die Autoren über die erstmalige Synthese von Ferrocen und legten somit den Grundstein für eine reichhaltige und spannende Chemie.^[19-20] Seit jener Zeit hat sich die Erforschung dieser Verbindungsklasse zu einem wichtigen Gebiet in der metallorganischen Chemie entwickelt. Von der Grundstruktur des Ferrocens, bestehend aus zwei parallel angeordneten Cyclopentadienyl-Liganden zwischen die ein Eisenatom koordiniert ist,^[21-22] leiten sich heute zahlreiche Verbindungen ab. So sind von fast allen Übergangsmetallen^[23-24] sowie von vielen Hauptgruppenelementen homo- und heteroleptische Sandwich-Verbindungen bekannt.^[25-32]

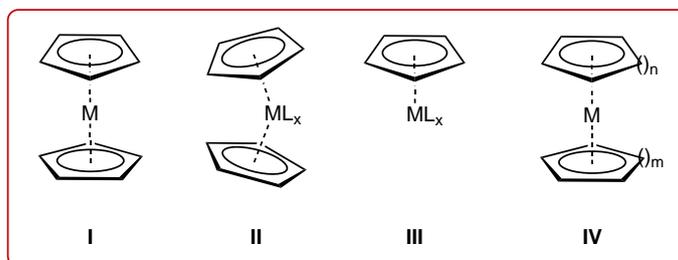


Abbildung 1: Typen von Cyclopentadienyl-Metall-Komplexen: Metallocene (I), gewinkelte Metallocene (II), Halbsandwich-Verbindungen (III), Metalloarene (IV).

Metallocene (**I**, *Abbildung 1*) sind direkt von der Grundstruktur des Ferrocens abgeleitet und vor allem für späte Übergangsmetalle bekannt. Durch die Substitution an einem oder beiden Cyclopentadienyl-Ringen können weitere Funktionalitäten in die Komplexe eingeführt werden. Das wahrscheinlich bekannteste Beispiel hierfür ist 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf), welches sich als Ligand in Kreuzkupplungsreaktionen etabliert hat.^[10-13]

Für die frühen Übergangsmetalle ist eine Koordination nur durch die beiden Cyclopentadienyl-Liganden nicht ausreichend. Aufgrund des Elektronenmangels können keine stabilen Verbindungen mehr gebildet werden, weshalb weitere Liganden notwendig sind. Mittels der Koordination dieser zusätzlichen Liganden kommt es zu einer Abwinklung der Cyclopentadienyl-Ringe aus der Parallelität – man bezeichnet diese deshalb als gewinkelte Metallocene (**II**, *Abbildung 1*). Werden die zusätzlichen Liganden entfernt erfolgt eine Stabilisierung durch Dimerisierung oder Bildung von polymeren Strukturen.^[33] In einigen Fällen konnte auch die Aktivierung von intramolekularen Bindungen beobachtet werden.^[34]

Wird ein Cyclopentadienyl-Ligand entfernt und durch andere Liganden, die das zentrale Übergangsmetall elektronisch absättigen, ersetzt, entstehen sogenannte Halbsandwich-Komplexe (**III**, *Abbildung 1*). Diese werden aufgrund ihrer Konformation teils auch als Pianostuhl-Komplexe bezeichnet und sind von fast allen d-Elementen bekannt.^[35] Eng verwandt mit den Metallocenen sind die Metalloarene (**IV**, *Abbildung 1*), welche sich durch eine η^n -Koordination von kleineren und größeren Ringsystemen (C_nR_n ; $n = 3 - 8$) an das Metallzentrum auszeichnen.^[28-32]

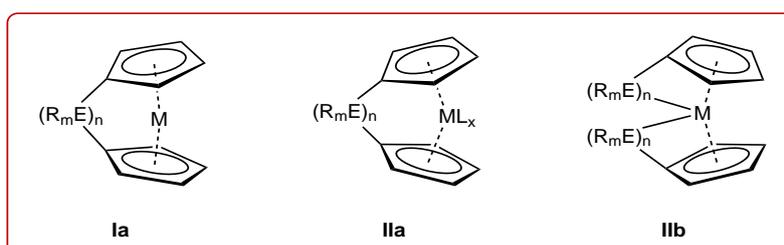


Abbildung 2: *ansa*-Metallocene: gespannte (**Ia**), ungespannte (**IIa**); Bis(*ansa*)-Komplexe (**IIb**).

Eine völlig neue Verbindungsklasse erschließt sich, wenn die beiden Ring-Systeme über n Brückenatome miteinander verbunden werden. Da diese Brücke wie ein Henkel aussieht, werden solche Komplexe auch als *ansa*-Metallocene (lat.: *ansa* = Henkel) oder $[n]$ Metallocenophane bezeichnet. Erfolgt diese „Verbrückung“ an Sandwich-Komplexen des

Typs **I** (*Abbildung 1*) so spricht man von gespannten Metalocenophanen (**Ia**, *Abbildung 2*). Durch die Verknüpfung der beiden Cyclopentadienyl-Liganden werden diese aus ihrer bevorzugten parallelen Anordnung ausgelenkt und somit eine Molekülspannung aufgebaut. Diese ist umso ausgeprägter, je kleiner der Kovalenzradius und je geringer die Anzahl der verbrückenden Atome ist. Im Gegensatz dazu spricht man bei dem Einbau einer verbrückenden Einheit in gewinkelte Metallocene (Typ **II**; *Abbildung 1*) von ungespannten Metalocenophanen (**Ila**, *Abbildung 2*), da die Molekülgeometrie hier kaum von der Brücke beeinflusst wird. Eine spezielle Unterkategorie stellen Bis(*ansa*)-Metallocene des Typ **Ilb** (*Abbildung 2*) dar. In diesen werden nicht die beiden aromatischen Liganden miteinander verknüpft, sondern jeder Cyclopentadienyl-Ligand mit dem Zentralmetall selbst. Auch hier findet je nach Art und Anzahl der verbrückenden Atome eine Verzerrung der Molekülgeometrie statt, welche eine gesteigerte Reaktivität zur Folge haben kann.

Die Struktur von Metalocenophanen wird durch einige spezielle Parameter, die als Maß für die Molekülspannung dienen können, beschrieben. Der Kippwinkel α beschreibt den Winkel zwischen den beiden Ebenen, die durch die Cyclopentadienyl-Ringe aufgespannt werden. Weiterhin beschreibt der Winkel β die Auslenkung der E- C_{ipso} -Bindung aus der Ringebene. Schließlich gibt der Deformationswinkel δ den Winkel (X_{cent} -M- X_{cent}) zwischen den Centroiden der Ring-Systeme (X_{cent}) und dem Metallzentrum (M) an (*Abbildung 3*).

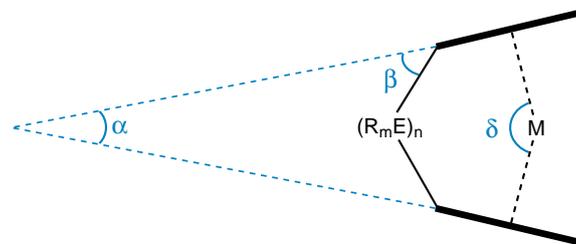


Abbildung 3: Spezielle Strukturparameter von Metalocenophanen.

Diese Parameter hängen nicht nur von der Art und Anzahl der verbrückenden Atome, sondern auch von der Art des Zentralmetalls ab. Je größer die verbrückende Einheit und je kleiner das Zentralmetall sind, desto geringer ist die Verzerrung der Molekülstruktur und die resultierende Molekülspannung (*Tabelle 1*).

Ansa-Metallocene sind mittlerweile von fast allen Übergangsmetallen bekannt.^[23-24] Die Variation der Art der Brückenatome ist allerdings nicht sehr ausgeprägt. [1]Metalocenophane mit Kohlenstoff und Silizium als Brückenatome sind, im Gegensatz zu Aluminium-,

Gallium-, Bor-, Germanium- und Phosphor-verbrückten Vertretern, gut untersucht.^[23, 36-59] Die Vielfalt von homoatomaren zweiatomigen Brücken ist noch geringer und meist auf die Elemente Kohlenstoff, Silizium und Bor beschränkt.^[23, 36-37, 60-62]

Tabelle 1: Kippwinkel ausgewählter [1]Ferrocenophane.

Verbrückendes Element	Kippwinkel α [°]	Verbrückendes Element	Kippwinkel α [°]
B	32.4 ^[63]	Ge	19.0 ^[64]
Al	14.3 ^[65]	Sn	14.1 ^[66]
Ga	15.8 ^[65]	P	26.7 ^[67]
Si	20.6 ^[68]	S	31.1 ^[69]

Die Synthese des ersten Metallocenophans erfolgte 1957 durch eine säurekatalysierte Cyclisierung von Ferrocenylpropionsäure durch Rinehart und Curby (*Abbildung 4*).^[70] Da das zentrale Eisenatom keine weiteren Liganden trägt, gehört der Komplex zur Klasse der gespannten Metallocenophane und die Betrachtung der angesprochenen Strukturparameter zeigt, dass eine moderate Auslenkung der Cyclopentadienyl-Liganden ($\alpha = 9^\circ$) stattgefunden hat.^[71]

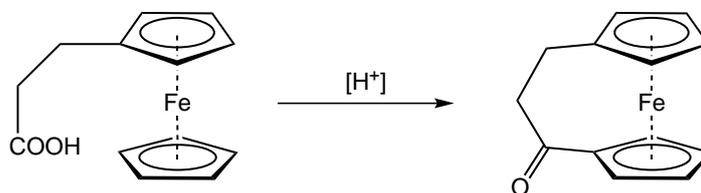


Abbildung 4: Synthese des ersten *ansa*-Metallocens.

Dieser Syntheseweg, die Verknüpfung von Substituenten von 1,1'-Metallocenen, ist allerdings vergleichsweise selten (*Abbildung 5; oben*). Dennoch konnten 1,1'-Distannaferrocene [$\{\eta^5-(C_5H_4)SnMe_2R\}_2Fe$] (R = Cl, H) erfolgreich reaktiv zu dem entsprechenden [2]Distannaferrocenophan gekuppelt werden.^[72] Auch vergleichbare 1,1'-substituierte Systeme mit den leichteren Homologen (Ge, Si, C) sowie Phosphanyl-substituierte Metallocene konnten erfolgreich gekuppelt werden.^[73-76] Dabei ist man nicht nur auf eine reduktive Reaktionsführung beschränkt, sondern kann sich auch Kreuzkupplungsreaktionen zu Nutze machen.^[77-78] Da 1,1'-disubstituierte Ausgangsverbindungen erforderlich sind eignet sich diese Methode jedoch nur für [n]Metallocenophane ($n \geq 2$).

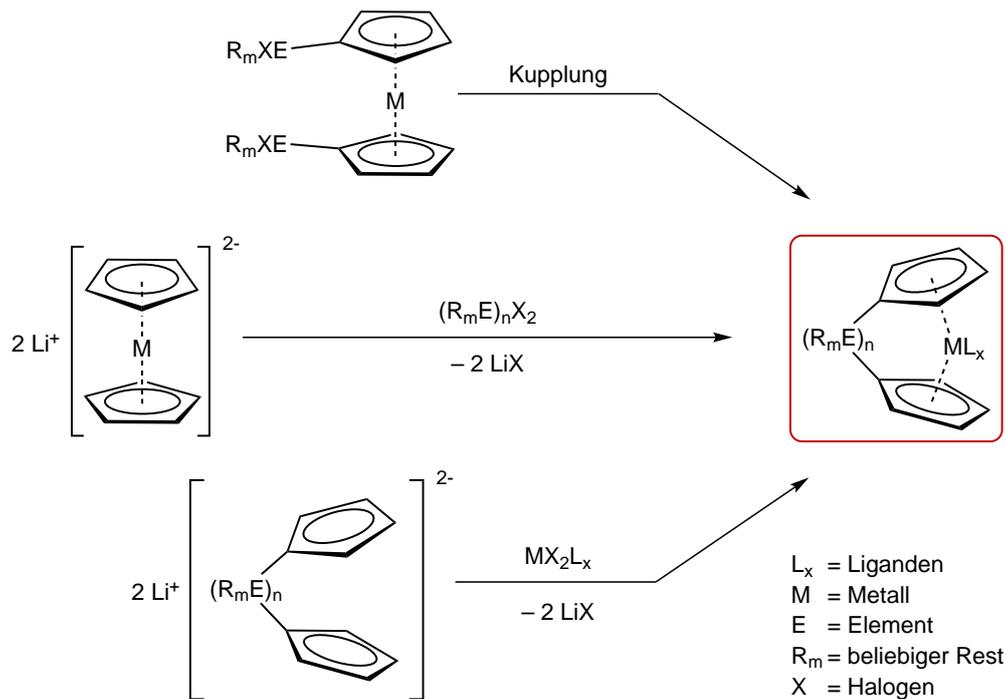


Abbildung 5: Methoden zur Synthese von Metallocenophanen.

Eine weitaus verbreitetere Methode zur Darstellung von *ansa*-Metallocenen ist die Verwendung von dimetallierten Metallocen-Vorstufen (*Abbildung 5; mitte*). Werden diese mit geeigneten Elementdihalogeniden umgesetzt, so findet eine doppelte Salzeliminierungsreaktion statt, unter der sich das entsprechende Metallocenophan bildet. Dank dieser Methode ist es möglich, eine Vielzahl unterschiedlicher Brückenelemente einzuführen. Im Gegensatz zu dem Syntheseweg über Kupplungsreaktionen ist es auch möglich, $[n]$ Metallocenophane mit kleinen Brücken ($n \geq 1$) darzustellen.^[3] Leider sind nur von einigen späten Übergangsmetallen dimetallierte Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe ($M = \text{Re, Fe, Ru, Os}$)^[3, 79-81] bekannt, sodass diese Methode nicht auf Metallocene der früheren Übergangsmetalle übertragen werden kann. Bei Metalloarenen mit größeren π -Systemen ($[\{\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5)\}M\{\eta^6\text{-(C}_6\text{H}_6)\}]$ $M = \text{Cr, Mn}$; $[\{\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5)\}M\{\eta^7\text{-(C}_7\text{H}_7)\}]$ $M = \text{V, Ti, Cr}$; $[\{\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5)\}Ti\{\eta^8\text{-(C}_8\text{H}_8)\}]$) ist eine Dimetallierung auch für die früheren Übergangsmetalle möglich, wodurch auch deren *ansa*-Derivate zugänglich sind.^[82-87]

Die wahrscheinlich vielfältigsten Möglichkeiten zur Synthese von *ansa*-Bis(cyclopentadienyl)-Komplexen bietet jedoch das sogenannte „fly-trap“-Verfahren (*Abbildung 5; unten*).^[3, 88-89] Auch hier erfolgt, unter Verwendung von dimetallierten Vorstufen, eine doppelte Salzeliminierungsreaktion. In diesem Fall wird jedoch das bereits aufgebaute Bis(cyclopentadienyl)-System $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{R}_m\text{E})_n(\text{C}_5\text{H}_5)]$ zweifach metalliert und

anschließend mit Metallhalogeniden bzw. deren Addukten umgesetzt. Das Verfahren eignet sich vor allem für die Darstellung von Metallocenophanen der frühen Übergangsmetalle und ist bis auf wenige Ausnahmen die einzige Möglichkeit diese darzustellen. Auch die Synthese von *ansa*-Metallocenen der späten Übergangsmetalle ist durchführbar. So können zum Beispiel [2]Ferrocenophane neben dem zuvor genannten Verfahren auch über diese Route dargestellt werden. Allerdings ist es nicht möglich, hochgespannte Systeme mit einatomigen Brücken zu erhalten, da dem Aufbau von Molekülspannung durch Bildung von polymeren Strukturen ausgewichen wird. Eine Einführung von sterisch anspruchsvolleren Fluorenyl- und Indenyl-Liganden wird über solch eine Reaktionsführung ebenso ermöglicht, wie auch unsymmetrisch substituierte Ligandensysteme.^[3, 60-62, 88, 90]

Ebenso wie die Darstellungsmethoden unterscheiden sich auch die Reaktivitäten der ungespannten Metallocenophane von denen der gespannten Systeme. Bis(cyclopentadienyl)-Sandwich-Verbindungen und deren *ansa*-Analoga der frühen Übergangsmetalle, vor allem der Gruppe IV, werden als Katalysatoren in der Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen eingesetzt (*Abbildung 6*).^[10, 15, 17-18, 91-93] Unter Verwendung von Methylaluminoxan als Co-Katalysator, dessen Rolle in der Katalyse bis heute nicht vollends geklärt ist, können mit einem Gramm Zirkonium etwa 100 Tonnen Ethylen polymerisiert werden.^[10, 15, 17] Mit der Wahl des Katalysators kann, neben der Kettenlänge, auch die Taktizität des Polymers eingestellt werden, welche von der Größe des π -gebundenen Ringsystems als auch der verbrückenden Einheit bestimmt wird.^[16, 94-95]

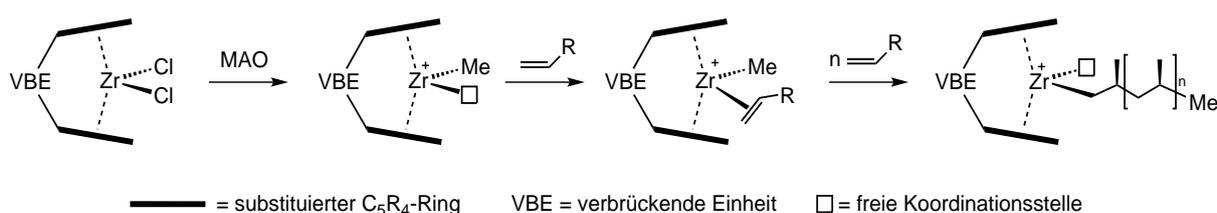


Abbildung 6: Mechanismus der Olefin-Polymerisation durch *ansa*-Zirkonocen-Katalysatoren in Gegenwart von Methylaluminoxan (MAO).

Neben der Verwendung als Katalysatoren in der Olefin-Polymerisation wurden ungespannte *ansa*-Metallocene auch intensiv auf ihre Reaktivität gegenüber unterschiedlichen Substraten untersucht.^[96] So konnten an zahlreichen Derivaten Substitutionsreaktionen der Metall-Halogen-Bindung durchgeführt werden (*i*, *Abbildung 7*).^[89, 97-100] Dabei zeigte sich, dass die Größe und Art der verbrückenden Einheit keine Rolle zu spielen scheint. Für

Dimethylierungen kann auf diverse Reagenzien wie Methyllithium, Grignard-Reagenz sowie Dimethylzink zurückgegriffen werden.^[90, 101-103] Dimethylierte *ansa*-Metallocene können durch thermische oder photolytische Behandlung in hochreaktive Intermediate überführt werden, die in Abwesenheit eines Reaktionspartners mit sich selbst reagieren.^[104] Auch andere Gruppen wie z. B. Thiolate können über Salzeliminierungsreaktionen eingeführt werden.^[89, 105] Durch den Austausch der Chlorid-Liganden gegen Iodid- oder Bromid-Substituenten kann die Reaktivität der Metall-Halogen-Bindung so erhöht werden, dass sich neue Reaktionspfade eröffnen (**ii**, *Abbildung 7*).^[106-107] Die Reaktivität von *ansa*-Metallocendichloriden lässt sich jedoch auch auf andere Weise steigern, nämlich durch den Austausch der Chlorid-Liganden gegen Wasserstoffatome (**iii**, *Abbildung 7*). Als Hydrierungsreagenzien haben sich LiAlH_4 und NaBH_4 bewährt.^[101-102, 108]

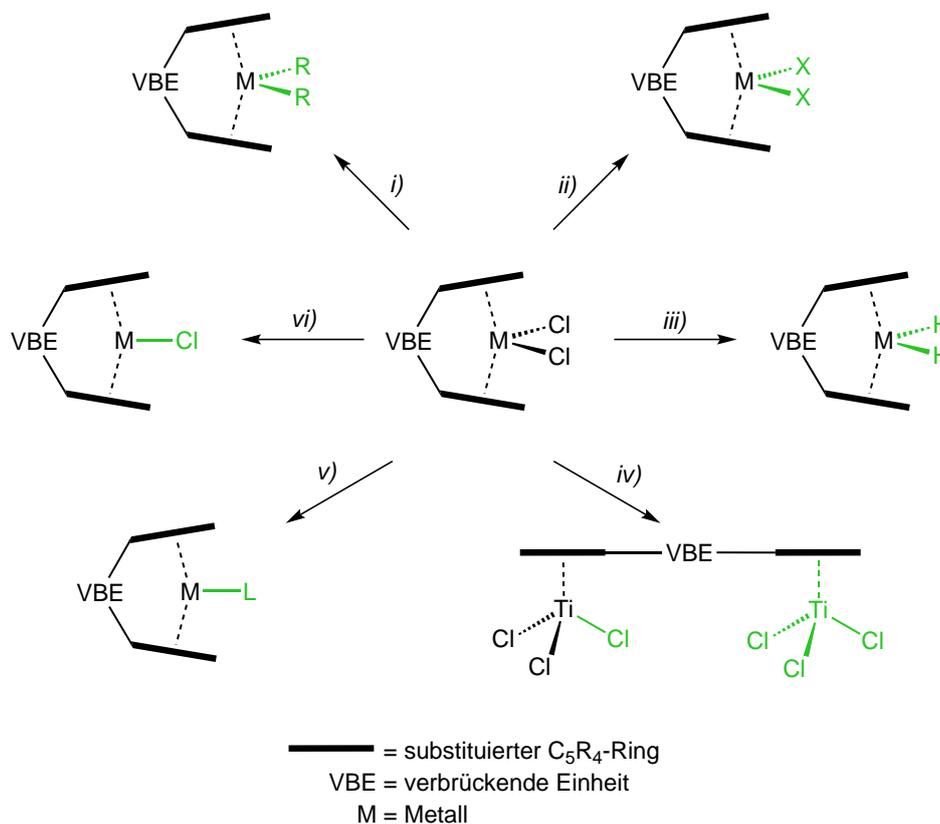


Abbildung 7: Übersicht über die Reaktivität von *ansa*-Metallocendichloriden: **i)** MeLi [$\text{VBE}=\text{SiMe}_2$; $\text{M}=\text{W}$, Mo ; $\text{R}=\text{Me}$],^[102] ZnMe_2 [$\text{VBE}=\text{SiMe}_2$, CMe_2 , $(\text{CMe}_2)_2$; $\text{M}=\text{W}$; $\text{R}=\text{Me}$],^[89, 101, 109] MeMgCl [$\text{VBE}=\text{SiMe}_2$; $\text{M}=\text{Zr}$; $\text{R}=\text{Me}$],^[103] NaSPh [$\text{VBE}=\text{SiMe}_2$, SiEt_2 ; $\text{M}=\text{W}$; $\text{R}=\text{SPh}$],^[89] **ii)** BBr_3 [$\text{VBE}=\text{CMe}_2$; $\text{M}=\text{V}$; $\text{X}=\text{Br}$],^[106] Me_3SiI [$\text{VBE}=\text{SiMe}_2$; $\text{M}=\text{Hf}$; $\text{X}=\text{I}$],^[107] **iii)** LiAlH_4 [$\text{VBE}=\text{SiMe}_2$, CMe_2 ; $\text{M}=\text{Mo}$, W],^[89, 100-101, 109] NaBH_4 , H_2O [$\text{VBE}=(\text{SiMe}_2)_2$; $\text{M}=\text{Mo}$],^[110] **iv)** TiCl_4 [$\text{VBE}=\text{SiPhMe}$; $\text{M}=\text{Ti}$],^[111] **v)** $\text{Na}(\text{Hg})$, CO ; H_2CCH_2 [$\text{VBE}=\text{SiMe}_2$; $\text{M}=\text{Mo}$, W ; $\text{L}=\text{CO}$; $\eta^2\text{-H}_2\text{CCH}_2$],^[102, 112] Li , $\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3$ [$\text{VBE}=(\text{CH}_2)_2$; $\text{M}=\text{Hf}$; $\text{L}=\eta^2\text{-Me}_3\text{SiCCSiMe}_3$],^[113] Mg , $\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3$ [$\text{VBE}=(\text{CH}_2)_2$; $\text{M}=\text{Ti}$; $\text{L}=\eta^2\text{-Me}_3\text{SiCCSiMe}_3$],^[114] **vi)** $\text{Na}(\text{Hg})$ [$\text{VBE}=\text{SiMe}_2$; $\text{M}=\text{Ti}$, Zr ; $\text{X}=\text{Cl}$],^[115] Mg [$\text{VBE}=(\text{CH}_2)_2$; $\text{M}=\text{Ti}$; $\text{X}=\text{Cl}$].^[114]

Ansa-Metallocendihydride weisen, vor allem unter photolytischen Bedingungen, eine beträchtliche Reaktivität auf, die im späteren Verlauf genauer betrachtet wird. Metallocendichloride der Gruppe IV, sowie einige *ansa*-Analoge weisen eine erstaunliche Stabilität auf, sodass sie auch ohne Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden können. Dennoch konnten Mach *et al.* zeigen, dass das Grundgerüst durch Umsetzung mit TiCl_4 , unter Bildung von 1,1-verbundenen Halbsandwich-Komplexen, aufgebrochen wird (**iv**, *Abbildung 7*).^[111]

Eine häufig genutzte Methode, um Neutralliganden an das Metallzentrum zu koordinieren, ist die Reduktion der Metall-Dichloride in Anwesenheit des zu koordinierenden Liganden.^[116] So konnten neben Alkinen^[112] auch Kohlenstoffmonoxid^[97, 101] und Phosphane^[115] erfolgreich in der Koordinationssphäre des zentralen Metallatoms gebunden werden (**v**, *Abbildung 7*).^[102] Erfolgt die Reduktion jedoch in Abwesenheit eines geeigneten Substrates, so ist eine zweifache Reduktion von Gruppe IV Metallocenophanen auch mit Reduktionsmitteln wie Natrium-Amalgam zur 14-Elektronen-Spezies nicht möglich. Stattdessen bleibt die Reaktion auf der Stufe des Metallocenophanmonochlorids stehen. Bei sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden erfolgt eine Dimerisierung von zwei Metallocenophan-Fragmenten unter Bildung eines viergliedrigen M-Cl-M-Cl-Cyclus.^[115, 117-119] Bei sterisch anspruchsvolleren C_5R_4 -Liganden erfolgt keine Dimerisierung (**vi**, *Abbildung 7*).^[120-121]

Ebenso vielfältig und interessant ist die Chemie der *ansa*-Metallocene mit labilen Liganden wie zum Beispiel Hydrid- und/oder Methyl-Liganden.^[97, 109, 122] Diese können unter thermischer und/oder photolytischer Behandlung entfernt werden, sodass intermediär hochreaktive Verbindungen entstehen. Die Gruppe um Parkin berichtete 2006 die Insertion eines [1]Silamolybdänocenophanes in die E–C-Bindung (E = S, Se) von Thiophen sowie Selenophen (**i**, *Abbildung 8*).^[123] Das unverbrückte Analogon hingegen reagiert unter Insertion in eine C–H-Bindung des Thiophens.^[124] Solch ein Reaktionsverhalten wird für das [1]Silamolybdänocenophan sowie einen analogen Wolfram-Komplex gegenüber Furan und Benzol beobachtet (**ii**, *Abbildung 8*).^[100, 104, 123] Der Kohlenstoff-verbrückte Wolfram-Komplex zeigt dieses Verhalten nicht, was den Einfluss der verbrückenden Einheit auf die Reaktivität verdeutlicht. In Abwesenheit von geeigneten Substraten zeigen jedoch auch die Hydrid- und Methyl-substituierten *ansa*-Metallocene eine Neigung zur Dimerisierung.

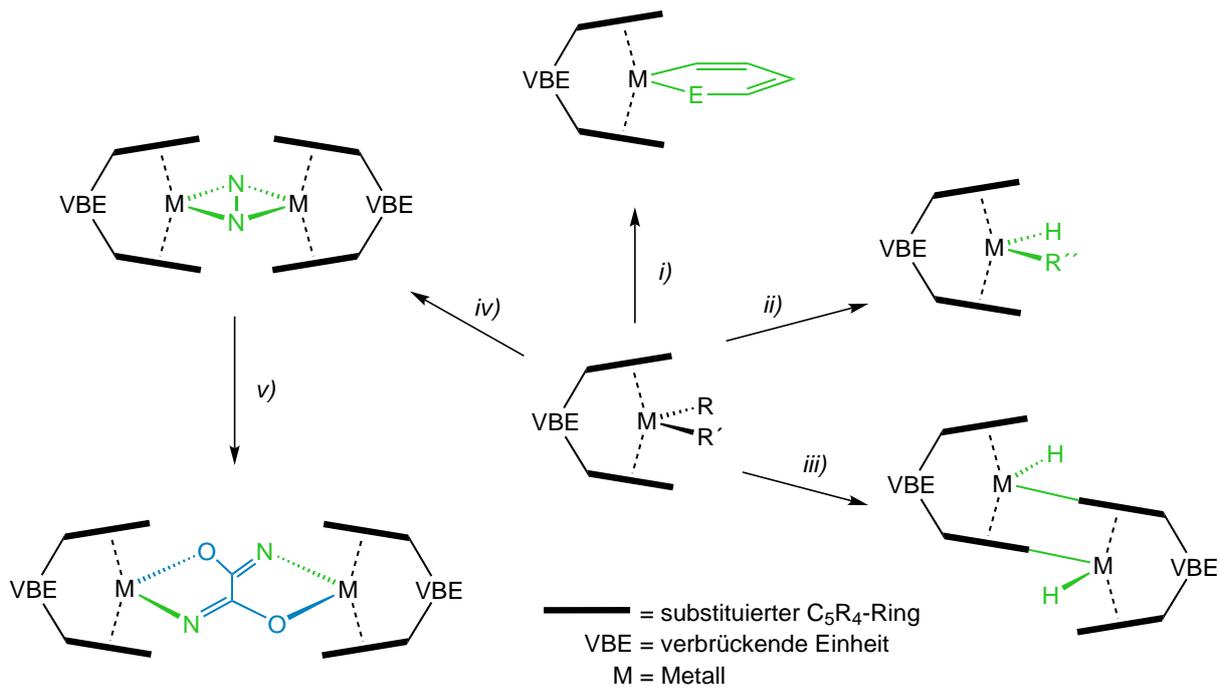


Abbildung 8: Übersicht über Reaktionen von *ansa*-Metalloce- nen mit labilen Liganden: **i)** hv, Thiofophen; Selenophen [R=R'=H; VBE=SiMe₂; M=Mo; E=S, Se],^[123] **ii)** hv, Furan; Benzol [R=R'=H; VBE=SiMe₂; M=Mo; R'=Furanyl; Phenyl],^[102, 123] ΔT, Benzol [R=H, R'=Me; VBE=SiMe₂; M=W; R=Phenyl],^[104] **iii)** ΔT [R=H, R'=Me; VBE=SiMe₂; M=W],^[109] hv [R=H, R'=2H; VBE=(SiMe₂)₂; M=Nb],^[108] **iv)** Na(Hg), N₂ [R=R'=I; VBE=SiMe₂; M=Hf],^[107] N₂ [R=R'=H; VBE=SiMe₂; M=Zr],^[125-126] **v)** CO [VBE=SiMe₂; M=Hf].^[107]

Diese erfolgt jedoch nicht über eine M–L-Bindung wie im Fall der Monohalogenid- Komplexe beobachtet. Stattdessen werden beide Methyl- bzw. Hydrid-Liganden abgespalten und es findet eine intermolekulare Insertion des zentralen Übergangsmetalls in eine C–H-Bindung eines benachbarten Cyclopentadienyl-Ringes statt (**iii**, *Abbildung 8*).^[108-109] Die Gruppen um Chirik und Rosenthal berichteten über die *side-on*- sowie *end-on*-Koordination von Distickstoff an Metalloce- nophane (M = Ti, Zr, Hf).^[107, 126-127] Dabei führte sowohl die Reduktion von Dihalogeniden als auch die Umsetzung von Dihydrid-Komplexen zum Erfolg (**iv**, *Abbildung 8*). Chirik *et al.* konnte 2007 zeigen, dass das Substitutionsmuster am C₅R₄-Ring, also der sterische Anspruch, einen maßgeblichen Einfluss auf den Koordinationsmodus des N₂ ausübt.^[127-128] Der gleichen Gruppe gelang wenig später die Spaltung der N–N-Bindung durch Umsetzung des *side-on*-gebundenen Komplexes mit Kohlenstoffmonoxid (**v**, *Abbildung 8*).^[107, 129]

Ansa-Metalloce- nen mit *side-on*-gebundenen Neutralliganden wurden in den letzten Jahren durch die Gruppe um Rosenthal intensiv untersucht.^[130] So konnte diese die Ergebnisse von Bergman *et al.*^[131] auf verbrückte Metalloce- nen übertragen und das *side-on*-gebundene Alkin gegen *N,N'*-Azobenzol austauschen (**i**, *Abbildung 9*).^[132] Die Spaltung der N–N-Bindung, wie

im Falle des permethylierten Titanocens beobachtet, konnte jedoch nicht erreicht werden.^[132] Die Umsetzung der η^2 -Alkin-kordinierten Metallocenophane mit weiteren Äquivalenten Alkin führt zu einer Kopplung der beiden Alkine und der damit einhergehenden Ringerweiterung zum Metallacyclopentadien.^[133] Durch Zugabe von Phosphanen konnten Tilley *et al.* eine Reversibilität der Reaktion beobachten, wobei nicht eines der Edukt-Alkine, sondern vielmehr das Produkt der Kreuzkupplungsreaktion erhalten wurde.^[134] Vergleichbare fünfgliedrige Metallacyclen berichteten auch Rosenthal und Mitarbeiter bei der Umsetzung von *ansa*-Metallocenen mit Ethen (**ii**, *Abbildung 9*).^[113, 133] Das geknüpfte Kohlenstoffgerüst kann *via* „*metallacycle transfer*“ auf Hauptgruppenelemente übertragen werden, sodass dies eine elegante Methode zur Synthese von diversen Heterolen und Cyclopentadienen darstellt.^[135-137] Die Gruppe um Rosenthal konnte außerdem zeigen, dass auch Kohlenstoffdioxid an Stelle von Alkinen und Alkenen regioselektiv gekuppelt werden kann (**iii**, *Abbildung 9*).^[114] Mit Bleichlorid erfolgt eine formale Rückreaktion von den Alkin-Komplexen zu den entsprechenden Dihalogeniden (**iv**, *Abbildung 9*).^[121]

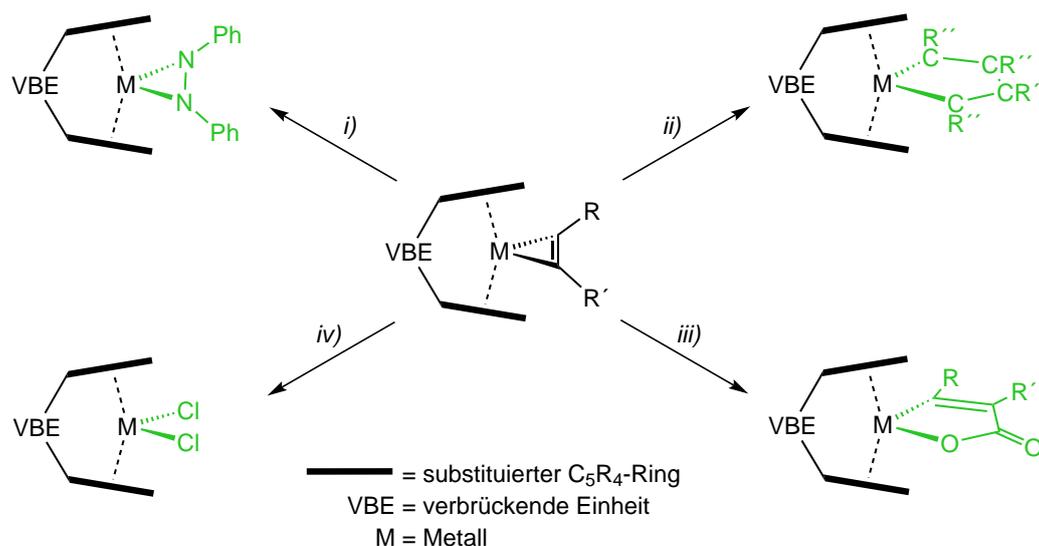


Abbildung 9: Reaktivität von *ansa*-Metallocenen mit *side-on* koordinierten Alkinen: **i)** PhNNPh [R=R'=SiMe₃; VBE=(CMe₂)₂; M=Ti, Zr];^[132] **ii)** H₂CCH₂ [R=R'=SiMe₃; VBE=(CH₂)₂; M=Hf; Zr; CR''=CH₂];^[113, 133] **iii)** CO₂ [R=SiMe₃, R'=SiMe₃; Ph; VBE=(CH₂)₂; M=Ti; R=SiMe₃, R'=SiMe₃; Ph];^[114] **iv)** PbCl₂ [R=R'=SiMe₃; VBE=(SiMe₂)₂; M=Ti].^[121]

Es zeigt sich, abgesehen von wenigen Ausnahmen, dass das reaktive Zentrum der ungespannten *ansa*-Metallocene am Metall, bzw. an den Metall-Ligand-Bindungen lokalisiert ist. Reaktionen an anderen Stellen, wie z. B. der verbrückenden Einheit oder Seitenketten finden selten statt.^[59, 138-143]

Die Chemie der gespannten Metallocenophane ist ebenso wie die der Ungespannten intensiv untersucht worden und unterscheidet sich von dieser grundlegend. Aufgrund der Auslenkung der Cyclopentadienyl-Ringe aus der Parallelität, eine Folge der Verbrückung der beiden Aromaten, baut sich eine gewisse Molekülspannung auf. Da die Größe dieser Spannung, wie eingangs erwähnt, von der Art und Größe der Brücke abhängig ist, wird im Folgenden zwischen [1]Metallocenophanen und den Vertretern mit größeren Brückeneinheiten unterschieden.

Die Fähigkeit von gespannten Metallocenophanen zur Ring-öffnenden-Polymerisation (ROP) forcierte zahlreiche Reaktivitätsstudien zu dieser Substanzklasse.^[144-146] Zu den am besten untersuchten, durch ROP dargestellten, metallhaltigen Polymeren gehören die Poly(ferrocenylsilane). Diese gelten als vielversprechende Materialien für neue Anwendungen auf den verschiedensten Gebieten, wie zum Beispiel als magnetische Nanomaterialien, Materialien als Sensoren oder zum Ladungstransport, sowie neuen Keramiken.^[1-3, 147-152] Die Gruppe um Manners berichtete 1992 erstmals von einer thermisch induzierten Ring-öffnenden-Polymerisation von $[(R_2Si)(\eta^5-C_5H_4)_2Fe]$ ($R = Me, Ph$).^[153] Hierbei nutzt man die Molekülspannung des *ansa*-Metallocens als Triebkraft. Neben der thermischen Induzierung ist auch eine anionische, photolytische oder Übergangsmetall-katalysierte Einleitung der Ring-öffnenden-Polymerisation möglich (*i*, *Abbildung 10*).^[2-3, 31, 63, 146, 154] Neben Silizium als Brückenelement konnten auch [1]Metallocenophane mit anderen verbrückenden Elementen wie zum Beispiel Phosphor^[155-156] oder Bor^[63] erfolgreich polymerisiert werden.^[144, 157-158] Um Einblick in den Mechanismus der Metall-vermittelten Polymerisation zu erhalten, wurden zahlreiche Studien zur Reaktivität von [1]Metallocenophanen gegenüber Platin(0)-Verbindungen durchgeführt. Im Zuge dessen konnte gezeigt werden, dass die Platin-Fragmente in die Bindung zwischen der verbrückenden Einheit und des Cyclopentadienyl-Ringes insertieren (*ii*, *Abbildung 10*).^[68, 159-161] Studien, die zur metall-vermittelten Polymerisation^[82, 162] von heteroleptischen Metalloarenophanen durchgeführt wurden, zeigten, dass die Insertion des Platin-Fragmentes selektiv in die Bindung des verbrückenden Elements zum größeren π -gebundenen Cyclus erfolgt.^[28, 162-164] Neben der Spaltung der E-*Cipso*-Bindung als Schlüsselschritt in der Ring-öffnenden-Polymerisation wird auch die Spaltung der Metall-Cyclopentadienyl-Bindung als mechanistische Alternative diskutiert.^[156] In den unverbrückten Metallocenen gilt diese als sehr stabil. Bei der Reaktion von einer Reihe von gespannten Metallocenophanen ($E = Si, S, B$) mit Eisen-Carbonylen konnte allerdings gezeigt werden, dass die Spaltung der Metall-Cyclopentadienyl-Bindung unter Bildung von

zweikernigen Eisenkomplexen möglich ist (**iii**, *Abbildung 10*).^[63, 165] Bei dem weniger gespannten Zinn-Derivat [^tBuSn)(η^5 -C₅H₄)₂Fe] erfolgt eine Insertion des Metall-Carbonyl-Fragmentes in die Sn–C_{ipso}-Bindung (**iv**, *Abbildung 10*).^[166] Eine weitere Möglichkeit Einfluss auf die Metall-Cyclopentadienyl-Bindung zu nehmen ist die Umsetzung der *ansa*-Metallozene mit Amin- oder Phosphanbasen.^[167-170] Diese koordinieren an das Metallzentrum und lösen dadurch eine Veränderung der Haptizität von η^5 zu η^1 aus (**v**, *Abbildung 10*). Dieser Schritt wird als Intermediat in der anionischen Polymerisation angesehen.^[156, 167, 171-172]

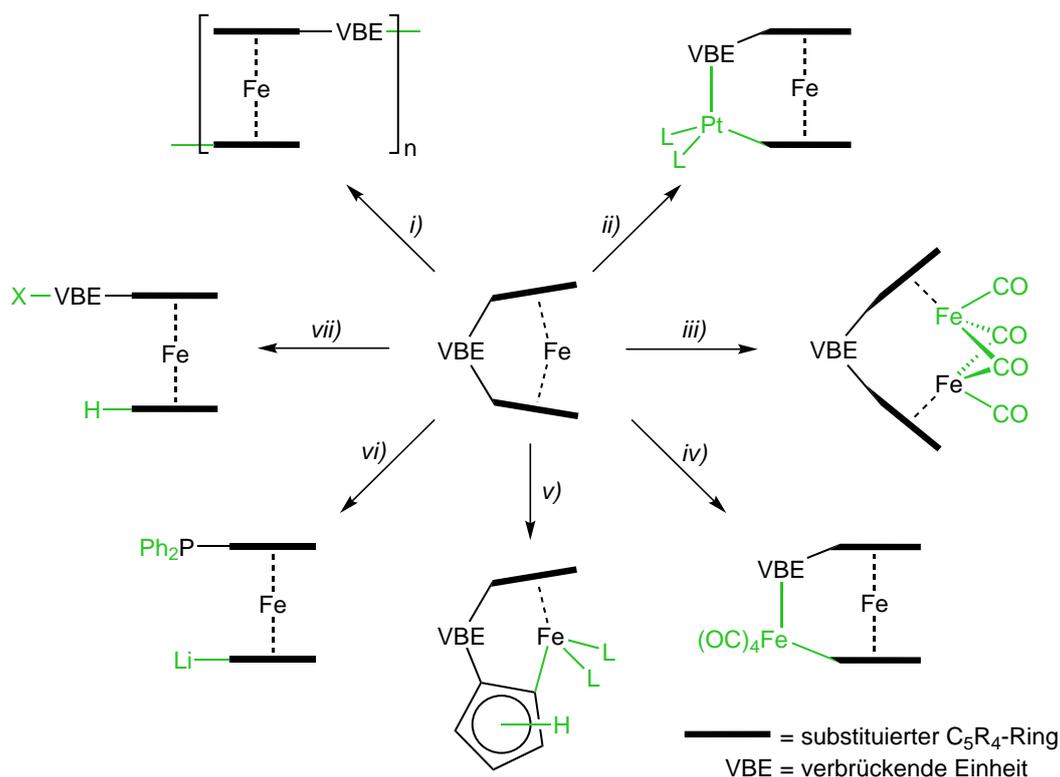


Abbildung 10: Reaktivität von [1]Ferrocenophanen: **i**) ΔT , VBE=SiMe₂; SiPh₂,^[153] ΔT , VBE=B(N(^tPr)₂);^[63] **ii**) [Pt(PEt₃)₃], VBE=SiMe₂, L=PEt₃,^[68] [Pt(PMe₃)₄], VBE=P(Ph){W(CO)₅}, L=PMe₃,^[161] **iii**) [Fe(CO)₅], VBE=S; SiPh₂,^[165] [Fe(CO)₅], VBE=B(N(^tPr)₂);^[63] **iv**) [Fe₂(CO)₉], VBE=Sn^tBu₂,^[166] **v**) P(OMe)₃, VBE=P(Ph)S, L=P(OMe)₃,^[167] dppe, VBE=SiMe₂, L=dppe;^[169] thf, VBE=PPh, L=thf,^[156] **vi**) PhLi, VBE=PPh;^[173] **vii**) HCl, VBE=SiMe₂; GeMe₂, X=Cl;^[174] H₂O; MeOH, VBE=SiMe₂, X=OH; OMe.^[175]

Eine Spaltung der E–C_{ipso}-Bindung kann bei der Umsetzung von [(PhP)(η^5 -C₅H₅)₂Fe] mit Phyllithium beobachtet werden (**vi**, *Abbildung 10*).^[173] Das 1,1'-disubstituierte Produkt kann sowohl als Initiator für die lebende, anionische Polymerisation^[156] ebenso wie für weitere Funktionalisierungen^[176] genutzt werden. Dass die E–C_{ipso}-Bindung hoch reaktiv ist, zeigt die Spaltung der Bindung mit einfachen protischen Reagenzien wie HCl, Wasser und Alkoholen (**vii**, *Abbildung 10*).^[174-175]

Von dieser Reaktivität, die überwiegend an der E–C_{ipso}-Bindung und der Metall-Cyclopentadienyl-Bindung lokalisiert ist, unterscheidet sich die der [2]Metallocenophane. Reaktionen erfolgen bei diesen überwiegend an der Bindung zwischen den beiden verbrückenden Einheiten. Untersuchungen, die sich mit der Reaktivität von [2]Metallocenophanen gegenüber Platin(0)-Verbindungen befassten, zeigten, dass die Insertion nicht in die E–C_{ipso}-Bindung erfolgt, wie bei den [1]Metallocenophanen. Vielmehr erfolgt eine oxidative Addition der E–E-Bindung der verbrückenden Einheiten an das Platin-Fragment (**i**, *Abbildung 11*).^[31, 177-178] Eine Übergangsmetall-katalysierte Ring-öffnende-Polymerisation konnte bislang nicht beobachtet werden. Ähnliche Befunde konnten auch für heteroleptische Komplexe erhalten werden.^[177, 179-180] Die Umsetzung eines [2]Boraferrocenophans mit Isonitrilen führt zur Bildung des 1,1-Additionsproduktes, also zur formalen Insertion des Isonitrils in die B–B-Bindung.^[181] In diesem Fall ist die Aktivierung der E–E-Bindung sowohl mit, als auch ohne, Verwendung eines Übergangsmetalle als Katalysator möglich (**ii**a/b, *Abbildung 11*). Erfolgt die Umsetzung von [2]Metallocenophanen mit anderen ungesättigten Substraten wie Alkinen und Dialkinen zu [4]Metallocenophanen, so ist die Verwendung eines Platin- oder Palladium-Katalysators zwingend erforderlich (**iii**a/b, *Abbildung 11*).^[182-183] Die Gruppe um Braunschweig konnte zeigen, dass neben einer homogen- sowie heterogen-katalysierten^[177] 1,2-Addition der E–E-Bindung (E = B, Si, Sn) an Alkine auch eine 1,2-Diborierung von *trans*-Azobenzol möglich ist.^[28, 178, 184-186] Bei einer analogen Reaktionsführung von [1]Silaferrocenophan erfolgt zunächst die Bildung eines [2]Platinasilaferrocenophanes und anschließend die Reaktion zu einem [4]Ferrocenophan. Eine katalytische Reaktionsführung ist in diesem Fall nicht möglich, da keine reduktive Eliminierung des Platin-Fragmentes erfolgt, sondern dieses im Produkt verbleibt. Bei der Umsetzung von Heteroatom-verbrückten [2]Metallocenophanen (E = B, Si, Ge, Sn) mit Chalkogenen (O, S, Se, Te) erfolgt ein Bruch der E–E-Bindung unter Insertion der Chalkogene und Bildung der [3]Metallocenophane (**iv**, *Abbildung 11*).^[187-191] Eine Spaltung der E–C_{ipso}-Bindung konnte bislang nur in wenigen Fällen beobachtet werden, da die E–E-Bindung zumeist reaktiver ist. Die Gruppe um Braunschweig konnte 2009 die B–C_{ipso}-Bindungen von [(Me₂NB)₂(η⁵-C₅H₄)₂Fe] durch die Reaktion mit Bis(pinakolato)diboran bzw. Pinakolboran trennen (**v**, *Abbildung 11*).^[192] Obwohl ein Bruch der E–C_{ipso}-Bindung selten beobachtet wird, ist eine Polymerisation von [2]Metallocenophanen realisierbar. Eine Möglichkeit bietet die anionische Ring-öffnende-Polymerisation.^[193] Unter photolytischen Bedingungen erfolgt der Austausch eines verbrückten Cyclopentadienyl-Ringes gegen einen

freien Cyclopentadienyl-Cyclus. So wird ein reaktives Monomer gebildet, das mit weiteren [2]Metallophenanen zum Polymer reagiert (*vi*, *Abbildung 11*). Eine andere Möglichkeit bietet sich für [2]Dicarbaferrocenophane. Deren Polymerisationsverhalten ist von den Resten der verbrückenden Einheit abhängig. Während das Ethylen-verbrückte Ferrocenophan sowohl photochemisch, als auch thermisch induziert polymerisiert, ist bei anderen Resten nur eine thermische Induzierung möglich (*vii*, *Abbildung 11*).^[194-196]

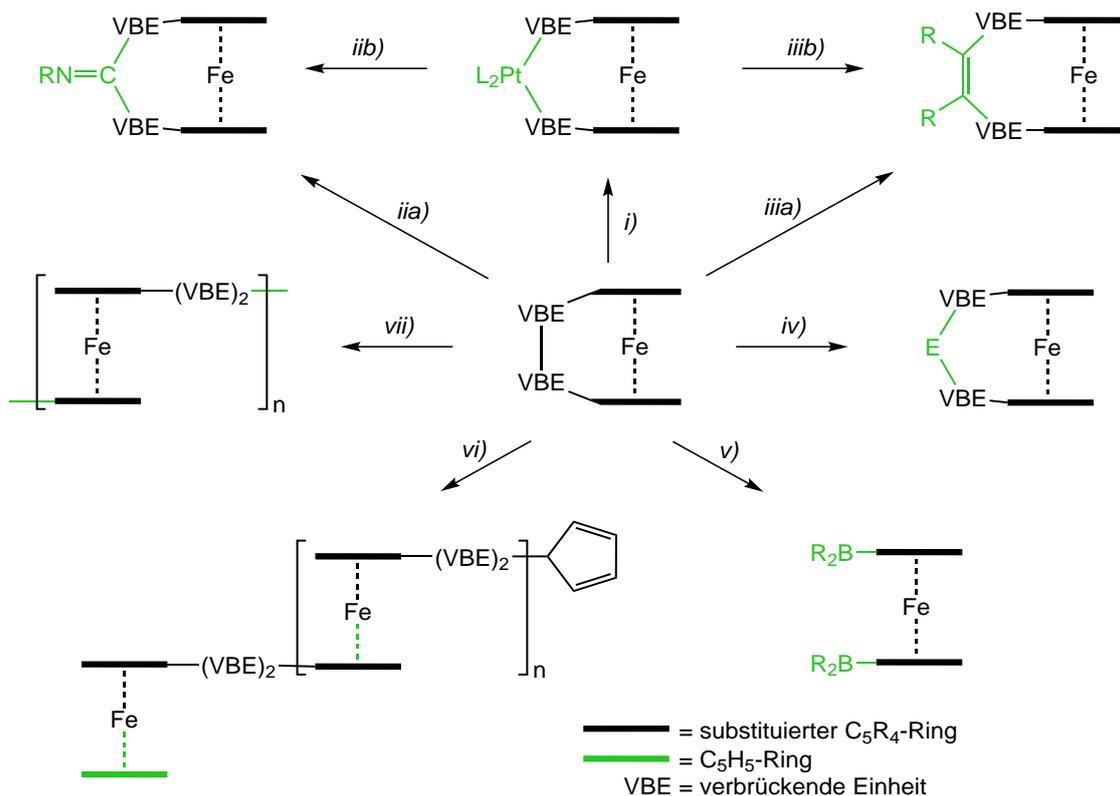


Abbildung 11: Reaktivität von [2]Ferrocenophanen: *i*) [Pt(PET₃)₃], VBE=BNMe₂, L=PEt₃;^[177] *ii*a) ^tBuNC, VBE=NMe₂, R=^tBu;^[181] *ii*b) ^tBuNC, VBE=NMe₂, R=^tBu;^[181] *ii*ia) MeCCMe, [Pt(PET₃)₃], VBE=BNMe₂, R=Me;^[177] HCCH, [Pd(PPh₃)₄], VBE=SiMe₂, R=H;^[185] HCCH, [Pt(PPh₃)₂(C₂H₄)], VBE=SnMe₂, R=H;^[186] *ii*ib) MeCCMe, VBE=BNMe₂;^[177] *iv*) S; Se, VBE=BNMe₂; Sn^tBu₂, E=S; Se;^[187] HCl, EtOH, VBE=SiMe₂; GeMe₂, E=O;^[191] S; Se; Te, VBE=SnMe₂, E=S; Se; Te;^[188-189] *v*) B₂Pin₂; HBPIn, VBE=BNMe₂; R₂B=BPIn;^[192] *vi*) hv, NaCp, VBE=CMe₂;^[193] *vii*) ΔT, VBE=CH₂.^[194-195]

Der Mechanismus der photolytisch induzierten Polymerisation des Ethylen-verbrückten Derivates verläuft analog zu dem der [1]Metallophenane. Wird die Polymerisation jedoch thermisch induziert, konnte gezeigt werden, dass diese über unterschiedliche Mechanismen ablaufen kann. Bei Derivaten mit mindestens einem radikalstabilisierenden Rest an jedem Brücken-Kohlenstoffatom erfolgt eine homolytische Bindungsspaltung der C–C-Bindung und die Ring-öffnende-Polymerisation folgt einem radikalischen Mechanismus.^[196] Bei Derivaten

ohne solche stabilisierenden Reste erfolgt eine heterolytische Spaltung einer Eisen–Cyclopentadienyl-Bindung und anschließende Polymerisation.^[196-197] Dieses Polymerisations-Verhalten unterscheidet sich fundamental von den bisher beobachteten Mechanismen einer thermisch induzierten Ring-öffnenden-Polymerisation von [1]Metalloenophanen.

Eine bislang kaum erforschte Klasse stellen die sogenannten [n],[n]Metalloenophane dar. Der synthetische Zugang zu dieser Art von Verbindungen ist relativ eingeschränkt. Neben der Co-Kondensation von Metallatomen und Liganden eignen sich nur wenige Wege zur Synthese von Bis(*ansa*)-Metalloenen.^[198-199] Eine Alternative bietet die reduktive Verknüpfung des Metalls mit den Seitenketten der Cyclopentadienyl-Ringe (*i*, *Abbildung 12*).^[200-201] In diesem Fall ist man allerdings auf [n],[n]Metalloenophanen mit nur Kohlenstoffatomen in den verbrückenden Einheiten beschränkt. Andere verbrückende Einheiten können über Salzeliminierungs-Reaktionen^[202-204] oder Liganden-Austausch^[205] eingeführt werden (*ii*, *Abbildung 12*). Liganden-Systeme mit Silizium-, Bor- und Stickstoffatomen in den verbrückenden Positionen konnten auf diese Weise von verschiedenen Gruppen erfolgreich zu Bis(*ansa*)-Komplexen umgesetzt werden.^[202-205]

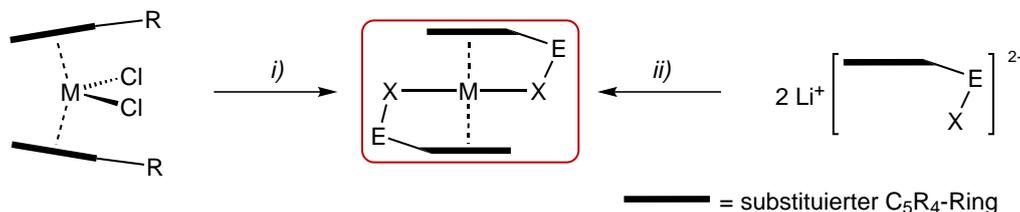


Abbildung 12: Synthese von [n],[n]Metalloenophanen: *i*) Na(Hg), M=W, R=CH₂CH₂Cl, X=CH₂,^[200] *ii*) ZrCl₄(thf)₂, E=C(H)Me, X=NPh,^[202] MCl₄(thf)₂ M=Zr, Hf, E=SiMe₂, X=N^tPr,^[203] ZrCl₄, E=BN^tPr₂, X=NPh.^[204]

Da diese Synthesewege jedoch nur auf wenige ausgewählte Systeme anwendbar sind, ist die Anzahl bekannter Verbindungen dieser Art sehr begrenzt. Die vorhandenen Berichte zur Reaktivität solcher Komplexe zeigen, dass diese bevorzugt unter Spaltung einer, oder beider M–X-Bindungen reagieren.^[198-200, 206-208]

Verwandt mit den [n],[n]Metalloenophanen sind einatomig verbrückte *ansa*-Halbsandwich-Komplexe sowie deren Sandwich-Analoga. Häufigste Vertreter dieser Klasse sind Fulven-Komplexe. In ihnen weist das *exo*-Kohlenstoffatom eine Wechselwirkung mit dem Metallatom auf, wodurch es eine Auslenkung aus der Cyclopentadienyl-Ebene erfährt. Deshalb werden sie häufig auch als sogenannte *tuck-in* Komplexe bezeichnet. Synthetisch ist

diese Verbindungsklasse auf mehreren Wegen zugänglich. Zum einen konnte gezeigt werden, dass sich durch thermische oder photolytische Behandlung von Decamethylbis(cyclopentadienyl)metallocenen labile Liganden wie Wasserstoff oder Methyl vom Metall abspalten lassen (**i**, *Abbildung 13*).^[104, 209-210] Gleichzeitig erfolgt eine intramolekulare C–H-Aktivierung einer Ring-gebundenen Methyl-Gruppe. Diese Methode kann auch auf bereits verbrückte Metallocene angewandt werden.^[97, 101, 211-213] Ist das zentrale Metall Molybdän, Wolfram oder Rhenium, so kann dieser Schritt ein zweites Mal am gleichen π -gebundenen-Cyclus erfolgen, um einen doppelten *tuck-in* Komplex zu erhalten.^[34, 214] Eine weitere Möglichkeit findet sich in der Reduktion von Metallhalogeniden in Anwesenheit von Fulvenen (**ii**, *Abbildung 13*).^[215] Dabei ist von Vorteil, dass weitere Metall-gebundene Liganden nicht von einer intramolekularen Aktivierung betroffen sind. Auch ein Austausch von neutralen Liganden wie CO, Nitrilen oder Benzol gegen Fulvene konnte erfolgreich durchgeführt werden (**iii** und **iv**, *Abbildung 13*).^[216-219]

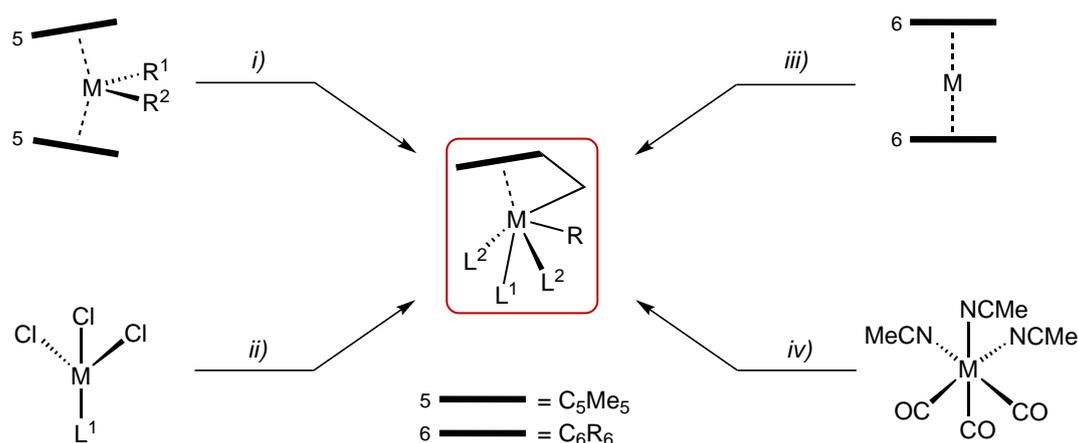


Abbildung 13: Synthese-Strategien für *tuck-in* Komplexe: **i**) H_2 , $\text{M}=\text{Ti}$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{L}^1=\text{Cp}^*$, $\text{L}^2=\text{fehlt}$;^[210] ΔT , $\text{M}=\text{Zr}$, $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{L}^1=\text{Cp}^*$, $\text{L}^2=\text{fehlt}$;^[209] $h\nu$, $\text{M}=\text{W}$, $\text{R}=\text{H}$, $\text{L}^1=\text{Cp}^*$, $\text{L}^2=\text{fehlt}$;^[214] **ii**) Mg , 6-*tert*-Butylfulven, $\text{M}=\text{Ti}$, $\text{R}=\text{fehlt}$, $\text{L}^1=\text{Cp}^*$, $\text{L}^2=\text{fehlt}$;^[215] **iii**) ΔT , 6,6-Diphenylfulven, $\text{M}=\text{Mo}$; W , $\text{R}=\text{fehlt}$, $\text{L}^1=\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$, $\text{L}^2=\text{fehlt}$;^[216] **iv**) 6,6-Diphenylfulven, $\text{M}=\text{Cr}$; Mo ; W , $\text{R}=\text{fehlt}$, $\text{L}^1=\text{L}^2=\text{CO}$.^[219]

Die Bindungssituation in diesen Komplexen war lange unklar, weshalb theoretische Studien zu dieser Thematik durchgeführt wurden. In der Literatur werden vor allem drei Bindungsmodi diskutiert. Der Fulvenligand kann einerseits als neutraler η^6 -gebundener, olefinischer Ligand agieren (**A**, *Abbildung 14*).^[220] Dafür spricht die labile $\text{M}-\text{C}_{\text{exo}}$ -Bindung, wie frühe Deuterierungsexperimente zeigten.^[210] Die Auslenkung des *exo*-Kohlenstoffatoms aus der Cyclopentadienyl-Ebene unterstützt andererseits die Formulierung des Fulvenliganden als dianionischen η^5, η^1 -Liganden (**B**, *Abbildung 14*).^[216, 220] Die Beschreibung als

η^4, η^2 -Koordination (C, *Abbildung 14*) stützt sich auf die Verschiebung des Metallatoms in Richtung des *exo*-Kohlenstoffatoms und die Verlängerung der M–C-Bindungen zu den gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen im Vergleich zu den übrigen M–C-Abständen.^[97, 215] Es scheint jedoch, dass die Substituenten am *exo*-Kohlenstoffatom einen Einfluss auf den Anteil der entsprechenden Resonanzformeln ausüben.^[220] Die tatsächliche Bindungssituation kann durch keine Grenzstruktur akkurat beschrieben werden und eine allgemein verbindliche Aussage über die Bindungsverhältnisse lässt sich nicht treffen.

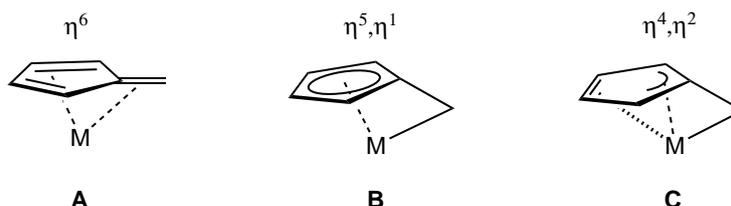


Abbildung 14: Koordinationsmodi in Fulven-Komplexen.

Tuck-in Komplexe sind von zahlreichen Metallen bekannt.^[34, 209-210, 214, 217-219, 221-226] Die Anzahl von Komplexen mit anderen Elementen als Kohlenstoff in der verbrückenden Position ist jedoch vergleichsweise begrenzt^[227-232] und Reaktivitätsstudien wurden vorwiegend an Fulven-Komplexen durchgeführt. Dabei zeigen diese Komplexe eine bemerkenswerte Reaktivität. Sie reagieren mit Halogenen und Disulfiden nicht mit Spaltung der M–C_{exo}-Bindung, sondern unter Oxidation des Metall-Zentrums (*i*, *Abbildung 15*). Ähnliche Befunde wurden für die Reaktion mit Methylhalogeniden erhalten, die zu einer 1:1 Mischung von Methyl- und Chlorid-Komplexen reagieren (*ii*, *Abbildung 15*). Erfolgt die Umsetzung mit Alkinen wird eine Insertion des Alkins in die M–C_{exo}-Bindung beobachtet (*iii*, *Abbildung 15*). Bei Verwendung von Nitrilen und Isonitrilen erfolgt ebenfalls eine Insertion, die teilweise von einer Wasserstoffatom-Wanderung begleitet wird (*iv*, *Abbildung 15*).^[215, 233-234] Ebenfalls unter Insertion in die M–C_{exo}-Bindung erfolgt die Umsetzung mit 2-Methylpyridin. Hierbei kommt es zu einer C–H-Aktivierung in der *ortho*-Position des Aromaten und das Wasserstoffatom wird auf das Titan übertragen (*v*, *Abbildung 15*).^[235] Ein vollständiger Bruch der M–C_{exo}-Bindung erfolgt sowohl durch Reaktion mit Diwasserstoff ebenso wie bei der Umsetzung mit protischen Reagenzien wie Säure, Wasser oder Alkoholen (*vi* und *vii*, *Abbildung 15*).^[215, 236-237] Mit Tris(perfluorophenyl)boran erfolgt ein elektrophiler Angriff des *exo*-Kohlenstoffatoms an das Boratom unter Bildung eines zwitterionischen Produktes (*viii*,

Abbildung 15). Die Koordination eines *ortho*-Fluoratomes eines Pentafluorphenyl-Restes an das Titanatom konnte durch eine Kristallstrukturanalyse belegt werden.^[238-241]

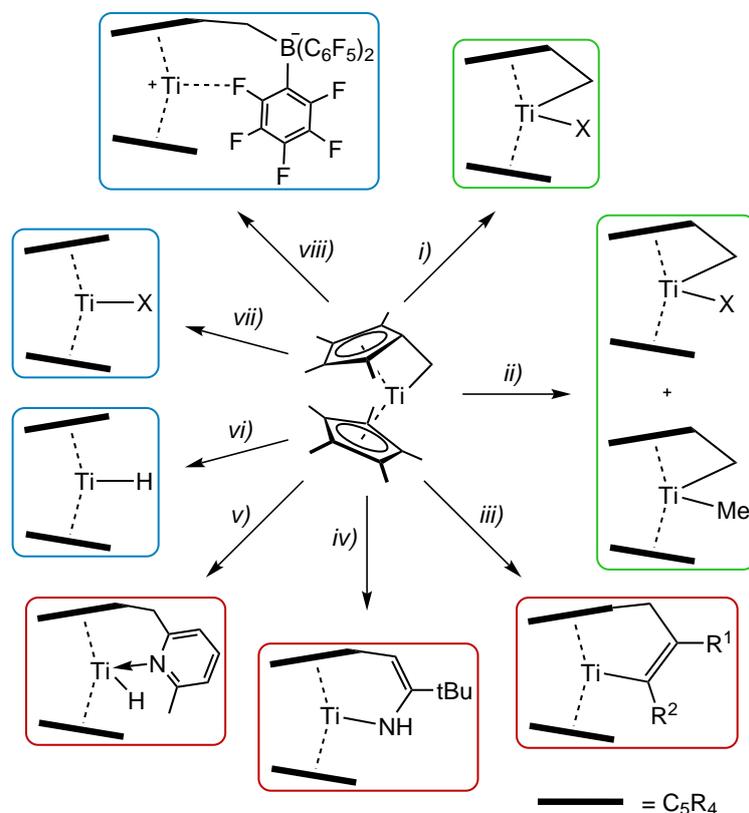


Abbildung 15: Reaktivität von *tuck-in* Komplexen am Beispiel des $[\{\eta^1:\eta^5-(\text{H}_2\text{C})(\text{C}_5\text{Me}_4)\}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}]$: **Oxidation des Metalls:** **i)** Br_2 ; I_2 ; PhSSPh , $\text{X}=\text{Br}$; I ; SPh ; **ii)** MeX , $\text{X}=\text{Cl}$, Br ; **Insertion in die Ti-C_{exo}-Bindung:** **iii)** R^1CCR^2 , $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Ph}$, Et , Me ; $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{SiMe}_3$; Ph ; $\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{SiMe}_3$; $\text{R}^1=\text{SiMe}_3$, $\text{R}^2=\text{Ph}$; **iv)** $t\text{BuCN}$; **v)** 2-Methylpyridin; **Spaltung der Ti-C_{exo}-Bindung:** **vi)** H_2 ; **vii)** HX , $\text{X}=\text{Cl}$, OH , OR , RCO_2 ; **viii)** $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.^[238]

Trotz ihrer interessanten Eigenschaften sind *tuck-in* Komplexe kaum untersucht worden und die Reaktivität von Vertretern mit anderen Elementen als Kohlenstoff in der verbrückenden Einheit ist kaum bekannt. Kürzlich berichtete die Gruppe um Braunschweig über die Synthese eines [1],[1]Disilamolybdänocenophanes (**2**).

Dieses konnte unter photolytischen Bedingungen ausgehend vom [2]Disilamolybdänocenophandihydrid-Komplex (**1**) hergestellt werden, dessen Synthese in *Abbildung 16* zu sehen ist. Hierbei kommt es zur Freisetzung von Diwasserstoff. Der daraus formal resultierende 16-Elektronen-Komplex entzieht sich der Beobachtung und reagiert sofort weiter unter oxidativer Addition der Si-Si-Bindung der verbrückenden Einheit an das Molybdänatom.^[110] Auf gleiche Weise konnte auch der analoge Wolfram-Komplex dargestellt werden.^[242]

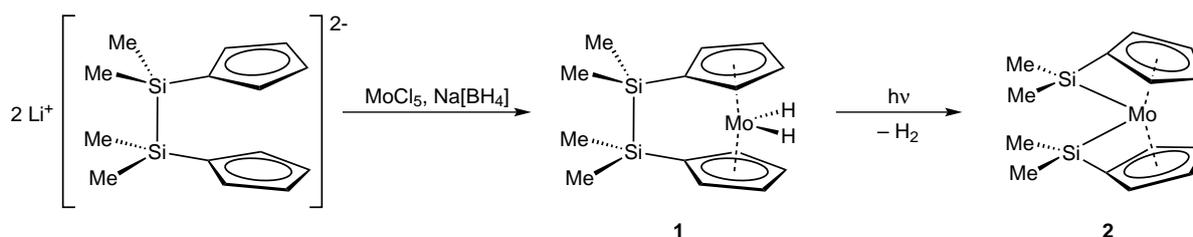


Abbildung 16: Synthese des Dihydrid-Komplexes (1) durch doppelte Salzeliminierungs-Reaktion und anschließende Photolyse zum Bis(*ansa*)-Komplex (2).

Die Strukturen der beiden Bis(*ansa*)-Komplexe konnten durch Einkristallröntgenstrukturanalysen belegt werden und zeigen eine beachtliche Verzerrung der Metallocen-Einheit (*Tabelle 2*). So deuten vor allem die Auslenkung β und die Abweichung des Winkels um das Silizium-Atom vom idealen Tetraederwinkel auf eine enorme Molekülspannung hin.^[110, 242]

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel der Bis(*ansa*)-Komplexe von Molybdän und Wolfram.

Winkel [°]	$[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$	$[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{W}]$
α	20.5	23.7
β	48.7, 48.9	48.8, 49.7
δ	154.4	157.2
$C_{\text{ipso}}\text{-Si-Mo}$	61.2, 61.1	60.6, 61.2

Im Zuge der Untersuchungen des Bis(*ansa*)-Molybdänocens (2) wurden quantenchemische Rechnungen angestellt. Diese lassen auf ein rein dianionisches η^5, η^1 -Bindungsverhältnis zwischen dem Metallatom und dem Liganden schließen. Weiterhin werden das Molybdänatom und die beiden *ipso*-Kohlenstoffatome als Reaktionszentren für elektrophile Reagenzien vorausgesagt. Die beiden verbrückenden Siliziumatome hingegen stellen Zentren für nukleophile Angriffe dar.^[242-243]

Ebenfalls wurden erste Studien zur Reaktivität des [1],[1]Disilamolybdänocens 2 durchgeführt (*Abbildung 17*). Die Umsetzung mit *trans*-Azobenzol führte neben der *side-on*-Koordination des Substrates zur Ausbildung einer Si-Si-Bindung.^[243] Die Insertion von Pt-Fragmenten erfolgt ähnlich wie bei gespannten [1]Metallocenophanen in die Si- C_{ipso} -Bindung. Aber auch eine Insertion in die Si-Mo-Bindung wurde beobachtet.^[244] Durch Reaktion mit protischen Reagenzien erfolgt ebenfalls die Spaltung der Si-Mo-Bindung mit

verbrückten und unverbrückten Metallocendihydriden als Produkten.^[242] Die Spaltung der Si-C_{ipso}-Bindungen kann bei Umsetzungen mit Boranen beobachtet werden, wobei es zur Substitution des Siliziumatoms durch einen Boryl-Rest kommt.^[242] Das höchst ungewöhnliche Strukturmotiv eines *ansa*-Carben-Komplexes konnte in Folge einer Reaktion mit *tert*-Butylnitril erhalten werden und war bis zu diesem Zeitpunkt beispiellos.^[243]

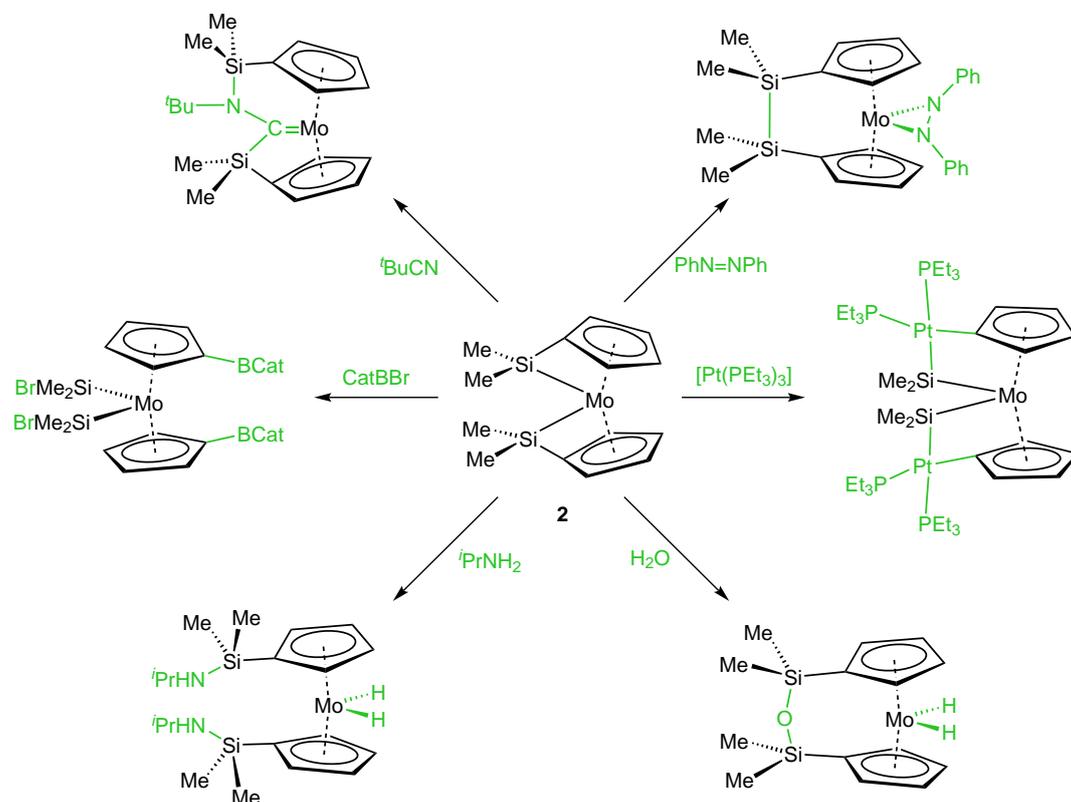


Abbildung 17: Bekannte Reaktivität des Bis(*ansa*)-Komplexes **2**.^[242]

Wie bereits in früheren Arbeiten (Abbildung 17) gezeigt werden konnte, besitzt der Bis(*ansa*)-Komplex **2** eine außergewöhnliche Reaktivität, welche sich von der bekannter Vertreter der Metallocenophane stark unterscheidet. Eine Zuordnung zu einer speziellen Klasse von Metallocenophanen erfolgte bislang nicht.

Ziel dieser Arbeit ist es deshalb den Bis(*ansa*)-Komplex **2** weiter bezüglich seiner Reaktivität gegenüber unterschiedlichen Substraten zu untersuchen. Dabei steht die Identifizierung, Isolierung und vollständige Charakterisierung der erhaltenen Produkte im Mittelpunkt des Interesses. Anhand dieser und bereits bekannter Ergebnisse soll schließlich eine Einordnung des Komplexes innerhalb der bekannten Klassen der *ansa*-Metallocene erfolgen.

Außerdem stand das Reaktionsverhalten des Dihydrid-Komplexes **1**, dessen Reaktivität bislang nur unzureichend untersucht wurde, im Fokus dieser Arbeit. Ein besonderer Schwerpunkt lag in der Aktivierung ungesättigter Substrate und E–E-Bindungen, sowie dem Einfluss der Disila-Brücke auf die Reaktivität.

II Ergebnisse und Diskussion

1 Untersuchung der Reaktivität von $[\{\kappa_{\text{Si}}\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$

Wie bereits in der Einleitung gezeigt wurde, ist die Reaktivität von Metallocenophanen sehr vielfältig. Dennoch besitzen die jeweiligen Typen der verbrückten Sandwich-Verbindungen unterschiedliche reaktive Zentren. Wie die Gruppe um Braunschweig durch Rechnungen und erste Experimente zeigen konnte, besitzt der Bis(*ansa*)-Komplex fünf dieser Zentren – eines am Metall und jeweils zwei an den Silizium- und den *ipso*-Kohlenstoffatomen. Bei der Umsetzung mit ungesättigten homoatomaren Substraten erfolgt die Spaltung der Mo–Si-Bindungen, was die Knüpfung einer Si–Si-Bindung und die *side-on*-Koordination des Substrates zur Folge hat. Erfolgt die Reaktion jedoch mit ungesättigten heteroatomaren Substraten wie *tert*-Butylisonitril, wird eine völlig andere Reaktivität beobachtet, nämlich die Bildung eines *ansa*-Carben-Komplexes. Aufgrund dieser Ergebnisse ist es erstrebenswert, das Verhalten von diesem ungewöhnlichen Komplex (**2**) gegenüber verschiedenen heteroatomaren sowie unsymmetrischen ungesättigten Substraten zu untersuchen.^[110, 242-244]

1.1 Reaktivität gegenüber ungesättigten Substraten

Unter der Vielzahl von ungesättigten organischen Verbindungen sind N-heterocyclische Carbene (NHCs) in den letzten Jahren verstärkt in den Vordergrund getreten. Strukturell charakterisierte Molybdänocen-NHC-Komplexe sind dennoch sehr selten. Yamaguchi und Mitarbeiter berichteten 2003 über die Synthese von den beiden Molybdänocen-Carben-Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo(Ime)}]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo(I}^i\text{Pr)}]$.^[245] Diese wurden in Salzeliminierungsreaktionen durch Umsetzung der Imidazolium-Salze mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo(H)(OTs)}]$ in Gegenwart von KO^tBu beziehungsweise mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo(H)Li}]_4$ unter photolytischen Bedingungen dargestellt.^[245]

Eine direkte Umsetzung von Molybdänocenen mit NHCs ist bislang nicht bekannt. Durch die Umsetzung von **2** mit IMe in Toluol konnte der *ansa*-Metallocen-Carben-Komplex **4** dargestellt werden (*Abbildung 18*). Der Reaktionsverlauf wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt und eine vollständige Umsetzung nach zwei Stunden bei 80 °C

beobachtet. Nach Aufarbeitung der roten Reaktionslösung wird **4** in Form eines roten Feststoffes in 74%-iger Ausbeute erhalten.

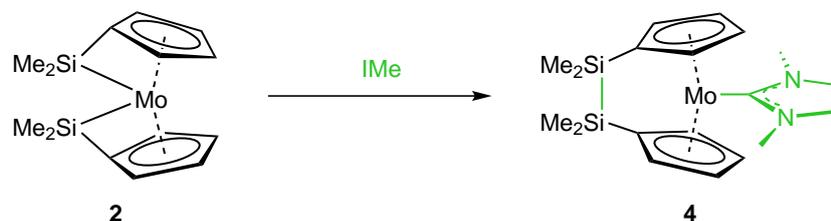


Abbildung 18: Synthese von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{IMe})]$ (**4**).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** zeigt ein charakteristisches Singulett bei $\delta = 6.10$ ppm und zwei virtuelle Triplets bei $\delta = 4.24$ und 3.78 ppm, welche den Protonen des NHC-Rückgrats beziehungsweise der C_5H_4 -Ringe zugeordnet werden konnten. Die Signale der Methylgruppen des Carbens und der verbrückenden Einheit erscheinen bei $\delta = 3.60$ und 0.45 ppm. Eine Resonanz bei $\delta = 197.3$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum weist auf die Bildung des *ansa*-Molybdänocen-Carben Komplexes **4** hin und ist vergleichbar mit der von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{IMe})]$ ($\delta = 197.3$ ppm) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{I}^t\text{Pr})]$ ($\delta = 193.7$ ppm).^[245] Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt nur eine Resonanz ($\delta = -13.8$ ppm), welche im Vergleich zu der von **2** ($\delta = 90.1$ ppm) zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist.^[110] Sie fällt damit in den typischen Bereich für Disila-verbrückte Molybdänocenophane und impliziert den Bruch der beiden Mo–Si-Bindungen sowie die Knüpfung einer Si–Si-Bindung.^[110, 182, 243]

Die von den NMR-spektroskopischen Ergebnissen abgeleitete Konstitution eines [2]Disilamolybdänocenophan-Carben-Komplexes konnte durch eine Elementar- und eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung in Diethylether bei -30 °C erhalten. Komplex **4** kristallisiert in Form roter Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 19). Das dominierende Strukturmerkmal von **4** ist die dative Bindung zwischen Mo1 und C1. Der Mo1–C1 Abstand ist mit $219.4(3)$ pm geringfügig kürzer als die der, von Yamaguchi veröffentlichten, unverbrückten Analoga ($221.2(6)$ und $221.9(7)$ pm).^[245] Das Molybdänzentrum ist dreifach koordiniert und zeigt eine trigonal planare Geometrie. Der Torsionswinkel $\text{C}_{\text{ipso}1}\text{-Si1-Si2-C}_{\text{ipso}2}$ beträgt 32.8° . Die neu gebildete Si–Si-Bindung ist mit einer Länge von $234.3(2)$ pm in guter Übereinstimmung mit anderen literaturbekannten [2]Disilametallophenanen.^[110, 243, 246-247] Eine analoge Umsetzung mit sterisch anspruchsvolleren Carbenen wie I^tBu , IMes oder IDip war nicht erfolgreich.

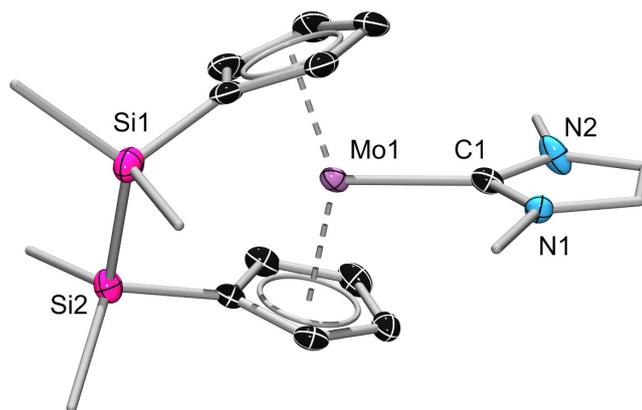


Abbildung 19: Molekülstruktur von **4**. Das zweite Molekül in der asymmetrischen Einheit sowie die thermischen Ellipsoide der Methyl-Gruppen und des NHC-Rückgrats sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–C1 219.4(3), Si1–Si2 234.3 (2); α 34.2(2), β 1 2.4, β 2 6.0, δ 150.3.

Inspiziert durch die Bildung des ungewöhnlichen *ansa*-Carben-Komplexes, durch die Reaktion von *tert*-Butylisonitril mit **2**,^[243] wurden andere geeignete ungesättigte polare Substrate gesucht. Dabei fiel das Augenmerk auf Phosphansulfide, da diese ein nucleophiles Schwefelatom besitzen und die P–S-Bindung auch in Form einer zwitterionischen Grenzstruktur beschrieben werden kann. Die Umsetzung des Bis(*ansa*)-Komplexes **2** mit Dimethyl(phenyl)phosphansulfid in Toluol bei 60 °C resultierte in der Bildung einer dunkelroten Reaktionslösung (*Abbildung 20*). Aus dieser konnte **5** in Form eines roten Feststoffes in mäßiger Ausbeute isoliert werden.

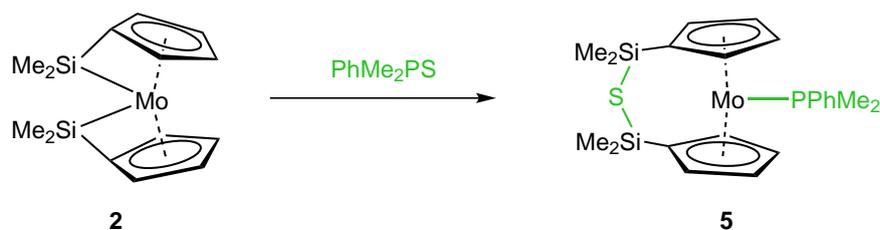


Abbildung 20: Darstellung von $[\{(Me_2Si)_2S\}(\eta^5-C_5H_4)_2Mo(PPhMe_2)]$ (**5**).

Das 1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 4.24$ und 3.20 ppm für die Protonen der C_5H_4 -Ringe, sowie ein Dublett ($\delta = 1.06$ ppm) mit einer H,P-Kopplungskonstante von 7.32 Hz für die Protonen der Phosphor-gebundenen Methylgruppen. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei $\delta = 6.3$ ppm detektiert, die im Vergleich zu dem Disila-verbrückten Molybdänocen **4** ($\delta = -13.8$ ppm) zu höherer Frequenz verschoben ist. Aufgrund der Ähnlichkeit zu der Verschiebung von $(PhMe_2Si)S(SiPhMe_2)$ ($\delta = 7.1$ ppm)^[248] kann von der

Bildung einer Si-S-Si verbrückenden Einheit ausgegangen werden. Ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 20.85$ ppm) lässt wiederum auf die Koordination des Phosphans an das Molybdänatom schließen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Befunden von Poli *et al.* und Fettinger *et al.* für andere Molybdän-Dimethyl(phenyl)phosphan-Addukte ($\delta = 19.0 - 22.1$ ppm).^[249-250] Die Zusammensetzung von **5** wurde durch eine korrekte Elementaranalyse bestätigt.

Eine röntgenkristallographische Studie an geeigneten Einkristallen, die in Form roter Blöcke aus einer Pentan-Lösung bei -30 °C erhalten wurden, bestätigte die Spaltung der P-S-Bindung (*Abbildung 21*). Wie bereits beobachtet, erfolgt ein Bruch der Mo-Si-Bindungen. Die Bildung einer Si-Si-Bindung bleibt jedoch aus. Stattdessen erfolgt formal ein Einbau des Schwefelatoms in die verbrückende Einheit zwischen die beiden Siliziumatome, wobei das freigewordene Phosphan an das Molybdänzentrum koordiniert. Die Spaltung der P-S-Bindung war nicht unerwartet. Die Gruppe um Berry berichtete bereits früher über die Spaltung von P-S-Bindungen durch Umsetzung von Phosphansulfiden mit Metallocenen des Molybdäns und des Wolframs.^[251-252] Das Bemerkenswerte an dieser Reaktion ist jedoch, dass das freiwerdende Phosphan dabei an das Molybdänzentrum koordiniert. Beide Spaltungsfragmente werden also an unterschiedlichen Orten im Zielmolekül eingebunden.

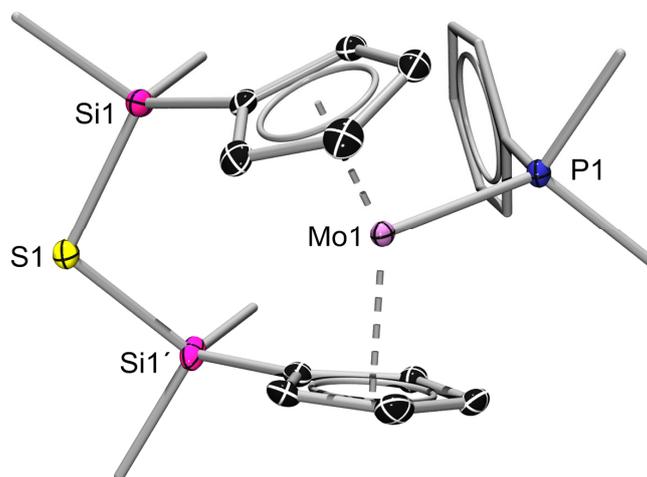


Abbildung 21: Festkörperstruktur von **5**. Die zweite Hälfte des Moleküls wurde durch eine σ -Symmetrieoperation der asymmetrischen Einheit generiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte thermische Ellipsoide dargestellt. Diese repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–P1 246.82(7), Si1–S1 213.64(6), Si1'–S1 213.64(6); Si1–S1–Si1' 105.30(4), α 36.41(5), β_1 -0.86 , β_1' -0.86 , δ 144.9.

Der Komplex **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Im unabhängigen Teil der Einheitszelle befindet sich nur eine Hälfte des Moleküls. Der zweite Teil wurde durch Spiegelung an der S1-Mo1-P1-Ebene erzeugt. Das Molybdänatom ist wie in **4** dreifach koordiniert. Die Strukturdaten zeigen, dass der Phenyl-Rest zur sterisch anspruchsvolleren Seite des Moleküls orientiert ist. Die Mo1–P1-Bindung (246.82(7) pm) ist in guter Übereinstimmung mit der bereits bekannter Molybdän-Phosphan-Addukte (245.3(2) – 248.6(2) pm).^[250, 253] Der Si1–S1–Si1' Bindungswinkel (105.30(4)°) ist im erwarteten Bereich für ein zweifach koordiniertes Schwefelatom. Durch die Vergrößerung der verbrückenden Einheit verkleinern sich die Winkel β (–0.86°) im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **2** (48.7 und 48.9°)^[110] um ein Vielfaches, was ein deutliches Anzeichen für eine Reduktion der Molekülspannung ist. Der Si1–S1-Bindungsabstand (213.64(6) pm) stimmt gut mit Literaturwerten überein.^[254] Analoge Reaktionen mit Phosphanoxiden und Wittig-Reagenzien führten zu keiner Reaktion beziehungsweise zur Zersetzung der Edukte.

Nach der Untersuchung von ungesättigten Systemen mit N–N-^[243], P–S-, P–O-, P–C-Bindungen wurde das Augenmerk auf die Reaktivität des Bis(*ansa*)-Komplexes gegenüber Heterocumulenen gelegt. Während Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid keine Reaktion zeigte, konnte für Di(cyclohexyl)carbodiimid (DCC) hingegen eine quantitative Reaktion beobachtet werden (*Abbildung 22*). Hierfür wurde DCC mit **2** in Toluol auf 90 °C erhitzt. Die Reaktion wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt und war nach 24 h vollständig.

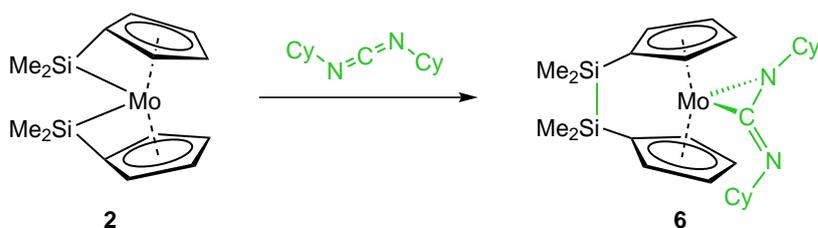


Abbildung 22: Umsetzung des Bis(*ansa*)-Komplexes **2** mit DCC.

Nach Aufarbeitung konnte **6** in 96% Ausbeute als orangefarbener Feststoff isoliert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt vier Signale für die Protonen der Cyclopentadienyl-Ringe ($\delta = 5.72, 5.23, 3.96, 3.92$ ppm), was auf eine geringe Symmetrie der Verbindung schließen lässt. Die C_{ipso} -gebundenen Protonen der Cyclohexylgruppen liefern zwei Signale ($\delta = 3.45$ und 2.67 ppm) und deuten somit auf eine unterschiedliche Reaktion der beiden C=N-Doppelbindungen hin. Im ¹³C-NMR-Spektrum werden ebenfalls zwei Verschiebungen ($\delta = 66.5, 58.0$ ppm) für die *ipso*-Kohlenstoffatome der beiden Cyclohexylringe gefunden.

Das Signal für das Molybdän-gebundene Kohlenstoffatom erscheint bei $\delta = 145.0$ ppm. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird nur eine Resonanz bei $\delta = -9.3$ ppm detektiert, welche in guter Übereinstimmung mit anderen [2]Disilamolybdänocenophanen ist.^[108, 110, 242-243]

Einkristalle, die zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer Lösung in Toluol bei -30 °C erhalten werden. Der Komplex **6** kristallisiert in Form orangefarbener Blöcke in der triklinen Raumgruppe $P-1$ (Abbildung 23).

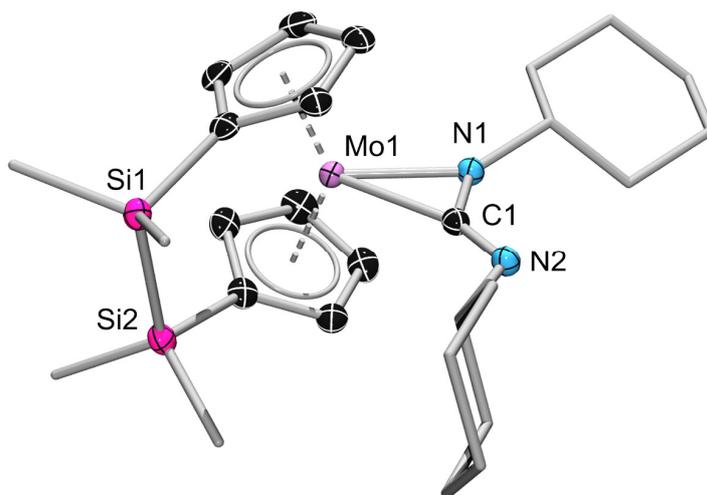


Abbildung 23: Molekülstruktur von **6**. In der Einheitszelle vorhandene Lösemittelmoleküle sind, ebenso wie die thermischen Ellipsoide der Methyl- und Cyclohexyl-Gruppen, nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–C1 217.3(3), Mo1–N1 205.9(2), C1–N1 130.3(3), C1–N2 127.9(4), Si1–Si2 235.6(2); C1–Mo1–N1 35.73(9), N1–C1–N2 136.4(3), α 44.4(2), β 1 3.22, β 2 3.06, δ 140.6.

Die *side-on* koordinierte C1–N1-Bindung (130.3(3) pm) ist unwesentlich länger als eine normale C=N-Doppelbindung (~ 127 pm),^[255] aber erheblich kürzer als eine C–N-Einfachbindung (~ 144 pm).^[256] Der C–N-Bindungsabstand im dreigliedrigen-Ring ist sehr ähnlich zu dem von Hillhouse in $[(\text{dtbpe})\text{Ni}\{\text{C},\text{N}:\eta^2\text{-C}(\text{NCH}_2\text{Ph})\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]$ ($\text{dtbpe} = 1,2(\text{P}^t\text{Bu})_2\text{C}_2\text{H}_4$) (131.8(3) pm) gefundenen,^[257] aber länger als der Bindungsabstand, der für einen ionischen Kobalt-Komplex (126.7(7) pm) von Werner *et al.* veröffentlicht wurde.^[258] Die andere C=N-Doppelbindung (C1=N2) entspricht mit einer Länge von 127.9(4) pm einer normalen C=N-Doppelbindung. Der Abstand zwischen Mo1 und N1 (205.9(2) pm) ist unwesentlich kürzer als die für $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\kappa^2\text{-PhNNPh})]$ berichteten (211.44(14), 208.74(15) pm),^[243] aber länger als die in einem Molybdoaziridin-Derivat $[\{\text{N}(i\text{Pr})\text{Ar}\}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{C},\text{N}:\eta^2\text{-CMe}_2\text{NAr}\}, (\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ (195(2) pm)

gefunden.^[259] Die Separation zwischen Mo1 und C1 in **6** (217.3(3) pm) ist mit der im letzteren Komplex (218(2) pm) konsistent.^[259] Die neu formierte Si–Si-Bindung ist 235.6(2) pm lang und somit vergleichbar mit der von **4** (234.3(2) pm) und [(Me₂Si)₂(η⁵-C₅H₄)₂Mo(κ²-PhNNPh)] (233.7(7) pm).^[243] Der Winkel zwischen den Cyclohexyl-Ebenen beträgt 71.61°. Die Auslenkung der Siliziumatome aus der C₅H₄-Ebene beträgt 3.22 bzw. 3.06° und ist damit erheblich kleiner als die im Edukt **2** gefundenen (48.7 und 48.9°) und mit denen von [(SiMe₂)₂(η⁵-C₅H₄)₂MoH₂] **1** (2.5 und 2.1°) gut vergleichbar, womit eine Verminderung der Molekülspannung verbunden wird. Im Einklang mit dieser Beobachtung ist auch der Kippwinkel α (44.4(2)°) der größer ist als der in **1** (30.48(6)°).^[110] Weitere Umsetzungen von **2** mit Carbodiphosphoran (Ph₃PCPPh₃) und Schwefeldiimid (Me₃SiNSNSiMe₃) waren nicht erfolgreich und führten zu keiner Reaktion oder aber zur Zersetzung der Edukte.

Untersuchungen der Reaktivität von **2** gegenüber Phosphaalkinen, welche in den letzten Jahren als neue funktionelle Gruppe aufgrund ihrer Polarität und Reaktivität intensiv studiert wurden, zeigten, dass auch diese unter *side-on*-Koordination reagieren. Die Umsetzung von **2** mit 1-Adamantylphosphaalkin wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach zwei Stunden in Toluol bei 80 °C war die Reaktion vollständig und aus der roten Lösung konnte nach Aufarbeitung ein braun-grüner Feststoff (**7**) isoliert werden (*Abbildung 24*). Im ¹H-NMR-Spektrum von **7** werden vier Multipletts (5.66–5.68, 3.82–3.85, 3.54–3.56 und 3.45–3.46 ppm) detektiert, welche den Protonen der C₅H₄-Ringe zugeordnet werden können und auf eine *side-on*-Koordination des Phosphaalkins sowie die Bildung einer Si–Si-Bindung hindeuten.

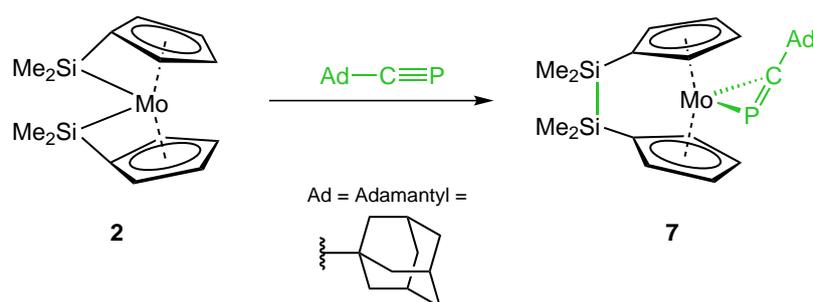


Abbildung 24: Reaktion von **2** mit 1-Adamantylphosphaalkin.

Dies wird durch eine Resonanz bei $\delta = -12.4$ ppm im ²⁹Si-NMR-Spektrum unterstützt, welche in guter Übereinstimmung mit der Verschiebung von anderen [2]Disilamolybdänocenophanen ist.^[108, 110, 242-243] Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei

$\delta = 248.5$ ppm ($^1J_{\text{CP}} = 75.04$ Hz) welches mit dem von $[\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{PC}^t\text{Bu})]$ ($\delta = 257.7$ ppm; $^1J_{\text{CP}} = 84$ Hz) vergleichbar ist.^[260] Weiterhin ist die ^{31}P -NMR-Verschiebung ($\delta = 97.47$ ppm) deutlich zu höheren Frequenzen bezüglich des 1-Adamantylphosphaalkins ($\delta = -67.65$ ppm) verschoben. Dies ist im Einklang mit früheren Befunden von anderen *side-on* koordinierten Phosphaalkinen wie in $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PC}^t\text{Bu})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\delta = 84.1$ ppm),^[261] $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PC}^t\text{Bu})(\text{diphos})]$ ($\delta = 87.7$ ppm),^[262] $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PC}^t\text{Bu})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CMe}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ ($\delta = 82.3$ ppm)^[263] und $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\{\eta^2(2e)\text{-PC}^t\text{Bu}\}(\text{PMe}_3)]$ (M = Ti ($\delta = 122.7$ ppm), Zr ($\delta = 196.9$ ppm))^[264] und deutet auf einen $\eta^2(2e)$ -Bindungsmodus hin.^[265] Im Gegensatz dazu sind ^{31}P -NMR-Verschiebungen von Komplexen mit $\eta^2(4e)$ -Bindungsmodus zu signifikant höheren Frequenzen verschoben, wie es für $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^2(4e)\text{-PC}^t\text{Bu}\}\{\eta^2\text{-P}(\text{OMe})_2\text{OBF}_2\text{OP}(\text{OMe})_2\}]$ ($\delta = 467.8$ ppm)^[266] und $[\text{TaCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^2(4e)\text{-PC}^t\text{Bu}\}]$ ($\delta = 509.0$ ppm)^[265] berichtet wurde.

Neben einer passenden Elementaranalyse konnte ein struktureller Beleg für **7** mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden. Geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung in Aceton durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur in einer Glovebox gewonnen werden. Verbindung **7** kristallisiert in Form roter Blöcke in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ (Abbildung 25).

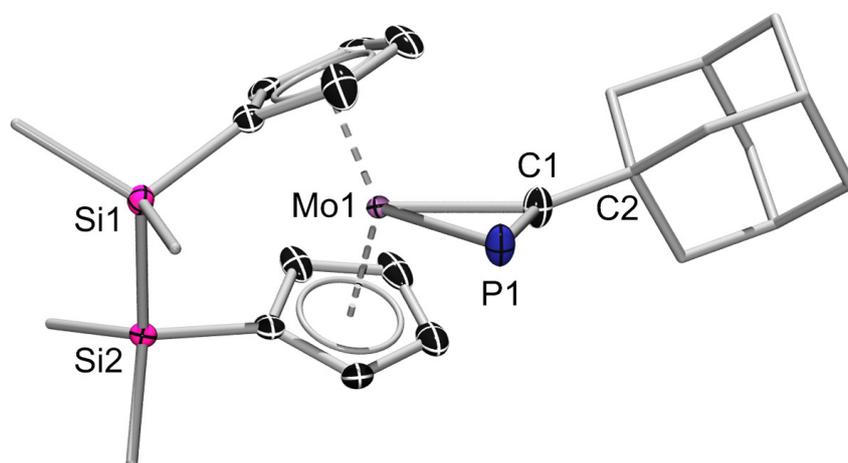


Abbildung 25: Festkörperstruktur von **7**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Die Ellipsoide der Phosphoratome sind stark in die Länge gezogen und deuten auf eine Rotation um die Mo–C-Bindung hin. Aus diesem Grund wurde die Mo–C–P-Einheit verfeinert mit einer Fehlordnung von $\sim 50\%$ Wahrscheinlichkeit. Alle Bindungen wurden in beiden Resten paarweise auf die gleiche Länge festgelegt. Eine Zuordnung welches Phosphoratom zu welcher Mo–C-Einheit gehört ist aufgrund der 50% Fehlordnung, nicht möglich. Aus chemischer Sicht sollten Mo1, C1, P1, und C2 in einer Ebene liegen. Die angegebenen Bindungslängen stehen für solch eine Gruppierung der Atome. Die Ellipsoide der Adamantyl- und Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit, ebenso wie die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–P1 252.8(2), Mo1–C1 216.9(3), C1–P1 162.5(3), Si1–Si2 233.2(2); P1–C1–C2 141.3(5), α 44.35(8), β 1 8.20, β 2 5.47, δ 139.3.

Verbindung **7** stellt den ersten strukturell charakterisierten Adamantylphosphaalkin-Komplex dar. Die Molekülstruktur weist eine P1–C1-Bindungslänge von 162.5(3) pm auf, die mit denen von [$\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Mo}(\text{PC}^t\text{Bu})$] (163.8(3) pm),^[102] [$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{PC}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$] (169.4(10) pm)^[265] und [$\text{Ni}(\text{I}^t\text{Pr})_2(\text{PC}^t\text{Bu})$] (164.7(3) pm)^[260] vergleichbar ist. Der P–C-Bindungsabstand in **7** liegt zwischen der von *tert*-Butylphosphaethin (153.6(2) pm)^[267] und jener bekannter P=C-Doppelbindungen (169.3(2)^[268] und 165.5(3) pm^[269]). Dies lässt auf eine Bindungssituation zwischen einer *side-on* koordinierten Dreifachbindung und einer Metallacyclopropen ähnlichen Struktur schließen. Der P1-C1-C2-Bindungswinkel unterstützt den Befund und ist mit 141.3(5)° größer als für ein hypothetisches sp²-hybridisiertes Kohlenstoffatom (120°) und kleiner als für ein zweifach Koordiniertes (180°). Die Länge der Mo1–P1-Bindung (252.8(2) pm) stimmt gut mit der für [$\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Mo}(\text{PC}^t\text{Bu})$] (248.10(8) pm) überein.^[102] Der Mo1–C1-Abstand (216.9(3) pm) ist ebenfalls vergleichbar mit dem von [$\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Mo}(\text{PC}^t\text{Bu})$] (219.3(3) pm).^[102] Die Si–Si-Bindungslänge (233.2(2) pm) ist im typischen Bereich für ein Disila-verbrücktes Metalloccen.^[110, 243, 246-247]

Frühere Arbeiten in der Gruppe von Braunschweig befassten sich mit dem Reaktionsverhalten von **2** gegenüber ungesättigten homoatomaren Substraten. Dabei wurde festgestellt, dass bei der Reaktion des Bis(*ansa*)-Komplexes **2** mit Butin eine *side-on*-Koordination des Alkins, sowie die Bildung einer Si–Si-Bindung erfolgt.^[243] Durch die Umsetzung von **2** mit Dimesitylborylacetylen ($\text{HC}\equiv\text{CBMes}_2$) soll untersucht werden, ob und welchen Einfluss die Polarität der C–C-Dreifachbindung auf das Reaktionsverhalten hat. Die Reaktion wurde mittels ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach einer Nacht bei 75 °C ließ sich eine dunkelrote Färbung der Reaktionslösung beobachten und im ¹H-NMR-Spektrum konnte ein neuer Signalsatz detektiert werden. Am charakteristischen ist die Verschiebung des Alkin-Protons zu höherer Frequenz ($\delta = 8.07$ ppm) im Vergleich zum Edukt ($\delta = 4.36$ ppm), was für die Bildung eines Metallacyclopropens (**8**) spricht (*Abbildung 26*). Die C₅H₄-Protonen liefern vier neue Signale, was die Bildung eines *side-on*-koordinierten Komplexes (**8**) mit einem unsymmetrischen Substitutionsmuster unterstützt. Das ¹¹B-NMR-Spektrum weist nur ein Signal ($\delta = 65.6$ ppm) auf, welches mit dem des Eduktes ($\delta = 64.0$ ppm) nahezu identisch ist.

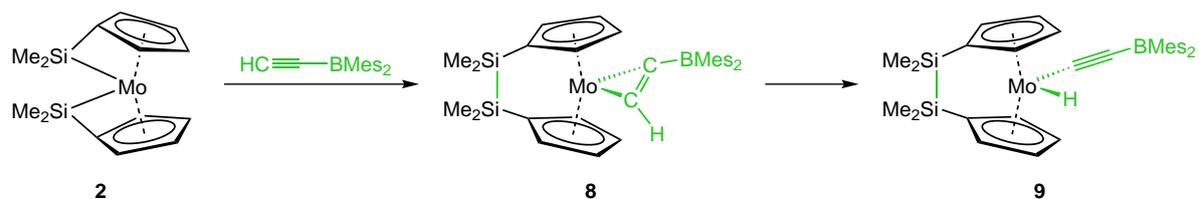


Abbildung 26: Umsetzung von **2** mit Dimesitylborylacetylen und anschließender oxidativer Addition der C–H-Bindung.

Eine Isolierung des *side-on*-koordinierten Komplexes **8** war nicht möglich, da dieser innerhalb kurzer Zeit auch bei tiefen Temperaturen weiterreagiert. ^1H -NMR-spektroskopische Messungen deuten dabei auf eine oxidative Addition der C–H-Bindung an das Molybdänatom hin (Abbildung 26). Infolgedessen verschiebt sich das Protonen-Signal vom aromatischen ($\delta = 8.07$ ppm) in den hydridischen Bereich ($\delta = -6.74$ ppm). Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird ein neues Signal bei $\delta = 50.6$ ppm detektiert. Diese Umlagerung scheint jedoch nicht der einzige Abbauprozess des *side-on*-Komplexes zu sein, da im ^1H -NMR-Spektrum weitere Signale detektiert werden, die sich weder dem *side-on*- (**8**) noch dem Hydrid-Komplex (**9**) zuordnen lassen. Aus diesem Grund war eine Isolierung des Hydrid-Komplexes **9** nicht möglich. Es konnte gezeigt werden, dass Alkine nicht nur *side-on* an das Molybdänocenophan-Fragment koordinieren, sondern auch C–H-Bindungen oxidativ an das Molybdänatom addieren können. Dabei kann der *side-on* koordinierte Komplex **8** als Intermediat, in dem das Alkin für den Schritt der oxidativen Addition vorkoordiniert wird, angesehen werden.

1.2 Reaktivität gegenüber Substraten mit E–H-Funktion

Das Reaktionsverhalten des Bis(*ansa*)-Komplexes **2** gegenüber Substraten mit einer oder mehreren E–H-Bindungen wurde bereits im Zusammenhang einer früheren Dissertation in der Arbeitsgruppe Braunschweig untersucht.^[242] Dabei konnte festgestellt werden, dass **2** mit Triphenylsilan unter Bildung eines gelben Feststoffes reagiert. Die Aufnahme von Multikern-NMR-Spektren ließ auf den Bruch der Mo–Si-Bindungen schließen. Es erfolgte eine oxidative Addition der Si–H-Bindung an das Molybdänatom, sowie die Ausbildung einer Si–Si-Bindung. Diese Annahme ließ sich durch eine Elementaranalyse unterstützen. Einkristalle, die sich für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse eigneten, konnten nicht erhalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde $[(\text{SiMe}_2)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{H})\text{SiPh}_3]$ (**10**)

in Anlehnung an die bekannte Vorschrift^[242] dargestellt und die Ausbeute von 42% auf 65% gesteigert (*Abbildung 27*).

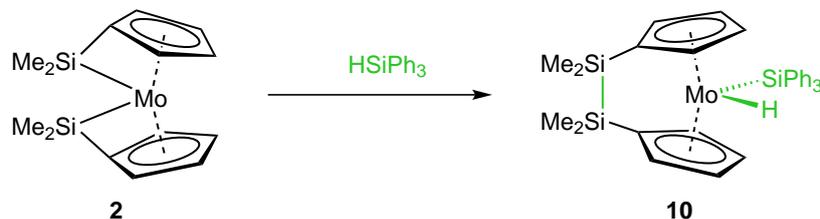


Abbildung 27: Darstellung von $[(\text{SiMe}_2)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{H})\text{SiPh}_3]$ nach Literaturvorschrift.^[242]

Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer Lösung in Pentan bei -30 °C erhalten werden. Komplex **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form gelber Blöcke (*Abbildung 28*). Im Festkörper weist **10** eine Mo1–Si3-Bindung mit einer Länge von 256.71(8) pm auf. Verglichen mit der Ausgangsverbindung **2** (249.15(4), 248.66(4) pm) ist eine deutliche Verlängerung der Bindung zu verzeichnen.^[110] Entsprechende Mo–Si-Bindungen von ähnlich ungespannten Systemen, weisen eine annähernd gleiche Länge (255.52(7) pm,^[244] 255.7(2) und 258.0(2) pm)^[242] auf.

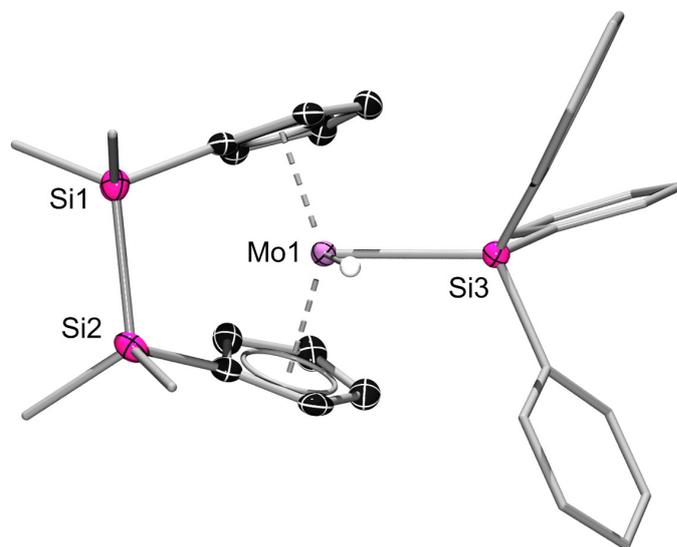


Abbildung 28: Molekülstruktur von **10**. Die thermischen Ellipsoide der Phenyl- und der Methylgruppen sind, ebenso wie die Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome nicht dargestellt. Das Molybdän-gebundene Wasserstoffatom wurde frei verfeinert. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–Si3 256.71(8), Si1–Si2 235.2(2); α 40.16(9), β 1 8.18, β 2 7.25, δ 144.0.

Das Molybdän-gebundene Siliziumatom ist tetraedrisch koordiniert, wobei alle Mo1-Si3-C-Winkel etwas größer als der ideale Tetraederwinkel und alle C-Si3-C-Winkel folglich etwas kleiner sind. Dies ist wahrscheinlich auf den sterischen Anspruch der SiPh₃-Gruppe zurückzuführen. Die neu gebildete Si1–Si2-Bindung ist mit einer Länge von 235.2(2) pm im erwarteten Bereich.^[110, 242-243, 247] Der Kippwinkel α (40.16(9)°) und der Grad der Auslenkung der verbrückenden Siliziumatome aus der C₅H₄-Ebene (β_1 8.18, β_2 7.25°) zeigen eine deutliche Reduktion der Molekülspannung im Vergleich zu **2** (α 20.5; β_1 48.7, β_2 48.9°) an.

Reaktivitätsstudien erfolgten auch gegenüber anderen Substraten mit E–H-Bindungen. In diesen wurde der Bis(*ansa*)-Komplex **2** unter anderem mit Isopropylamin umgesetzt.^[242] Die NMR-spektroskopischen Daten, die aus der Reaktionslösung erhalten wurden, sprechen für die Bildung eines unverbrückten Molybdänocendihydrides. Das konnte jedoch weder anhand einer Elementaranalyse noch anhand eines Strukturbeweises verifiziert werden. Die Umsetzung wurde deshalb mit anderen Aminen, mit voraussichtlich besseren Aufarbeitungs- und Kristallisationseigenschaften, erneut durchgeführt. Im Zuge dessen gelang es, **2** mit Anilin zur Reaktion zu bringen (*Abbildung 29*). Nach dem Erhitzen auf 80 °C für mehrere Stunden konnte im ¹H-NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung des Metallkomplexes **2** zu Komplex **11** festgestellt werden. Für die C₅H₄-Protonen können zwei Signale (δ = 4.58, 4.31 ppm) detektiert werden. Eine Resonanz bei δ = 3.72 ppm und eine weitere bei δ = –8.99 ppm lässt sich den Amin-Protonen beziehungsweise den Molybdän-gebundenen Wasserstoffatomen zuordnen. Die Integration der Signale spricht für jeweils zwei äquivalente Protonen. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum weist nur eine Linie (δ = –6.4 ppm) auf, welche in guter Übereinstimmung mit den Verschiebungen anderer Aminosilane (δ = –5.8, –9.6 ppm) ist.^[270] Die ¹³C-NMR-Daten stehen mit der Formulierung des 1,1'-Diaminosilan-substituierten Molybdänocendihydrids **11** im Einklang. Eine Aufarbeitung mittels Sublimation, Säulen-Chromatographie oder Kristallisation war nicht möglich. Infolgedessen wurde die Reaktion mit *para*-Tolylamin, von dem bessere Kristallisationseigenschaften erwartet wurden, erneut durchgeführt (*Abbildung 29*). Aus der grünen Reaktionslösung konnte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ein gelber Feststoff (**12**) isoliert werden. Das Signal der Protonen der Amino-Funktion erscheint bei δ = 3.62 ppm, wohingegen die Molybdän-gebundenen hydridischen Wasserstoffatome bei δ = –8.94 ppm detektiert werden. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum wird, ebenso wie bei **11**, nur eine Resonanz (δ = –6.6 ppm) beobachtet.

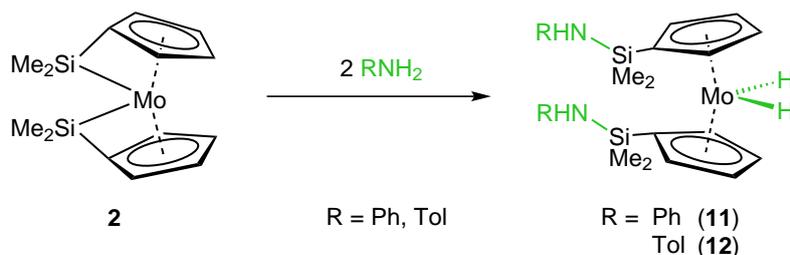


Abbildung 29: Umsetzung von **2** mit primären Aminen zu **11** bzw. **12**.

Für eine Strukturbestätigung konnten aus einer Pentan-Lösung Einkristalle erhalten werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex **12** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ in Form gelber Blöcke (*Abbildung 30*).

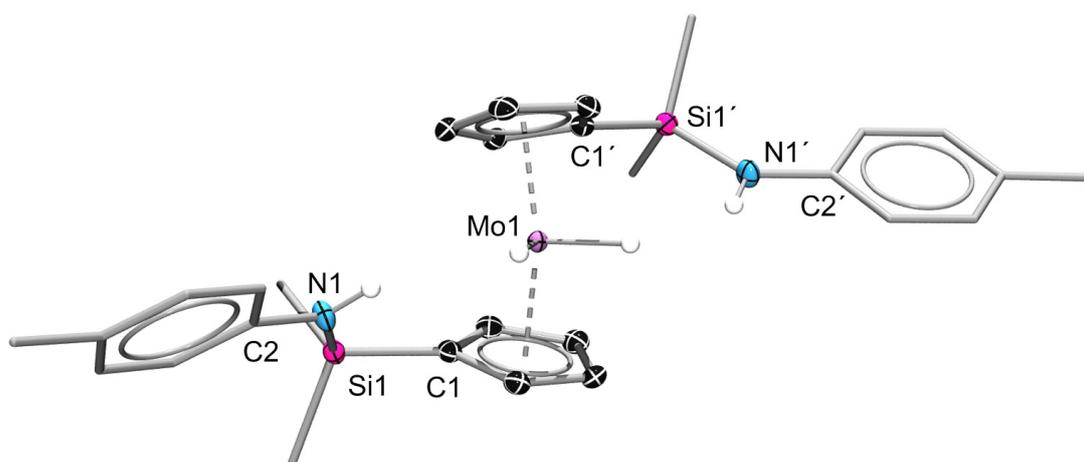


Abbildung 30: Molekülstruktur von **12**. Die zweite Hälfte des Moleküls wurde durch C_2 -Symmetrieoperation der asymmetrischen Einheit generiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die thermischen Ellipsoide der Methyl- und Tolygruppen sowie die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Wasserstoffatome an Mo1 und N1/N1' wurden frei verfeinert. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1-N1 173.8(1); N1-Si1-C1 103.85(7), Si1-N1-C2 131.8(1), α 33.07(9), β -3.7, δ 151.8.

Die Kristallstruktur-Daten bestätigen die Spaltung der Mo-Si-Bindungen unter gleichzeitiger Ausbildung von zwei Si-N-Bindungen sowie von zwei Mo-H-Bindungen. Die C_5H_4 -Ringe nehmen eine annähernd ekliptische Anordnung an und die Silyl-Substituenten weichen sich, soweit es möglich ist, aus. Die π -gebundenen Cyclen zeigen eine für unverbrückte Molybdänocene relativ geringe Verkippung ($\alpha = 33.07(9)^\circ$).^[242, 271-273] Der Si1-N1-Bindungsabstand ist im erwarteten Bereich.^[274] Die Siliziumatome sind leicht aus der C_5H_4 -Ebene zur Metall-abgewandten Seite ausgelenkt ($\beta -3.7^\circ$).

Mit zwei reaktiven Bindungen stellt *N,N'*-Diphenylhydrazin (N-N und N-H) ein vielversprechendes Substrat zur weiteren Untersuchung der Reaktivität des Bis(*ansa*)-

Komplexes **2** dar. Neben der erneuten Bildung eines Aminosilanes oder der eines SiNNSi-verbrückten Molybdänocenophans ist auch die Spaltung der N–N-Bindung denkbar.

Durch eine stöchiometrische Umsetzung von **2** und *N,N'*-Diphenylhydrazin (1:1) konnte zunächst nur eine Mischung aus drei verschiedenen Produkten erhalten werden (Abbildung 31). Im ^1H -NMR-Spektrum ist jeweils ein Signalsatz dem Komplex **11** sowie dem neu gebildeten Anilin zuzuordnen. Dies legt die Vermutung nahe, dass eine Spaltung der N–N-Bindung unter gleichzeitiger Wanderung eines Wasserstoffatoms erfolgt ist. Ein dritter Daten-Satz zeigte drei Multipletts im aromatischen Bereich sowie zwei virtuelle Triplets ($\delta = 5.80, 4.85$ ppm), welche sich einer Phenylgruppe beziehungsweise den C_5H_4 -Protonen eines weiteren Komplexes (**13**) zuordnen lassen. Diese sind, im Vergleich zu denen von Green *et al.* für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Mo}=\text{NPh}]$ ($\delta = 5.34$ und 4.67 ppm) berichteten, leicht zu höheren Frequenzen verschoben.^[275]

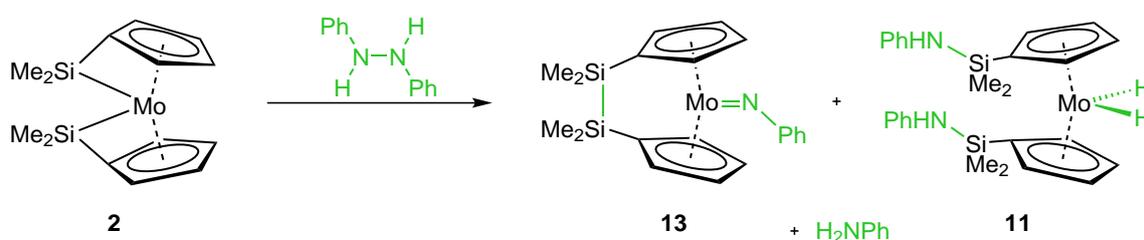


Abbildung 31: Reaktivität des Bis(*ansa*)-Komplexes gegenüber *N,N'*-Diphenylhydrazin.

Über Korrelationsspektren konnte für die SiMe_2 -Gruppen ein Signal bei $\delta = 0.23$ ppm ermittelt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum wurden keine weiteren Resonanzen gefunden die zu Verbindung **13** beitragen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum steht mit den Befunden des Protonenspektrums im Einklang. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta = -17.4$ ppm detektiert, was in den unteren Bereich von Si_2 -verbrückten Molybdänocenen fällt.^[108, 110, 242-243] Die aufgenommenen Spektren sowie der Umstand der Bildung von Anilin während der Reaktion unterstützen den Strukturvorschlag eines Nitren-Komplexes.

Durch die Verwendung eines zehnfachen Überschusses an *N,N'*-Diphenylhydrazin in Toluol bei 80°C konnte das Produktverhältnis zu Gunsten von **13** verändert werden. Die Einhaltung der Temperatur ist dabei von großer Bedeutung, da die Reaktion bei tieferen Temperaturen zu langsam verläuft, sodass der Bis(*ansa*)-Komplex mit dem gebildeten Anilin zu **11** reagiert. Wird die Temperatur zu sehr überschritten lässt sich die Zersetzung des *N,N'*-Diphenylhydrazins beobachten. Eine Isolierung von **13** als Feststoff war nicht

erfolgreich, sodass die Formulierung als $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}=\text{NPh}]$ nicht röntgenkristallographisch belegt werden kann.

1.3 Reaktivität gegenüber Substraten mit E–E-Bindung

Die Reaktivität von homoatomaren Element–Element-Bindungen wurde gegenüber unterschiedlichen Sandwich-Verbindungen untersucht. Die dabei beobachteten Reaktionen unterscheiden sich je nach Typ des Metallocens enorm. Die Umsetzung von Substraten mit ungesättigten E–E-Bindungen (z. B. Alkinen) führt bei ungespannten *ansa*-Metallocenen zu deren *side-on*-Koordination. Bei gespannten [2]Metallocenophanen hingegen wird eine Insertion von Alkinen in die Bindung der verbrückenden Einheiten beobachtet. Eine Insertion findet auch bei der Umsetzung von Alkinen mit Fulven-Komplexen statt, hier jedoch in die M–C_{exo}-Bindung. Werden gesättigte Substrate verwendet, erfolgt sowohl bei gespannten [2]Metallocenophanen als auch bei Fulven-Komplexen eine Spaltung der E–E-Bindung des Substrates. Frühere Arbeiten zum Bis(*ansa*)-Komplex **2** befassten sich ebenfalls mit der Reaktivität gegenüber E–E-Bindungen. In diesem Zusammenhang wurden heteroatomare gesättigte und ungesättigte sowie homoatomare ungesättigte Verbindungen untersucht. Experimente zur Umsetzung mit homoatomaren gesättigten Substanzen waren bislang noch nicht erfolgreich.^[242]

Umsetzungen von Fulven-Komplexen und Molybdänocendihydriden mit 1,2-Diphenyldisulfid führten zur Spaltung der S–S-Bindung, weshalb dieses als Substrat für weitere Untersuchungen vielversprechend ist. Im Vergleich zum literaturbekannten Dihydrid-Komplex $[(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ von Parkin und Mitarbeitern erfolgt die Reaktion des Bis(*ansa*)-Komplexes **2** mit 1,2-Diphenyldisulfid wesentlich schneller bei zugleich mildereren Bedingungen. Nach einem Tag bei Raumtemperatur konnte eine quantitative Umsetzung der Edukte zu $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{SPh})_2]$ (**14**) im ¹H-NMR-Spektrum festgestellt werden (Abbildung 32).

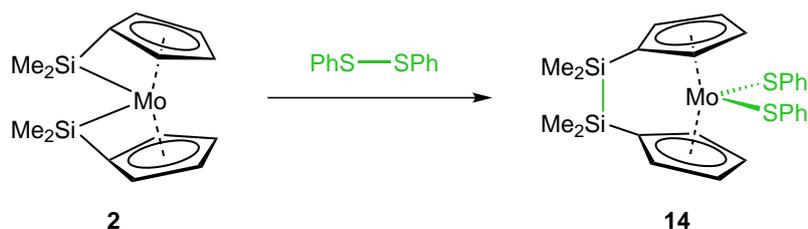


Abbildung 32: Synthese von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{SPh})_2]$ (**14**).

In diesem werden drei Resonanzen im aromatischen Bereich für die beiden Phenylgruppen detektiert. Für die C_5H_4 -Protonen erhält man zwei charakteristische virtuelle Triplets ($\delta = 5.36, 4.91$ ppm) im typischen Bereich für 1,1'-disubstituierte-Molybdänocene.^[110, 242-244, 272] Ein Singulett bei $\delta = 0.04$ ppm kann den $SiMe_2$ -Gruppen zugeordnet werden. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum weist ein Signal auf ($\delta = -9.0$ ppm), welches auf die Bildung einer Si-Si-Bindung hindeutet.^[108, 110, 242-243]

Zur Bestätigung der Struktur wurde ein Röntgenbeugungs-Experiment durchgeführt. Geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung in Diethylether bei -30 °C in Form roter Plättchen erhalten werden. Der Komplex **14** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Abbildung 33).

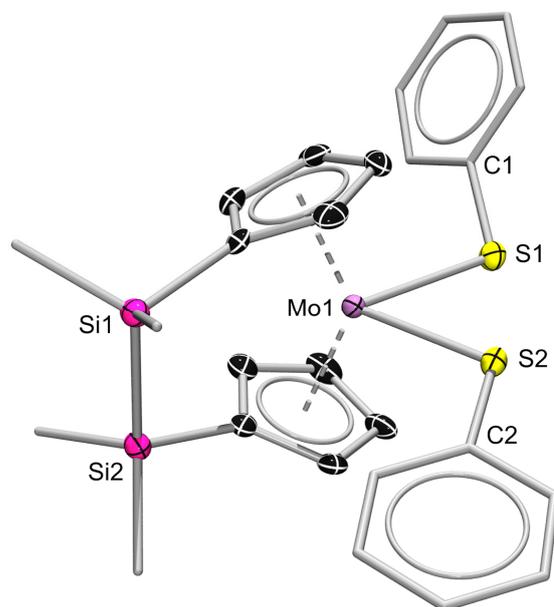


Abbildung 33: Struktur von **14** im Festkörper. Wasserstoffatome sowie das zweite Molekül in der asymmetrischen Einheit sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide der Phenyl- und Methylgruppen sind ebenfalls nicht gezeigt. Die restlichen thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–S1 248.5(2), Mo1–S2 250.4(2), Si1–Si2 235.0(2); S1–Mo1–S2 72.47(4), Mo1–S1–C1 111.7(2), Mo1–S2–C2 114.7(2), α 40.8(2), β 0.65, β 2 0.11, δ 136.0.

Die asymmetrische Einheit von **14** enthält zwei unabhängige Moleküle. Diese zeigen nahezu identische strukturelle Parameter, weshalb nur eine Struktur ausführlich diskutiert wird. Das auffälligste Strukturmerkmal sind die beiden Molybdän-gebundenen Thiophenolat-Reste. Diese befinden sich, wie für $[(^tBuC_5H_4)_2Mo(SPh)_2]$ beobachtet, in einer *exo*-Konformation, wodurch eine destabilisierende Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren und dem d^2 -Elektronenpaar am Molybdän-Zentrum ebenso wie die

sterischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Phenylresten minimiert wird.^[272] Der Komplex **14** weist einen S-Mo-S-Bindungswinkel von $72.47(4)^\circ$ auf, der mit dem des unverbrückten Molybdän-Komplexes von Parkin *et al.* vergleichbar ist.^[272] Der Unterschied der beiden Mo-S-Bindungsabstände (Mo1-S1 248.5(2), Mo1-S2 250.4(2) pm) ist vernachlässigbar und entspricht etwa denen in $[(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{SPh})_2]$ (beide 250.4(1) pm).^[272] Der Bindungsabstand zwischen den beiden Siliziumatomen liegt ebenfalls im erwarteten Bereich (vgl. **4**, **6**, **7** und **10**).

Die Aktivierung von Element-Element-Bindungen spielt vor allem in der Synthese von elementorganischen Verbindungen eine bedeutende Rolle. Ein gutes Beispiel hierfür sind phosphorhaltige Verbindungen, die im alltäglichen Leben eine breite Anwendung finden, z. B. in Dünge-, Reinigungs- und Flammenschutzmitteln, in der Lebensmittel-Industrie und zahlreichen anderen Gebieten.^[276-278] Zwar stellt weißer Phosphor (P_4) die Hauptquelle für Phosphorverbindungen dar, eine direkte Synthese der gewünschten Produkte ist jedoch nicht möglich. Stattdessen muss P_4 zunächst mit dem giftigen und korrosiven Chlorgas zu PCl_3 umgesetzt werden. Der Ruf nach Umweltschutz und Nachhaltigkeit macht diesen Weg der Prozessführung immer unattraktiver und neue Wege zur Aktivierung von P_4 werden erforderlich. Dies konnte in den vergangenen Jahren sowohl durch Verwendung von Hauptgruppenelement-Verbindungen (HGE), als auch durch Übergangsmetalle (ÜM) von verschiedenen Forschergruppen bewerkstelligt werden.^[279-286] Es zeigte sich, dass Reaktionen von P_4 mit HGE-Verbindungen häufig zur Ausbildung von P-E-Bindungen führen. Das P_4 -Gerüst wird dabei, abgesehen von einigen Ausnahmen, jedoch nicht fragmentiert.^[287-292] Im Gegensatz dazu wird der Abbau des P_4 -Gerüsts zu P_1 -, P_2 -, P_3 - und P_4 -Fragmenten bei Umsetzungen mit ÜM-Komplexen sehr häufig beobachtet.^[279-281, 285, 293-299] Die Verwendung von Verbindungen mit einer oder mehreren reaktiven ÜM-E-Bindungen, welche also die Vorteile von HGE- (Bindungsknüpfung) und ÜM-Verbindungen (Fragmentierung) in sich vereint, sollte daher gute Erfolgsaussichten besitzen. Der Bis(*ansa*)-Komplex **2** scheint sich somit aufgrund seiner beiden hochreaktiven Mo-Si-Bindungen^[243] ideal für diesen Zweck zu eignen.

Hierfür wurde Komplex **2** in Toluol mit P_4 versetzt und die Mischung auf 80°C erhitzt. Die anfänglich gelbe Lösung färbte sich rasch dunkelrot und die Umsetzung war hinsichtlich ^{31}P -NMR-Spektroskopie nach 15 Stunden vollständig. Nach Aufarbeitung konnte ein Luft- und Feuchtigkeits-empfindlicher roter Feststoff (**15**) isoliert werden (*Abbildung 34*). Diese

Verbindung weist eine erstaunliche thermische Stabilität auf. Der Schmelzpunkt wurde mittels DSC-Analyse (*differential scanning calorimetry*) auf 291 °C bestimmt und es konnten keine Anzeichen von Zersetzung bis 500 °C beobachtet werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden vier Multipletts für die C_5H_4 -Ringe bei $\delta = 5.17, 4.78, 4.75$ und 3.59 detektiert. Für die SiMe_2 -Gruppen wurden ein Singulett ($\delta = 0.27$ ppm) und ein Triplett ($\delta = 0.34$ ppm) mit einer Wasserstoff-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{H,P}} = 5.88$ Hz beobachtet. Das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum zeigte ein Signal ($\delta = -2.9$ ppm), welches in guter Übereinstimmung mit dem von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Ph})\text{SiMe}_2\text{Ph}]$ ($\delta = -3.1$ ppm)^[300] und hinsichtlich der Ausgangsverbindung ($\delta = 91.0$ ppm)^[244] zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Aufgrund der Kopplung des Siliziumatoms zu den beiden Phosphoratomen ($^1J_{\text{Si,P}}$ und $^2J_{\text{Si,P}}$) ist das Signal in ein virtuelles Triplett aufgespalten. Dieser Umstand weist auf die Ausbildung der beiden Si–P-Bindungen, die von der Spaltung der Mo–Si-Bindung begleitet wird, hin.

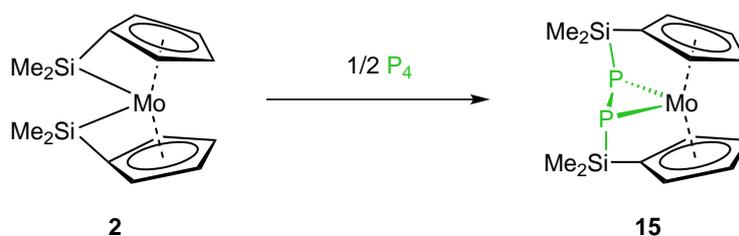


Abbildung 34: Reaktion von $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**2**) mit weißem Phosphor (P_4).

Die Reaktion wurde zudem mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei konnte nur eine Resonanz ($\delta = -370.9$ ppm) beobachtet werden. Die Bildung anderer löslicher phosphorhaltiger Verbindungen neben **15** lässt sich somit ausschließen. Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale analoger Verbindungen mit einem dreigliedrigen-Cyclus mit einer P–P-Bindung erscheinen bei höheren Frequenzen ($\delta = -315.0$ bis -324.0 ppm).^[288, 301]

Die Formulierung von **15** $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{P}_2\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}_2\text{Mo}]$, die anhand spektroskopischer Daten erhalten wurde, konnte durch eine Elementaranalyse und ein Röntgenbeugungs-Experiment am Einkristall bestätigt werden (*Abbildung 35*). Geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung in Toluol bei Raumtemperatur durch langsames Eindampfen in einer Glovebox erhalten werden. Verbindung **15** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Molekülstruktur von **15** zeigt die Bildung einer tricyclischen Verbindung in der das Molybdänatom Teil eines jeden Ringes ist. Das Mo-Atom ist vierfach koordiniert und weist eine stark verzerrte tetraedrische Geometrie auf. Das dominierende Strukturmerkmal von **15**

ist der, vom Molybdänatom und den beiden Phosphoratomen gebildete Dreiring. Der P–P-Bindungsabstand (217.21(5) pm) liegt zwischen dem einer P–P-Einfach- (P₄: 221 pm) und einer P–P-Doppelbindung [(Me₃C₅)–P=P–(C₅Me₅): 203.1(3) pm, (tBu)₃C₆H₂–P=P–C₆H₂(tBu)₃: 203.4(2) pm].^[302-303]

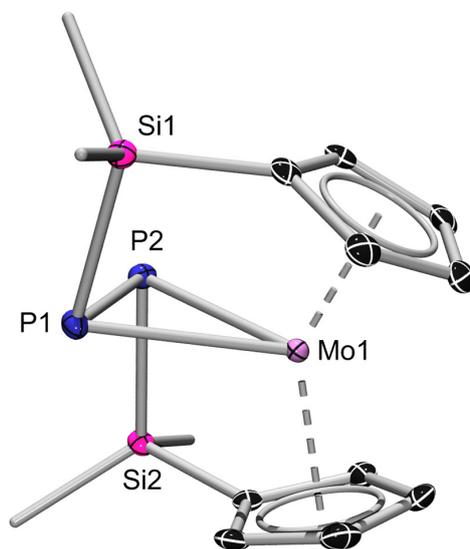


Abbildung 35: Molekülstruktur von **15**. Wasserstoffatome und die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen sind nicht dargestellt. Die übrigen thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–P1 261.81(4), Mo1–P2 260.93(4), P1–P2 217.21(5), P1–Si1 224.18(5), P2–Si2 224.51(5); P1–Mo1–P2 49.10(2), Si1–P1–P2 95.42(2), Si2–P2–P1 93.62(2), P1–Si1–C1 95.74(4), P2–Si2–C2 95.54(4), α 41.50(5), β_1 19.4, β_2 19.1, δ 141.6.

Verglichen mit dem ähnlichen Komplex ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{PH})_2]$: 214.6 ppm), der von Green *et al.* synthetisiert und wenige Jahre später strukturell charakterisiert wurde, ist die vorliegende P–P-Bindung etwas verlängert.^[271, 304] Ebenso sind die Mo–P-Abstände (260.93(4) und 261.81(4) pm) deutlich länger als die in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{PH})_2]$ (255.0 und 252.6 pm) gefundenen.^[271] Die Auslenkungen der Si–C_{ipso}-Bindungsachsen aus den jeweiligen C₅H₄-Ebenen (β_1 19.4 und β_2 19.1°) sind deutlich kleiner als in der Ausgangsverbindung **2** (β_1 48.7 und β_2 48.9°), aber größer als in dem ungespannten Komplex $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ **1** (β_1 2.5 und β_2 2.1°).^[110] Dies legt den Schluss nahe, dass nur ein Teil der Molekülspannung im Verlauf der Reaktion abgebaut wurde und immer noch eine nicht unerhebliche Spannung vorherrscht. Ein anderes Anzeichen für den Verbleib einer gewissen Molekülspannung ist die Abweichung der P–Si–C_{ipso}-Winkel (P1–Si1–C1 95.74(4), P2–Si2–C2 95.54(4)°) vom idealen Tetraederwinkel (109.5°). Der Grad der Verkippung der Cyclopentadienyl-Ringe zueinander (α 41.50(5)°) ist vergleichbar mit dem von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{PH})_2]$ (43.08°),^[271] aber deutlich größer als der in **2** (20.48(7)°)^[110] gefundene.

Ein weiteres interessantes Merkmal ist der Bruch der Si–Mo-Bindungen, der von einer simultanen Knüpfung von zwei Si–P-Bindungen begleitet wird. Diese sind 224.51(5) und 224.18(5) pm lang und damit in guter Übereinstimmung mit einer durchschnittlichen Si–P-Einfachbindung (225 pm).^[255, 305]

Nach Analyse der Molekülstrukturdaten von **15** können zwei mögliche Grenzstrukturen in Betracht gezogen werden. Einerseits unterstützen die langen Mo–P-Bindungen eine Beschreibung als ein η^2 -gebundenes Diphosphen (**A**, *Abbildung 36*), was mit der Bindungssituation in einem *side-on* koordinierten Alken vergleichbar ist. Auf der anderen Seite spricht die relativ lange P–P-Bindung eher für eine P–P-Einfach- als für eine Doppelbindung und befürwortet damit die mesomere Grenzstruktur **B** (*Abbildung 36*).

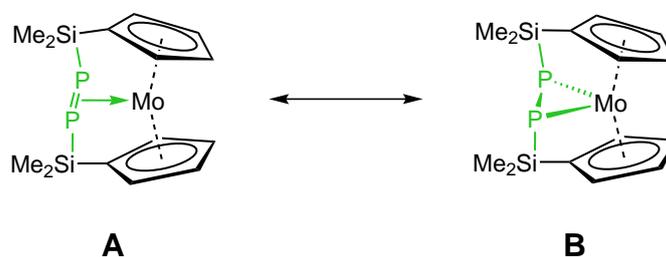


Abbildung 36: Bindungssituation in **15**.

Für ein besseres Verständnis der Bindungssituation in **15** wurden in Kooperation mit Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Details zu den jeweiligen Methoden sind im Anhang ab Seite 106 zu finden. Die berechneten Wiberg-Bindungs-Indizes (WBI) lassen darauf schließen, dass alle Bindungen Einfachbindungen sind (*Tabelle 3*). Die freien Elektronenpaare der Phosphoratome zeigen eindeutig vom zentralen Molybdänatom weg.

Tabelle 3: Berechnete Wiberg-Bindungs-Indizes und Besetzung (in e⁻) für ausgewählte Bindungen in **15**.

Bindung	Wiberg-Bindungs-Index	Besetzung
Mo–P1	0.78	1.86
Mo–P2	0.78	1.86
P1–P2	1.09	1.95
P1–Si1	0.92	1.93
P2–Si2	0.92	1.93
Elektronenpaar am P1	—	1.95
Elektronenpaar am P2	—	1.95

Darüber hinaus ergab eine Analyse der Bindungorbitale (*natural bond orbital* (NBO)-Analyse) ein bindendes Orbital für jede Bindung. Desweiteren konnten einige intramolekulare Wechselwirkungen gefunden werden, deren Energie durch Störungstheorie zweiter Ordnung berechnet wurde. Es konnte eine stabilisierende Wechselwirkung von der Mo–P1 Bindung ($0.7314 \text{ Mo (spd}^{30.16}) + 0.6819 \text{ P1 (sp}^{11.70})$) in das antibindende Orbital der Mo–P2 Bindung ($0.6819 \text{ Mo (spd}^{30.16}) - 0.7314 \text{ P2 (sp}^{11.70})$) von 11.92 kcal/mol berechnet werden. Eine umgekehrte Wechselwirkung, d. h. von der Mo–P2-Bindung in das antibindende Orbital der Mo–P1-Bindung, ist von gleicher Größe. Ebenso existiert eine konstruktive Wechselwirkung zwischen der P1–P2-Bindung ($0.7071 \text{ P1 (sp}^{7.74}) + 0.7172 \text{ P2 (sp}^{7.74})$) mit dem antibindenden d_{yz} -Orbital am Molybdänatom von 8.77 kcal/mol. Schließlich weisen beide freien Elektronenpaare der Phosphoratome eine stabilisierende Wechselwirkung (8.77 kcal/mol) mit dem antibindenden d_{z^2} -Orbital des Molybdäns auf.

Das in *Abbildung 37* gezeigte HOMO repräsentiert die P–P-Einfachbindung mit etwas verdrehten, aber immer noch überlappenden p-Orbitalen und einem gewissen Anteil des d_{z^2} -Orbitals des Molybdäns. Die Mo–P-Bindung wird durch das HOMO-1 dargestellt, während die Si–P-Bindungen hauptsächlich das HOMO-2 (zusammen mit Beiträgen des d_{z^2} -Orbitals des Metallzentrums) bilden. Das HOMO-3 veranschaulicht einige π - π -Wechselwirkungsanteile zwischen den beiden Phosphorzentren, obwohl die Wiberg-Bindungs-Indizes eine Bindung erster Ordnung angeben. Die p-Orbitale der freien Elektronenpaare der Phosphoratome sind in HOMO-5 gezeigt und geben, in Kombination mit dem HOMO-4, eine Delokalisierung von Elektronen über den gesamten Dreiring wieder (*Abbildung 38*). HOMO-6 gehört zu den inneren Molekülorbitalen und beschreibt eine Wechselwirkung zwischen den C_5H_4 -Ringen und dem Metall. Darüber hinaus repräsentiert das LUMO das antibindende Orbital von HOMO-1, während LUMO+1 und LUMO+2 hauptsächlich antibindende Kombinationen von HOMO-3 und HOMO-4 darstellen.

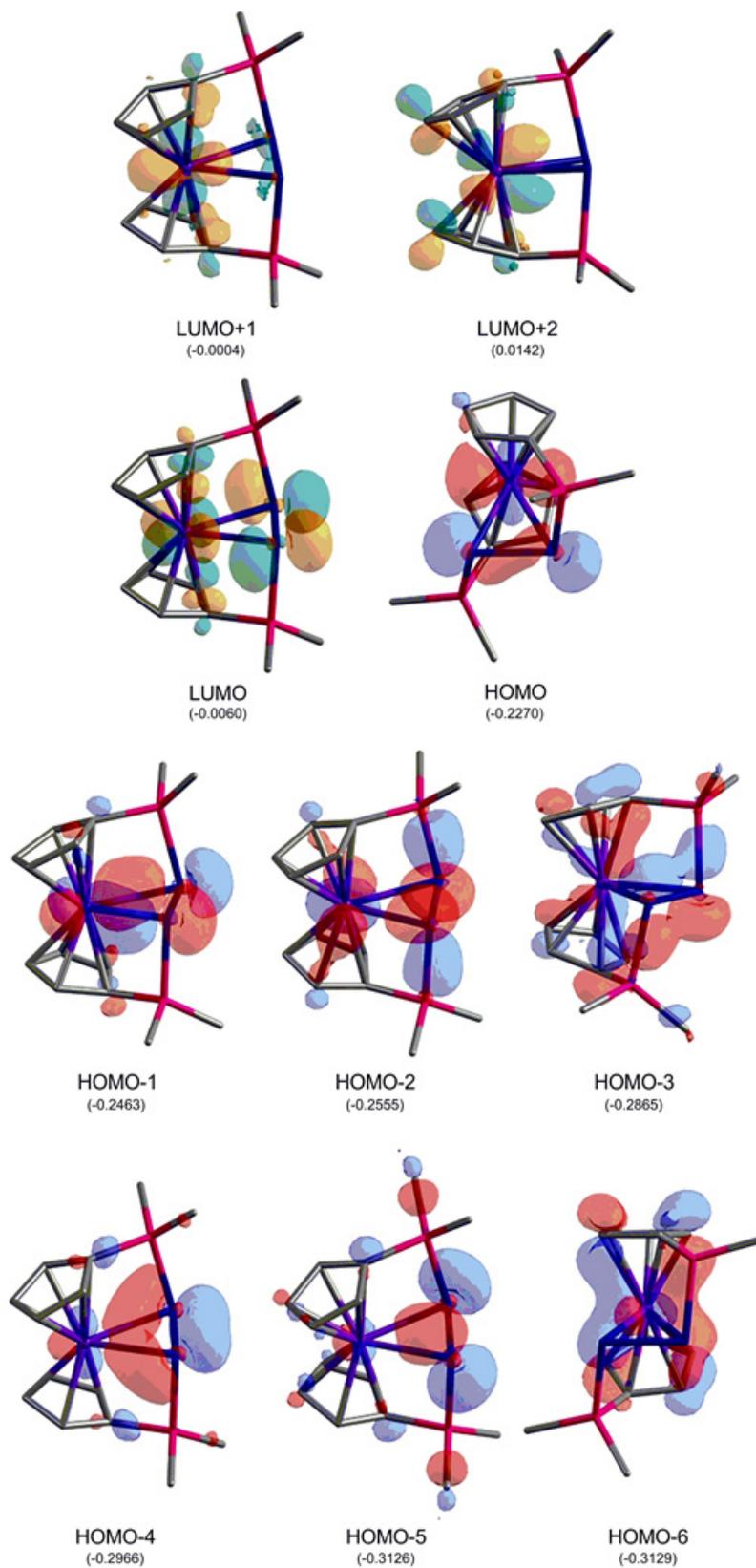


Abbildung 37: Ausgewählte Molekülorbitale von **15** (Orbitalenergien in eV).

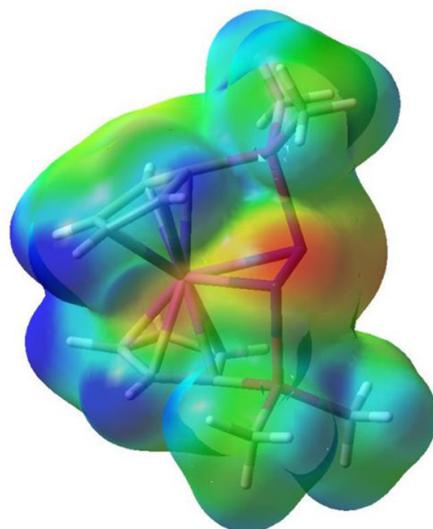


Abbildung 38: Kombinierte Darstellung aus elektrostatischen Potential und Elektronendichte von **15** (Isofläche = 0.004 a.u.).

Neben der Funktionalisierung von weißem Phosphor ist die Aktivierung von Distickstoff eine der großen Herausforderungen in der Organometallchemie. Der Energieaufwand im Verlauf des Haber-Bosch-Verfahrens ist, ebenso wie die Anforderung an das technische Equipment, enorm. Die Suche nach Katalysatoren, die mildere Reaktionsbedingungen ermöglichen, wird daher immer stärker forciert. In Anbetracht dieser Umstände schien es erstrebenswert die Reaktivität des reaktiven und hochgespannten Bis(*ansa*)-Komplexes **2** gegenüber Distickstoff zu untersuchen.

Hierfür wurde in einem *J.-Young*-NMR-Rohr eine Lösung von **2** in Deutero-Benzol sorgfältig entgast und anschließend mit Distickstoff (Reinheit 5.0) versetzt. Die Reaktion wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Auch nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur konnten keine neuen Signale im Spektrum beobachtet werden. Das Erhitzen des Reaktionsgemisches führte nach einiger Zeit zu einer Grünfärbung der Lösung und im ^1H -NMR-Spektrum konnte ein neuer Signalsatz detektiert werden. Dieser konnte der literaturbekannten Verbindung $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]^{[306]}$ (**3**) zugeordnet werden, was auf Spuren von Wasser im Distickstoff zurückzuführen ist. Unter Verwendung eines Druckreaktors wurde der Versuch bei 100 °C und 10 bar wiederholt. Auch hier konnte, unter Verwendung von reinerem Distickstoff (6.0), lediglich die Bildung von **3**, bzw. nach einiger Zeit auch die Zersetzung von **2**, beobachtet werden. Die gewünschte Aktivierung von Distickstoff war nicht realisierbar.

Die Aktivierung der E–E-Bindung von zweiatomigen Gasen ist dennoch möglich. Dies zeigte die Umsetzung des Bis(*ansa*)-Komplexes **2** mit Diwasserstoff. Dafür wurde eine Lösung von **3** in Deutero-Benzol entgast und schließlich mit H₂ versetzt. Im ¹H-NMR-Spektrum konnten nach 16 h bei 60 °C erste Anzeichen für die Bildung des Dihydrid-Komplexes **1** beobachtet werden (*Abbildung 39*).

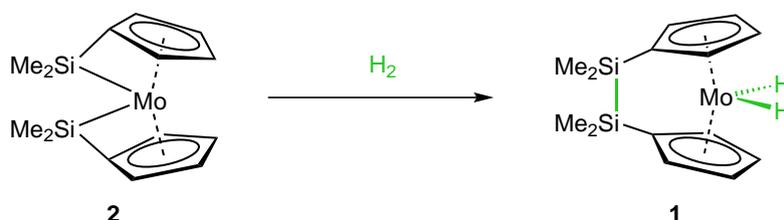


Abbildung 39: Hydrierung von **2** zum Ausgangskomplex [(Me₂Si)₂(η⁵-C₅H₄)₂MoH₂] (**1**).

Die Reaktion verläuft jedoch äußerst langsam und eine vollständige Umsetzung von **2** ließ sich erst nach drei Wochen bei 60 °C feststellen. Dabei zeigte sich allerdings, dass neben der Bildung von **1** (Ausbeute nach ¹H-NMR-Spektroskopie: ~75%) auch eine Zersetzung der beiden Komplexe in nicht unerheblichen Maße erfolgte, was wahrscheinlich der langen Reaktionsdauer geschuldet ist.

Wie gezeigt werden konnte, weist der Bis(*ansa*)-Komplex **2** eine vielfältige und teils unerwartete Reaktivität auf. Eine Einordnung von **2** und dessen Reaktivität in bereits bekannte Klassen von *ansa*-Metallocenen (ungespannte-, gespannte- oder *tuck in*-Komplexe) ist kaum möglich. Formal gesehen muss **3** zu den ungespannten Metallocenophanen gezählt werden, da neben den Cyclopentadienyl-Liganden noch zwei weitere Atome an das zentrale Molybdänatom koordinieren. Auch zeigt der Bis(*ansa*)-Komplex einige Reaktivitäten, die für ungespannte Metallocenophane typisch sind, wie z. B. die *side-on* Koordination von Alkinen und anderen ungesättigten Substraten oder die Aktivierung von E–H-Bindungen.

Andererseits fällt es schwer, das [1],[1]Molybdänocenophan als ungespannt zu bezeichnen, besitzt es doch erwiesenermaßen eine ausgeprägte Molekülspannung. Auch reagiert es in vielerlei Hinsicht wie ein gespanntes *ansa*-Metallocen. Platin-Insertionen in die verbrückende Einheit wurden bisher nur bei gespannten und nicht bei ungespannten Metallocenophanen beobachtet. Reaktionen, die unter Einbezug der verbrückenden Einheit reagieren sprechen für ein gespanntes *ansa*-System.

Eine eindeutige Einordnung als *tuck-in*-Komplex ist ebenso schwierig. Das Strukturmotiv spricht, ebenso wie die zahlreichen Reaktionen in deren Verlauf die Spaltung der Mo–Si-Bindung beobachtet wird, für solch eine Bezeichnung. Dieser Zuordnung steht allerdings die Bindungssituation zwischen Metall und Ligand entgegen. Diese wurde für **3** als ein rein dianionisches η^5, η^1 -Bindungsverhältnis bestimmt. In *tuck-in*-Komplexen beruht diese jedoch auf unterschiedlichen Wechselwirkungen (s. S. 17).

Eine Einordnung des Bis(*ansa*)-Komplexes als mögliches Bindeglied zwischen den drei Klassen scheint am treffendsten.

2 Untersuchung der Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (**1**)

Im Gegensatz zum Bis(*ansa*)-Komplex **2** sind die Reaktionseigenschaften des [2]Disilamolybdänocenophandihydrids **1** bislang nur unzureichend untersucht worden. Verbrückte, wie auch unverbrückte, Molybdänocendihydride weisen eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Reaktion auf. Da die Anzahl von *ansa*-Molybdänocendihydriden sehr begrenzt ist, werden im Folgenden auch unverbrückte Sandwich-Komplexe des Molybdäns in die Betrachtung der Reaktivität miteinbezogen. Eine Unterscheidung zwischen einer thermischen und einer photolytischen Reaktionsführung ist in diesem Kontext notwendig (Abbildung 40).

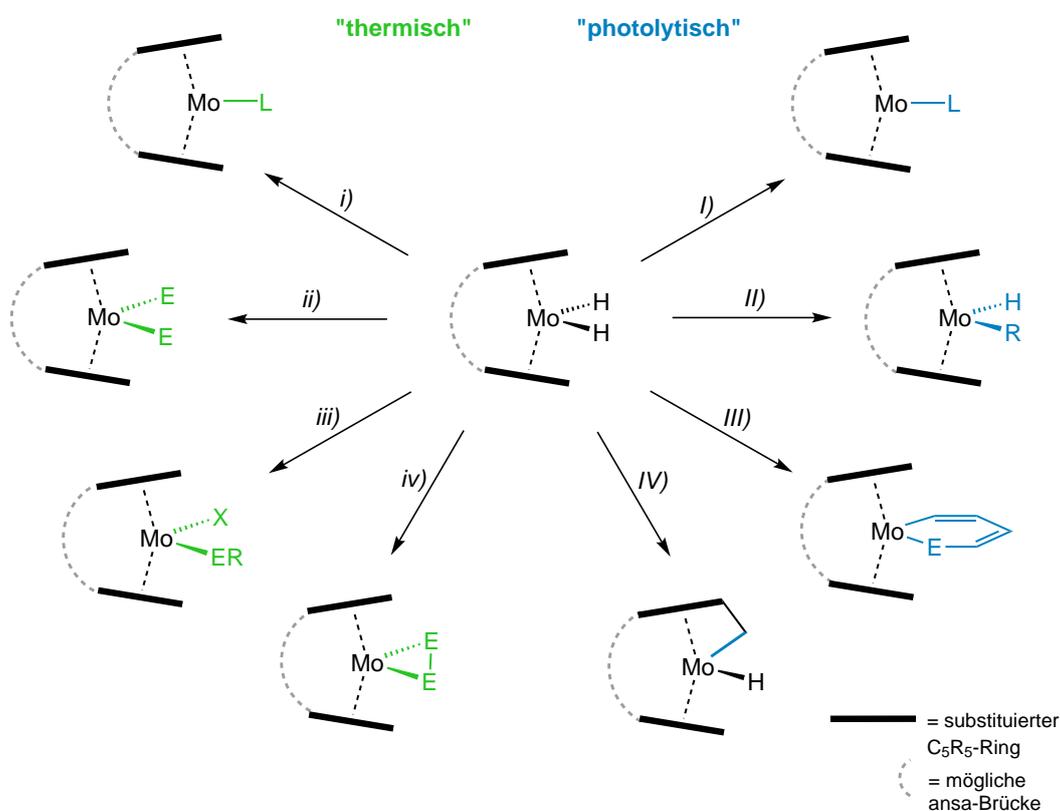


Abbildung 40: Reaktivität von verbrückten und unverbrückten Molybdänocendihydriden unter thermischen bzw. photolytischen Bedingungen: **i)** C₆₀-Fulleren, -H₂, [L=η²-C₆₀-Fulleren],^[307] O=CH₂, -HOCH₃ [L=η²-O=CH₂],^[308] PhCCPh, -Stilben [L=η²-PhCCPh],^[309] **ii)** CH₂Br₂ [E=Br],^[272] CCl₄ [E=Cl],^[272] **iii)** MeI [X=I, ER=H],^[272] PhSSPh [X=H, ER=SPh],^[272-273] Bi(OCH₂(CH)CH₂)₃ [X=ER=Bi(OCH₂(CH)CH₂)₂],^[310] Sb(O^tBu)₃ [X=ER=Sb(O^tBu)₃],^[311] **iv)** S₈/Se/Te [E=S/Se/Te],^[272-273] **I)** -H₂, CO₂, [η²-CO₂],^[312] **II)** -H₂, BH₃·THF, [R=H₂B^HBH₂],^[313] -H₂, HSiEt₃ [R=SiEt₃],^[314] -H₂, HSiMe₃ [R=SiMe₃],^[315] -H₂, Benzol [R=Ph],^[100] -H₂, Thiophen [R=Thiophenyl],^[124] -H₂, H₂CCH₂ [R=Ethenyl],^[102] **III)** -H₂, Thiophen/Selenophen [E=S/Se],^[123] **IV)** -H₂.^[102]

Bei Untersuchungen von thermisch induzierten Reaktionen konnten verschiedene Gruppen die Hydrierung von ungesättigten Substraten durch Molybdänocendihydrid-Komplexe beobachten.^[316-317] Die Gruppe um Herberich berichtete neben der Dihydrierung von

1,2-Diphenylacetylen zu Stilben auch über die Umsetzung von Formaldehyd zu Methanol.^[308, 318] Dabei zeigte sich, dass das Stilben *side-on* an das Molybdänatom gebunden bleibt bzw. bei einem Überschuss von 1,2-Diphenylacetylen durch dieses substituiert wird (**i**, *Abbildung 40*). Im Fall des Formaldehyds erfolgt keine Reaktion mit dem gebildeten Methanol, sondern direkt die *side-on*-Koordination von überschüssigem Formaldehyd. Den strukturellen Beweis hierfür brachten Gambarotta und Floriani.^[319] Im Kontrast dazu stehen die Befunde der Umsetzung mit C₆₀-Fulleren durch Green *et al.* In diesem Fall erfolgte eine Freisetzung von Diwasserstoff und *side-on* Koordination einer C–C-Doppelbindung des Fulleren an das Molybdänatom.^[307] Der Gruppe um Ito gelang mittels $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2]$ die Hydrierung von Iminen und Ketonen zu Aminen und Alkoholen.^[320] Die Substitution der Molybdän-gebundenen Wasserstoffatome gegen Chlorid und Bromid wurde ebenso berichtet, wie die Spaltung von E–E-Bindungen von verschiedenen Substraten (**ii**, *Abbildung 40*).^[272] Limberg *et al.* konnten auf diese Weise Mo–E-Bindungen (E= Sn, Bi, Sb) realisieren (**iii**, *Abbildung 40*).^[228, 310-311, 321-322] Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber Chalkogenen wurden vor allem von der Gruppe um Parkin vorangetrieben, die die Bildung von MoE₂- und MoE₄-Cyclen bzw. auch dimeren Strukturen beobachteten (**iv**, *Abbildung 40*).^[272-273]

Ein gänzlich anderes Reaktionsverhalten zeigt sich bei der Umsetzung der Molybdänocendihydrid-Komplexe unter photolytischen Bedingungen. Dabei erfolgt in allen Fällen die Freisetzung von Diwasserstoff und damit vermutlich die Generierung einer reaktiven 16-Elektronen-Spezies. Sind keine anderen Reaktionspartner vorhanden, erfolgt eine Dimerisierung durch Insertion des Molybdänatoms in eine C–H-Bindung eines zweiten Moleküls. Dies konnte anhand von Struktur-Daten belegt werden.^[323] In Anwesenheit von ungesättigten Verbindungen (CO₂, PC^tBu)^[102, 312] erfolgt jedoch, analog zur Umsetzung mit ungesättigten Substraten unter thermischen Bedingungen, dessen *side-on*-Koordination (**I**, *Abbildung 40*). Des Weiteren wurde über die oxidative Addition der E–H-Bindung von Boranen, Silanen, Thiophen, Furan, Benzol und Ethen berichtet (**II**, *Abbildung 40*).^[100, 102, 123-124, 313-315] In einigen Fällen inseriert das Molybdänatom in die C–E-Bindung (E = S, Se) von Thiophen und Selenophen (**III**, *Abbildung 40*).^[123] Wie bereits erwähnt, erfolgt bei Bestrahlung in Abwesenheit von jeglichen Substraten eine Dimerisierung. Diese wird bei Molybdänocendihydriden mit Methyl-substituierten Cyclopentadienyl-Ringen durch Bildung von *tuck-in*-Komplexen vermieden (**IV**, *Abbildung 40*).^[102] Ein ähnlicher Befund zeigte sich auch für den zu untersuchenden Komplex $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (**1**). Der Gruppe um Braunschweig gelang durch Bestrahlung von **1** die erste intramolekulare oxidative Addition

einer Si–Si-Bindung an das Molybdänatom und damit die Synthese zum bereits behandelten Bis(*ansa*)-Komplex **2** (s. S. 19–20).^[110]

Wie gezeigt werden konnte, unterscheidet sich die Reaktivität der Molybdänocendihydride je nach Reaktionsbedingung. Da der zu untersuchende Komplex **1** unter photolytischen Bedingungen schneller zum Bis(*ansa*)-Komplex (**2**) reagiert, als mit einem anderen Substrat, ist eine solche Reaktionsführung nicht zielführend. Im Folgenden wird deshalb nur die Reaktivität von **1** unter thermischen Bedingungen bzw. bei Raumtemperatur untersucht.

2.1 Reaktivität gegenüber ungesättigten Substraten

Zunächst sollte der Dihydrid-Komplex **1** auf seine Fähigkeit zur Hydrierung von C≡C-Dreifachbindungen getestet werden. Dafür wurde eine Lösung von **1** in Toluol mit 1,2-Diphenylacetylen (Tolan) versetzt (Abbildung 41). Die Reaktionsmischung wurde acht Stunden lang erhitzt (70 °C) und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Das resultierende Spektrum zeigt zwei unabhängige Signalsätze, von denen einer mit dem des Bis(*ansa*)-Komplexes **2** übereinstimmt.

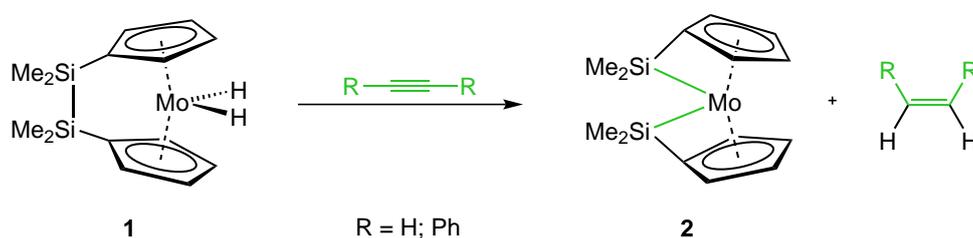


Abbildung 41: Hydrierung von C≡C-Dreifachbindungen durch [(Me₂Si)₂(η⁵-C₅H₄)₂MoH₂] (**1**).

Der zweite Datensatz besteht aus zwei Multipletts im aromatischen Bereich ($\delta = 6.94\text{--}7.04$, $7.22\text{--}7.26$ ppm) sowie einem Singulett bei $\delta = 6.47$ ppm, welches auf die Bildung von Stilben hindeutet. Dies verifizierten GC-MS-Messungen, welche weiterhin die selektive Bildung von *cis*-Stilben bestätigten. Eine *cis-trans*-Isomerisierung kann unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden. Nach der Aufarbeitung konnte **2** als gelber Feststoff erhalten und durch Sublimation weiter gereinigt werden. Bei der vorliegenden thermischen Reaktionsführung, unter Verwendung von Tolan, konnte **2** in 56% Ausbeute isoliert werden. Somit unterscheidet sich diese unwesentlich von den Ausbeuten, die für eine photolytische Reaktionsführung berichtet wurden (43–75%).^[110, 242]

Die Umsetzung von **1** mit Acetylen erbrachte bezüglich der Hydrierung ähnliche Befunde. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten allerdings nur Spuren von gebildetem Ethen und keine Signale für **2** erhalten werden. Vielmehr ließen sich zwei virtuelle Triplets ($\delta = 3.88$ und 4.21 ppm) sowie jeweils ein Singulett bei $\delta = 0.30$ und 1.38 ppm detektieren. Dies deutet auf die Bildung des *side-on* koordinierten Ethen-Komplexes hin. Eine Bestätigung anhand einer Elementaranalyse oder Kristallstruktur konnte nicht erfolgen, da aufgrund der langen Reaktionsdauer zu viele Zersetzungsprodukte gebildet wurden und eine Aufarbeitung nicht möglich war. Bei der Umsetzung von **1** mit Bis(trimethylsilyl)acetylen erfolgte weder eine Hydrierung, noch eine andere Reaktion.

Der Befund der selektiven Hydrierung zu *cis*-Stilben lässt auf einen konzertierten Mechanismus schließen. Dabei wird von einer Annäherung des Alkins *side-on* an das *ansa*-Molybdänocendihydrid ausgegangen (1. Schritt, *Abbildung 42*). In der Folge können die Wasserstoffatome mit einem π^* -Orbital des Alkins wechselwirken, was zu einer Schwächung der C–C-Bindung des Alkins führt.

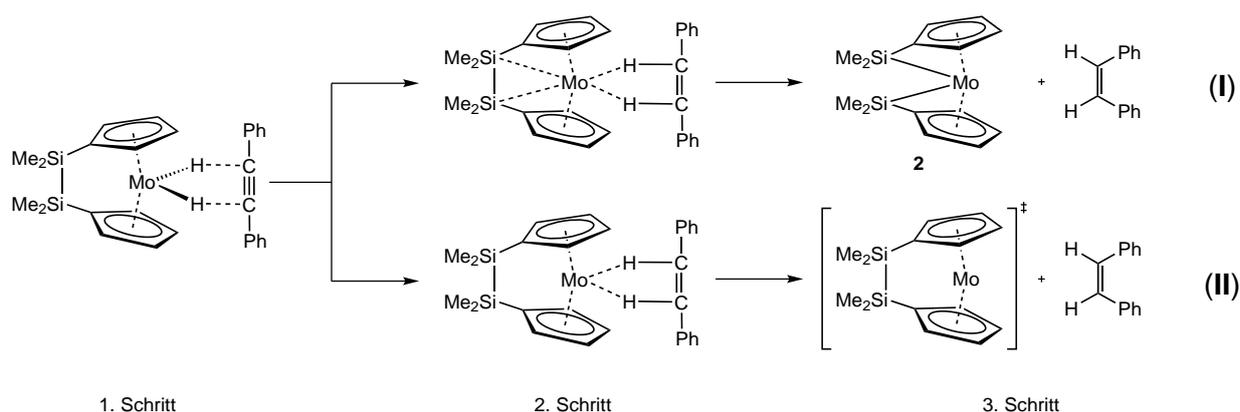


Abbildung 42: Reaktionsmechanismen zur selektiven Hydrierung von *cis*-Stilben und Bildung von **2**.

Anschließend sind zwei Reaktionsmechanismen vorstellbar. Gleichung **I** (*Abbildung 42*) beschreibt einen konzertierten Mechanismus, bei welchem die Spaltungen der Mo–H-Bindungen und die Ausbildung der Mo–Si-Bindungen zeitgleich erfolgen. Die zweite Möglichkeit (**II**, *Abbildung 42*) besteht in der Spaltung der Mo–H-Bindungen und der Generierung einer hochreaktiven 16-Elektronen-Spezies, wie für die Photolyse von **1** postuliert wurde.^[110] Diese reagiert schließlich, unter oxidativer Addition der Si–Si-Bindung an das Molybdänatom, zu **2**.

Eine 1,2-Addition einer Mo–H-Einheit an das Alkin unter Ausbildung eines Ethylen-Komplexes, wie von Otsuka und Nakamura für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2]$ berichtet wurde, ist weniger wahrscheinlich.^[309] In diesem Fall müsste ein intermediär auftretender Ethylen-Komplex im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektiert werden. Weiterhin sollte auch eine verminderte Selektivität und somit die Bildung eines bestimmten Anteils an *trans*-Stilben beobachtet werden.

Um die Reaktion zu einem Bis(*ansa*)-Komplex zu unterbinden wurde das Experiment mit dem Siloxan-verbrückten Molybdänocendihydrid $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (**3**) erneut durchgeführt. Neben den Signalen für das *cis*-Stilben konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der roten Reaktionslösung die Bildung des *side-on* koordinierten 1,2-Diphenylacetylen-Komplexes $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{PhCCPh})]$ (**16**) beobachtet werden (Abbildung 43). Diese zeigte neben den Multipletts der Phenylgruppen ($\delta = 7.84\text{--}7.88$, $7.31\text{--}7.38$ und $7.11\text{--}7.16$ ppm), zwei virtuelle Triplets ($\delta = 4.77$ und 3.47 ppm) für die C_5H_4 -Protonen und ein Singulett bei $\delta = 0.37$ ppm für die Methylgruppen. Weitere Signale, die für ein *side-on* koordiniertes Stilben sprechen, wurden nicht detektiert. In diesem Fall kann ein konzertierter Mechanismus ausgeschlossen werden. Dies bedeutet, dass der Austausch des *cis*-Stilbens gegen 1,2-Diphenylacetylen zu schnell auf der NMR-Zeitskala ist, um beobachtet zu werden – oder aber, dass intermediär ein 16-Elektronen-Komplex auftritt.

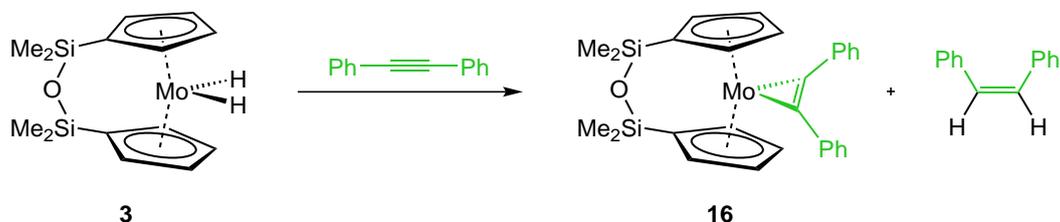


Abbildung 43: Umsetzung von **3** mit 1,2-Diphenylacetylen zu **16**.

Für die Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung erhält man ein Signal ($\delta = 128.3$ ppm) im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, welches im Vergleich zu dem von Braunschweig *et al.* berichteten $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{MeCCMe})]$ ($\delta = 114.7$ ppm) zu höheren Frequenzen verschoben ist. Die beiden Siliziumatome sind äquivalent und liefern eine Resonanz bei $\delta = -2.9$ ppm im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum (**3**: $\delta = -3.6$ ppm).

Aus einer Lösung von **16** in Pentan konnten bei -30 °C Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der

orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form roter Plättchen (*Abbildung 44*). Die Struktur im Festkörper zeigt eine Verdrehung der beiden Phenyl-Reste zueinander von 73.2° , was vermutlich auf die sterische Abstoßung zwischen der verbrückenden Einheit und dem C1-gebundenen Phenylring zurückzuführen ist.

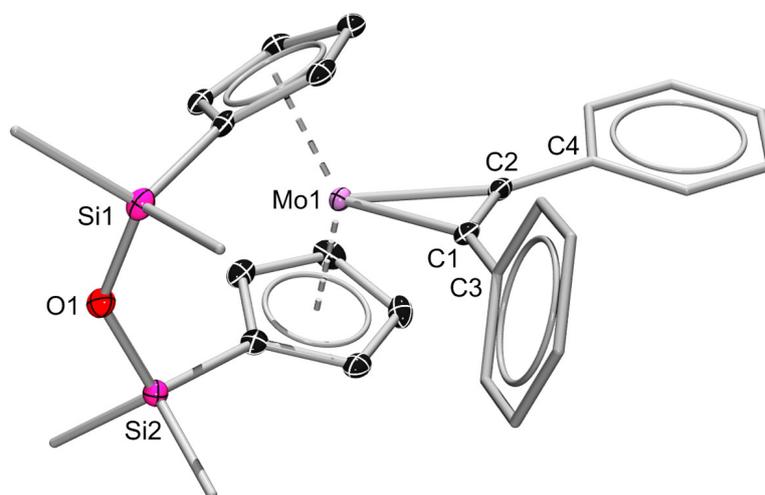


Abbildung 44: Molekülstruktur von **16**. Die thermischen Ellipsoide der Phenyl- und der Methylgruppen sind, ebenso wie die Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome, nicht dargestellt. Die übrigen thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Mo1–C1 217.0(3), Mo1–C2 214.7(3), C1–C2 128.1(4), Si1–O1 164.5(2), Si2–O1 164.6(2); C1–Mo1–C2 34.5(1), C1–C2–C4 141.0(3), C2–C1–C3 143.6(3), Si1–O1–Si2 137.1(2), α 43.6(2), β 1.59, β 2 1.43, δ 140.3.

Die Mo1–C1- und Mo1–C2-Bindungen (214.7(3) und 217.0(3) pm) sind von vergleichbarer Länge wie die in **6** (217.3(3) pm) und **7** (216.9(3) pm) gefundenen, aber erheblich länger als in $[\text{MoCl}_4(\text{PhCCPh})]_2$ (201.4(4) und 200.3(4) pm).^[324] Dieser Befund ist im Einklang mit dem C1–C2-Bindungsabstand (128.1(4) pm), der in $[\text{MoCl}_4(\text{PhCCPh})]_2$ (133.1(5) pm)^[324] wesentlich stärker verlängert ist und auf eine bessere Wechselwirkung zwischen dem Molybdän und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung schließen lässt. Damit liegt die Bindung zwischen einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifach- (120 pm) und einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung (134 pm).^[255] Andere *side-on* koordinierte 1,2-Diphenylacetylen-Komplexe zeigen einen C–C-Bindungsabstand von etwa 130 pm.^[325] Die Abweichung des C1–C2–C4- (141.0(3) $^\circ$) und des C2–C1–C3-Winkels (143.6(3) $^\circ$) aus der Linearität ist typisch für η^2 -koordinierte Substrate mit $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen.^[324-325] Die beiden Si–O-Bindungen (164.5(2) und 164.6(2) pm) sind von annähernd gleicher Länge wie in $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoMe}_2]$ (164.1(5) und 163.7(5) pm).^[306]

Die relativ langen Mo–C-Bindungen deuten auf eine verhältnismäßig schwache Bindung des 1,2-Diphenylacetylens an das *ansa*-Molybdänocen hin. Deshalb wurden Versuche unternommen, den Diphenylacetylen-Liganden abzuspalten. Zunächst wurde **16** als Feststoff unter vermindertem Druck erhitzt, was sich jedoch als nicht erfolgreich erwies. ¹H-NMR-spektroskopische Messungen zeigten, dass der Komplex unverändert vorlag. Infolgedessen wurde eine photochemische Reaktionsführung gewählt. Die rote Reaktionslösung wurde hierfür bei Raumtemperatur bestrahlt und es erfolgte nach einem Tag eine Blaufärbung, welche von der Separation eines blauen Feststoffes begleitet wurde. Die Gruppe um Tyler beobachtete im Verlauf von Experimenten zur Photochemie von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoO}]$ ebenfalls die Bildung eines unlöslichen blauen Feststoffes, der aber nicht identifiziert werden konnte.^[326] Es zeigte sich, dass keine, wie in anderen Fällen beobachtet, C–H-Aktivierung an einem C₅H₄-Ring eines zweiten Moleküls erfolgte,^[323] sondern vielmehr die Bildung eines Oxo-Molybdänocenophan-Dimers (**17**). Die Ursache hierfür liegt möglicherweise an Spuren von Wasser oder Sauerstoff im Reaktionsgemisch. Die Verbindung weist paramagnetische Eigenschaften auf, sodass eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie nicht erfolgte. Röntgenbeugungs-Experimente bestätigten die Konstitution im Festkörper. Geeignete Einkristalle hierfür wurden aus einer Lösung in Toluol bei –30 °C erhalten. Die Verbindung kristallisierte in Form blauer Blöcke in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 45). Die gleiche Farbigkeit des Komplexes **17** mit der von Tyler berichteten Verbindung lassen darauf schließen, dass Tyler vermutlich ein unverbrücktes Oxo-Molybdänocenophan-Dimer beobachtete.

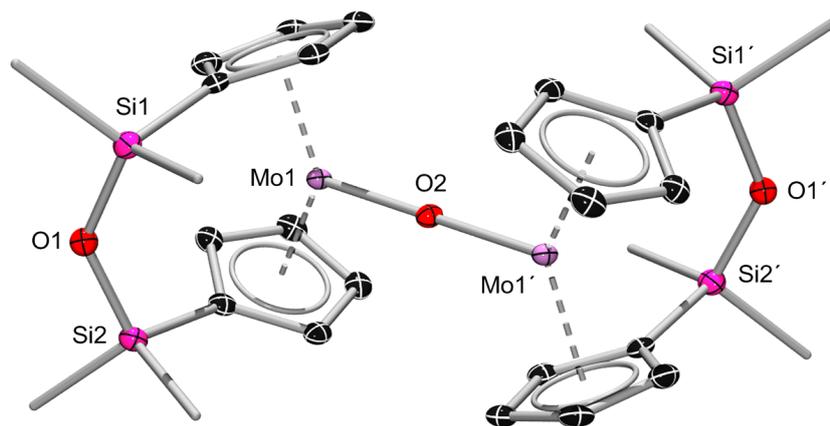


Abbildung 45: Struktur von **17** im Festkörper. Die zweite Hälfte des Moleküls wurde durch C_2 -Symmetrieoperation der asymmetrischen Einheit generiert. In der Einheitszelle vorhandene Lösemittelmoleküle sind, ebenso wie die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen sowie die Wasserstoffatome, aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–O2 192.48(2), Si1–O2 164.6(2), Si2–O2 164.4(2); Si1–O2–Si2 134.8(2), α 43.15(6), β 1 5.9, β 2 4.3, δ 137.6.

Im unabhängigen Teil der Einheitszelle ist nur ein halbes Molekül vorhanden. Die zweite Hälfte wurde durch eine Punktspiegelung am O2-Atom generiert. Die Molekülstruktur von **17** zeigt, dass die beiden Molybdänatome jeweils dreifach koordiniert sind. Dabei sind die beiden Mo–O2-Bindungen symmetriebedingt von gleicher Länge. Mit 192.48(2) pm fallen diese in den Bereich zwischen einer Mo–O-Einfach- (~ 220 pm)^[256] und einer Mo=O-Doppelbindung (~ 172 pm).^[327-328] Die übrigen Bindungslängen und -winkel sind mit denen von **3** und **16** vergleichbar.^[306]

Des Weiteren wurde das Disila-verbrückte Molybdänocendihydrid **1** auf eine mögliche Hydrierung von Paraformaldehyd untersucht. Innerhalb von drei Stunden bei 80 °C konnte die vollständige Umsetzung des Dihydrids **1** sowie des Paraformaldehyds im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden (*Abbildung 46*).

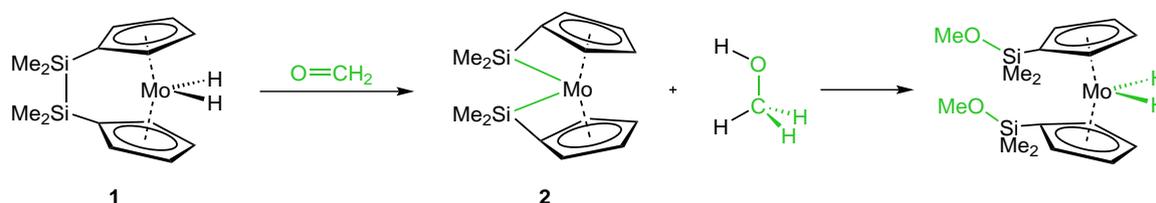


Abbildung 46: Hydrierung von Paraformaldehyd durch **1** und anschließende Reaktion des gebildeten Methanols mit dem ebenfalls entstandenen Bis(*ansa*)-Komplex zu $[\{(MeO)Me_2Si\}_2(\eta^5-C_5H_4)_2MoH_2]$.

Die ¹H-NMR spektroskopischen Daten lassen zugleich auf die Bildung eines 1:1-Produktgemisches schließen. Dabei konnte ein Signalsatz dem Bis(*ansa*)-Komplex **2** zugeordnet werden. Ein weiterer Komplex zeigte zwei virtuelle Triplets ($\delta = 4.61$ und 4.31 ppm) im Bereich von Cyclopentadienyl-Protonen und ein Signal bei $\delta = 3.34$ ppm, das für die Bildung von zwei Methoxy-Gruppen spricht. Zwei weitere Singulets für die SiMe₂-Einheiten bzw. für Metall-gebundene Wasserstoffatome wurden bei $\delta = 0.25$ und -8.96 ppm beobachtet. Diese sind nahezu identisch zu denen der literaturbekannten Verbindung $[\{(EtO)Me_2Si\}_2(\eta^5-C_5H_4)_2MoH_2]$ ($\delta = 0.28$ und -8.95 ppm).^[242] Damit kann von einer Dihydrierung des Paraformaldehyds zu Methanol ausgegangen werden. Dieses reagiert anschließend mit dem, ebenfalls durch die Hydrierung entstandenen, Bis(*ansa*)-Komplex **2** zu $[\{(MeO)Me_2Si\}_2(\eta^5-C_5H_4)_2MoH_2]$. Da hierfür zwei Äquivalente Methanol benötigt werden, jedoch nur eines pro Äquivalent Dihydrid-Komplex entsteht, wird die Bildung eines Gemisches von **2** und $[\{(MeO)Me_2Si\}_2(\eta^5-C_5H_4)_2MoH_2]$ im Verhältnis 1:1 beobachtet.

2.2 Reaktivität gegenüber Substraten mit E–E-Bindung

Wie bereits durch Studien von Parkin *et al.*, sowie im Rahmen dieser Arbeit durch Umsetzung von **2** gezeigt werden konnte, ist Diphenyldisulfid ein vielversprechendes Substrat für die Aktivierung von E–E-Bindungen.^[272-273] Im Folgenden wird dies anhand der Umsetzung mit **1** verdeutlicht. Ähnlich, wie von der Gruppe um Parkin beobachtet, kann sowohl eine Reaktion mit einem als auch mit zwei Äquivalenten Diphenyldisulfid erfolgen.^[272]

Zunächst wurde **1** in einer stöchiometrischen Reaktion (1:1) mit Diphenyldisulfid umgesetzt (Abbildung 47, Gleichung 1). Dabei konnte nach zwei Tagen bei 60 °C mittels NMR-Spektroskopie eine vollständige Umsetzung registriert werden. Nach der Aufarbeitung, in deren Verlauf das gebildete Thiophenol entfernt wurde, ließ sich $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{SPh})\text{H}]$ (**18**) in guter Ausbeute als gelber flaumiger Feststoff isolieren. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Phenyl-Protonen als drei Multipletts in der aromatischen Region ($\delta = 7.68\text{--}7.72$, $7.16\text{--}7.21$ und $6.97\text{--}7.03$ ppm). Wegen der im Vergleich zu **1** geringeren Symmetrie der Verbindung können vier Signale ($\delta = 5.44\text{--}5.47$, $5.25\text{--}5.28$, $4.89\text{--}4.91$ und $3.95\text{--}3.98$ ppm) für die C_5H_4 -Protonen sowie zwei weitere Singulets bei $\delta = 0.16$ und -0.09 ppm für die Methylgruppen der verbrückenden Einheit detektiert werden.

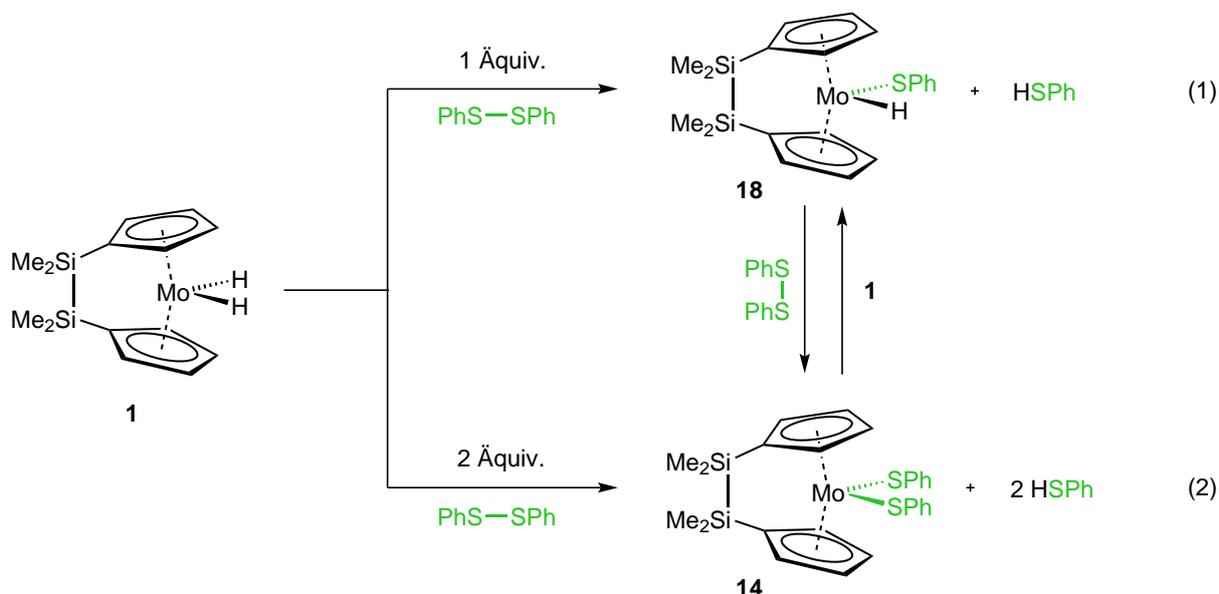


Abbildung 47: Reaktion von **1** mit einem (*oben*) und zwei (*unten*) Äquivalenten PhS–SPh sowie Kommutierungsreaktion von **14** mit $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ zu **18**. Alternative Darstellung von **14** ausgehend von **18** und PhS–SPh (*rechts*).

Die Resonanz für das Molybdän-gebundene Wasserstoffatom wird bei $\delta = -6.70$ ppm beobachtet und ist damit vergleichbar mit der von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{SiPh}_3)\text{H}]$ (**10**) ($\delta = -6.43$ ppm).^[242] Die ^{13}C -NMR-Daten sind mit der Formulierung von **18** als $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{SPh})\text{H}]$ konsistent. Die Verschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum ($\delta = -9.6$ ppm) ist im erwarteten Bereich für ein Si_2 -verbrücktes Molybdänocen. Eine weitere Bestätigung für die vorgeschlagene Konstitution gab eine Röntgenstrukturanalyse am Einkristall. Geeignete Kristalle konnten aus einer mit Pentan überschichteten Lösung in Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden. Der Komplex kristallisierte in Form gelber Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 48).

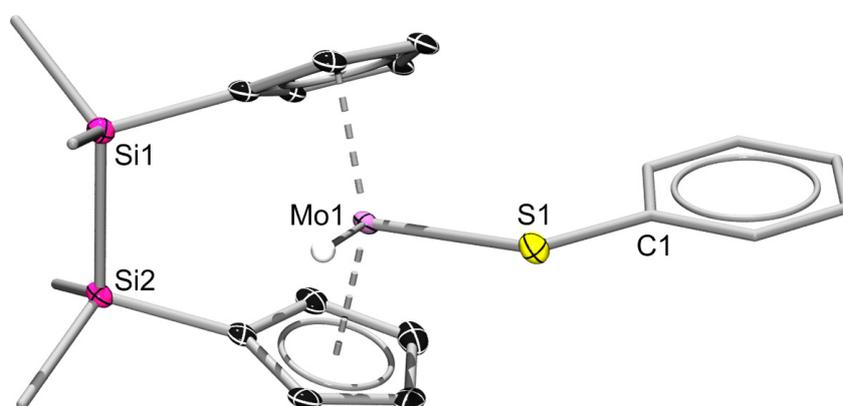


Abbildung 48: Molekülstruktur von **18**. Die thermischen Ellipsoide der Phenyl- und der Methylgruppen sind, ebenso wie die Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome, nicht dargestellt. Das Molybdän-gebundene Wasserstoffatom wurde frei verfeinert. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–S1 248.27(6), Si1–Si2 236.48(9); Mo1–S1–C1 113.88(8), α 44.3(1), β 1 4.1, β 2 2.4, δ 141.1.

Wie die Molekülstruktur belegt, nimmt der Thiophenol-Ligand eine *exo*-Konformation ein und zeigt somit von dem Hydrid-Liganden weg. Eine *endo*-Konformation, wie für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_2\text{Mo}(\text{TePh})\text{H}]$ berichtet, wird ebenso wenig wie eine Mischung von *endo*- und *exo*-Form in Lösung beobachtet.^[272-273] Die Mo1–S1-Bindung (248.27(6) pm) ist von etwa der gleichen Länge, wie die in **14** (250.4(2) und 248.5(2) pm) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_2\text{Mo}(\text{SPh})_2]$ (250.4(1) pm) gefundenen. Ebenso werden für die Si1–Si2-Bindung (236.48(9) pm) und den Mo1–S1–C1-Bindungswinkel (113.88(8)°) ähnliche Werte wie in **14** (235.0(2) pm bzw. 111.7(2) und 114.7(2)°) gefunden. Der Neigungswinkel der beiden Cyclopentadienyl-Ringe zueinander ($\alpha = 44.3(1)^\circ$) ist, ebenso wie der Centroid-Metall-Centroid-Winkel ($\delta = 141.1^\circ$), größer als in **14** ($\alpha = 40.8(2)^\circ$, $\delta = 136.0^\circ$). Dies trifft auch für die Auslenkungen der Si–C_{ipso}-Bindungsachsen aus den C₅H₄-Ebenen zu (**18**: 2.4°, 4.1°; **14**: 0.1°, 0.7°).

Im Zuge der Reaktivitätsstudien wurde der Dihydrid-Komplex **1** auch mit zwei Äquivalenten Diphenyldisulfid umgesetzt (*Abbildung 47, Gleichung 2*). Dabei erfolgte nach vier Tagen bei 60 °C die Bildung eines neuen Komplexes. Auch hier wurde die Spaltung der S–S-Bindung beobachtet und das entstandene Thiophenol (zwei Äquivalente) während der Aufarbeitung entfernt. Mittels NMR-Spektroskopie ließ sich der Komplex eindeutig als Verbindung **14** identifizieren und konnte in sehr guter Ausbeute isoliert werden.

Die beiden Komplexe **14** und **18** können allerdings nicht nur ausgehend vom Bis(*ansa*)-Komplex **2** bzw. vom Dihydrid-Komplex **1** dargestellt werden. Es ist auch möglich, jeden der Komplexe jeweils als Ausgangsverbindung für die Darstellung des anderen Komplexes zu nutzen (*Abbildung 47, rechts*). Es zeigt sich, dass $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{SPh})\text{H}]$ mit einem Äquivalent Diphenyldisulfid quantitativ zum Bis(thiolat)-Komplex und Thiophenol reagiert. Eine ähnliche Beobachtung machten auch Parkin und Mitarbeiter bei einer analogen Reaktion mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu})_2\text{Mo}(\text{SPh})\text{H}]$.^[272] Somit kann davon ausgegangen werden, dass der gemischte Komplex **18** auch bei der direkten Darstellung von **14**, ausgehend vom Dihydrid-Komplex **1** und Diphenyldisulfid, als Intermediat auftritt. Dies konnte mittels NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung bestätigt werden.

Interessanter ist jedoch die alternative Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{SPh})\text{H}]$. Wird eine Lösung von **14** mit einer äquimolaren Menge des Dihydrid-Komplexes umgesetzt, erfolgt bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden eine quantitative Kommutierungsreaktion (*Abbildung 47, rechts*). Dabei werden jeweils ein Hydrid- und ein Thiolat-Ligand gegeneinander ausgetauscht. Die Reaktion wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt, wobei zu keinem Zeitpunkt freies Thiophenol detektiert wurde. Dies bedeutet, dass die Reaktion entweder zu schnell auf der NMR-Zeitskala ist, oder über einen nicht-dissoziativen Mechanismus verläuft. Denkbar ist auch ein Reaktionspfad über ein Dimer aus Bis(thiolat)- und Dihydrid-Komplex. Falls die Reaktion über eine solche Spezies verläuft, sind die Bildung und der Zerfall ebenfalls zu schnell, um mittels NMR-Spektroskopie beobachtet zu werden.

Die Hydrierung von E–E-Einfachbindungen und die damit verbundene Bindungsspaltung hat durch die Verwendung von Boranen in Hydroborierungsreaktionen an Bedeutung gewonnen. Die durch Hydroborierung dargestellten Organo-Boronsäuren sind wichtige Ausgangsverbindungen in der katalytischen Knüpfung von C–C-Bindungen – der sogenannten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.^[329] Eine Spaltung und Hydrierung von

Diboranen analog zur Reaktion des Dihydrid-Molybdänocenophans mit Diphenyldisulfid wäre somit wünschenswert. Da Catecholboran und Pinakolboran die häufigste Anwendung finden, wurden Untersuchungen zur Reaktivität von **1** mit den jeweiligen Diboranen durchgeführt.

Hierfür wurde jeweils eine Lösung von **1** mit Bis(pinakol)diboran bzw. Bis(catechol)diboran versetzt. Beide Reaktionen wurden mittels ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt. Bei der Umsetzung von **1** mit Bis(catechol)diboran wird in den NMR-Spektren bereits nach einer Nacht bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ die Bildung von zwei neuen Produkten beobachtet. Im Gegensatz dazu konnten bei der Reaktion mit Bis(pinakol)diboran bei gleicher Temperatur auch nach mehreren Tagen weder im ^1H - noch im ^{11}B -NMR-Spektrum neue Signale, die auf die Bildung einer neuen Verbindung hindeuten würden, beobachtet werden. Nach sieben Tagen bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ war die Reaktion mit Bis(catechol)diboran vollständig (*Abbildung 49*). Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte ein neues Signal in Form eines Dubletts bei $\delta = 28.9\text{ ppm}$, welches dem von Catecholboran entspricht, was ein erstes Indiz für die Spaltung der B–B-Bindung darstellt. Ein weiteres Signal ($\delta = 61.4\text{ ppm}$) ist vergleichbar mit den von Hartwig *et al.* für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{BCat})\text{H}]$ ($\delta = 57.2\text{ ppm}$)^[330] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{BCat}')_2]$ ($\delta = 59.3\text{ ppm}$)^[331] berichteten und impliziert somit die Bildung des Borylkomplexes **19**.^[332]

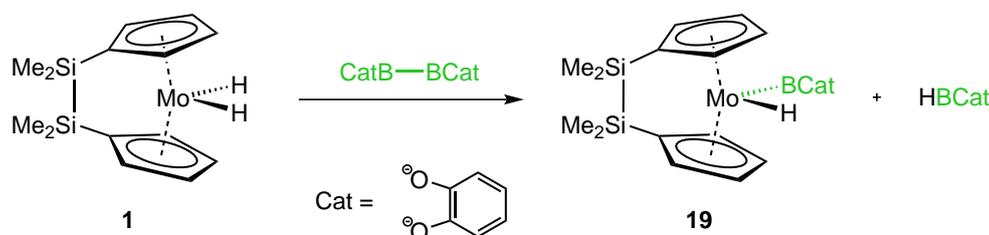


Abbildung 49: Umsetzung von **1** mit Bis(catechol)diboran zum Boryl-Komplex **19**.

Im ^1H -NMR-Spektrum werden neben den Signalen des Catecholgerüsts im aromatischen Bereich ($\delta = 7.17\text{--}7.21$ und $6.84\text{--}6.89$) insgesamt drei Multipletts ($\delta = 4.92\text{--}4.94$, $4.85\text{--}4.89$ und $4.73\text{--}4.75\text{ ppm}$) für die C_5H_4 -Protonen erhalten. Dies deutet auf eine Verbindung geringerer Symmetrie im Vergleich zum Edukt hin. Weiterhin konnte neben den beiden Signalen der SiMe_2 -Gruppen ($\delta = 0.11$ und 0.09 ppm) eine weitere Resonanz im hydridischen Bereich des Spektrums ($\delta = -7.11\text{ ppm}$) detektiert werden. Eine Verschiebung von $\delta = -15.4\text{ ppm}$ im ^{29}Si -NMR-Spektrum bestätigt den Erhalt der Si_2 -verbrückenden Einheit. Die

spektroskopischen Daten sprechen für die Bildung des Hydrido-Boryl-Molybdänocenophans **19**. Die Zusammensetzung der Verbindung **19** konnte außerdem durch eine Elementaranalyse bestätigt werden. Der Komplex erwies sich als thermisch nicht stabil und zersetzte sich beim Versuch der Aufarbeitung durch Sublimation. Die Reinigung erfolgte schließlich durch Kristallisation. Aus einer Lösung in Benzol bei Raumtemperatur bildeten sich nach langsamem Abdampfen des Lösemittels in einer Glovebox orangefarbene Kristalle. Diese waren einkristallin und eigneten sich für ein Röntgenbeugungs-Experiment, durch das für **19** die orthorhombische Raumgruppe *Pbcn* bestimmt werden konnte (*Abbildung 50*).

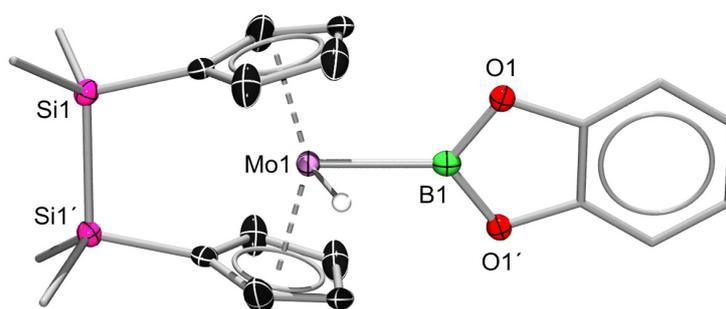


Abbildung 50: Struktur von **19** im Festkörper. Die zweite Hälfte des Moleküls wurde durch eine σ -Symmetrieoperation der asymmetrischen Einheit generiert. Die thermischen Ellipsoide der Catechol- und der Methylgruppen sind, ebenso wie die Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome, nicht dargestellt. Das Molybdän-gebundene Wasserstoffatom wurde frei verfeinert. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–B1 218.9(3), B1–O1 143.1(2), Si1–Si1' 234.2(1); α 25.81(9), β 1.54, δ 150.9.

Im unabhängigen Teil der Einheitszelle ist nur ein halbes Molekül vorhanden. Die zweite Hälfte wurde durch Spiegelung an der Mo1–B1–H-Ebene erzeugt. Das auffälligste Merkmal der Struktur ist der Borylrest, der nahezu parallel zur gegenüberliegenden Si1–Si1'-Bindung der verbrückenden Einheit angeordnet ist. Die Mo1–B1-Bindung (218.9(3) pm) stimmt fast exakt mit der in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{BCat})\text{H}]$ (219.0(7) pm)^[330] gefundenen überein, was im Einklang mit den ähnlichen Kovalenzradien von Molybdän und Wolfram ist. Die Länge der Si1–Si1'-Bindung (234.2(1) pm)^[242] ist, ebenso wie die der B1–O1-Bindung (143.1(2) pm),^[330] im erwarteten Bereich.

Eine zweifache Borylierung wie von Hartwig und Mitarbeitern beobachtet, erfolgt bei der Verwendung eines Überschusses an Diboran weder unter thermischen noch unter photolytischen Bedingungen.^[331] Die Umsetzung des Bis(*ansa*)-Komplexes **2** mit Catecholdiboran führt hingegen zur Spaltung der Si–C_{ipso}-Bindungen und nicht zur oxidativen Addition der B–H-Bindung an das Molybdänatom.^[242]

Im Folgenden wird die Reaktivität von **1** gegenüber E=E-Doppelbindungen am Beispiel von *trans*-Azobenzol behandelt. In einem *J.-Young*-NMR-Rohr wurde eine Lösung des Dihydrid-Komplexes **1** in Toluol mit *trans*-Azobenzol versetzt. Die Reaktion wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt und nach drei Tagen bei 90 °C konnten keine Eduktsignale mehr festgestellt werden. Stattdessen zeigte das ^1H -NMR-Spektrum der roten Reaktionslösung eine Vielzahl von Resonanzen. Über ^1H - ^1H -Korrelationsspektren der Reaktionslösung konnten insgesamt sechs unterschiedliche Produkte festgestellt und identifiziert werden (*Abbildung 51*). Neben dem bereits bekannten *side-on* koordinierten Azobenzol-Komplex $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-PhNNPh})]$ wurden auch die Komplexe $[(\eta^5\text{-}\{(\text{PhNH})\text{Me}_2\text{Si}\}\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (**11**) und $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}=\text{NPh}]$ (**13**) nachgewiesen. Ebenso konnten im ^1H -NMR-Spektrum Resonanzen für *N,N'*-Diphenylhydrazin und Anilin detektiert werden. Weiterhin war es möglich, den bereits untersuchten Bis(*ansa*)-Komplex **2** als Zwischenprodukt zu beobachten.

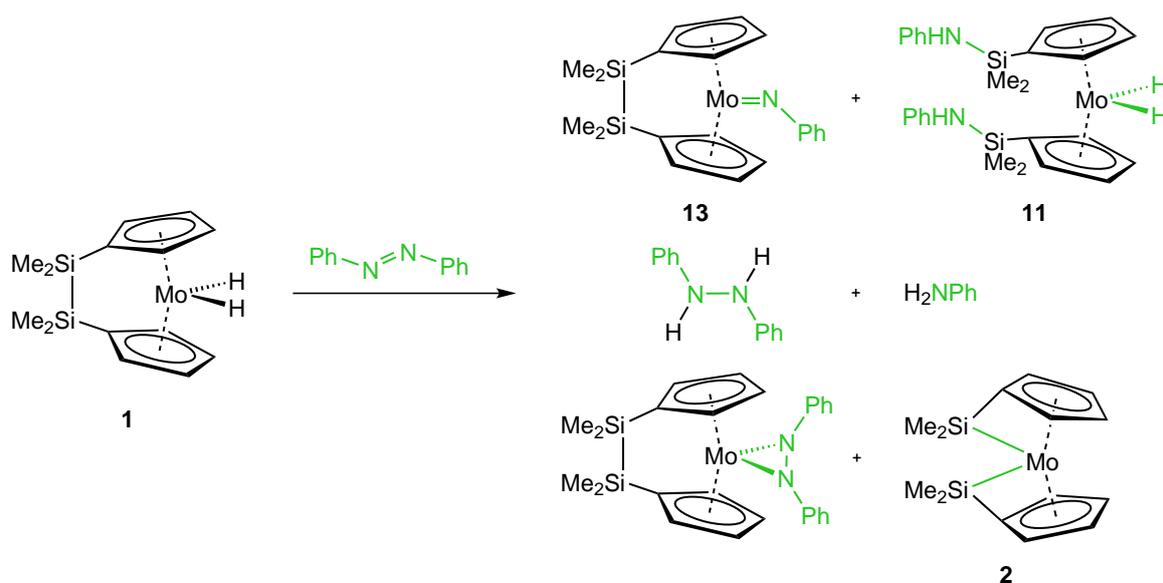


Abbildung 51: Reaktion von **1** mit *trans*-Azobenzol.

Nachdem alle möglichen Produkte und Intermediate identifiziert wurden, kann folgender Reaktionsmechanismus postuliert werden. Zunächst erfolgt die Hydrierung der N=N-Doppelbindung des *trans*-Azobenzols zu *N,N'*-Diphenylhydrazin. Wie bereits im Fall von Diphenylacetylen beobachtet, reagiert der Dihydrid-Komplex **1** dabei selbst zum Bis(*ansa*)-Komplex **2**. Der Bildung von **2** schließen sich unmittelbar drei konkurrierende Reaktionen an, deren Geschwindigkeit das spätere Produktverhältnis bestimmt. Zum einen reagiert der Bis(*ansa*)-Komplex **2** parallel zum Dihydrid-Komplex **1** mit *trans*-Azobenzol

zum literaturbekannten *side-on*-Komplex. Zugleich erfolgt eine Reaktion mit, durch die Hydrierung generiertem, *N,N'*-Diphenylhydrazin zu **13** und Anilin. Um die Kaskade an Reaktionen zu vervollständigen, wird außerdem die Bildung von **11** aus der Umsetzung von Anilin mit dem Bis(*ansa*)-Komplex beobachtet. Eine Auftrennung des Gemisches war aufgrund der Anzahl der verschiedenen Produkte und deren ähnlicher Löslichkeiten nicht möglich. Hier zeigt sich der Nachteil von **1** als Hydrierungsmittel von Doppel-, und Dreifachbindungen. Durch die Generierung eines hochreaktiven Nebenproduktes, wie dem Bis(*ansa*)-Komplex **2**, können Konkurrenzreaktionen nicht ausgeschlossen werden.

Wie auch beim Bis(*ansa*)-Komplex **3** erfolgten Versuche zur Umsetzung von **2** mit Distickstoff. Dafür wurden entgaste Lösungen von **2** in Toluol mit N₂ (Reinheit 5.0 sowie 6.0) versetzt und auf 110 °C erhitzt. In allen Fällen konnte eine Grünfärbung der Lösung beobachtet werden. NMR-spektroskopisch konnte die Bildung eines neuen Produktes jedoch nicht beobachtet werden. Vielmehr erfolgte die stetige Zersetzung des Dihydrid-Komplexes **2**. Eine Hydrierung der N–N-Mehrfachbindung blieb aus.

Da von Umsetzungen mit anderen Verbindungen mit einer E=E-Doppelbindung ähnliche untrennbare Gemische wie mit *trans*-Azobenzol erwartet werden, richtet sich das Augenmerk auf die Untersuchung der Reaktivität von **1** gegenüber Elementen der 5ten und 6ten Hauptgruppen. Hierfür wurde das *ansa*-Molybdänocendihydrid **1** mit elementarem Schwefel umgesetzt. Dabei wurde zunächst die Reaktion mit etwa drei Äquivalenten Schwefel durchgeführt. Die gelbe Reaktionslösung färbte sich unmittelbar nach Zugabe des Schwefels rot und die Färbung intensivierte sich nach 14 Stunden Rühren bei Raumtemperatur (*Abbildung 52, Gleichung 1*). Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie konnte ein vollständiger Umsatz des Dihydrid-Komplexes beobachtet werden. Neben der Generierung von Schwefelwasserstoff (H₂S; $\delta = -2.25$ ppm) erfolgt auch die Bildung eines neuen *ansa*-Molybdänocen-Komplexes (**20**). Nach Aufarbeitung konnte der Komplex [(Me₂Si)₂(η^5 -C₅H₄)₂MoS₂] (**20**) in guter Ausbeute als roter Feststoff isoliert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum werden zwei virtuelle Triplets ($\delta = 4.97$ und 4.59 ppm) für die Cyclopentadienyl-Protonen sowie für die Methyl-Gruppen ein Singulett bei $\delta = 0.17$ ppm detektiert. Dies ist im Einklang mit dem ¹³C-NMR-Spektrum, in welchem ebenfalls lediglich Signale für die Cyclopentadienyl-Ringe und die Methylgruppen erhalten werden. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum weist eine Resonanz auf ($\delta = -9.7$ ppm), welche im typischen Bereich für ein Disila-verbrücktes Molybdänocenophan liegt.

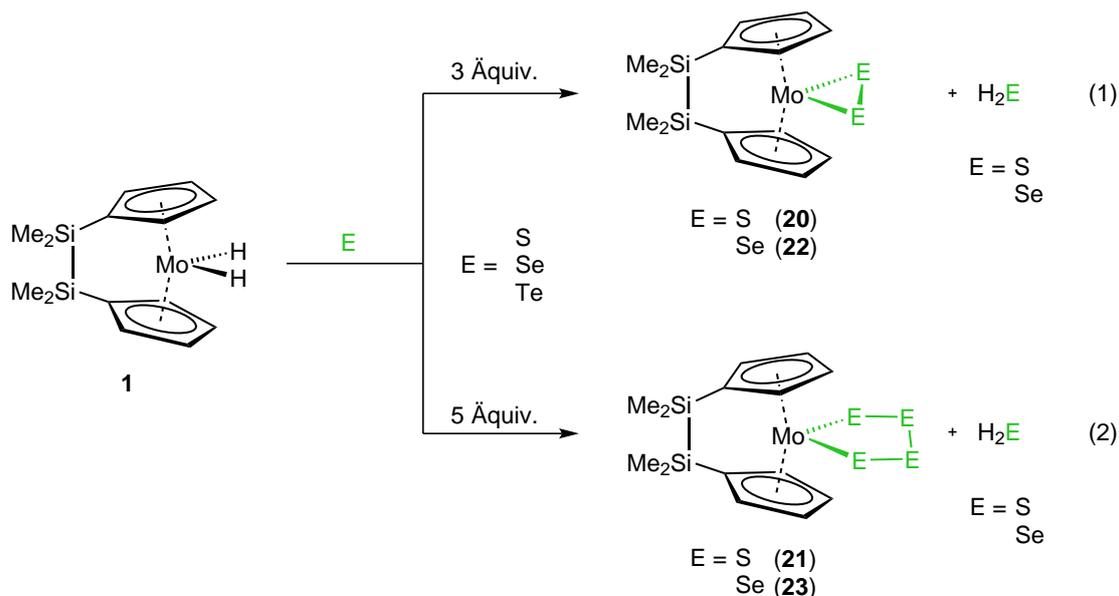


Abbildung 52: Reaktivität von **1** gegenüber drei (*oben*) und fünf Äquivalenten (*unten*) der Chalkogene Schwefel, Selen und Tellur.

Weiter konnte die Zusammensetzung durch eine Elementaranalyse sowie die Konstitution durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Kristalle wurden aus einer Lösung in Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

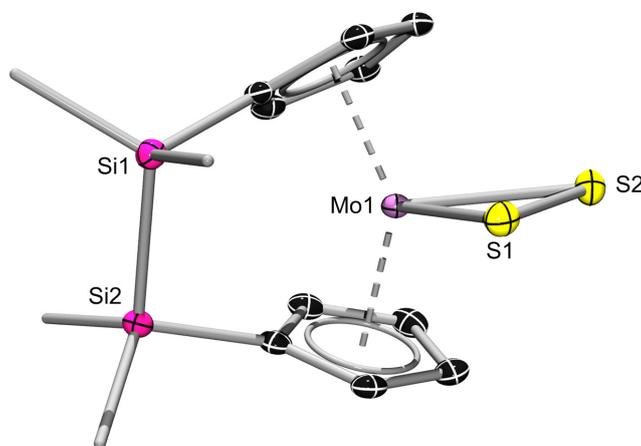


Abbildung 53: Festkörperstruktur von **20**. Wasserstoffatome sowie das zweite Molekül in der asymmetrischen Einheit sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen sind ebenfalls nicht gezeigt. Die restlichen thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–S1 245.14(9), Mo1–S2 246.00(8), S1–S2 205.0(1), Si1–Si2 233.5(2); S1–Mo1–S2 49.30(2), α 47.30(7), β 1 8.28, β 2 5.89, δ 137.3.

Verbindung **20** kristallisiert in Form roter Blöcke in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (*Abbildung 53*). Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle. Diese zeigen nahezu identische strukturelle Parameter, weshalb im Folgenden nur eine Struktur ausführlich

diskutiert wird. Die Molekülstruktur bestätigt die Koordination einer S₂-Einheit an das zentrale Molybdänatom. Dabei betragen die Mo–S-Bindungslängen 245.14(9) und 246.00(8) pm und sind damit von gleicher Länge wie in den vergleichbaren Komplexen von Parkin *et al.* ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu})_2\text{MoS}_2]$: 245.9(2) und 244.9(2) pm; $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{MoS}_2]$: 243.4(1) pm).^[272-273] Der S1–S2-Abstand (205.0(1) pm) ist, ebenso wie der S1–Mo1–S2-Bindungswinkel (49.30(2)°), mit denen dieser Komplex verglichbar.^[272-273] Weiterhin ist die Länge der Si1–Si2-Bindung (233.5(2) pm) typisch für ein [2]Disilamolybdänocenophan.

Eine Umsetzung von **1** erfolgte auch mit einem Überschuss an elementarem Schwefel. Ebenso wie bei der Reaktion mit nur drei Äquivalenten Schwefel wird im ¹H-NMR-Spektrum zunächst die Bildung von Schwefelwasserstoff und **20** beobachtet (*Abbildung 52, Gleichung 2*). Parallel dazu erscheint ein neuer Signalsatz, der nach zwei Wochen bei 80 °C neben H₂S das einzige Produkt (**21**) darstellt. Somit ist von einer Weiterreaktion von **20** zu **21** auszugehen. Der Komplex **21** zeigte nach der Aufarbeitung im ¹H-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ zwei virtuelle Triplets ($\delta = 5.49$ und 5.07 ppm) sowie ein Signal bei $\delta = 0.47$ ppm, welche für die C₅H₄-Ringe und die SiMe₂-Gruppen erhalten werden. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum wird ein Signal ($\delta = -9.3$ ppm) erhalten, dass mit dem von **20** ($\delta = -9.7$ ppm) vergleichbar ist. Die Zusammensetzung des Komplexes **21** als $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoS}_4]$ wurde durch eine Elementaranalyse und durch Röntgenbeugungs-Experimente am Einkristall bestätigt (*Abbildung 54*). Aufgrund der unzureichenden Qualität der erhaltenen Daten können diese jedoch nicht diskutiert werden.

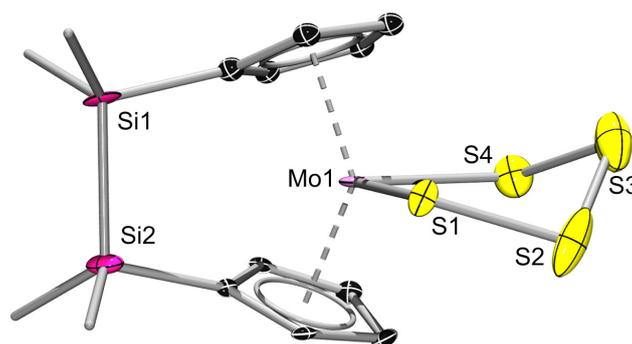


Abbildung 54: Strukturbeweis für **21**.

Analog zu den Umsetzungen mit Schwefel wurde der Dihydrid-Komplex **1** auch mit schwarzem Selen zur Reaktion gebracht. Hierbei konnte ebenfalls, sowohl bei der Reaktion mit drei Äquivalenten, als auch mit einem Überschuss an Selen, die Bildung von H₂Se

($\delta = -1.60$ ppm) beobachtet werden (Abbildung 52). Aus der Reaktion mit drei Äquivalenten konnte ein roter Feststoff (**22**) isoliert werden, der im ^1H -NMR-Spektrum analog zu **20** und **21** drei Signale ($\delta = 4.99, 4.69$ und 0.12 ppm) zeigt. Die Resonanz im ^{29}Si -NMR-Spektrum ($\delta = -8.3$ ppm) ist im Vergleich zu **20** und **21** leicht zu höherer Frequenz verschoben. Ergänzend zeigt das ^{77}Se -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -260.9$ ppm, welches in guter Übereinstimmung mit dem von Parkin *et al.* für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{MoSe}_2]$ ($\delta = -254$ ppm)^[272] veröffentlichtem ist. Eine korrekte Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung von **22** als $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoSe}_2]$. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden.

Für die Synthese von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoSe}_4]$ (**23**) wurde der Dihydrid-Komplex **1** mit einem Überschuss an schwarzem Selen zur Reaktion gebracht. Nach zwölf Tagen bei 80°C wurde die Reaktionslösung aufgearbeitet und **23** in guter Ausbeute als dunkelroter Feststoff isoliert. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt zwei charakteristische Triplets für die beiden C_5H_4 -Ringe ($\delta = 5.68$ und 5.08 ppm) sowie ein Singulett bei $\delta = 0.46$ ppm für die Methyl-Gruppen. Die ^{13}C -NMR-Daten stehen damit im Einklang. Das ^{29}Si -NMR zeigt ein Signal bei $\delta = -8.3$ ppm, welches, ähnlich wie bei den Schwefel-Analoga (**20** und **21**), im Vergleich zum Se_2 -Komplex **22** ($\delta = -9.1$ ppm) zu höherer Frequenz verschoben ist. Im ^{77}Se -NMR-Spektrum werden zwei Signale ($\delta = 696.4$ und 558.9 ppm) beobachtet. Die Zusammensetzung der Verbindung konnte durch eine Elementaranalyse und ein Röntgenbeugungs-Experiment bestätigt werden. Geeignete Kristalle von **23** wurden aus einer Lösung in Tetrahydrofuran, die mit Hexan überschichtet und bei -30°C gelagert wurde, erhalten.

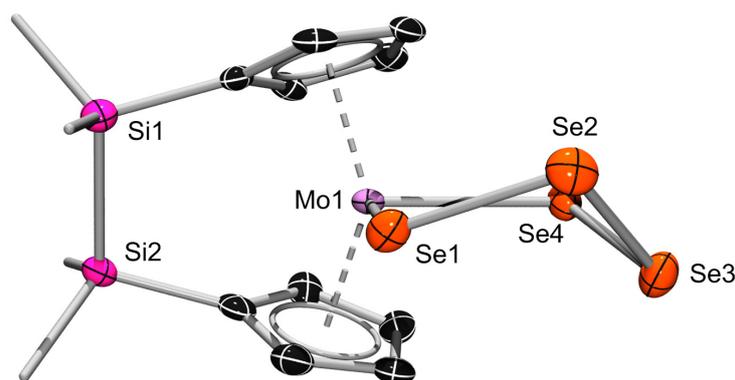


Abbildung 55: Molekülstruktur von **23**. Wasserstoffatome sowie das zweite Molekül in der asymmetrischen Einheit sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen sind ebenfalls nicht gezeigt. Die restlichen thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–Se1 258.1(2), Mo1–Se4 258.9(2), Se1–Se2 235.8(2), Se2–Se3 230.9(2), Se3–Se4 236.8(2), Si1–Si2 234.5(3); Se1–Mo1–Se2 90.19(3), α 43.6(3), β 1 0.1, β 2 3.0, δ 136.4.

Die Verbindung kristallisiert in Form schwarzer Nadeln in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ (Abbildung 55). Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle. Diese zeigen nahezu identische strukturelle Parameter, weshalb nur eine Struktur im Detail diskutiert wird. Das auffälligste Merkmal des Komplexes ist der fünfgliedrige Cyclus aus einem Molybdän- und vier Selenatomen. Dabei sind die Mo–Se-Bindungsabstände (258.1(2) und 258.9(2) pm) im Vergleich zu denen, die in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{MoSe}_4]$ (252.7(1) und 255.0(1) pm)^[273] gefunden wurden, etwas verlängert. In Analogie zu diesem Komplex zeigt auch Verbindung **23** alternierende Se–Se-Abstände, wobei die beiden Abstände zwischen Se1 und Se2 (235.8(2) pm) bzw. Se3 und Se4 (236.8(2) pm) etwa gleich groß sind. Die Se2–Se3-Bindung ist 230.9(2) pm lang und damit etwa 5 pm kürzer. Dennoch ist der Unterschied nicht so ausgeprägt wie in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{MoSe}_4]$, der ungefähr 9 pm beträgt.^[273] Die Si1–Si2-Bindungslänge (234.5(3) pm) und die übrigen Parameter (α , β und δ) sind hingegen im erwarteten Bereich.

Zur Vervollständigung der Triade wurden auch Versuche zur Umsetzung von **1** mit elementarem Tellur unternommen. Eine Lösung von **1** in Deutero-Benzol wurde mit vier Äquivalenten Tellur-Pulver versetzt und für acht Tage bei 80 °C erhitzt. Die Lösung färbte sich grün und im ¹H-NMR-Spektrum wurde, neben den Signalen von **1**, die Bildung eines neuen Produktes registriert. Dieses zeigt drei Signale ($\delta = 5.08, 4.92$ und 0.04 ppm) die für die Bildung eines [2]Disilamolybdänocenophan-Tellur-Komplexes $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoTe}_n]$ ($n = 2$ oder 4) sprechen. Die Reaktion wurde für einen vollständigen Umsatz weiter bei 80 °C erhitzt. Dennoch konnte die Bildung des neuen Produktes nur in Spuren detektiert werden und eine Isolierung war daher nicht erfolgreich. Die beobachtete Grünfärbung der Reaktionslösung lässt auf eine Zersetzung des Dihydrid-Komplexes **1** schließen. Von weiteren Versuchen zur Darstellung eines Tellur-Komplexes wurde aufgrund der langen Reaktionsdauer infolge der schlechten Löslichkeit von elementarem Tellur und des schlechten Umsatzes abgesehen.

Stattdessen erfolgte eine Ausweitung der Untersuchung der Reaktivität von **1** auf die Elemente der 5ten Hauptgruppe. Nachdem bereits die Umsetzung von weißem Phosphor mit dem Bis(*ansa*)-Komplex **2** eine interessante Reaktivität offenbarte, bot es sich an, nun das Reaktionsverhalten des Dihydrid-Komplexes gegenüber diesem Element zu untersuchen. Dafür wurde eine Lösung von **1** in Toluol mit einem halben Äquivalent P_4 versetzt und auf 110 °C erhitzt. Durch Verfolgung der Reaktion mittels ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie

konnte ein vollständiger Umsatz nach vier Tagen bestätigt werden. Die Reinigung führte zur Isolierung eines roten Feststoffes (*Abbildung 56*).

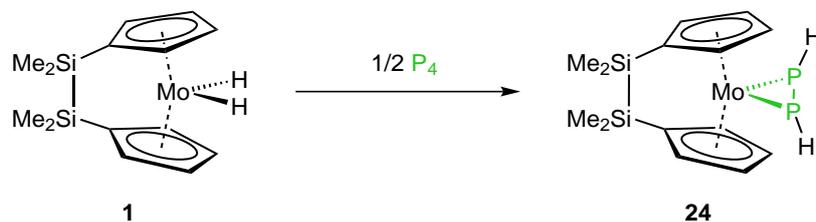


Abbildung 56: Umsetzung von **1** mit weißem Phosphor zu **24**.

Dieser zeigt im ^1H -NMR-Spektrum drei Multipletts ($\delta = 4.41\text{--}4.44$, $4.28\text{--}4.33$ und $4.21\text{--}4.25$ ppm) im typischen Bereich für Cyclopentadienyl-Protonen. Ein weiteres Multiplett wurde bei $\delta = 0.47$ ($^1J_{\text{H,P}} + ^2J_{\text{H,P}} = 160$ Hz) ppm detektiert und ist mit dem von Green *et al.* für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{HPPH})]$ berichteten ($\delta = 0.19$ ppm; $^1J_{\text{H,P}} + ^2J_{\text{H,P}} = 160$ Hz) vergleichbar.^[304] Dies spricht für die Bildung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{HPPH})]$ (**24**). Für die Methylgruppen werden zwei Resonanzen ($\delta = 0.24$ und 0.14 ppm) beobachtet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt entsprechende Signale in den erwarteten Bereichen. Eine Verschiebung bei $\delta = -11.5$ ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum bestätigt den Erhalt der verbrückenden Si_2 -Einheit. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Dublett ($\delta = -203.83$ ppm; $^1J_{\text{P,H}} = 10.95$ Hz) erhalten, welches in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{HPPH})]$ ($\delta = -203$ ppm) ist.^[304] Zur Bestätigung der Konstitution wurden Röntgenbeugungs-Experimente am Einkristall durchgeführt. Geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung in Dichlormethan erhalten werden.

Komplex **24** kristallisiert in Form roter Plättchen in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmc2_1$ (*Abbildung 57*). Im unabhängigen Teil der Einheitszelle ist nur ein halbes Molekül vorhanden. Die zweite Hälfte wurde durch Spiegelung an der Mo1-P1-P2 -Ebene erzeugt. Analog zu dem unverbrückten Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{HPPH})]$ von Green *et al.*, der durch Cannillo und Mitarbeiter strukturell belegt wurde, ist ein dreigliedriger Cyclus aus einem Molybdänatom und zwei Phosphoratomen zu beobachten. Dabei sind die Mo-P Abstände ($256.51(9)$ und $256.73(9)$ pm) etwas länger, aber trotzdem in guter Übereinstimmung mit den von Cannillo *et al.* berichteten (255.0 und 253.6 pm). Ebenso nahezu identisch mit den Werten der literaturbekannten Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{HPPH})]$ (214.6 pm) sind der P1-P2 -Abstand ($213.7(2)$ pm) und der P1-Mo1-P2 -Winkel ($49.22(3)^\circ$; $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{HPPH})]$: 49.9°).^[271] Die P-P -Bindung liegt damit zwischen einer

P=P-Doppelbindung [(Me₅C₅)-P=P-(C₅Me₅): 203.1(3) pm, (tBu)₃C₆H₂-P=P-C₆H₂(tBu)₃: 203.4(2) pm]^[302-303] und einer P–P-Einfachbindung (P₄: 221 pm). Dieser Befund lässt einerseits eine Beschreibung der Bindungssituation als η²-gebundenes Diphosphen oder andererseits als cyclo-Metalladiphosphopropan zu (s. S. 42).

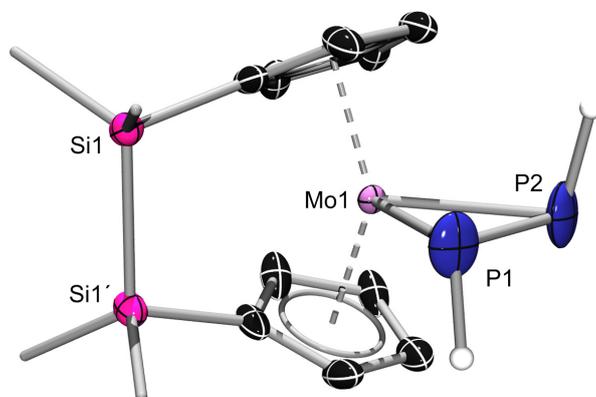


Abbildung 57: Struktur von **24** im Festkörper. Die zweite Hälfte des Moleküls wurde durch eine σ -Symmetrieoperation der asymmetrischen Einheit generiert. Die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen sind, ebenso wie die Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–P1 256.51(9), Mo1–P2 256.73(9), P1–P2 213.7(2), Si1–Si2 235.3(1); P1–Mo1–P2 49.22(3), α 46.67(6), β 6.1, δ 138.9.

Die Länge der Si1–Si1'-Bindung (235.3(1) pm) ist im erwarteten Bereich und vergleichbar mit den Restlichen in dieser Arbeit. Ob eine *cis*- oder *trans*-Anordnung der Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome vorliegt lässt sich anhand der erhaltenen Daten symmetriebedingt nicht bestimmen. Die in *Abbildung 57* gezeigte *trans*-Konfiguration ist aus thermodynamischer Sicht günstiger und somit am wahrscheinlichsten. In Lösung ist eine Fluktuation zu erwarten, sodass eine NMR-spektroskopische Zuordnung nicht möglich ist. Der Winkel zwischen den beiden Cyclopentadienyl-Ringen (46.67(6)°) ist, als direkte Folge der Verbrückung, im Vergleich zu dem in [(η⁵-C₅H₅)₂Mo(HPPH)] (43.08°) leicht vergrößert. Die Auslenkung der Siliziumatome aus den C₅H₄-Ebenen beträgt 6.1° und ist damit im erwarteten Bereich.

2.3 Reaktivität gegenüber Platin(0)-Verbindungen

Wie bereits nachgewiesen werden konnte, zeigen die beiden im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexe bei der Umsetzung mit den gleichen Substraten zum Teil eine stark unterschiedliche Reaktivität. Infolgedessen wurden, in Analogie zu früheren Arbeiten im Arbeitskreis Braunschweig,^[242, 244] Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von **1** gegenüber Platin(0)-Verbindungen angestellt. Eine Lösung des Dihydrid-Komplexes und $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ wurde auf 90 °C erhitzt und der Verlauf der Reaktion mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Neben der Bildung von unkoordiniertem PCy_3 ($\delta = 9.87$ ppm) konnten zwei weitere Produkte detektiert werden. Für eines davon war eine Identifizierung als *trans*- $[(\text{PCy}_3)_2\text{PtH}_2]$ ($\delta = 52.81$ ppm; $^1J_{\text{P,Pt}} = 2873$ Hz) möglich. Das zweite Produkt liefert ein Signal bei $\delta = 84.49$ ppm, welches von zwei Platin-Satelliten flankiert ist ($^1J_{\text{P,Pt}} = 3304$ Hz und $^2J_{\text{P,Pt}} = 245$ Hz). Dies lässt auf einen vergleichbaren dreikernigen Pt-Mo-Pt-Komplex schließen, wie der von Braunschweig *et al.* bereits berichtete.^[244] Nach Aufarbeitung konnte der Komplex als ein roter Feststoff (**25**) isoliert werden (Abbildung 58).

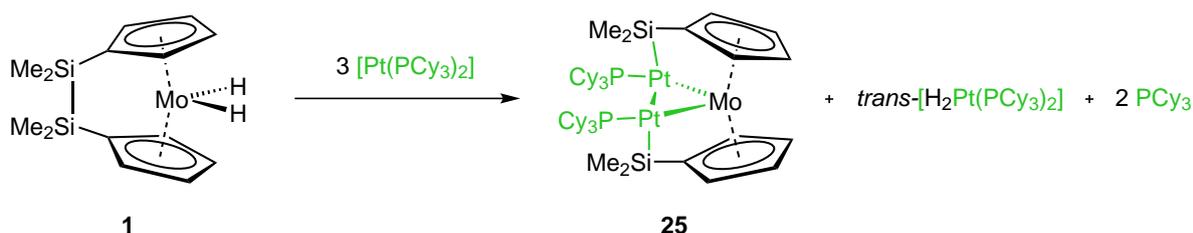


Abbildung 58: Reaktion des ungespannten Molybdänocenophandihydrids **1** mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ zu **25**.

Dieser zeigt im ^1H -NMR-Spektrum vier Signale ($\delta = 5.10, 4.63, 4.22$ und 3.86 ppm) für die Cyclopentadienyl-Ringe, sowie ein Multipllett ($\delta = 1.15\text{--}2.34$ ppm) für die Cyclohexyl-Reste. Für die Methyl-Gruppen werden zwei Singulett ($\delta = 0.74$ und 0.55 ppm) detektiert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist mit der Formulierung von **25** als $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]\}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}]$ im Einklang. Die Resonanz im ^{29}Si -NMR-Spektrum ($\delta = -15.2$ ppm) ist im Vergleich zu der des literaturbekannten dreikernigen Komplexes ($\delta = -0.7$ ppm) deutlich zu niedrigeren Frequenzen verschoben und in guter Übereinstimmung mit denen anderer Platin-substituierter Silane ($\delta = -22.7$ bis -7.1 ppm).^[333] Dies lässt auf eine oxidative Addition der Si-Si-Bindung an ein oder mehrere Platin-Fragmente schließen. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **25** werden die Pt-Satelliten nicht beobachtet. Die Elementaranalyse weist wegen Spuren von freiem Phosphan einen erhöhten Kohlenstoffwert auf.

Da die Struktur von **25** durch NMR-Daten nicht zweifelsfrei belegt werden kann, wurde ein Röntgenbeugungs-Experiment durchgeführt. Geeignete Einkristalle ließen sich aus einer Lösung in Toluol durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur erhalten.

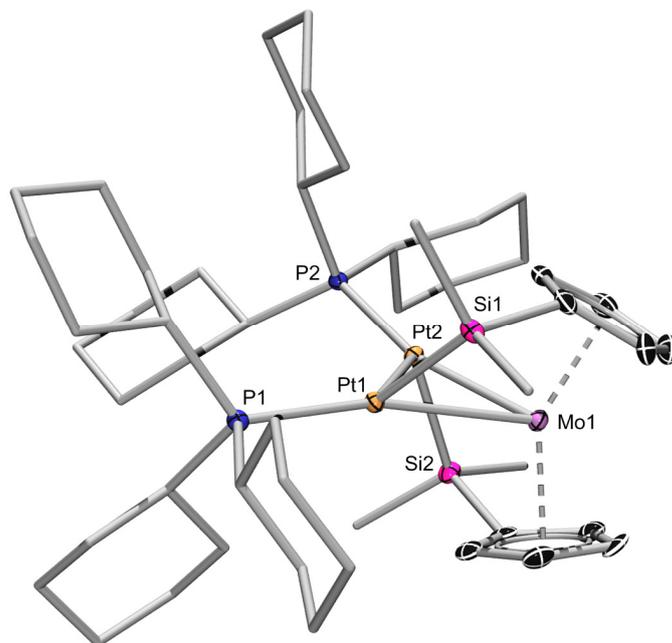


Abbildung 59: Molekülstruktur von **25**. Die thermischen Ellipsoide der Cyclohexyl- und der Methylgruppen sind, ebenso wie die Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome, nicht dargestellt. Die übrigen thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–Pt1 274.26(4), Mo1–Pt2 270.61(4), Pt1–Pt2 278.22(2), Pt1–Si1 228.4(2), Pt2–Si2 227.2(2), Pt1–P1 227.4(2), Pt2–P2 226.2(2); Pt1–Mo1–Pt2 61.41(1), Si1–Pt1–Pt2 107.95(3), Si2–Pt2–Pt1 104.63(3), P1–Pt1–Mo1 166.26(3), P2–Pt2–Mo1 165.90(3), P1–Pt1–Pt2 129.75(3), P2–Pt2–Pt1 127.04(3), α 35.0(2), β 30.6, β 27.5, δ 145.6.

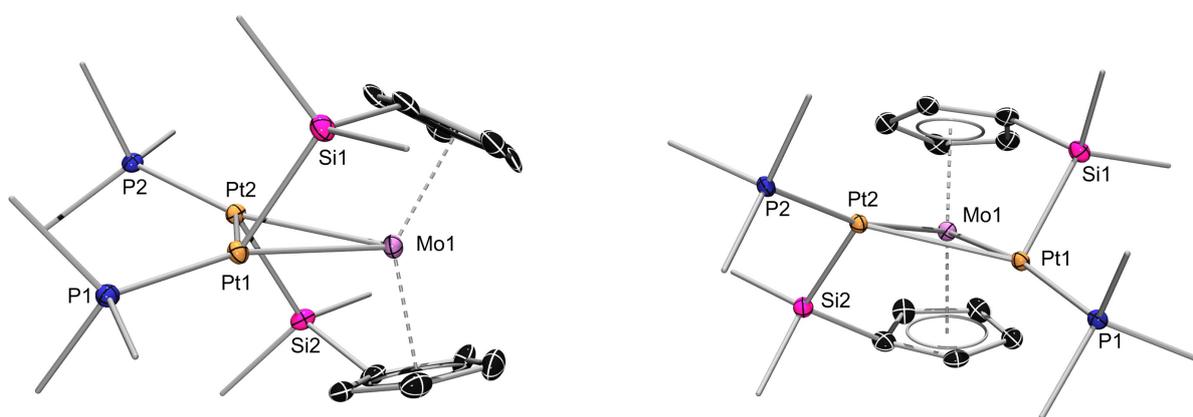


Abbildung 60: Alternative Darstellung der vereinfachten Molekülstruktur von **25**.

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ in Form roter Blöcke (*Abbildung 59 und 60*). Die beiden Platinatome bilden zusammen mit dem Molybdänatom einen dreigliedrigen Cyclus und sind Teil der verbrückenden Si-Pt-Pt-Si-Einheit. Aufgrund des Einbaus der Platinatome in das Molybdänocenophan-Gerüst erfolgt eine starke Verzerrung der quadratisch planaren Koordination. Der Si1-Pt1-Pt2- ($107.95(3)^\circ$) und der Si2-Pt2-Pt2-Winkel ($104.63(3)^\circ$) weichen stark von 180° , die für einen quadratisch planaren Komplex erwartet werden, ab und sind im Bereich einer tetraedrigen Koordination (109.5°). Eine Abweichung von der linearen Anordnung wird auch in den P1-Pt1-Mo1- ($166.26(3)^\circ$) und P2-Pt2-Mo1-Winkeln ($165.90(3)^\circ$) verzeichnet, wenn auch diese bei weitem nicht so stark ausgeprägt ist. Der Pt1-Pt2-Bindungsabstand beträgt $278.22(2)$ pm und ist damit deutlich kürzer als in anderen Pt_2 -Verbindungen ($286.57(3)$ pm; $299.47(2)$ pm),^[244, 334] aber länger als in $[Pt_2Mo(\mu-CO)_3(\mu-PPh_2)Cp(PPh_3)_2]$ ($260.48(3)$ pm).^[335] Die Pt–Mo Abstände ($274.26(4)$ und $270.61(4)$ pm) sind mit denen von Braunschweig *et al.* für zwei- und dreikernige Pt-Mo-Komplexe vergleichbar ($268.21(3)$ – $283.36(8)$ pm).^[242, 244] Auffallend ist die, nicht unerhebliche, Verkürzung der Pt–Si-Bindungen ($228.4(2)$ und $227.2(2)$ pm) im Vergleich zu literaturbekannten Abständen (~ 234 – 238 pm).^[68, 334] Der Kippwinkel der beiden C_5H_4 -Ringe beträgt $35.0(2)^\circ$ und ist damit kleiner als in dem strukturverwandten Komplex **15** ($41.50(5)^\circ$). Die Auslenkung der beiden Siliziumatome aus den jeweiligen Cyclopentadienyl-Ebenen (β_1 30.6 und β_2 27.5°) liegt zwischen den Werten die im Bis(*ansa*)-Komplex **2** (48.7 und 48.9°)^[110] bzw. im Komplex **15** (19.4 und 19.1°) gefunden wurden.

Die Synthese des Komplexes **25** zeigt, dass eine Insertion von Platin-Fragmenten auch in die E–E-Bindung von ungespannten [2]Metalloenophanen möglich ist. Dabei wird nicht, wie von gespannten Metalloenophanen bekannt, nur ein Platin-Fragment in das Produkt eingebunden, sondern, wie bereits von Braunschweig *et al.* für Komplex **2** berichtet wurde, zwei Fragmente. Eine analoge Reaktion mit $[Pt(PEt_3)_3]$ war bislang nicht erfolgreich.

Wie in diesem Abschnitt gezeigt werden konnte eignet sich der Dihydrid-Komplex **1** zur Hydrierung von ausgewählten Mehrfachbindungs-Systemen. Neben dem jeweiligen Hydrierungsprodukt wird der Bis(*ansa*)-Komplex **2** als Nebenprodukt gebildet. Unter dem Aspekt der Möglichkeit zur Rehydrierung von **3** zum Dihydrid-Komplex scheint eine Verwendung als Katalysator denkbar. Dafür bedürfen die einzelnen Prozesse jedoch einer

Optimierung und Reaktionen von **3** mit dem gebildeten Hydrierungsprodukt müssen ausgeschlossen werden.

In weiteren Untersuchungen offenbarte sich **1** als ein *ansa*-Derivat eines klassischen Molybdänocendihydrides. Umsetzungen mit Chalkogenen und weißem Phosphor führten zu vergleichbaren Ergebnissen, wie sie für die unverbrückten Analoga gefunden wurden.

Ein bemerkenswerter Befund konnte aus der Reaktion von **1** mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ erhalten werden. Die Insertion von zwei Platin-Fragmenten in die Si–Si-Brücke stellt eine, für ungespannte Metallocenophane absolut untypische Reaktion dar und wird in dieser Art eher den gespannten *ansa*-Metallocenen zugeschrieben.

III Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität des [1],[1]Disilamolybdänocenophanes $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**2**) gegenüber unterschiedlichen Substraten untersucht. In vorangegangenen Studien der Arbeitsgruppe Braunschweig wurde die Reaktivität gegenüber homoatomaren ungesättigten Substraten bereits ausführlich betrachtet.^[242-243] Das Reaktionsverhalten von **2** gegenüber heteroatomaren, sowie unsymmetrischen ungesättigten Substraten wurde dabei jedoch nur unzureichend untersucht. Infolgedessen wurde der Komplex **2** mit dem sterisch wenig anspruchsvollen N-Heterocyclischen Carben IMe umgesetzt. Dabei wird neben der Koordination des Carbens an das Molybdänatom eine Si-Si-Bindung ausgebildet (**4**; *Abbildung 61*). Mit sterisch anspruchsvolleren Carbenen wird hingegen keine Reaktion beobachtet.

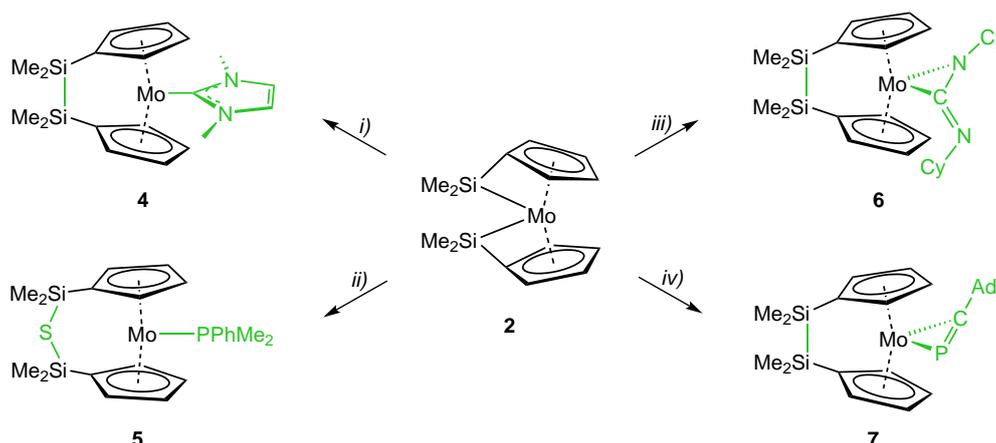


Abbildung 61: Reaktionen des Bis(*ansa*)-Komplexes **2** mit verschiedenen ungesättigten Substraten. *i*) IMe; *ii*) PhMe₂PS; *iii*) DCC; *iv*) P=CAd (Ad = adamantyl).

Bei der Verwendung von heteroatomaren ungesättigten Verbindungen erfolgen je nach Substrat unterschiedliche Reaktionen. Während die S-P-Bindung des Dimethyl(phenyl)-Phosphansulfides komplett gespalten wird und die beiden Fragmente an unterschiedlichen Orten im Produktmolekül (**5**) eingebaut werden, erfolgt bei anderen Verbindungen eine *side-on*-Koordination (*Abbildung 61*). Diese wird sowohl bei der Umsetzung mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (**6**), als auch mit 1-Adamantylphosphaethin (**7**) beobachtet (*Abbildung 61*). Verbindung **7** stellt damit den ersten strukturell charakterisierten Adamantylphosphaethin-Komplex dar. In beiden Fällen wird die Koordination von der

Bildung einer verbrückenden Si–Si-Bindung begleitet. Die Reaktion von **2** mit Dimesitylborylacetylen resultiert zunächst ebenfalls in einer *side-on*-Koordination des Alkins (**8**). Der gespannte Dreiring lagert allerdings durch Insertion des Molybdänatoms in die C–H-Bindung um wodurch ein ungespannter *ansa*-Molybdänocen-Hydrid-Komplex gebildet wird. (**9**; *Abbildung 62*).

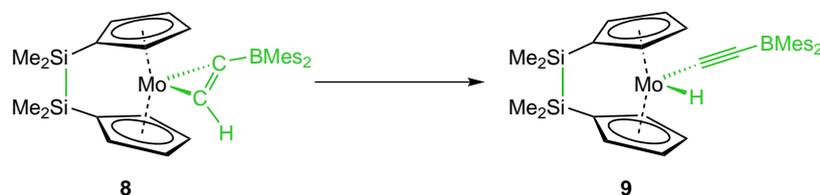


Abbildung 62: CH-Bindungsaktivierung des Alkin-Liganden im Komplex **8**.

In weiteren Experimenten wurde das Reaktionsverhalten des Bis(*ansa*)-Komplexes gegenüber E–H-Funktionalitäten untersucht. Dafür wurden, neben der strukturellen Charakterisierung des bekannten Silyl-Komplexes (**10**), auch Umsetzungen mit primären Aminen sowie *N,N'*-Diphenylhydrazin durchgeführt (*Abbildung 63*). Primäre Amine greifen die Si–Mo-Bindung an und bilden 1,1'-Aminosilyl-substituierte Molybdänocendihydride (**11** und **12**). Die N–H-Bindung von *N,N'*-Diphenylhydrazin reagiert hingegen nicht in einer ähnlichen Art und Weise. Stattdessen erfolgt die Spaltung der N–N-Bindung zu Anilin und dem Nitren-Komplex **13** (*Abbildung 63*).

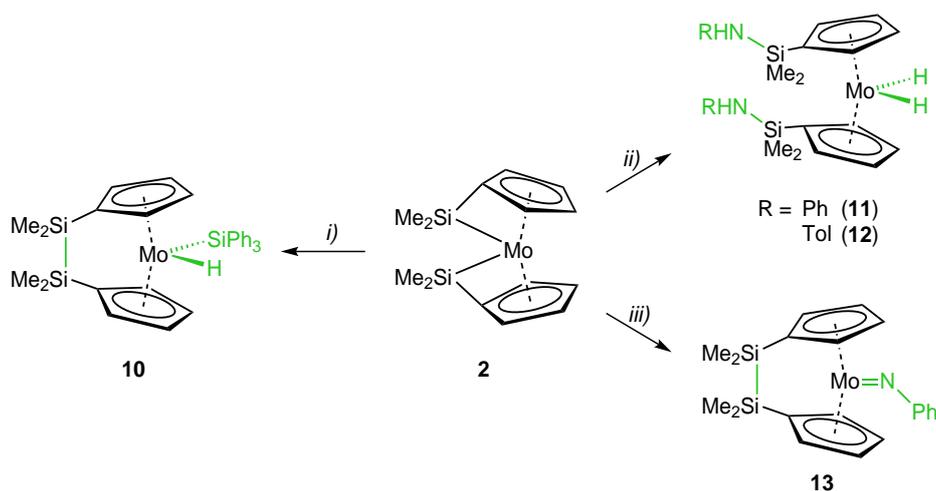


Abbildung 63: Umsetzung von **2** mit Substraten mit E–H-Funktion. *i*) HSiPh_3 ; *ii*) H_2NR (R = Ph, Tol); *iii*) Ph(H)NN(H)Ph .

Angeregt durch diesen Befund wurden weitere Studien zur Reaktivität des Bis(*ansa*)-Komplexes gegenüber E–E-Bindungen durchgeführt (*Abbildung 64*). In erwarteter Weise

reagierte der Komplex dabei mit Diphenyldisulfid unter Spaltung der beiden Si–Mo-Bindungen. Die resultierende Ausbildung der Si–Si-Bindung wurde von der Spaltung der S–S-Bindung des Substrates und Koordination der Thiolat-Reste an das zentrale Molybdänatom begleitet (**14**).

Aufgrund seiner ausgeprägten Molekülspannung schien es vielversprechend den Bis(*ansa*)-Komplex zur Aktivierung von kleinen Molekülen zu nutzen. Vor allem die Aktivierung und Fragmentierung von weißem Phosphor (P_4) war, in Anbetracht der breiten Anwendungsmöglichkeiten und der problematischen industriellen Prozessführung, von besonderem Interesse.

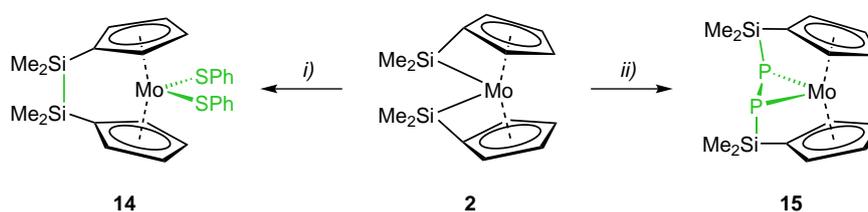


Abbildung 64: Reaktivität von **2** gegenüber Substraten mit E–E-Bindung. *i*) PhSSPh; *ii*) P_4 .

Durch die Reaktion des Bis(*ansa*)-Komplexes mit weißem Phosphor konnte der P_4 -Tetraeder erfolgreich fragmentiert, funktionalisiert und in das Molybdänocenophan-Gerüst eingebunden werden (*Abbildung 64*). Das erhaltene *ansa*-Metallocen **15** weist ein ungewöhnliches Strukturmotiv auf, in dem die verbrückende Einheit mit dem zentralen Metallatom wechselwirkt. Der kurze P–P-Bindungsabstand im MoP_2 -Dreiring lässt eine Beschreibung sowohl als *side-on* koordiniertes Diphosphen, als auch als Molybdän-gebundenes Diphosphan zu. Für ein besseres Verständnis der Bindungssituation wurden in Kooperation mit Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die berechneten Wiberg-Bindungs-Indizes zeigen für alle Bindungen eine Ordnung erster Art an. Trotzdem konnte bei Analyse der Bindungorbitale eine konstruktive π - π -Wechselwirkung zwischen den beiden Phosphorzentren gefunden werden.

Weitere Versuche zur Aktivierung kleiner Moleküle wurden gegenüber Distickstoff und Diwasserstoff unternommen. Der Bis(*ansa*)-Komplex zeigte dabei eine enorme Empfindlichkeit gegenüber Spuren von Feuchtigkeit im N_2 -Gas, eine Reaktion mit dem zweiatomigen Gas erfolgte jedoch nicht. Dagegen konnte die Generierung des Dihydrid-Komplexes **1** durch eine Reaktion von **2** mit H_2 beobachtet werden.

Zusammenfassend wurde die bemerkenswerte Reaktivität des Bis(*ansa*)-Komplexes **2** hervorgehoben. Auf der Grundlage seiner Bindungssituation und der vorgenannten Reaktivität ist eine eindeutige Zuordnung des [1],[1]Disilamolybdänocenophanes **2** zu einer der bekannten Klassen von Metallocenen (d. h. ungespannte, gespannte, *tuck-in*) nicht möglich. Die Einordnung von **2** als Bindeglied zwischen den einzelnen Klassen scheint am treffendsten.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Reaktivität des Dihydrid-Komplexes **1** betrachtet. Abgesehen von der Generierung des Bis(*ansa*)-Komplexes **2** unter photolytischen Bedingungen, ist die Reaktivität dieser Verbindung nicht erforscht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber ungesättigten Substraten, Verbindungen mit E–E-Bindungen, sowie Pt(0)-Komplexen untersucht.

Versuche zur Dihydrierung von C≡C-Dreifachbindungen offenbarten eine *cis*-Selektivität, sowie die Bildung des Bis(*ansa*)-Komplexes **2** als Nebenprodukt (*Abbildung 65*). Aus diesem Befund lassen sich zwei mögliche Mechanismen ableiten: a) ein konzertierter Prozess, in dem die Spaltung der Mo–H- und Si–Si-Bindungen, sowie die Bildung der Mo–Si-Bindungen zeitgleich erfolgt; oder b) ein Mechanismus analog zu jenem, der bereits für den Photolyse-Prozess postuliert wurde. In diesem tritt eine hochreaktive 16-Elektronen-Spezies auf, welche unmittelbar weiterreagiert und den Bis(*ansa*)-Komplex **2** bildet.

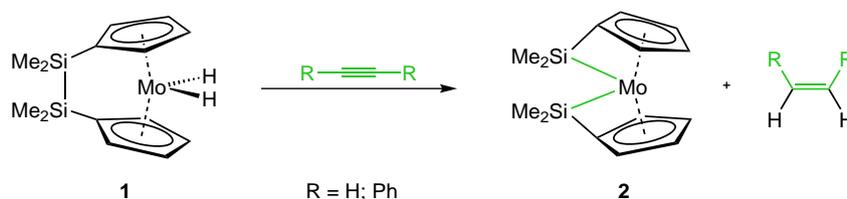
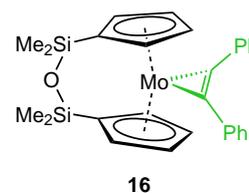


Abbildung 65: Dihydrierung von Alkinen durch **1**.

Die Unterbindung der oxidativen Addition der Si–Si-Bindung an das Metall konnte durch die Verwendung des Siloxan-verbrückten Dihydrid-Komplexes **3** erreicht werden. Ein η^2 -*cis*-Stilben-Komplex konnte zu keinem Zeitpunkt detektiert werden. Da ausschließlich der η^2 -koordinierte Acetylen-Komplex **16** isoliert wird, muss die Bildung einer 16-Elektronen-Spezies als Intermediat angenommen werden. Die Analyse der Molekülstruktur zeigte relativ lange Mo–C-Bindungen zum η^2 -gebundenen Liganden. Infolgedessen wurde **16** zur Entfernung des Alkins thermisch und photochemisch behandelt. Die Photolyse brachte ein



Oxo-Molybdänocenophan-Dimer (**17**) hervor. Die Dihydrierung von Paraformaldehyd durch **1** zu Methanol konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden. Es stellte sich heraus, dass das gebildete Methanol mit dem ebenfalls gebildeten Bis(*ansa*)-Komplex zu $[(\eta^5\text{-}\{(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si}\})\text{C}_5\text{H}_4\text{)}_2\text{MoH}_2]$ weiterreagiert.

Um das Reaktivitätspotential des Dihydrid-Komplexes weiter zu testen, erfolgten Umsetzungen mit Verbindungen mit E–E-Bindungen sowie Elementen der 5ten und 6ten Hauptgruppen (*Abbildung 66*). Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion mit Diphenyldisulfid stark von der Stöchiometrie abhängig ist. Wird nur ein Äquivalent Disulfid eingesetzt, wird ausschließlich der gemischte Thiolat-Hydrid-Komplex **18** erhalten. Die zweite Hälfte des Disulfids wird als Thiophenol in der Reaktionslösung nachgewiesen. Im Gegensatz dazu bilden sich Komplex **14** und zwei Äquivalente Thiophenol wenn zwei Äquivalente Disulfid eingesetzt werden. Die beiden Komplexe **14** und **18** lassen sich durch Kommutierungsreaktionen mit Diphenyldisulfid beziehungsweise **1** ineinander überführen.

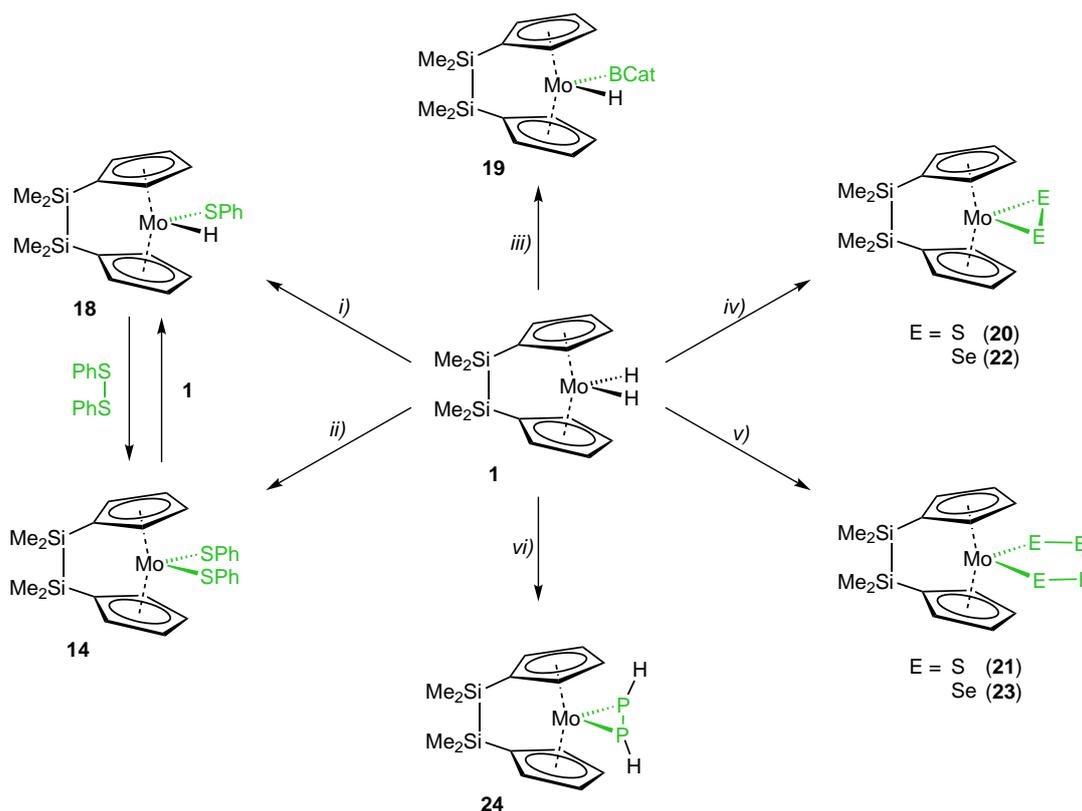
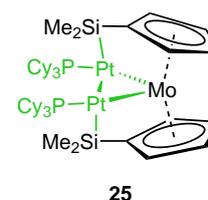


Abbildung 66: Reaktivität des Dihydrid-Komplexes **1** gegenüber E–E-Bindungen. *i*) 1 Äq. PhSSPh; *ii*) 2 Äq. PhSSPh; *iii*) CatBBCat; *iv*) 3 Äq. S bzw. Se; *v*) 5 Äq. S bzw. Se; *vi*) P₄.

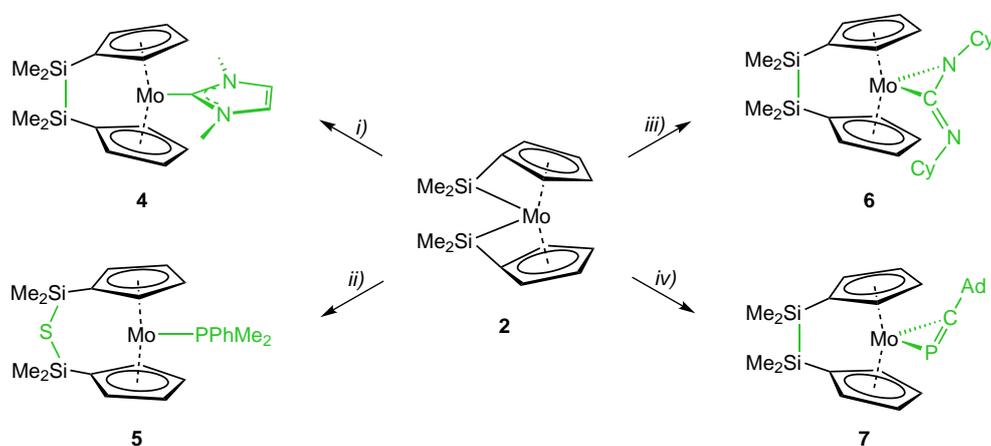
Bei der Umsetzung von **1** mit Bis(catechol)diboran wird (auch bei einem großen Überschuss an Diboran) lediglich die Bildung des gemischten Boryl-Hydrid-Komplexes **19** und Catecholboran beobachtet (*Abbildung 66*). Eine Dihydrierung wird auch bei der Reaktion mit *trans*-Azobenzol registriert. Die einzelnen Reaktionsprodukte konnten mittels NMR-Spektroskopie identifiziert, jedoch aufgrund der ähnlichen Eigenschaften nicht getrennt und isoliert werden. Der erste Schritt in dieser Reaktion ist, ebenso wie bereits bei C≡C-Dreifachbindungen beobachtet, eine Dihydrierung der N=N-Doppelbindung. Die Reaktivitätsstudien gegenüber den Elementen der 6ten Hauptgruppe zeigten ebenfalls eine Stöchiometrie-Abhängigkeit bezüglich der gebildeten Produkte und konnte durch Isolierung von MoE₂-Dreiringe (**20**, **22**), als auch fünfgliedrige MoE₄-Cyclen (**21**, **23**) belegt werden (*Abbildung 66*). Die Hydrid-Liganden werden auf die Substrate übertragen und in Form von H₂E (E = S, Se) in der Reaktionslösung nachgewiesen. Bei der Umsetzung von **1** mit weißem Phosphor erfolgt, analog zur Reaktion von **2**, eine Fragmentierung des P₄-Tetraeders. In diesem Fall koordiniert eine dihydrierte P₂-Einheit an das Molybdänatom (**24**). Der kurze P–P-Bindungsabstand lässt auf eine Bindungssituation zwischen der eines *side-on* gebundenen Diphosphens und eines Metalla-diphosphacyclopropans schließen, wie es auch für **15** diskutiert wurde.

Wie gezeigt werden konnte, besitzen die beiden Komplexe – der Bis(*ansa*)-Komplex **2** und der Dihydrid-Komplex **1** – eine ähnliche Reaktivität. Versuche zur Umsetzung von **1** mit Pt(0)-Verbindungen brachten einen drei-gliedrigen Metallacyclus, bestehend aus einem Molybdänatom und zwei Platinatomen, hervor. Solche Reaktionen sind für ungespannte Metallocenophane im Allgemeinen kaum bekannt. Ebenso wie in den vorherigen Reaktionen erfolgt die Übertragung der beiden Hydrid-Liganden auf das Substrat unter Bildung eines *trans*-Platin(II)-Dihydrid-Komplexes. Der Molybdän-Komplex reagiert hingegen mit zwei Äquivalenten [Pt(PCy₃)₂] unter oxidativer Addition der Si–Si-Bindung zu Verbindung **25**.



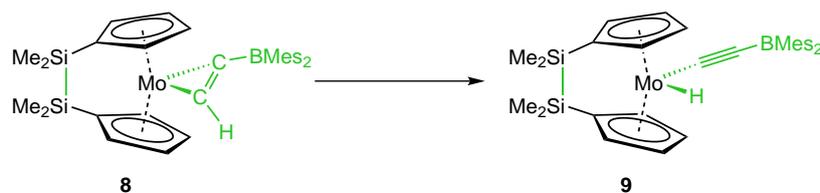
IV Summary

In the present work the reactivity of [1],[1]disilamolybdenocenophane [$\{\kappa_{\text{Si}};\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)}\text{(C}_5\text{H}_4\text{)}\}_2\text{Mo}$] (**2**) is documented. Previous studies from the Braunschweig group described the reactivity of **2** towards homoatomic unsaturated substrates.^[242-243] However, the reaction behaviour of **2** towards heteroatomic as well as unsymmetrical unsaturated compounds was only briefly studied. Subsequently, complex **2** was treated with the sterically less demanding N-heterocyclic carbene IMe which resulted in the coordination of the carbene to the molybdenum atom along with the formation of a Si–Si bond (**4**; *Scheme 1*). However, with sterically more demanding carbenes no reaction has been observed.



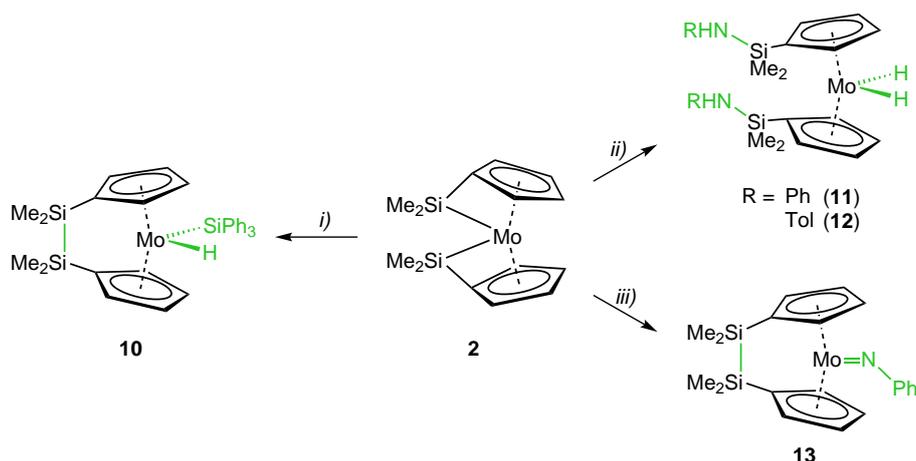
Scheme 1: Reactions of the bis(*ansa*) complex **2** with various unsaturated substrates. *i*) IMe; *ii*) PhMe₂PS; *iii*) DCC; *iv*) P≡CAd (Ad = adamantyl).

Treatment of **2** with diverse heteroatomic unsaturated compounds results in different reactivity depending on the substrate. While the S–P bond of dimethyl(phenyl)phosphine sulfide is completely cleaved and both fragments end up bound to different positions of the product molecule (**5**), the *side-on* coordinated products (**6** and **7**) are obtained from the reactions of **2** with *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide and 1-adamantylphosphaalkyne, respectively (*Scheme 1*). Compound **7** thus represents the first structurally characterised adamantylphosphaalkyne complex. In both cases the coordination is accompanied by the formation of a bridging Si–Si bond. The reaction of **2** with dimesitylborylacetylene results initially in a *side-on* coordinated alkyne (**8**). However, the strained three-membered ring undergoes a facile rearrangement by the insertion of the molybdenum atom into the C–H bond, thus giving rise to an unstrained *ansa*-molybdenocene hydride complex (**9**; *Scheme 2*).



Scheme 2: CH bond activation of the alkynyl ligand of complex **8**.

Additionally, the reactivity of the bis(*ansa*)complex with E–H functionalities was investigated. Beside the structural characterisation of the known silyl-complex (**10**), reactions with primary amines and *N,N'*-diphenyl hydrazine were performed (*Scheme 3*). Primary amines react at the Si–Mo bond of **2** to form 1,1'-aminosilyl-substituted molybdenocenophane dihydrides (**11** and **12**). However, the N–H bond of *N,N'*-diphenyl hydrazine did not undergo a similar reaction. Instead the cleavage of the N–N bond takes place, forming aniline and the nitrene complex **13** (*Scheme 3*).

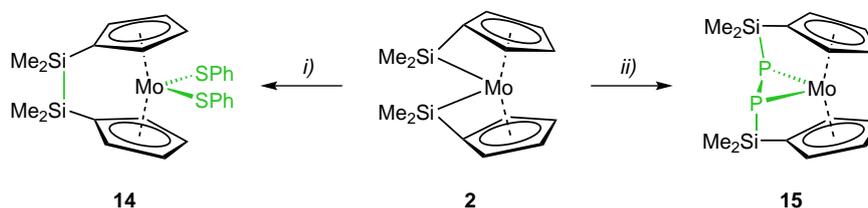


Scheme 3: Treatment of **2** with E–H functionalised substrates. *i*) HSiPh₃; *ii*) 2 eq. H₂NR (R = Ph, Tol); *iii*) Ph(H)NN(H)Ph.

Motivated by this result, further studies regarding the reactivity of the bis(*ansa*)complex **2** towards E–E bonds were conducted (*Scheme 4*). As expected, complex **2** reacts with diphenyl disulfide with the cleavage of both Si–Mo bonds. The resulting formation of a Si–Si bond was accompanied by the cleavage of the S–S bond of the substrate and coordination of the thiolate moieties to the central molybdenum atom (**14**).

Due to its distinct molecular strain it seemed promising to exploit the bis(*ansa*)complex **2** for activating small molecules. Given its broad application and problematic industrial processing, the activation and fragmentation of white phosphorus (P₄) is of special interest.

By the reaction of the bis(*ansa*)complex with white phosphorus, the P₄ tetrahedron could successfully be fragmented, functionalised and incorporated into the molybdenocenophane framework (*Scheme 4*).



Scheme 4: Reactivity of complex **2** towards E–E bonds. *i*) PhSSPh; *ii*) P₄.

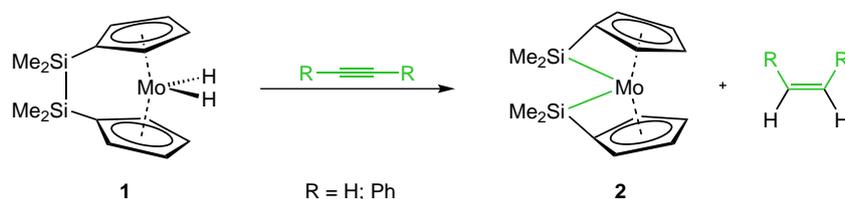
The obtained *ansa*-metallocene **15** shows a unique structural motif with the bridging unit interacting with the central metal atom. The short P–P bond distance within the MoP₂ three-membered cycle supports the description as a *side-on* coordinated diphosphane as well as a molybdenum bonded diphosphane. For a better understanding of the bonding situation quantum chemical calculations have been carried out in cooperation with Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla. The calculated Wiberg bond indices show a bond order of one for all bonds, also for the P–P bond. However, a constructive π - π interaction between the two phosphorus centres is found by bond orbital analysis.

Further attempts at the activation of small molecules were performed with respect to dinitrogen and dihydrogen. The bis(*ansa*)complex shows an enormous sensitivity towards traces of moisture in the N₂ gas. A reaction with the diatomic gas did not take place. In contrast, the dihydride complex **1** was formed by treatment of **2** with H₂.

Overall, the remarkable reactivity of the bis(*ansa*)complex **2** was highlighted. Based on its bonding situation and aforementioned reactivity, a distinct categorisation of the [1],[1]disilamolybdenocenophane **2** to one of the known classes of metallocenes (unstrained, strained, *tuck-in*) is not possible. A classification of **2** as a link between the individual classes seems to be the most appropriate.

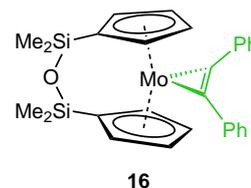
The second part of this work focuses on the reactivity of the dihydride complex **1**. Apart from the generation of the bis(*ansa*)complex **2** under photolytic conditions the reactivity of compound **1** was not investigated. In the scope of this work the reactivity of **1** towards unsaturated substrates, compounds containing E–E bonds, as well as Pt(0) complexes, has been studied.

Experiments on the dihydrogenation of C≡C triple bonds revealed a *cis*-selectivity, as well as the formation of the bis(*ansa*)complex **2** as byproduct (*Scheme 5*). From this finding two possible mechanisms can be deduced: a) a concerted process with the simultaneous cleavage of the Mo–H and Si–Si bonds and the formation of the Mo–Si bonds; or b) a mechanism analogous to the one postulated for the photolytic process. Therein a highly reactive 16 electron species arises which immediately reacts to form the bis(*ansa*)complex **2**.



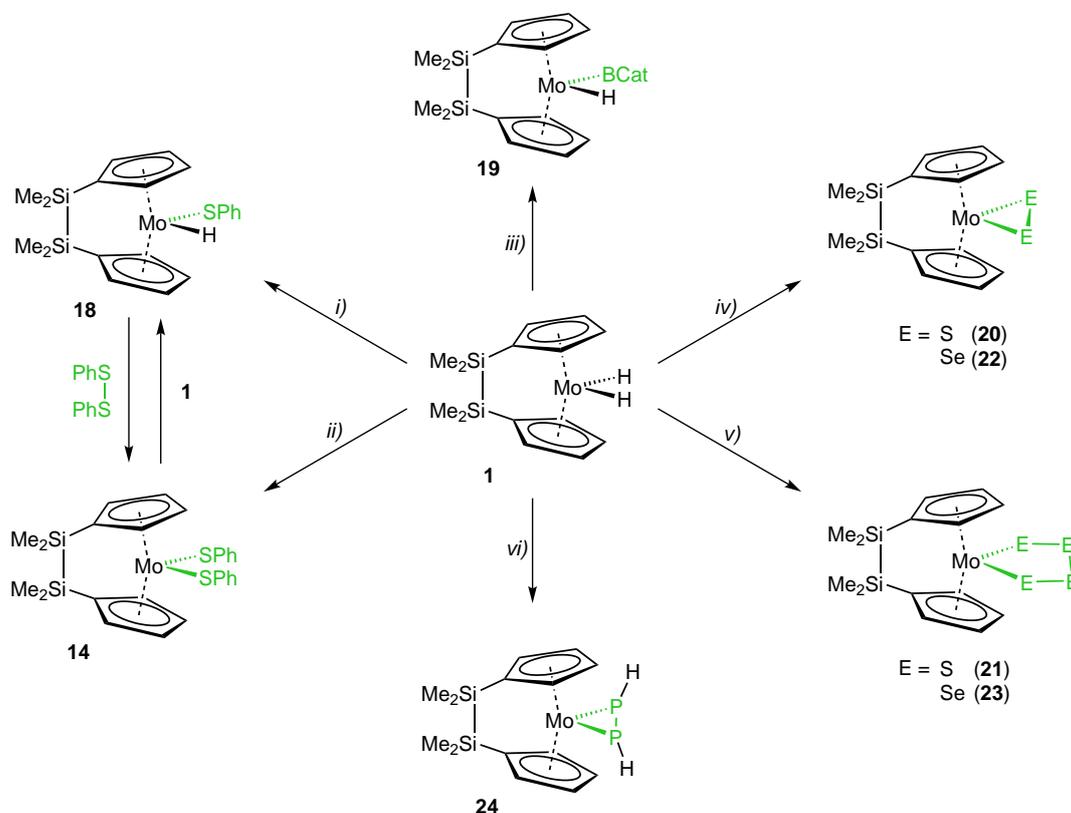
Scheme 5: Dihydrogenation of alkynes by **1**.

The oxidative addition of the Si–Si bond to the metal was prevented by using the siloxane-bridged dihydride complex **3**. A η^2 -*cis*-stilbene complex could not be detected. As the η^2 -coordinated acetylene complex **16** is the only product, a 16 electron complex can therefore be assumed as an intermediate. The molecule exhibits relatively long Mo–C separations to the η^2 -bound ligand. **16** was treated under thermal and photochemical conditions to remove the alkyne. The photolysis yielded an oxo-molybdenocenophane dimer (**17**). The dihydrogenation of paraformaldehyde by **1** to methanol was proven by ^1H NMR spectroscopy. It was found that the generated methanol reacts further with the also formed bis(*ansa*)complex to afford $[(\eta^5\text{-}\{(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si}\}\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$.



To study further the potential reactivity of the dihydride complex, reactions with E–E-bond-containing compounds as well as with elements of the 5th and 6th main groups have been carried out. It could be shown that the reaction with diphenyl disulfide is strongly dependent on the stoichiometry. Using only one equivalent of disulfide the mixed thiolate hydride complex **18** (*Scheme 6*) is exclusively formed. The second part of the disulfide is

detected as thiophenol in the reaction mixture. In contrast, complex **14** and two equivalents of thiophenol are formed when two equivalents of disulfide are used. Both compounds **14** and **18** can be converted into each other by commutation reaction with diphenyl disulfide or **1**, respectively (*Scheme 6*).

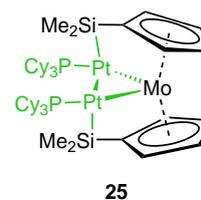


Scheme 6: Reactivity of the dihydride complex **1** towards E–E bonds. *i*) 1 eq. PhSSPh; *ii*) 2 eq. PhSSPh; *iii*) CatBBCat; *iv*) 3 eq. S or Se; *v*) 5 eq. S or Se; *vi*) P₄.

The reaction of **1** with bis(catecholato)diborane (even with a large excess) yields the mixed boryl hydride complex **19** and one equivalent catecholborane (*Scheme 6*). A dihydrogenation of the substrate also takes place when using *trans*-azobenzene. The individual products of this reaction could be identified by NMR spectroscopy but not be isolated due to their similar chemical properties. The first step in the reaction is the dihydrogenation of the N=N double bond as already observed for C≡C triple bonds. Reactivity studies regarding elements of the 6th main group also exhibit a strong dependency on the stoichiometry concerning the formed products, which is evidenced from the isolation of three-membered MoE₂ (**20**, **22**; *Scheme 6*) as well as five-membered MoE₄ cycles (**21**, **23**; *Scheme 6*). The hydride ligands are transferred to the substrates and detected as H₂E (E = S, Se) in solution. As in the case of **2**, a fragmentation of the P₄ tetrahedron takes place when **1** is reacted with white phosphorus. In

this case the dihydrogenated P_2 unit coordinates to the molybdenum atom (**24**; Scheme 6). The short P–P bond distance again supports a description of the bonding situation between that of a *side-on* coordinated diphosphene and a metalladiphosphacyclopropane, as considered for **15**.

It is explicit from the discussion that both complexes – the bis(*ansa*)complex **2** and the dihydride complex **1** – appear to have a similar reactivity. Treatment of **1** with Pt(0) compounds afforded a three-membered metallacycle containing one molybdenum and two platinum atoms. Such reactions are very rare for unstrained metallocenophanes. Both hydride ligands are transferred to the substrate as in previous reactions to form a *trans*-Pt(II) dihydride complex. The molybdenum complex itself reacts with another two equivalents of $[Pt(PCy_3)_2]$ with oxidative addition of the Si–Si bond to yield **25**.



V Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Arbeitstechnik

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung der üblichen Schlenk- und Kanülentechnik oder in einer Glovebox der Firma MBraun unter einer inerten Argonatmosphäre und mit trockenen, sauerstofffreien Lösemitteln durchgeführt. Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in der Regel in *J.-Young*-NMR-Rohren durchgeführt. Lösemittel wurden durch Erhitzen unter Rückfluss über geeigneten Trockenmitteln (Diethylether, Pentan, Hexan über Natrium-Kalium-Legierung, Tetrahydrofuran über Na/Benzophenon, Benzol, Toluol über Kalium) getrocknet, destilliert und über Molsieb (4 Å) gelagert. Deuterierte Lösemittel (C_6D_6 , d_8 -thf, CD_2Cl_2) wurden über Molsieb (4 Å; CD_2Cl_2 : 3 Å) getrocknet und durch mehrere *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast.

Die Photolyse von Reaktionen in kleinem Maßstab erfolgte bei Raumtemperatur in Quarz-NMR-Rohren unter Bestrahlung mit einer Hg/Xe-Bogenlampe (500 W) mit IR-Filter.

1.2 Analytik

NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 400 Spektrometer (1H : 400.1 MHz, ^{11}B : 128.4 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{29}Si : 79.5 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz, ^{77}Se : 76.3 MHz) aufgenommen. Die Messtemperatur betrug, soweit nicht anders angegeben, 296 K. Alle $^{11}B\{^1H\}$ -, $^{13}C\{^1H\}$ -, $^{29}Si\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden unter 1H -Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standard der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde das Restprotonensignal des Lösemittels (1H) oder das Lösemittelsignal selbst (^{13}C) herangezogen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm und bezieht sich auf $SiMe_4$ (1H , ^{13}C , ^{29}Si), $BF_3 \cdot OEt_2$ (^{11}B), 85% H_3PO_4 (^{31}P) oder Me_2Se (^{77}Se) als externen Standard. Die Zuordnung der Signale wurde durch 2D-NMR-Experimente (1H , ^{13}C -HSQC; 1H , ^{13}C -HMBC) durchgeführt. Die quantitative CHNS-Bestimmung wurde mit den Geräten vario MICRO CUBE der Firma Elementar Analysensysteme GmbH oder mit einem Analyzer, Typ CHNS 932 der Firma Leco Instrumente GmbH durchgeführt. GC-MS-Daten wurden auf einem Agilent 7890A Gas Chromatograph und einem Agilent 5975 Massendetektor aufgenommen.

DSC-Daten wurden auf einem Mettler Toledo Differential Scanning Calorimeter 423 aufgenommen.

1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt: $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (**1**),^[110] $[\{\kappa_{\text{Si}}\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**2**),^[110] $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (**3**),^[242] $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo(H)SiPh}_3]$ (**10**).^[242]

N,N'-Dimethyl-imidazol-2-ylidene (IME), Dimethyl(phenyl)phosphansulfide, weißer Phosphor (P₄), Dimesitylborylacetylen, Paraformaldehyd, [Pt(PCy₃)₂], Anilin und *p*-Tolylamin wurden durch den Arbeitskreis Braunschweig zur Verfügung gestellt.

Der weiße Phosphor wurde zur Reinigung in Toluol gelöst und unlösliche Bestandteile durch Filtration abgetrennt. Aus der Lösung konnte nach 24 h bei -30 °C ein weißer Feststoff erhalten werden, der getrocknet und bis zur Verwendung in einer Glovebox gelagert wurde. Nach einiger Zeit konnte eine erneute Gelbfärbung des Phosphors beobachtet werden.

Anilin wurde vor der Verwendung destilliert und unter inerter Atmosphäre und Lichtausschluss gelagert.

N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 1,2-Diphenyldisulfid, 1-Adamantylphosphaethin, Azobenzol, *N,N'*-Diphenylhydrazin, Diwasserstoff, Diphenylacetylen, Bis(catechol)diboran, Schwefel, Selen und Tellur wurden käuflich erworben und in der erhaltenen Qualität eingesetzt.

2 Experimentelle Vorschriften und Charakterisierung

2.1 Untersuchung der Reaktivität von $[\{\kappa_{Si}:\eta^5-(Me_2Si)(C_5H_4)\}_2Mo]$

2.1.1 Darstellung von $[(Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_4)_2Mo(IME)]$ (**4**)

In einem Kolben wurden 100.0 mg (0.294 mmol) von **2** in 4.0 mL Toluol gelöst. Dazu wurde eine 0.36 M Lösung von IMe in Toluol (850 μ L, 0.306 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Die Lösung färbte sich dunkelrot und nach 2 h wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (~ 30 mL) extrahiert und das Lösungsmittel erneut entfernt. Der erhaltene rote Feststoff wurde durch Sublimation (120 °C @ 1×10^{-3} mbar) gereinigt, sodass 95.0 mg (0.104 mmol, 74%) von Komplex **4** als dunkelrotes Pulver isoliert werden konnten.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.10 (s, 2H, NCH), 4.24 (vt, 4H, C_5H_4), 3.78 (vt, 4H, C_5H_4), 3.60 (s, 6H, NCH₃), 0.45 (s, 12H, Si(CH₃)₂) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 197.3 (NCN), 120.6 (NCH), 79.1 (C_5H_4), 75.3(C_{ipso} , C_5H_4), 72.9 (C_5H_4), 39.9 (NCH₃), -1.1 (Si(CH₃)₂) ppm.

^{29}Si -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ = -13.8 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{19}H_{28}MoN_2Si_2$ (436.6 g/mol): C 52.27, H 6.46, N 6.42; gef.: C 51.43, H 6.48, N 5.74.

2.1.2 Darstellung von $[\{(Me_2Si)_2S\}(\eta^5-C_5H_4)_2Mo(PPhMe_2)]$ (**5**)

Eine Lösung von **2** (100.0 mg, 0.294 mmol) in 5 mL Toluol wurde mit Dimethyl(phenyl)phosphansulfid (50.0 mg, 0.294 mmol) umgesetzt. Nach der Zugabe des Phosphansulfides färbte sich die Reaktionslösung augenblicklich von gelb nach orange. Die Reaktionsmischung wurde 18 h lang auf 60 °C erhitzt und färbte sich schließlich, unter Bildung eines braunen Feststoffes, dunkelrot. Nach Filtration und Eindampfen der Lösung wurde ein roter Feststoff erhalten, der in Pentan gelöst und bei -30 °C gelagert wurde. Aus dieser Lösung kristallisierte **5** in Form roter Blöcke und konnte in 36%-iger Ausbeute (53.3 mg, 0.104 mmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.21\text{--}7.28$ (m, 3H, C_6H_5), 6.97–7.10 (m, 2H, C_6H_5), 4.24 (bs, 4H, C_5H_4), 3.20 (m, 4H, C_5H_4), 1.06 (d, 6H, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{H,P}} = 7.32$ Hz), 0.62 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.4$ (C_{ipso} , C_6H_5 , $^1J_{\text{C,P}} = 32.13$ Hz), 130.1 (C_6H_5), 130.0 (C_6H_5), 127.9 (C_6H_5), 75.2 (C_5H_4), 74.3 (bs, C_5H_4), 72.7 (C_{ipso} , C_5H_4), 22.9 (d, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $^1J_{\text{C,P}} = 23.71$ Hz), 3.38 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.3$ ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.85$ ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{MoPSSi}_2$ (510.6 g/mol): C 51.75, H 6.12, S 6.28; gef.: C 51.24, H 6.48, S 5.69.

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

Zu einer Lösung von **2** (80.0 mg, 0.235 mmol) in Toluol (~ 10 mL) wurden 50.0 mg (0.242 mmol) DCC gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren für die Dauer von 24 h auf 90 °C erhitzt und färbte sich von gelb nach orange. Schließlich wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende orangefarbene Feststoff mit kaltem Pentan gewaschen. Nach erneutem Lösen des Feststoffes in Pentan wurde die Lösung bei –30 °C gelagert und **6** konnte als orangefarbener, kristalliner Feststoff (124.8 mg, 0.228 mmol, 96%) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.72$ (m, 2H, C_5H_4), 5.23 (m, 2H, C_5H_4), 3.96 (m, 2H, C_5H_4), 3.92 (m, 2H, C_5H_4), 3.45 (m, 1H, NCH), 2.67 (m, 1H, NCH), 1.96–2.18 (m, 8H, CH_2), 1.60–1.80 (m, 5H, CH_2), 1.40–1.54 (m, 2H, CH_2), 1.14–1.28 (m, 5H, CH_2), 0.48 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.10 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.0$ (NCMo), 104.3 (C_5H_4), 91.4 (C_{ipso} , C_5H_4), 91.0 (C_5H_4), 89.6 (C_5H_4), 80.8 (C_5H_4), 66.5 (NCH), 58.0 (NCH), 37.9 (C_6H_{11}), 32.7 (C_6H_{11}), 26.9 (C_6H_{11}), 26.6 (C_6H_{11}), 26.2 (C_6H_{11}), 25.3 (C_6H_{11}), –0.1 (CH_3), –3.0 (CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.3$ ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{27}H_{42}MoN_2Si_2$ (546.8 g/mol): C 59.31, H 7.74, N 5.12; gef.: C 59.13, H 7.60, N 5.14.

2.1.4 Darstellung von $[(Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_4)_2Mo(AdCP)]$ (**7**)

Eine Mischung von Verbindung **2** (80.0 mg, 0.235 mmol) und 1-Adamantylphosphaethin wurde bei RT in Toluol (~ 5 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren 2 h lang auf 80 °C erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung rot. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde das Rohprodukt mit Pentan extrahiert. Zur weiteren Aufarbeitung wurde der grün-braune Feststoff sublimiert (125 °C @ 1×10^{-3} mbar) und **7** konnte als grün-braunes Pulver isoliert werden (50.0 mg, 0.096 mmol, 41%).

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 5.66–5.68 (m, 2H, C_5H_4), 3.82–3.85 (m, 2H, C_5H_4), 3.54–3.56 (m, 2H, C_5H_4), 3.45–3.46 (m, 2H, C_5H_4), 2.06–2.12 (m, 3H, *Ad*), 1.97–1.98 (m, 6H, *Ad*), 1.80–1.82 (m, 6H, *Ad*), 0.62 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 0.22 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 248.5 (d, Ad-C=P, $^1J_{C,P}$ = 75.04 Hz), 103.4 (d, C_5H_4 , $J_{C,P}$ = 5.18 Hz), 99.7 (C_5H_4), 89.2 (C_{ipso} , C_5H_4), 79.4 (C_5H_4), 79.3 (C_5H_4), 47.5 (d, *Ad*, $^3J_{C,P}$ = 6.38 Hz), 46.4 (d, *Ad*, $^2J_{C,P}$ = 3.85 Hz), 37.5 (*Ad*), 30.1 (*Ad*), 1.5 ($Si(CH_3)_2$), -3.6 ($Si(CH_3)_2$) ppm.

^{29}Si -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ = -12.4 ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): δ = 97.47 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{25}H_{35}MoPSi_2$ (518.6 g/mol): C 57.90, H 6.80; gef.: C 58.57, H 7.12.

2.1.5 Umsetzung von $[\{\kappa_{Si}\eta^5-(Me_2Si)(C_5H_4)\}_2Mo]$ mit $HC\equiv CBMes_2$

Zu einer Lösung von **2** (101.0 mg, 0.298 mmol) in Benzol (~ 5 mL) wurde Dimesitylborylacetylen (81.7 mg, 0.298 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 75 °C erhitzt und nach bereits 20 min färbte sich die orangefarbene Lösung dunkler. Das Erhitzen wurde über Nacht fortgesetzt, wobei sich eine dunkelrote Färbung einstellte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan

gewaschen. Eine weitere Reinigung und Isolierung von **8** war nicht möglich da eine Umlagerung zu **9** erfolgt.

Komplex **8**:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.07$ (s, 1H, CCH), 6.84 (s, 4H, C₆H₂(CH₃)₃), 5.71 (vt, 2H, C₅H₄), 3.78 (vt, 2H, C₅H₄), 3.59 (vt, 2H, C₅H₄), 3.48 (vt, 2H, C₅H₄), 2.72 (s, 12H, *o*-C₆H₂(CH₃)₃), 2.18 (s, 6H, *p*-C₆H₂(CH₃)₃), 0.40 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.14 (s, 6H, Si(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 65.6$ ppm.

Komplex **9**:

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 50.6$ ppm.

2.1.6 Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\{\text{PhNH}\}\text{Me}_2\text{Si}\}\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (**11**)

In einem *J.-Young*-NMR-Rohr wurde eine Lösung von **2** (50.0 mg, 0.147 mmol) in C₆D₆ (0.6 mL) mit Anilin (30 μ L, 0.329 mmol) versetzt und über Nacht bei 80 °C erhitzt. Aufgenommene ¹H-NMR-Spektren zeigen den vollständigen Umsatz zu **11**. Eine Isolierung als Feststoff war nicht möglich.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.14\text{--}7.19$ (m, 4H, C₆H₅), 6.75–6.81 (m, 2H, C₆H₅), 6.69–6.74 (m, 4H, C₆H₅), 4.58 (vt, 4H, C₅H₄), 4.31 (vt, 4H, C₅H₄), 3.72 (bs, 2H, NHPH), 0.30 (s, 12H, Si(CH₃)₂), –8.99 (MoH₂) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 147.6$ (C_{ipso}, C₆H₅), 129.7 (C₆H₅), 118.3 (C₆H₅), 116.8 (C₆H₅), 82.1 (C₅H₄), 80.7 (C₅H₄), 77.4 (C_{ipso}, C₅H₄), –0.3 (Si(CH₃)₂) ppm.

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -6.4$ ppm.

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

Eine Mischung von **2** (100.0 mg, 0.294 mmol) und *p*-Tolylamin (63.0 mg, 0.588 mmol) wurde in Toluol (~ 20 mL) gelöst und 3 d lang bei 90 °C erhitzt. Die grüne Reaktionslösung wurde schließlich bis zur Trockene im Vakuum eingengt und der Rückstand

säulenchromatographisch (Alox III, Laufmittel: Hexan) gereinigt. Aus der grünen Lösung fällt **12** als gelber Feststoff aus und kann durch Abtrennen der überstehenden Lösung und Waschen mit wenig kaltem Pentan analysenrein isoliert werden (63.0 mg, 0.114 mmol, 39%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 6.96\text{--}7.00$ (m, 4H, C₆H₄CH₃), 6.65–6.70 (m, 4H, C₆H₄CH₃), 4.59 (vt, 4H, C₅H₄), 4.32–4.34 (m, 4H, C₅H₄), 3.62 (s, 2H, NHTol), 2.18 (s, 6H, C₆H₄CH₃), 0.33 (s, 12H, Si(CH₃)₂), –8.94 (s, 2H, MoH₂) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 145.1$ (CNH), 130.2 (CH, C₆H₄CH₃), 127.0 (CCH₃), 117.0 (CH, C₆H₄CH₃), 82.1 (CH, C₅H₄), 80.6 (CH, C₅H₄), 77.7 (C_{ipso}, C₅H₄), 20.6 (CH₃, C₆H₄CH₃), –0.2 (Si(CH₃)₂) ppm.

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -6.6$ ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₈H₃₈MoN₂Si₂ (554.7 g/mol): C 60.63, H 6.90, N 5.05; gef.: C 60.62, H 6.93, N 4.98.

2.1.8 Umsetzung von [$\kappa_{Si}:\eta^5$ -(Me₂Si)(C₅H₄)₂Mo] mit *N,N'*-Diphenylhydrazin

In einem 20 mL Kolben mit *J.-Young-Hahn* wurde **2** (100.0 mg, 0.294 mmol) in Benzol (8 mL) gelöst. Hierzu wurde *N,N'*-Diphenylhydrazin (550.0 mg, 2.99 mmol, 10.2 Äq) im Überschuss gegeben und die Lösung bei 80 °C erhitzt. Nach 42 h wurde die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand zur Entfernung von überschüssigem *N,N'*-Diphenylhydrazin mit kaltem Pentan extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand sublimiert (90–120 °C @ 1x10⁻³ mbar), sodass man **13** als eine dunkle, teerartige Substanz erhielt. Eine weitere Aufreinigung war nicht möglich.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.08\text{--}7.13$ (m, 2H, C₆H₅), 6.69–6.74 (m, 1H, C₆H₅), 6.61–6.65 (m, 2H, C₆H₅), 5.80 (vt, 4H, C₅H₄), 4.85 (vt, 4H, C₅H₄), 0.23 (s, 12H, Si(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 161.7$ (C_{ipso}, C₆H₅), 128.5 (C₆H₅), 119.8 (C₆H₅), 116.0 (C₆H₅), 105.5 (C_{ipso}, C₅H₄), 101.2 (C₅H₄), 97.5 (C₅H₄), –2.1 (Si(CH₃)₂) ppm.

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -17.4$ ppm.

2.1.9 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{SPh})_2]$ (**14**)

In einem *J.-Young*-NMR-Rohr wurden 10.0 mg (0.029 mmol) **2** in 0.6 mL D_6 -Benzol gelöst und mit 6.5 mg (0.030 mmol) 1,2-Diphenyldisulfid versetzt. Nach einem Tag bei RT hatte sich **14** bezüglich des ^1H -NMR-Spektrums quantitativ gebildet.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.46\text{--}7.50$ (m, 4H, C_6H_5), 7.15–7.19 (m, 4H, C_6H_5), 6.99–7.03 (m, 2H, C_6H_5), 5.36 (m, 4H, C_5H_4), 4.91 (m, 4H, C_5H_4), 0.04 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 151.2$ (C_{ipso} , C_6H_5), 132.5 (C_6H_5), 127.9 (C_6H_5), 122.7 (C_{para} , C_6H_5), 107.0 (C_5H_4), 106.6 (C_{ipso} , C_5H_4), 100.5 (C_5H_4), -2.3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

^{29}Si -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.0$ ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{MoS}_2\text{Si}_2$ (558.8 g/mol): C 55.89, H 5.41, S 11.48; gef.: C 56.08, H 5.55, S 11.39.

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

In einen Kolben wurden 66.0 mg (0.195 mmol) der Verbindung **2** und 18.0 mg (0.145 mmol) weißer Phosphor gegeben und unter Rühren in Toluol (~ 5 mL) gelöst. Die gelbe Lösung wurde auf 80°C erhitzt und färbte sich rasch dunkelrot. Nach 15 h wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, um einen braun-roten Feststoff zu erhalten. Komplex **15** wurde zur weiteren Reinigung sublimiert (230°C @ 1×10^{-3} mbar) und konnte schließlich als rotes Pulver isoliert werden (23.6 mg, 0.059 mmol, 30%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten von einer Toluol Lösung bei -30°C erhalten werden.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.14\text{--}5.19$ (m, 2H, C_5H_4), 4.77–4.79 (m, 2H, C_5H_4), 4.74–4.76 (m, 2H, C_5H_4), 3.58–3.60 (m, 2H, C_5H_4), 0.35 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $J_{\text{H,P}} = 5.88$ Hz), 0.27 ppm (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 98.4$ (C_5H_4 , $J_{\text{C,P}} = 16.17$ Hz), 82.2 (C_5H_4), 79.5 (C_5H_4 , $J_{\text{C,P}} = 3.66$ Hz), 71.9 (C_{ipso} , $J_{\text{C,P}} = 5.60$ Hz), 73.2 (C_5H_4), 0.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $J_{\text{C,P}} = 9.58$ Hz), -1.5 ppm ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $J_{\text{C,P}} = 26.38$ Hz) ppm.

^{29}Si -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.9$ ppm (vt).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -370.9$ ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{MoP}_2\text{Si}_2$ (402.4 g/mol): C 41.79, H 5.01; gef.: C 41.72, H 5.02.

2.1.11 Umsetzung von $[\{\kappa_{\text{Si}}\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ mit H_2

Eine Lösung von **2** (11.0 mg, 0.032 mmol) in C_6D_6 (0.6 mL) wurde in einem *J.-Young*-NMR-Rohr durch drei *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast und anschließend unter eine H_2 -Atmosphäre gesetzt. Die gelbe Lösung wurde für die Dauer von 20 d bei 80 °C erhitzt, wobei eine Grünfärbung beobachtet wurde. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 100 °C sublimiert (1×10^{-3} mbar), sodass **1** (8.0 mg, 0.023 mmol, 72%) erhalten wurde. Die erhaltenen NMR-Daten sind mit den Literaturwerten in Übereinstimmung.^[110]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.72$ (vt, 4H, C_5H_4), 4.70 (vt, 4H, C_5H_4), 0.17 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -8.20 (s, 2H, MoH_2) ppm.

2.2 Untersuchung der Reaktivität von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$

2.2.1 Alternative Synthese von $[\{\kappa_{\text{Si}}\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**2**)

Eine Lösung von **1** (400.0 mg, 1.168 mmol) und Diphenylacetylen (208.0 mg, 1.168 mmol) in 10 mL Toluol wurde 8 h lang bei 70 °C unter Rühren erhitzt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt waren wurde der Rückstand mit kaltem Pentan (~ 3 mL) gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde der erhaltene Feststoff sublimiert (70 °C @ 1×10^{-6} mbar). **2** wurde in 56%-iger Ausbeute (223.1 mg, 0.655 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.49$ (vt, 2H, C_5H_4), 4.38 (vt, 2H, C_5H_4), 4.16 (vt, 2H, C_5H_4), 4.10 (vt, 2H, C_5H_4), 0.40 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.29 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Das bei der Reaktion gebildete *cis*-Stilben wurde durch Gas-Chromatographie und anschließender Massen-Spektroskopie nachgewiesen.

2.2.2 Umsetzung von $[\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (**3**) mit Diphenylacetylen

Ein Gemisch von **3** (80.0 mg, 0.223 mmol) und Diphenylacetylen (80.0 mg, 0.446 mmol) wurde in etwa 10 mL Toluol gelöst und über Nacht auf 80 °C erhitzt. Während dieser Zeit färbte sich die Lösung rot. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der erhaltene rote Feststoff in Pentan gelöst und über eine Säule (Alox V, Laufmittel: Pentan) gereinigt. Noch vorhandenes *cis*-Stilben wurde bei erhöhter Temperatur (130 °C) im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan bei -30 °C kristallisiert. Komplex **16** wurde als roter kristalliner Feststoff (113.2 mg, 0.212 mmol, 95%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.84\text{--}7.88$ (m, 4H, C_6H_5), 7.31–7.38 (m, 4H, C_6H_5), 7.11–7.16 (m, 2H, C_6H_5), 4.77 (vt, 4H, C_5H_4), 3.47 (vt, 4H, C_5H_4), 0.37 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 139.2$ (C_{ipso} , C_6H_5), 131.0 (C_6H_5), 128.4 (C_6H_5), 128.3 ($\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 126.7 (C_6H_5), 89.5 (C_5H_4), 89.1 (C_5H_4), 84.3 (C_{ipso} , C_5H_4), 0.3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.9$ ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{28}H_{30}MoOSi_2$ (534.7 g/mol): C 62.90, H 5.66; gef.: C 63.56, H 5.70.

2.2.3 Umsetzung von $[(Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_4)_2MoH_2]$ mit Paraformaldehyd

Zu einer Lösung von **1** (40.0 mg, 0.117 mmol) in Deutero-Benzol (~0.6 mL) wurde Paraformaldehyd (7.1 mg, 0.236 mmol) versetzt und 3 h lang bei 80 °C erhitzt. Im 1H -NMR-Spektrum konnte eine 1:1-Mischung von **2** und $[(\eta^5-\{(MeO)Me_2Si\}C_5H_4)_2MoH_2]$ detektiert werden. Versuche zur Trennung des Gemisches waren nicht erfolgreich.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 4.61 (vt, 4H, C_5H_4), 4.31 (vt, 4H, C_5H_4), 3.34 (s, 6H, OCH_3), 0.25 (s, 12H, $Si(CH_3)_2$), -8.96 (s, 2H, MoH_2) ppm.

2.2.4 Darstellung von $[(Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_4)_2Mo(SPh)H]$ (**18**)

Methode A

In einem Kolben wurde **1** (100.0 mg, 0.292 mmol) in 10 mL Toluol gelöst und mit 63.0 mg (0.289 mmol) 1,2-Diphenyldisulfid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren für die Dauer von 2 d bei 60 °C erhitzt. Unlösliche Bestandteile, die sich während der Reaktion bildeten wurden abfiltriert und das Volumen der Lösung auf etwa 5 mL reduziert. Die Lösung wurde mit Pentan (~10 mL) überschichtet. Nach vollständiger Durchmischung der beiden Phasen fiel ein gelber Feststoff aus. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der verbleibende Feststoff mit Pentan (3 x 3 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnten 106.7 mg (0.237 mmol, 82%) von **18** als gelber, flaumiger Feststoff isoliert werden.

Methode B

Ein *J.-Young*-NMR-Rohr wurde mit dem Dihydrid-Komplex **1** (7.0 mg, 0.020 mmol) sowie **14** (11.4 mg, 0.020 mmol) befüllt und in 0.6 mL D_6 -Benzol gelöst. Nach 18 h bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet und **18** (15.5 mg, 0.034 mmol, 84%) konnte in guten Ausbeuten isoliert werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.68\text{--}7.72$ (m, 2H, *meta*-C₆H₅), 7.16–7.21 (m, 2H, *ortho*-C₆H₅), 6.97–7.03 (m, 1H, *para*-C₆H₅), 5.44–5.47 (m, 2H, C₅H₄), 5.25–5.28 (m, 2H, C₅H₄), 4.89–4.91 (m, 2H, C₅H₄), 3.95–3.98 (m, 2H, C₅H₄), 0.16 (s, 6H, Si(CH₃)₂), –0.09 (s, 6H, Si(CH₃)₂), –6.70 (s, 1H, MoH) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 151.6$ (*C*_{ipso}, C₆H₅), 132.3 (*C*_{meta}, C₆H₅), 127.6 (*C*_{ortho}, C₆H₅), 121.8 (*C*_{para}, C₆H₅), 114.7 (C₅H₄), 92.6 (C₅H₄), 87.1 (C₅H₄), 84.3 (C₅H₄), 82.5 (*C*_{ipso}, C₅H₄), –0.03 (Si(CH₃)₂), –4.95 (Si(CH₃)₂) ppm.

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -9.6$ ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₀H₂₆MoSSi₂ (450.6 g/mol): C 53.31, H 5.82, S 7.12; gef.: C 53.55, H 6.03, S 6.92.

2.2.5 Alternative Darstellung von [(Me₂Si)₂(η^5 -C₅H₄)₂Mo(SPh)₂] (14)

Komplex **1** (60.0 mg, 0.175 mmol) wurde in 10 mL Toluol gelöst und 1,2-Diphenyldisulfid (77.0 mg, 0.350 mmol) wurde unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 d lang bei 60 °C rührend erhitzt. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkle Rückstand wurde mit Pentan gewaschen (3 x 3 mL) und im Vakuum getrocknet, sodass **14** (89.2 mg, 0.160 mmol, 91%) isoliert werden konnte.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.46\text{--}7.50$ (m, 4H, C₆H₅), 7.15–7.19 (m, 4H, C₆H₅), 6.99–7.03 (m, 2H, C₆H₅), 5.36 (m, 4H, C₅H₄), 4.91 (m, 4H, C₅H₄), 0.04 (s, 12H, Si(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 151.2$ (*C*_{ipso}, C₆H₅), 132.5 (C₆H₅), 127.9 (C₆H₅), 122.7 (*C*_{para}, C₆H₅), 107.0 (C₅H₄), 106.6 (*C*_{ipso}, C₅H₄), 100.5 (C₅H₄), –2.3 (Si(CH₃)₂) ppm.

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -9.0$ ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₆H₃₀MoS₂Si₂ (558.8 g/mol): C 55.89, H 5.41, S 11.48; gef.: C 56.08, H 5.55, S 11.39.

2.2.6 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{BCat})\text{H}]$ (**19**)

Eine Mischung von **1** (102.0 mg, 0.298 mmol) und Bis(catechol)diboran (82.0 mg, 0.345 mmol) wurde unter Rühren in 5 mL Benzol gelöst. Die erhaltene gelbe Lösung wurde eine Woche lang bei 70 °C erhitzt und schließlich alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit kaltem Pentan (2 x 1 mL) gewaschen und der gewonnene orangefarbene Feststoff in Benzol gelöst. Durch langsames Abdampfen des Lösemittels bei RT in einer Glovebox kristallisierte **19** in Form orangefarbener Blöcke (85.3 mg, 0.185 mmol, 62%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.17\text{--}7.21$ (m, 2H, *BCat*), 6.84–6.89 (m, 2H, *BCat*), 4.92–4.94 (m, 2H, C_5H_4), 4.85–4.89 (m, 4H, C_5H_4), 4.73–4.75 (m, 2H, C_5H_4), 0.11 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.09 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), –7.11 (s, 1H, *MoH*) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 61.4$ ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 151.2$ (C_q , *BCat*), 121.1 (*CH*, *BCat*), 110.7 (*CH*, *BCat*), 89.6 (C_{ipso} , C_5H_4), 86.3 (C_5H_4), 86.2 (C_5H_4), 82.6 (C_5H_4), 81.5 (C_5H_4), –2.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), –2.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -15.4$ ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{BMoO}_2\text{Si}_2$ (460.3 g/mol): C 52.18, H 5.47; gef.: C 52.69, H 5.49.

2.2.7 Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ mit Azobenzol

In einem *J.-Young*-NMR-Rohr wurde der Dihydrid-Komplex **1** (30.0 mg, 0.088 mmol) in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und mit Azobenzol (16.0 mg, 0.088 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für die Dauer von 3 d bei 90 °C erhitzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte man die Bildung einer Mischung von *N,N'*-Diphenylhydrazin, Anilin, $[(\eta^5\text{-}\{\text{PhNH}\}\text{Me}_2\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ (**11**), $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{PhNNPh})]^{[243]}$ sowie $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}=\text{NPh}]$ (**13**) beobachten. Eine Trennung der Verbindungen war nicht möglich.

N,N'-Diphenylhydrazin:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.06\text{--}7.12$ (m, 4H, C_6H_5), 6.74–6.77 (m, 2H, C_6H_5), 6.59–6.64 (m, 4H, C_6H_5), 4.71 (bs, 2H, *NHPh*) ppm.

$[(\eta^5\text{-}\{\text{PhNH}\}\text{Me}_2\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2$ (**11**):

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.14\text{--}7.19$ (m, 4H, C_6H_5), 6.75–6.81 (m, 2H, C_6H_5), 6.69–6.74 (m, 4H, C_6H_5), 4.58 (vt, 4H, C_5H_4), 4.31 (vt, 4H, C_5H_4), 3.72 (bs, 2H, *NHPh*), 0.30 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), –8.99 (MoH_2) ppm.

$[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{PhNNPh})]$:^[243]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.36$ (m, 2H, C_6H_5), 7.27 (m, 2H, C_6H_5), 7.13 (m, 2H, C_6H_5), 6.84 (m, 2H, C_6H_5), 6.78 (m, 2H, C_6H_5), 5.09 (m, 2H, C_5H_4), 4.82 (m, 2H, C_5H_4), 4.63 (m, 2H, C_5H_4), 3.92 (m, 2H, C_5H_4), 0.17 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.10 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}=\text{NPh}]$: (**13**)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.08\text{--}7.13$ (m, 2H, C_6H_5), 6.69–6.74 (m, 1H, C_6H_5), 6.61–6.65 (m, 2H, C_6H_5), 5.80 (vt, 4H, C_5H_4), 4.85 (vt, 4H, C_5H_4), 0.23 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

2.2.8 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoS}_2]$ (**20**)

In einem Schlenkrohr wurden **1** (80.0 mg, 0.234 mmol) und Schwefel (23.0 mg, 0.719 mmol) in etwa 10 mL Toluol gelöst. Hierbei erfolgte eine sofortige Rotfärbung der Lösung. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung über Nacht bei RT gerührt, wobei ein roter Feststoff ausfiel. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der rote Rückstand mit Diethylether gewaschen und anschließend getrocknet um **20** (76.5 mg, 0.189 mmol, 81%) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.97$ (vt, 4H, C_5H_4), 4.59 (vt, 4H, C_5H_4), 0.17 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 99.3$ (C_5H_4), 93.4 (C_5H_4), 84.9 (C_{ipso} , C_5H_4), –1.9 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.7$ ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{14}H_{20}MoS_2Si_2$ (404.6 g/mol): C 41.57, H 4.98, S 15.85; gef.: C 41.10, H 4.93, S 16.50.

2.2.9 Darstellung von $[(Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_4)_2MoS_4]$ (**21**)

Zu einer Lösung von **1** (100.0 mg, 0.292 mmol) in 10 mL Toluol in einem Schlenkrohr mit einem *J.-Young*-Teflon-Hahn wurde Schwefel (80.0 mg, 2.495 mmol) im Überschuss zugegeben. Es erfolgte eine sofortige Rotfärbung der Reaktionslösung. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung für 2 Wochen bei 80 °C erhitzt und es formte sich ein dunkler Feststoff. Die Reaktionsmischung wurde auf etwa 5 mL eingeeengt, die überstehende Lösung abgetrennt und der Rückstand mit wenig Benzol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **21** als dunkelroten Feststoff (53.8 mg, 0.115 mmol, 39%).

1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.49 (vt, 4H, C_5H_4), 5.07 (vt, 4H, C_5H_4), 0.47 (s, 12H, $Si(CH_3)_2$) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ = 108.5 (C_5H_4), 100.0 (C_{ipso} , C_5H_4), 99.9 (C_5H_4), -2.4 ($Si(CH_3)_2$) ppm.

^{29}Si -NMR (79.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -9.3 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{14}H_{20}MoS_4Si_2$ (468.7 g/mol): C 35.88, H 4.30, S 27.37; gef.: C 36.26, H 4.33, S 27.41.

2.2.10 Darstellung von $[(Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_4)_2MoSe_2]$ (**22**)

In einem Schlenkrohr wurde **1** (80.0 mg, 0.234 mmol) in Toluol (8 mL) mit schwarzem Selen (57.0 mg, 0.722 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach Erhitzen der Lösung für eine Nacht bei 80 °C wurden alle unlöslichen Bestandteile durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mehrmals mit Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde getrocknet, um **22** (72.4 mg, 0.145 mmol, 62%) als rotes Pulver zu erhalten.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 4.99 (vt, 4H, C_5H_4), 4.69 (vt, 4H, C_5H_4), 0.12 (s, 12H, $Si(CH_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 97.7$ (C_5H_4), 91.7 (C_5H_4), 84.7 (C_{ipso} , C_5H_4), -1.9 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.1$ ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (76.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -260.9$ ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{MoSe}_2\text{Si}_2$ (498.3 g/mol): C 33.74, H 4.05; gef.: C 34.18, H 3.95.

2.2.11 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoSe}_4]$ (**23**)

In 20 mL Toluol wurde **1** (80.0 mg, 0.234 mmol) gelöst und mit einem Überschuss schwarzen Selens (148.0 mg, 1.869 mmol) versetzt. Diese Reaktionsmischung wurde unter Rühren 12 d lang bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte und sich ein dunkler Feststoff bildete. Dieser wurde von der überstehenden Lösung abgetrennt, getrocknet und mit Diethylether gewaschen. Zur Entfernung von überschüssigem schwarzem Selen wurde der gewaschene Feststoff in THF gelöst und erneut filtriert. Das Filtrat wurde mit Hexan überschichtet, worauf **23** in Form schwarzer Nadeln kristallisiert. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde die Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und der Feststoff getrocknet, sodass **23** in 74%-iger Ausbeute isoliert werden konnte (113.2 mg, 0.172 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $d_8\text{-thf}$): $\delta = 5.68$ (vt, 4H, C_5H_4), 5.08 (vt, 4H, C_5H_4), 0.46 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $d_8\text{-thf}$): $\delta = 106.6$ (C_5H_4), 98.6 (C_5H_4), 97.5 (C_{ipso} , C_5H_4), -2.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, $d_8\text{-thf}$): $\delta = -8.3$ ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (76.3 MHz, $d_8\text{-thf}$): $\delta = 696.4$, 558.9 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{MoSe}_4\text{Si}_2$ (656.3 g/mol): C 25.62, H 3.07; gef.: C 25.97, H 3.16.

2.2.12 Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ mit Tellur

In einem *J.-Young*-NMR-Rohr wurde eine Lösung vom **1** (10.0 mg, 0.029 mmol) in D_6 -Benzol (~ 0.6 mL) mit Tellur (14.9 mg, 0.117 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für eine Woche bei 80 °C erhitzt. Während dieser Zeit konnte eine Grünfärbung der Lösung beobachtet werden. Eine Isolierung des Produktes war nicht möglich.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.08$ (vt, 4H, C_5H_4), 4.92 (vt, 4H, C_5H_4), 0.04 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

2.2.13 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{PH})_2]$ (24**)**

Zu einer Lösung von **1** (200.0 mg, 0.584 mmol) in Toluol (~ 15 mL) wurde weißer Phosphor (40.0 mg, 0.323 mmol) gegeben und die Lösung für die Dauer von 4 d bei 110 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand sublimiert (130 °C @ 1×10^{-3} mbar), um **24** als roten Feststoff (35.6 mg, 0.088 mmol, 15%) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.41\text{--}4.44$ (m, 2H, C_5H_4), 4.28–4.33 (m, 4H, C_5H_4), 4.21–4.25 (m, 2H, C_5H_4), 0.47 (m, 2H, PH; $^1J_{\text{H,P}} + ^2J_{\text{H,P}} = 160$ Hz), 0.24 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.14 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 90.4$ (m, C_5H_4), 88.2 (m, C_5H_4), 87.4 (m, C_5H_4), 85.0 (m, C_5H_4), 84.8 (C_{ipso} , C_5H_4), -1.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -2.1 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -11.5$ ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -203.83$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 10.95$ Hz) ppm.

2.2.14 Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{MoH}_2]$ mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (25**)**

In einem Schlenkrohr mit einem *J.-Young*-Teflon-Hahn wurde **1** (15.1 mg, 0.044 mmol) in 15 mL Toluol gelöst und 4 Wochen lang bei 90 °C mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (100.0 mg, 0.132 mmol) zu Reaktion gebracht. Die rote Lösung wurde bis zur Trockene eingengt und der erhaltene

Feststoff, zur Entfernung von freiem PCy₃ und [H₂Pt(PCy₃)₂], mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **25** als roten Feststoff (29.0 mg, 0.026 mmol, 51%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.10$ (bs, 2H, C₅H₄), 4.63 (bs, 2H, C₅H₄), 4.22 (bs, 2H, C₅H₄), 3.86 (bs, 2H, C₅H₄), 1.15–2.34 (m, 66H, C₆H₁₁), 0.74 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.55 (s, 6H, Si(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 96.5$ (C₅H₄), 82.7 (C₅H₄), 79.4 (C₅H₄), 78.5 (C_{ipso}, C₅H₄), 78.3 (C₅H₄), 35.5 (C₆H₁₁), 31.7 (C₆H₁₁), 30.5 (C₆H₁₁), 28.1 (C₆H₁₁), 28.0 (C₆H₁₁), 26.8 (C₆H₁₁), 7.2 (Si(CH₃)₂), 1.9 (Si(CH₃)₂) ppm.

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -15.2$ ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = 84.49$ (¹J_{P,Pt} = 3304.14 Hz, ²J_{P,Pt} = 244.83 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für C₅₀H₈₆MoP₂Pt₂Si₂ (1291.5 g/mol): C 46.50, H 6.71; gef.: C 47.69, H 6.64.

VI Anhang zu DFT Studien

Die DFT-Berechnungen wurden von Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla in der Gas-Phase unter Verwendung des Gaussian09 Programm-Paketes durchgeführt.^[336] Für die Geometrie-Optimierung und die Berechnungen der Parameter wurde das empirische Hybrid-Dichte-Funktional M06-2X von Zang und Truhlar^[337] in Kombination mit dem *split-valence triple- ζ quality* Basis-Set mit Polarisation und diffuser Funktion 6-311+G(d) sowie dem relativistischen ECP für das Molybdänatom (LANL2TZ+f Basis-Satz),^[338-340] verwendet. Um sicherzustellen, dass ein Minimum auf der Potentialhyperfläche vorliegt, wurde eine harmonische Frequenz-Berechnung durchgeführt.

Die elektronische Struktur von Komplex **15** (*Abbildung 67*) wurde durch NBO-Berechnungen unter Verwendung des NBO 5.G Programmes analysiert.^[341] Die Molekülorbitale und andere Darstellungen wurden mit dem GaussView Programm erzeugt.^[342] Die topologische Analyse der Elektronendichte (bezüglich der *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM)) wurde mit dem PROAIM Programm durchgeführt.^[343]

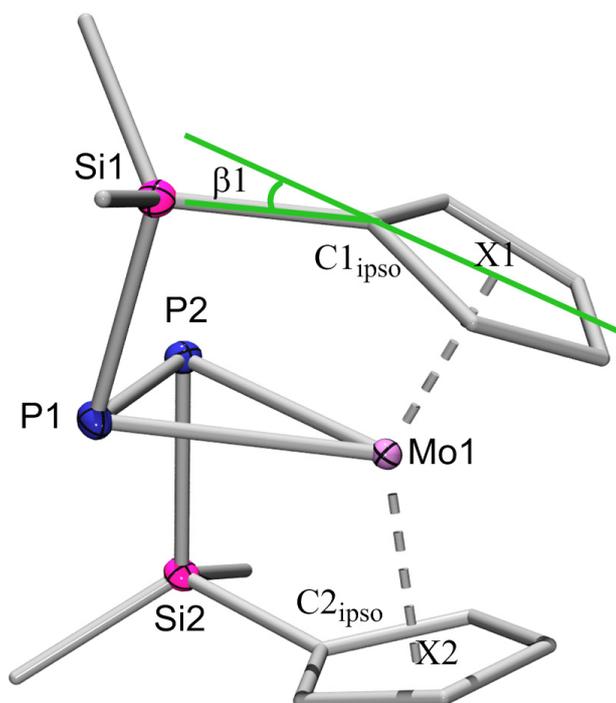


Abbildung 67: Struktur von **15**.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der experimentell bestimmten und der optimierten (auf M06-2X/(LANL2TZ+f,6-311+G(d)) Level) Struktur von **15**.

Geometrische Parameter	Experimentelle Werte	Berechnete Werte
Mo–P1 (Mo–P2)	260.94 (261.81)	260.30
P1–P2	217.21	217.83
P1–Si1 (P2–Si2)	224.50 (224.18)	224.87
Mo–X1 (Mo–X2)	195.56 (195.79)	197.39
C1 _{ipso} –Si1 (C2 _{ipso} –Si2)	186.66 (186.60)	187.34
Mo-P1-P2	65.6	65.3
Si1-P1-P2	93.6	94.2
X1-Mo-X2	141.6	142.7
β 1 (β 2)	19.4 (19.1)	20.1

Um die elektronische Struktur von **15** zu analysieren wurden Dichte-Funktional theoretische (DFT) Berechnungen durchgeführt. Der Vergleich der experimentellen Daten mit der berechneten Geometrie des Komplexes ist in *Tabelle 4* dargestellt. Die Parameter sind, abgesehen von geringen Unterschieden in den Mo–X-Abstände, in exzellenter Übereinstimmung.

Genauere Angaben zu den Methoden wurden veröffentlicht und sind in folgender Publikation nachzulesen:

T. Arnold, H. Braunschweig, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, S. S. Sen
Chem. Eur. J. **2013**, *19*, 9114–9447.

VII Anhang zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

1 Allgemeine Ausführung

Die Kristalldaten wurden entweder mit einem Bruker SMART Apex Diffraktometer mit Graphitmonochromator oder einem Bruker Apex II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) gesammelt. Die Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, unter Verwendung des Programmpakets Shelx verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt.^[344] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Allen Wasserstoffatomen außer den Heteroatom-gebundenen in den Komplexen **10**, **12**, **18**, **19** und **24**, wurden idealisierte Positionen zugewiesen und in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen. Kristallographische Daten (CIFs) der veröffentlichten Verbindungen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) hinterlegt und können kostenfrei unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif angefordert werden. Im Folgenden sind wichtige Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen sowie, falls vorhanden, CCDC Nummern der untersuchten Verbindungen in tabellarischer Form angegeben.

2 Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen

Tabelle 5: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von 4, 5 und 6.

Verbindung	4	5	6
CCDC-Nummer	931030	931031	931032
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₈ MoN ₂ Si ₂	C ₂₂ H ₃₁ MoPSSi ₂	C ₇₅ H ₁₀₈ Mo ₂ N ₄ Si ₄
M [g·mol ⁻¹]	436.55	510.62	1369.89
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	7.5454(5)	8.6031(5)	9.2085(16)
<i>b</i> [Å]	16.1631(10)	14.3352(9)	13.080(3)
<i>c</i> [Å]	33.325(2)	9.6000(6)	15.568(3)
α [°]	90.00	90.00	80.560(11)
β [°]	94.329(2)	106.610(3)	84.755(9)
γ [°]	90.00	90.00	76.012(9)
Volumen [Å ³]	4052.6(4)	1134.54(12)	1792.2(6)
<i>Z</i>	8	2	1
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.431	1.495	1.269
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.769	0.852	0.460
<i>F</i> (000)	1808	528	726
Beugungsbereich	1.23 bis 26.58°	2.21 bis 26.79°	1.33 bis 26.08°
Gemessene Reflexe	64503	2507	44711
Unabhängige Reflexe	8481	2507	6992
Min./Max. Transmission	0.6263/0.7454	0.6519/0.7454	0.6348/0.7453
Daten/Parameter/ Einschränkungen	8481 / 505 / 0	2507 / 133 / 32	6992 / 378 / 126
GOF von <i>F</i> ²	1.026	1.125	1.030
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0339, wR ² = 0.0609	R ₁ = 0.0202, wR ² = 0.0499	R ₁ = 0.0378, wR ² = 0.0903
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0638, wR ² = 0.0692	R ₁ = 0.0222, wR ² = 0.0506	R ₁ = 0.0454, wR ² = 0.0949
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.569 / -0.575	0.570 / -0.517	1.125 / -0.879

Tabelle 6: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von 7, 10 und 12.

Verbindung	7	10	12
CCDC-Nummer	931033		
Empirische Formel	C ₂₅ H ₃₅ MoPSi ₂	C ₃₂ H ₃₆ MoSi ₃	C ₂₈ H ₃₈ MoN ₂ Si ₂
M [g·mol ⁻¹]	518.62	600.82	554.72
Temperatur [K]	173(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2
<i>a</i> [Å]	27.611(8)	12.315(4)	10.8324(7)
<i>b</i> [Å]	12.387(4)	14.116(5)	10.8324(7)
<i>c</i> [Å]	6.898(2)	17.011(6)	23.0962(17)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	97.373(11)	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	2359.4(13)	2932.8(16)	2710.1(3)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.460	1.361	1.360
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.736	0.589	0.591
<i>F</i> (000)	1080	1248	1160
Beugungsbereich	1.47 bis 26.91°	1.88 bis 26.76°	2.08 bis 26.36°
Gemessene Reflexe	22078	51281	130438
Unabhängige Reflexe	5096	6210	2775
Min./Max. Transmission	0.6465/0.7454	0.6199/0.7454	0.6965/0.7454
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5096 / 276 / 118	6210 / 329 / 0	2775 / 157 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.097	0.964	1.161
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0227, wR ² = 0.0521	R ₁ = 0.0297, wR ² = 0.0772	R ₁ = 0.0154, wR ² = 0.0430
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0254, wR ² = 0.0530	R ₁ = 0.0372, wR ² = 0.0836	R ₁ = 0.0160, wR ² = 0.0432
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.522 / -0.606	0.404 / -0.400	0.280 / -0.162

Tabelle 7: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **14**, **15** und **16**.

Verbindung	14	15	16
CCDC-Nummer		922153	
Empirische Formel	C ₂₆ H ₃₀ MoS ₂ Si ₂	C ₁₄ H ₂₀ MoP ₂ Si ₂	C ₂₈ H ₃₀ MoOSi ₂
M [g·mol ⁻¹]	558.74	402.36	534.64
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>a</i> [Å]	11.2513(11)	12.7814(5)	8.0362(6)
<i>b</i> [Å]	16.0294(14)	13.9170(6)	12.2195(8)
<i>c</i> [Å]	27.711(3)	18.2013(7)	25.9933(18)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	90.00	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	4997.7(8)	3237.6(2)	2552.5(3)
<i>Z</i>	8	8	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.485	1.651	1.391
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.801	1.140	0.626
<i>F</i> (000)	2304	1632	1104
Beugungsbereich	1.47 bis 26.81°	2.44 bis 26.76°	2.29 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	33160	75421	24966
Unabhängige Reflexe	5883	3431	5201
Min./Max. Transmission	0.5904/0.7454	0.6829/0.7454	0.8686/0.9617
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5883 / 567 / 0	3431 / 176 / 0	5201 / 293 / 182
GOF von <i>F</i> ²	1.067	1.055	1.024
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0330, wR ² = 0.0529	R ₁ = 0.0162, wR ² = 0.0408	R ₁ = 0.0286, wR ² = 0.0528
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0524, wR ² = 0.0570	R ₁ = 0.0187, wR ² = 0.0417	R ₁ = 0.0342, wR ² = 0.0547
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.420 / -0.442	0.371 / -0.277	0.390 / -0.300

Tabelle 8: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **17**, **18** und **19**.

Verbindung	17	18	19
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{35}H_{48}Mo_2O_3Si_4$	$C_{20}H_{26}MoSSi_2$	$C_{20}H_{25}BMoO_2Si_2$
M [g·mol ⁻¹]	820.97	450.59	460.33
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$Pbcn$
<i>a</i> [Å]	15.0047(16)	6.4504(6)	12.9789(9)
<i>b</i> [Å]	14.5565(15)	15.8407(11)	15.2682(10)
<i>c</i> [Å]	8.0863(9)	19.4613(16)	10.1123(7)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	96.717(3)	98.908(3)	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	1754.1(3)	1964.5(3)	2003.9(2)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.554	1.523	1.526
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.886	0.896	0.786
<i>F</i> (000)	844	928	944
Beugungsbereich	1.37 bis 26.02°	1.67 bis 26.59°	2.06 bis 26.77°
Gemessene Reflexe	26613	31089	25347
Unabhängige Reflexe	3441	4105	2140
Min./Max. Transmission	0.6123/0.7454	0.6096/0.7454	0.6241/0.7454
Daten/Parameter/ Einschränkungen	3441 / 221 / 99	4105 / 225 / 0	2140 / 125 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.075	1.016	1.048
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	$R_1 = 0.0248,$ $wR^2 = 0.0579$	$R_1 = 0.0255,$ $wR^2 = 0.0548$	$R_1 = 0.0225,$ $wR^2 = 0.0577$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0311,$ $wR^2 = 0.0601$	$R_1 = 0.0368,$ $wR^2 = 0.0588$	$R_1 = 0.0267,$ $wR^2 = 0.0608$
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.500 / -0.367	0.585 / -0.501	0.362 / -0.691

Tabelle 9: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **20**, **23** und **24**.

Verbindung	20	23	24
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₁₄ H ₂₀ MoS ₂ Si ₂	C ₁₄ H ₂₀ MoSe ₄ Si ₂	C ₁₄ H ₂₂ MoP ₂ Si ₂
M [g·mol ⁻¹]	404.54	656.26	404.38
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>Cmc</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.005(3)	15.196(4)	13.7385(10)
<i>b</i> [Å]	13.504(4)	13.215(3)	8.0480(10)
<i>c</i> [Å]	14.159(5)	19.700(5)	15.4283(14)
α [°]	85.813(9)	90.00	90.00
β [°]	72.319(9)	90.00	90.00
γ [°]	83.541(9)	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	1628.7(9)	3956.0(17)	1705.9(3)
<i>Z</i>	4	8	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.650	2.204	1.575
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.193	8.136	1.082
<i>F</i> (000)	824	2480	824
Beugungsbereich	1.51 bis 26.77°	1.54 bis 26.87°	2.64 bis 26.36°
Gemessene Reflexe	22204	53109	13738
Unabhängige Reflexe	6872	8413	1807
Min./Max. Transmission	0.6151/0.7454	0.4200/0.7454	0.6208/0.7454
Daten/Parameter/ Einschränkungen	6872 / 351 / 0	8413 / 406 / 283	1807 / 101 / 1
GOF von <i>F</i> ²	1.028	1.061	1.111
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0244, wR ² = 0.0607	R ₁ = 0.0396, wR ² = 0.0943	R ₁ = 0.0153, wR ² = 0.0380
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0280, wR ² = 0.0625	R ₁ = 0.0488, wR ² = 0.1002	R ₁ = 0.0157, wR ² = 0.0383
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.713 / -0.392	1.770 / -0.932	0.496 / -0.365

Tabelle 10: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **25**.

Verbindung	25
CCDC-Nummer	
Empirische Formel	$C_{50}H_{86}MoP_2Pt_2Si_2$
M [$g \cdot mol^{-1}$]	1291.43
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
a [Å]	11.6680(7)
b [Å]	18.3454(11)
c [Å]	11.8486(7)
α [°]	90.00
β [°]	100.156(2)
γ [°]	90.00
Volumen [Å ³]	2496.5(3)
Z	2
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.718
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5.982
$F(000)$	1284
Beugungsbereich	1.75 bis 26.61°
Gemessene Reflexe	47525
Unabhängige Reflexe	10415
Min./Max. Transmission	0.6256/0.7454
Daten/Parameter/ Einschränkungen	10415 / 514 / 1
GOF von F^2	0.853
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0225,$ $wR^2 = 0.0387$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0268,$ $wR^2 = 0.0399$
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.654 / -0.571

VIII Literatur

- [1] I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857–865.
- [2] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104.
- [3] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060–5081.
- [4] P. Pigeon, S. Top, A. Vessieres, M. Huche, M. Gormen, M. El Arbi, M. A. Plamont, M. J. McGlinchey, G. Jaouen, *New. J. Chem.* **2011**, *35*, 2212–2218.
- [5] G. Gasser, I. Ott, N. Metzler-Nolte, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3–25.
- [6] P. Kopfmaier, T. Klapötke, *J. Cancer Res. Clin.* **1992**, *118*, 216–221.
- [7] E. Melendez, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *393*, 36–52.
- [8] S. Gomez-Ruiz, D. Maksimovic-Ivanic, S. Mijatovic, G. N. Kaluderovic, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2012**, 1–14.
- [9] J. Matos, F. P. da Cruz, E. Cabrita, J. Gut, F. Nogueira, V. E. do Rosario, R. Moreira, P. J. Rosenthal, M. Prudencio, P. Gomes, *Antimicrob. Agents Chemother.* **2012**, *56*, 1564–1570.
- [10] T. J. Colacot, N. S. Hosmane, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2659–2668.
- [11] T. J. Colacot, *Platin Met. Rev.* **2001**, *45*, 22–30.
- [12] A. Fihri, P. Meunier, J. C. Hierso, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2017–2055.
- [13] T. J. Colacot, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101–3118.
- [14] M. Aulbach, F. Kuber, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 197–208.
- [15] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413–1418.
- [16] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253–1345.
- [17] W. Kaminsky, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2004**, *42*, 3911–3921.
- [18] J. J. Eisch, *Organometallics* **2012**, *31*, 6504–6504.
- [19] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [20] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [21] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377–379.
- [22] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- [23] R. Togni, R. L. Haltermann, *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [24] I. R. Butler, *Organomet. Chem.* **2004**, *31*, 393–444.

- [25] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990.
- [26] P. Jutzi, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 342–353.
- [27] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1–17.
- [28] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 455–465.
- [29] M. L. H. Green, D. K. P. Ng, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 439–473.
- [30] A. R. Kudinov, E. V. Mutseneck, D. A. Loginov, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 571–585.
- [31] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1319–1332.
- [32] M. Herberhold, T. Hofmann, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 175–183.
- [33] P. Grebenik, R. Grinter, R. N. Perutz, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 453–490.
- [34] F. G. N. Cloke, J. P. Day, J. C. Green, C. P. Morley, A. C. Swain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 789–796.
- [35] N. J. Coville, K. E. Duplooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *116*, 1–267.
- [36] T. Cuenca, R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos, M. Bochmann, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III, Vol. 4*, Elsevier, Oxford, **2007**, 603–624.
- [37] E. Y.-X. Chen, A. Rodriguez-Delgado, R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos, M. Bochmann, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III, Vol. 4*, Elsevier, Oxford, **2007**, 934–967.
- [38] C. L. Lund, S. S. Hanson, G. Schatte, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2010**, *29*, 6038–6044.
- [39] H. Braunschweig, M. Kraft, K. Radacki, S. Stellwag, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 509–516.
- [40] D. N. Kazul'kin, A. N. Ryabov, V. V. Izmer, A. V. Churakov, I. P. Beletskaya, C. J. Burns, A. Z. Voskoboynikov, *Organometallics* **2005**, *24*, 3024–3035.
- [41] H. Braunschweig, M. Kraft, K. Radacki, S. Stellwag, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2754–2759.
- [42] H. Braunschweig, M. Kraft, K. Radacki, S. Stellwag, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2858–2866.
- [43] P. J. Shapiro, F. L. Jiang, X. P. Jin, B. Twamley, J. T. Patton, A. L. Rheingold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3370–3378.
- [44] A. J. Ashe, X. G. Fang, A. Hokky, J. W. Kampf, *Organometallics* **2004**, *23*, 2197–2200.

- [45] S. S. Xu, X. L. Dai, B. Q. Wang, X. Z. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 262–267.
- [46] C. Alonso-Moreno, A. Antinolo, I. Lopez-Solera, A. Otero, S. Prashar, A. M. Rodriguez, E. Villasenor, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 129–138.
- [47] G. L. Tian, B. Q. Wang, X. L. Dai, S. S. Xu, X. Z. Zhou, J. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 145–152.
- [48] S. J. Lancaster, M. Bochmann, *Organometallics* **2001**, *20*, 2093–2101.
- [49] M. T. Reetz, M. Willuhn, C. Psiorz, R. Goddard, *Chem. Commun.* **1999**, 1105–1106.
- [50] C. T. Burns, D. S. Stelck, P. J. Shapiro, A. Vij, K. Kunz, G. Kehr, T. Concolino, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5432–5434.
- [51] H. Braunschweig, C. von Koblinski, R. M. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 69–73.
- [52] H. Braunschweig, C. von Koblinski, M. Mamuti, U. Englert, R. M. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1899–1904.
- [53] A. J. Ashe, X. G. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **1999**, *18*, 2288–2290.
- [54] C. J. Schaverien, R. Ernst, W. Terlouw, P. Schut, O. Sudmeijer, P. H. M. Budzelaar, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1998**, *128*, 245–256.
- [55] D. S. Stelck, P. J. Shapiro, N. Basickes, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 4546–4550.
- [56] K. Rufanov, E. Avtomonov, N. Kazennova, V. Kotov, A. Khvorost, D. Lemenovskii, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536*, 361–373.
- [57] K. A. Rufanov, V. V. Kotov, N. B. Kazennova, D. A. Lemenovskii, E. V. Avtomonov, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 287–289.
- [58] Y. X. Chen, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Organometallics* **1994**, *13*, 748–749.
- [59] G. K. Anderson, M. R. Lin, *Organometallics* **1988**, *7*, 2285–2288.
- [60] H. Braunschweig, M. Groß, K. Hammond, M. Friedrich, M. Kraft, A. Oechsner, K. Radacki, S. Stellwag, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8972–8979.
- [61] H. Braunschweig, T. Kupfer, J. Mies, A. Oechsner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2844–2850.
- [62] H. Braunschweig, M. Groß, M. Kraft, M. O. Kristen, D. Leusser, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3282–3283.
- [63] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765–5774.

- [64] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 4959–4966.
- [65] C. L. Lund, J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Muller, *Organometallics* **2006**, *25*, 5817–5823.
- [66] F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117–2128.
- [67] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345–357.
- [68] J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, *15*, 2195–2197.
- [69] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1506–1508.
- [70] K. L. Rinehart, R. J. Curby, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3290–3291.
- [71] N. D. Jones, R. E. Marsh, J. H. Richards, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 330–336.
- [72] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1803–1804.
- [73] C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 684–685.
- [74] Y. Tanimoto, Y. Ishizu, K. Kubo, K. Miyoshi, T. Mizuta, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *713*, 80–88.
- [75] H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2007**, *26*, 1762–1770.
- [76] S. Zurcher, V. Gramlich, A. Togni, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 355–364.
- [77] W. Buchowicz, L. B. Jerzykiewicz, A. Krasinska, S. Losi, A. Pietrzykowski, P. Zanello, *Organometallics* **2006**, *25*, 5076–5082.
- [78] I. Greger, G. Kehr, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4711–4715.
- [79] M. Herberhold, T. Bartl, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1692–1698.
- [80] D. M. Heinekey, C. E. Radzewich, *Organometallics* **1999**, *18*, 3070–3074.
- [81] E. W. Abel, N. J. Long, A. G. Osborne, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 117–122.
- [82] C. J. Adams, H. Braunschweig, M. Fuß, K. Kraft, T. Kupfer, I. Manners, K. Radacki, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10379–10387.
- [83] H. Braunschweig, F. Breher, S. Capper, K. Dück, M. Fuß, J. O. Jimenez-Halla, I. Krummenacher, T. Kupfer, D. Nied, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 270–281.
- [84] H. Braunschweig, M. Fuß, T. Kupfer, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5780–5783.

-
- [85] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8893–8906.
- [86] M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 279–291.
- [87] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630–1633.
- [88] K. L. Rinehart, A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4111–4112.
- [89] S. L. J. Conway, T. Dijkstra, L. H. Doerrer, J. C. Green, M. L. H. Green, A. H. H. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2689–2695.
- [90] H. Braunschweig, R. Dörfler, J. Mies, A. Oechsner, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12101–12107.
- [91] H. G. Alt, A. Koppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205–1221.
- [92] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252.
- [93] R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965–994.
- [94] H. Braunschweig, R. Dörfler, M. Friedrich, M. Kraft, A. Oechsner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 2125–2128.
- [95] R. Togni, R. L. Haltermann, *Metallocenes, Vol. 2*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [96] P. J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 67–81.
- [97] H. Lee, J. B. Bonanno, T. Hascall, J. Cordaro, J. M. Hahn, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1365–1368.
- [98] N. Klouras, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 650–652.
- [99] J. Honzicek, J. Vinklerek, P. Kratochvil, J. Hrbac, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 562–564.
- [100] L. Labella, A. Chernega, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, C18–C21.
- [101] C. E. Zachmanoglou, H. Lee, S. H. Jang, K. Pang, G. Parkin, *PNAS* **2008**, *105*, 11060–11065.
- [102] D. Churchill, J. H. Shin, T. Hascall, J. M. Hahn, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *Organometallics* **1999**, *18*, 2403–2406.
- [103] A. Antinolo, R. Fernandez-Galan, I. Orive, A. Otero, S. Prashar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2470–2476.
- [104] D. G. Churchill, K. E. Janak, J. S. Wittenberg, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1403–1420.
- [105] S. Fox, J. P. Dunne, M. Tacke, J. F. Gallagher, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 225–234.
-

- [106] J. Honzicek, H. Palackova, I. Cisarova, J. Vinklerek, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 202–207.
- [107] D. J. Knobloch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 30–35.
- [108] H. Braunschweig, M. Groß, K. Kraft, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 568–571.
- [109] S. L. J. Conway, M. L. H. Green, S. I. Pascu, H. O. Peake, *Polyhedron* **2006**, *25*, 406–420.
- [110] H. Braunschweig, M. Groß, K. Radacki, C. Rothgänger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9979–9981.
- [111] M. Horacek, R. Gyepes, J. Merna, J. Kubista, K. Mach, J. Pinkas, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1425–1433.
- [112] A. Antinolo, T. Exposito, I. del Hierro, D. Lucas, Y. Mugnier, I. Orive, A. Otero, S. Prashar, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *655*, 63–69.
- [113] T. Beweries, C. Fischer, S. Peitz, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4463–4469.
- [114] D. Thomas, N. Peulecke, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1495–1502.
- [115] R. Gomez, T. Cuenca, P. Royo, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1991**, *10*, 1505–1510.
- [116] S. Collins, B. A. Kuntz, Y. Hong, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4154–4158.
- [117] A. Cano, T. Cuenca, P. GomezSal, A. Manzanero, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 227–235.
- [118] J. A. Smith, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 159–167.
- [119] T. Beweries, U. Jager-Fiedler, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3000–3004.
- [120] V. Varga, J. Hiller, R. Gyepes, M. Polasek, P. Sedmera, U. Thewalt, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 63–74.
- [121] M. Horacek, J. Pinkas, R. Gyepes, J. Kubista, K. Mach, *Organometallics* **2008**, *27*, 2635–2642.
- [122] P. J. Shapiro, R. Zehnder, D. M. Foo, P. Perrotin, P. H. M. Budzelaar, S. Leitch, B. Twamley, *Organometallics* **2006**, *25*, 719–732.
- [123] D. G. Churchill, B. M. Bridgewater, G. Zhu, K. L. Pang, G. Parkin, *Polyhedron* **2006**, *25*, 499–512.

-
- [124] W. D. Jones, R. M. Chin, T. W. Crane, D. M. Baruch, *Organometallics* **1994**, *13*, 4448–4452.
- [125] T. E. Hanna, I. Keresztes, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1675–1683.
- [126] P. J. Chirik, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2001**, *20*, 534–544.
- [127] T. E. Hanna, W. H. Bernskoetter, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2007**, *26*, 2431–2438.
- [128] D. Pun, D. J. Knobloch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7737–7747.
- [129] S. P. Semproni, G. W. Margulieux, P. J. Chirik, *Organometallics* **2012**, *31*, 6278–6287.
- [130] T. Beweries, M. Haehnel, U. Rosenthal, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 18–28.
- [131] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 13–47.
- [132] K. Kaleta, P. Arndt, T. Beweries, A. Spannenberg, O. Theilmann, U. Rosenthal, *Organometallics* **2010**, *29*, 2604–2609.
- [133] H. S. Sun, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, W. Baumann, P. Arndt, U. Rosenthal, *Organometallics* **2001**, *20*, 5472–5477.
- [134] A. D. Miller, J. L. Mcbee, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4992–4999.
- [135] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981.
- [136] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880–1889.
- [137] W. Geng, C. Wang, J. Guang, W. Hao, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8657–8664.
- [138] J. H. Shin, T. Hascall, G. Parkin, *Organometallics* **1999**, *18*, 6–9.
- [139] 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.
- [140] G. K. Anderson, M. Lin, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *142*, 7–8.
- [141] A. Antinolo, M. Fajardo, S. Gomez-Ruiz, I. Lopez-Solera, A. Otero, S. Prashar, A. M. Rodriguez, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 11–22.
- [142] M. Hill, G. Erker, G. Kehr, R. Frohlich, O. Kataeva, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11046–11057.
- [143] A. Antinolo, M. Fajardo, S. Gomez-Ruiz, I. Lopez-Solera, A. Otero, S. Prashar, *Organometallics* **2004**, *23*, 4062–4069.
- [144] I. Manners, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 371–381.
-

- [145] P. Nguyen, P. Gomez-Eliphe, M. I, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515–1548.
- [146] 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.
- [147] I. Manners, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 68–71.
- [148] K. Kulbaba, R. Resendes, A. Cheng, A. Bartole, A. Safa-Sefat, N. Coombs, H. D. H. Stover, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 732–736.
- [149] K. Temple, K. Kulbaba, K. N. Power-Billard, I. Manners, K. A. Leach, T. Xu, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 297–300.
- [150] G. R. Whittell, I. Manners, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3439–3468.
- [151] J. K. Li, S. Zou, D. A. Rider, I. Manners, G. C. Walker, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1989–1993.
- [152] R. Ahmed, A. Priimagi, C. F. J. Faul, I. Manners, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 926–931.
- [153] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- [154] I. Manners, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1471–1476.
- [155] T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, *19*, 5005–5009.
- [156] S. K. Patra, G. R. Whittell, S. Nagiah, C. L. Ho, W. Y. Wong, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3240–3250.
- [157] 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.
- [158] D. P. Gates, R. Rulkens, R. Dirk, P. Nguyen, J. K. Pudelski, R. Resendes, H. Braunschweig, I. Manners, *Phosphorus Sulfur* **1997**, *124*, 561–565.
- [159] K. Temple, F. Jäkle, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1355–1364.
- [160] K. Temple, A. J. Lough, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2799–2805.
- [161] T. Mizuta, M. Onishi, T. Nakazono, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics* **2002**, *21*, 717–726.
- [162] A. Bartole-Scott, H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, I. Manners, T. L. Nguyen, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1266–1273.
- [163] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones, *Organometallics* **2007**, *26*, 417–424.
- [164] M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2005**, 1729–1731.

-
- [165] N. S. Jeong, W. Y. Chan, A. J. Lough, M. R. Haddow, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1253–1263.
- [166] A. Berenbaum, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2002**, *21*, 2359–2361.
- [167] T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2068–2069.
- [168] D. E. Herbert, M. Tanabe, S. C. Bourke, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4166–4176.
- [169] M. Tanabe, S. C. Bourke, D. E. Herbert, A. L. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5886–5890.
- [170] Y. Imamura, K. Kubo, T. Mizuta, K. Miyoshi, *Organometallics* **2006**, *25*, 2301–2307.
- [171] W. Y. Chan, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9069–9072.
- [172] N. S. Jeong, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 802–807.
- [173] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *Organometallics* **1985**, *4*, 603–604.
- [174] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, J. Zheng, O. Knoll, A. J. Lough, I. Manners, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1409–1415.
- [175] A. B. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Staley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6501–6506.
- [176] P. Stepnicka, T. Base, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 682–687.
- [177] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [178] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1508–1510.
- [179] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25*, 4433–4435.
- [180] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651.
- [181] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab, *Organometallics* **2010**, *29*, 934–938.
- [182] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Organometallics* **2007**, *26*, 4634–4638.
- [183] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Gruss, T. Kupfer, *Organometallics* **2011**, *30*, 2869–2884.
- [184] H. Braunschweig, T. Kupfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4242–4243.
- [185] W. Finckh, B. Z. Tang, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1992**, *11*, 2904–2911.
- [186] M. Herberhold, U. Steffl, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 76–81.
-

- [187] H. Bera, H. Braunschweig, A. Oechsner, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2609–2613.
- [188] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 386–392.
- [189] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 109–115.
- [190] T. Kondo, K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 315–321.
- [191] M. Kumada, M. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Kondo, K. Mimura, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 307–314.
- [192] H. Braunschweig, B. Grünwald, K. Schwab, R. Sigritz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4860–4863.
- [193] 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.
- [194] J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035–7036.
- [195] 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.
- [196] J. B. Gilroy, A. D. Russell, A. J. Stonor, L. Chabanne, S. Baljak, M. F. Haddow, I. Manners, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 830–841.
- [197] D. E. Herbert, J. B. Gilroy, A. Staubitz, M. F. Haddow, J. N. Harvey, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1988–1998.
- [198] A. Barretta, F. G. N. Cloke, A. Feigenbaum, M. L. H. Green, A. Gourdon, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 156–158.
- [199] K. S. Chong, M. L. H. Green, *Organometallics* **1982**, *1*, 1586–1590.
- [200] K. S. Chong, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 991–993.
- [201] L. Lukesova, P. Stepnicka, K. Fejfarova, R. Gyepes, I. Cisarova, M. Horacek, J. Kubista, K. Mach, *Organometallics* **2002**, *21*, 2639–2653.
- [202] M. Kunz, G. Erker, S. Döring, S. Bredeau, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2002**, *21*, 1031–1041.
- [203] J. Okuda, F. Amor, K. E. du Plooy, T. Eberle, K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1073–1080.
- [204] H. Braunschweig, C. von Koblinski, F. M. Breitling, K. Radacki, C. H. Hu, L. Wesemann, T. Marx, I. Pantenburg, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 467–474.

-
- [205] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Priermeier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1946–1949.
- [206] A. Raith, P. Altmann, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 608–634.
- [207] M. L. H. Green, D. Ohare, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1585–1590.
- [208] H. van der Heijden, B. Hessen, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 27–36.
- [209] L. E. Schock, C. P. Brock, T. J. Marks, *Organometallics* **1987**, *6*, 232–241.
- [210] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5087–5095.
- [211] J. Pinkas, L. Lukesova, R. Gyepes, I. Cisarova, J. Kubista, M. Horacek, K. Mach, *Organometallics* **2010**, *29*, 5199–5208.
- [212] M. Horacek, P. Stepnicka, J. Kubista, I. Cisarova, L. Petrusova, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 154–166.
- [213] H. Lee, J. B. Bonanno, B. M. Bridgewater, D. G. Churchill, G. Parkin, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1356–1365.
- [214] F. G. N. Cloke, J. C. Green, M. L. H. Green, C. P. Morley, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1985**, 945–946.
- [215] R. Beckhaus, A. Lutzen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, S. Becke, J. Heinrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2056–2058.
- [216] J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martinpolo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2037–2049.
- [217] O. Koch, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1313–1324.
- [218] O. Koch, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1305–1312.
- [219] R. Drews, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 888–894.
- [220] R. Koch, E. Bölter, J. Stroot, R. Beckhaus, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4539–4544.
- [221] E. O. Fischer, B. J. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 535–541.
- [222] W. J. Evans, J. R. Walensky, J. W. Ziller, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12204–12207.
- [223] P. N. Riley, J. R. Parker, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1999**, *18*, 3579–3583.
- [224] E. Montalvo, J. W. Ziller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, W. J. Evans, *Organometallics* **2010**, *29*, 2104–2110.
-

- [225] M. K. Takase, N. A. Siladke, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Organometallics* **2011**, *30*, 458–465.
- [226] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6491–6493.
- [227] M. A. Alvarez, I. Amor, M. E. Garcia, D. Garcia-Vivo, M. A. Ruiz, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6230–6232.
- [228] S. Roggan, G. Schnakenburg, C. Limberg, S. Sandhofner, H. Pritzkow, B. Ziemer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 225–234.
- [229] G. P. Pez, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8072–8078.
- [230] A. M. Arif, A. H. Cowley, C. M. Nunn, M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, 994–995.
- [231] R. J. Hoxmeier, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3462–3466.
- [232] S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3430–3434.
- [233] D. D. Ellis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. C* **2000**, *56*, 558–559.
- [234] J. Stroot, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 755–761.
- [235] J. W. Pattiasina, F. Vanbolhuis, J. H. Teuben, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 330–331.
- [236] V. Varga, I. Cisarova, R. Gyepes, M. Horacek, J. Kubista, K. Mach, *Organometallics* **2009**, *28*, 1748–1757.
- [237] M. Horacek, R. Gyepes, J. Kubista, K. Mach, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 155–159.
- [238] J. Pinkas, I. Cisarova, R. Gyepes, M. Horacek, J. Kubista, J. Cejka, S. Gomez-Ruiz, E. Hey-Hawkins, K. Mach, *Organometallics* **2008**, *27*, 5532–5547.
- [239] J. W. Pattiasina, Ph.D. Thesis, *Fulvene and allyl-diene complexes of titanium and zirconium*, University of Groningen (Groningen, The Netherlands), **1988**.
- [240] V. V. Burlakov, P. M. Pellny, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, U. Rosenthal, *Chem. Commun.* **2000**, 241–242.
- [241] V. Varga, P. Sindelar, I. Cisarova, M. Horacek, J. Kubista, K. Mach, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 222–226.
- [242] M. Groß, Dissertation, *Synthese, Struktur und Reaktivität von [2]Disila- und [1],[1]Disilametallophenanen*, Julius-Maximilians-Universität (Würzburg), **2010**.
- [243] T. Arnold, H. Braunschweig, M. Groß, M. Kaupp, R. Müller, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3014–3020.

-
- [244] H. Braunschweig, P. Brenner, M. Groß, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11343–11349.
- [245] Y. Yamaguchi, R. Oda, K. Sado, K. Kobayashi, M. Minato, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 991–997.
- [246] H. Braunschweig, M. Groß, K. Radacki, *Organometallics* **2007**, *26*, 6688–6690.
- [247] K. H. Thiele, C. Schliessburg, K. Baumeister, K. Hassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1806–1810.
- [248] R. Arias-Ugarte, H. K. Sharma, A. J. Metta-Magana, K. H. Pannell, *Organometallics* **2011**, *30*, 6506–6509.
- [249] E. Carmonaguzman, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1139–1143.
- [250] F. Abugideiri, J. C. Fettinger, D. W. Keogh, R. Poli, *Organometallics* **1996**, *15*, 4407–4416.
- [251] D. H. Berry, J. Chey, H. S. Zipin, P. J. Carroll, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1189–1201.
- [252] P. Hong, N. H. Damrauer, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **1993**, *12*, 3698–3704.
- [253] C. G. de Azevedo, M. A. A. F. D. Carrondo, A. R. Dias, A. M. Martins, M. F. M. Piedade, C. C. Romao, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 125–131.
- [254] B. Becker, R. J. P. Corriu, B. J. L. Henner, W. Wojnowski, K. Peters, H. G. Vonschnering, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 305–311.
- [255] P. Pyykko, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [256] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [257] D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *Chem. Commun.* **2002**, 1840–1841.
- [258] G. Hörlin, N. Mahr, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1775–1779.
- [259] Y. C. Tsai, M. J. A. Johnson, D. J. Mindiola, C. C. Cummins, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10426–10427.
- [260] T. Schaub, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 981–984.
- [261] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 1141–1143.
- [262] S. I. Alresayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1984**, 1080–1082.
- [263] S. I. Alresayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1983**, 930–932.
-

- [264] P. Binger, B. Biedenbach, A. T. Herrmann, F. Langhauser, P. Betz, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1617–1623.
- [265] A. D. Burrows, A. Dransfeld, M. Green, J. C. Jeffery, C. Jones, J. M. Lynam, M. T. Nguyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3221–3224.
- [266] G. Brauers, M. Green, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 1125–1126.
- [267] H. Oberhammer, G. Becker, G. Gresser, *J. Mol. Struct.* **1981**, *75*, 283–289.
- [268] A. Orthaber, E. Oberg, R. T. Jane, S. Ott, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2219–2224.
- [269] J. I. Bates, B. O. Patrick, D. P. Gates, *New. J. Chem.* **2010**, *34*, 1660–1666.
- [270] E. Kupce, E. Lukevics, *J. Magn. Reson.* **1988**, *76*, 63–73.
- [271] E. Cannillo, A. Coda, K. Prout, J. C. Daran, *Acta. Cryst. B* **1977**, *33*, 2608–2611.
- [272] J. H. Shin, W. Savage, V. J. Murphy, J. B. Bonanno, D. G. Churchill, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton* **2001**, 1732–1753.
- [273] J. H. Shin, D. G. Churchill, B. M. Bridgewater, K. L. Pang, G. Parkin, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2942–2955.
- [274] U. Klingebiel, M. Noltemeyer, A. Wand, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2657–2665.
- [275] M. L. H. Green, P. C. Konidaris, D. M. Michaelidou, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 155–162.
- [276] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus, an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 5th ed., Elsevier, Amsterdam, **1995**.
- [277] J. Emsley, *The 13th Element: The Sordid Tale of Murder, Fire, and Phosphorus*, Wiley, New York, **2002**.
- [278] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.
- [279] M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235.
- [280] B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177.
- [281] J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2006**, 2161–2168.
- [282] N. A. Giffin, J. D. Masuda, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1342–1359.
- [283] S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2169–2179.
- [284] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399.
- [285] M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Romerosa, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038–1047.
- [286] M. Scheer, G. Balazs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256.

- [287] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533.
- [288] M. Driess, A. D. Fanta, D. R. Powell, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1038–1040.
- [289] A. R. Fox, R. J. Wright, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7729–7733.
- [290] S. Khan, R. Michel, S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11786–11789.
- [291] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052–7055.
- [292] S. S. Sen, S. Khan, H. W. Roesky, D. Kratzert, K. Meindl, J. Henn, D. Stalke, J. P. Demers, A. Lange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2322–2325.
- [293] M. E. Barr, S. K. Smith, B. Spencer, L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, *10*, 3983–3991.
- [294] S. Dürr, D. Ertler, U. Radius, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3904–3909.
- [295] L. Y. Goh, C. K. Chu, R. C. S. Wong, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1951–1956.
- [296] C. M. Knapp, B. H. Westcott, M. A. C. Raybould, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9097–9100.
- [297] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276–1279.
- [298] M. Scheer, U. Becker, J. Magull, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1983–1989.
- [299] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershauser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9–C12.
- [300] M. Okazaki, T. Yoshitomi, J. Naito, A. Sato, T. Komuro, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17674–17675.
- [301] M. Driess, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1923–1929.
- [302] P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 919–921.
- [303] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [304] J. C. Green, M. L. H. Green, G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1974**, 212–213.

- [305] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle. Physikalische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1987**.
- [306] T. Mise, M. Maeda, T. Nakajima, K. Kobayashi, I. Shimizu, Y. Yamamoto, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 155–162.
- [307] R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, A. H. H. Stephens, J. F. C. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, 1522–1523.
- [308] G. E. Herberich, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 402–402.
- [309] A. Nakamura, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1886–1894.
- [310] C. Knispel, C. Limberg, C. Tschersich, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10794–10796.
- [311] C. Knispel, C. Limberg, L. Zimmer, B. Ziemer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2278–2284.
- [312] K. A. Belmore, R. A. Vanderpool, J. C. Tsai, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2004–2005.
- [313] P. D. Grebenik, M. L. H. Green, M. A. Kelland, J. B. Leach, P. Mountford, G. Stringer, N. M. Walker, L. L. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1988**, 799–801.
- [314] S. H. A. Petri, B. Neumann, H. G. Stammler, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 317–329.
- [315] T. S. Koloski, D. C. Pestana, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **1994**, *13*, 489–499.
- [316] M. F. Kühnel, D. Lentz, *Dalton Trans.* **2009**, 4747–4755.
- [317] J. J. Ko, T. M. Bockman, J. K. Kochi, *Organometallics* **1990**, *9*, 1833–1842.
- [318] G. E. Herberich, J. Okuda, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3112–3122.
- [319] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesivilla, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2985–2986.
- [320] M. Minato, Y. Fujiwara, M. Koga, N. Matsumoto, S. Kurishima, M. Natori, N. Sekizuka, K. Yoshioka, T. Ito, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 139–145.
- [321] S. Roggan, C. Limberg, B. Ziemer, M. Brandt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2846–2849.
- [322] C. Knispel, C. Limberg, M. Mehring, *Organometallics* **2009**, *28*, 646–651.
- [323] D. G. Churchill, J. H. Shin, G. Parkin, *J. Chem. Crystallogr.* **2003**, *33*, 297–302.
- [324] I. Pauls, K. Dehnicke, D. Fenske, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 481–483.
- [325] E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *514*, 25–38.

-
- [326] N. D. Silavwe, M. R. M. Bruce, C. E. Philbin, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4669–4676.
- [327] T. J. Ahmed, L. N. Zakharov, D. R. Tyler, *Acta Crystallogr. E* **2008**, *64*, M1370–U1227.
- [328] C. Balzarek, T. J. R. Weakley, L. Y. Kuo, D. R. Tyler, *Organometallics* **2000**, *19*, 2927–2931.
- [329] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [330] J. F. Hartwig, S. R. Degala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661–3662.
- [331] J. F. Hartwig, X. M. He, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 315–317.
- [332] J. F. Hartwig, X. M. He, *Organometallics* **1996**, *15*, 5350–5358.
- [333] H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics* **1997**, *16*, 4696–4704.
- [334] S. Shimada, Y. H. Li, M. L. N. Rao, M. Tanaka, *Organometallics* **2006**, *25*, 3796–3798.
- [335] C. Archambault, R. Bender, P. Braunstein, S. E. Bouaoud, D. Rouag, S. Golhen, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2001**, 849–850.
- [336] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision B.01*, Gaussian, Inc: Wallingford CT, **2010**.
- [337] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [338] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [339] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- [340] L. E. Roy, P. J. Hay, R. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1029–1031.
-

- [341] NBO 5.G E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001); <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
- [342] GaussView, Version 5, Roy Dennington, Todd Keith and John Millam, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS, 2009.
- [343] F. W. Bieglerkonig, R. F. W. Bader, T. H. Tang, *J. Comput. Chem.* **1982**, 3, 317–328.
- [344] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–122.