

Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität NHC-stabilisierter Kobaltkomplexe



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Daniel Ertler

aus Aschaffenburg

Würzburg 2013

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius

2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius

2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meiner Familie gewidmet

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 2010 bis März 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Udo Radius durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1 Entwicklung und Eigenschaften <i>N</i> -heterozyklischer Carbene (NHCs).....	1
1.2 Reaktivität von Übergangsmetall-Carbenkomplexen und freien Singulettcarbenen	4
1.3 NHC-stabilisierte Übergangsmetallkomplexe der 9. Gruppe	10
2. Aufgabenstellung.....	15
3. Diskussion der Ergebnisse	16
3.1 Darstellung NHC-stabilsierter Kobaltkomplexe	16
3.2 Darstellung NHC-stabilsierter Kobalt-Halbsandwichkomplexe	31
3.3 Aktivierung und Abbau von weißem Phosphor	45
3.4 Darstellung von Kobaltsilyl- und -borylkomplexen	58
3.5 Umsetzungen mit perfluorierten Aromaten	90
4. Experimenteller Teil.....	123
4.1 Allgemeine Bemerkungen	123
4.1.1 Arbeitstechnik	123
4.1.2 Lösungsmittel.....	123
4.1.3 Startmaterialien.....	123
4.1.4 Analytische Methoden.....	124
4.1.5 Spektroskopische Untersuchungen	124
4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	128
4.2.1 Eduktsynthesen nach Literaturvorschrift	128
4.2.2 Modifizierte Synthesevorschriften	129
4.3 Darstellung NHC-stabilsierter Kobaltkomplexe	137
4.4 Darstellung NHC-stabilsierter Kobalt-Halbsandwichkomplexe	142
4.5 Darstellung der Verbindungen mit koordiniertem Phosphor	152
4.6 Darstellung der Hydridosilylverbindungen	156

4.7	Darstellung der Kobaltborylkomplexe	164
4.8	Darstellung der Komplexe mit perfluorierten Aromaten	168
5.	Kristallographischer Teil	185
5.1	Allgemeine Bemerkungen	185
5.2	Einkristall-Strukturanalysen	186
5.3	Kristallographische Daten.....	188
6.	Zusammenfassung.....	214
7.	Summary	221
8.	Anhang.....	228
8.1	Liste der nummerierten Verbindungen	228
8.2	Verwendete Abkürzungen	231
9.	Danksagung	233
10.	Literatur.....	237

1. Einleitung

1.1 Entwicklung und Eigenschaften *N*-heterozyklischer Carbene (NHCs)

Die ersten Versuche zur Darstellung und Isolierung subvalenter Kohlenstoffverbindungen wurden bereits 1895 von Nef und 60 Jahre später durch die Gruppe von Skell *et al.* durchgeführt.^[1-2] In den Arbeitsgruppen um Fischer und Schrock konnten Mitte der 70er Jahre die ersten Übergangsmetall-Carbenkomplexe dargestellt und charakterisiert werden. Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen werden diese bis heute in *Fischer*- und *Schrock*-Carbenkomplexe unterteilt (vgl. Abbildung 1).^[3-5]

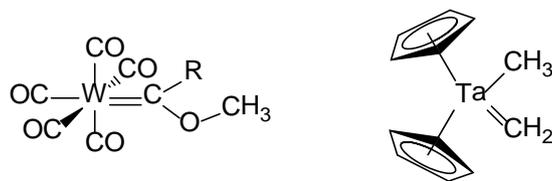
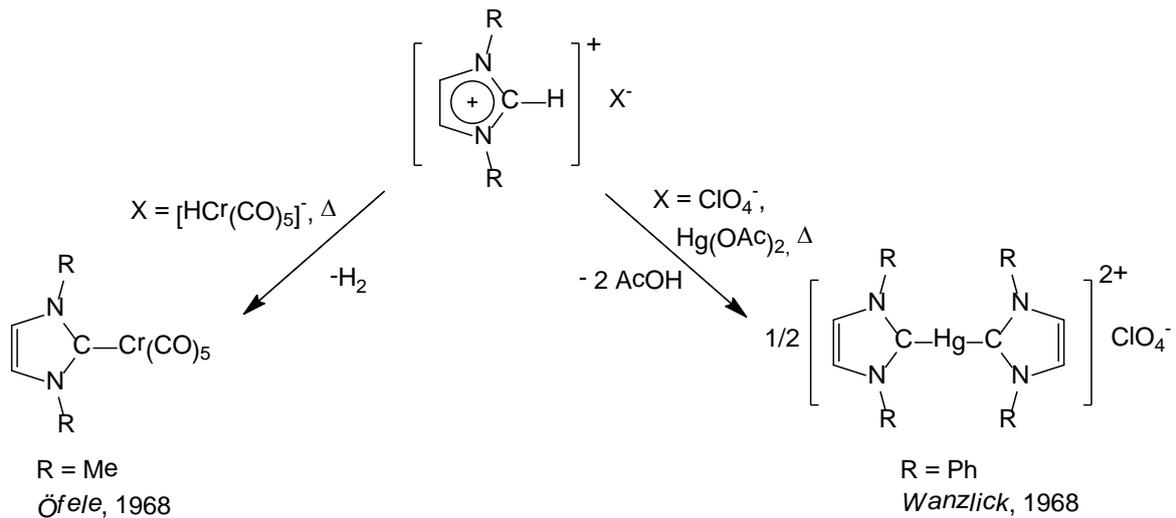


Abbildung 1: Einteilung der Carben-Metallkomplexe in *Fischer*- **A** und *Schrock*-Carbenkomplexe **B**.

Die erste erfolgreiche Isolierung eines stabilen *N*-heterozyklischen Carbens (NHC) durch Arduengo *et al.* im Jahre 1991 führte diese Verbindungsklasse zu einem breiten Anwendungsbereich in der anorganischen und metallorganischen Chemie.^[6-7] An Übergangsmetallkomplexen stabilisierte NHCs wurden jedoch bereits knapp 50 Jahre zuvor von Öfele und Wanzlick unabhängig voneinander entdeckt (vgl. Schema 1).^[8-9]



Schema 1: Umsetzung von Imidazoliumsalzen mit Metallkomplexen zu 1,3-disubstituierten Imidazolin-2-yliden-stabilisierten Verbindungen.

Seither fand eine enorme Entwicklung in der Chemie der NHCs sowohl in organischen Synthesen als auch in katalytischen Prozessen und der makromolekularen Chemie statt.^[10-14] Mittlerweile gibt es eine große Bandbreite an unterschiedlich substituierten *N*-heterozyklischen Carbenen (ausgewählte Beispiele in Abbildung 2), die je nach Bedarf an die geforderten Reaktionsbedingungen angepasst werden können.^[15]

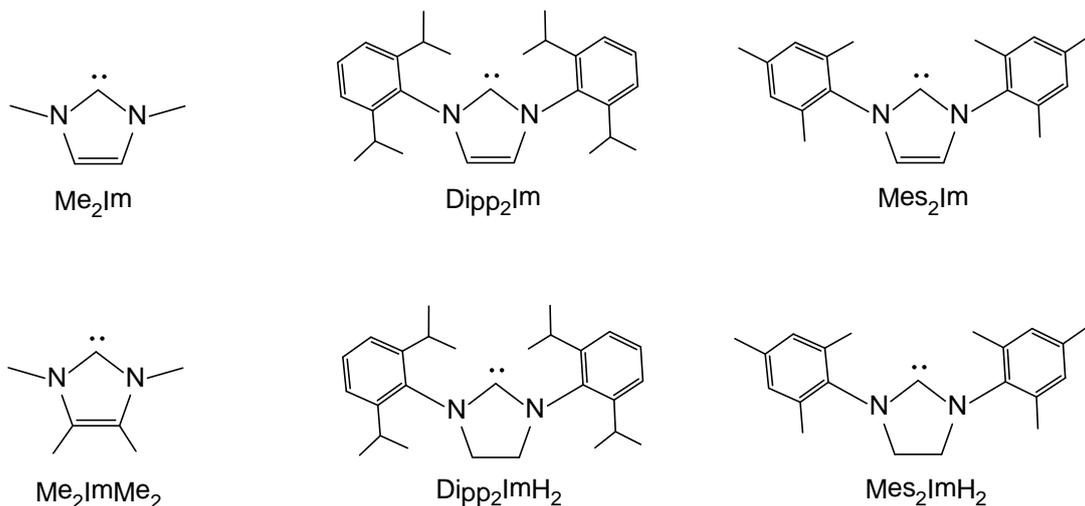


Abbildung 2: Beispiele verschiedener *N*-heterozyklischer Carbene.

Die Darstellungen der verschiedenartig substituierten NHCs weichen dabei nur geringfügig von der ursprünglichen Syntheseroute des „Arduengo“-Carbens ab und

unterscheiden sich häufig nur im Deprotonierungsreagenz bzw. im eingesetzten Lösungsmittel.^[16-17]

Wie bereits eingangs erwähnt stellen Carbene subvalente neutrale Kohlenstoffspezies dar, die ein zweibindiges sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom mit sechs Valenzelektronen aufweisen. Die beiden freien Elektronen können dabei je nach Substitution am Carbenkohlenstoffatom auf die beiden nichtbindenden Orbitale verteilt werden. Befinden sich die beiden Elektronen in einem einzigen Orbital (sp^2 -Hybridorbital), so liegt das Carben in einem Singulettzustand vor (**A** in Abbildung 3), woraus ein leeres nichtbindendes p -Orbital resultiert. Andererseits ist auch die einzelne Besetzung beider nichtbindender Orbitale möglich, wobei das Carben hierbei in einem Triplettzustand vorliegt (**B** in Abbildung 3). Dieser Fall tritt vor allem bei nicht-konjugierenden Substituenten ein. Die Stabilität und die chemischen Eigenschaften des divalenten Kohlenstoffatoms werden stark durch die Natur seiner direkt gebundenen Substituenten und des daraus resultierenden elektronischen Grundzustands beeinflusst.^[18-20] NHCs liegen als Singulettcarbene vor, da einerseits durch den Elektronenzug der elektronegativeren Stickstoffatome und andererseits durch die Konjugation der freien Elektronenpaare in das leere p -Orbital am Kohlenstoffatom der elektronische Singulettzustand stabilisiert wird. Ein weiterer elementarer Beitrag zur Stabilität des freien Carbens wird durch die sterische Abschirmung der Alkyl- oder Arylreste an den Stickstoffatomen gewährleistet.

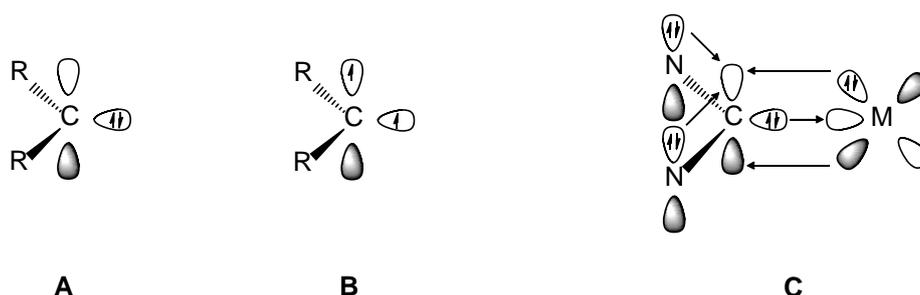


Abbildung 3: **A:** freies Carben im Singulettzustand; **B:** freies Carben im Triplettzustand; **C:** Orbitaldiagramm der Bindung in NHC-Komplexen.

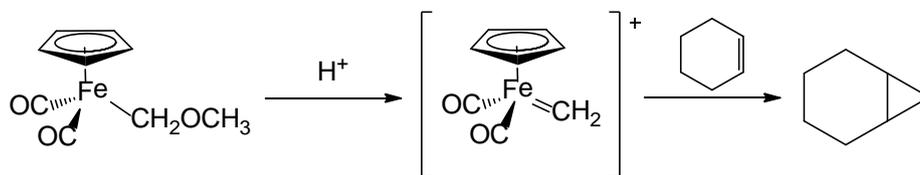
In der metallorganischen Chemie stellen NHCs heutzutage eine gute Alternative zu ihren isoelektronischen Phosphanverbindungen dar. Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen ging hervor, dass sich die π -Akzeptor- und σ -Donoreigenschaften

der NHCs mit elektronenreichen Phosphanen wie beispielsweise PMe_3 vergleichen lassen.^[21] Somit weisen die Übergangsmetallverbindungen *N*-heterozyklischer Carbene häufig eine höhere Stabilität sowie eine verbesserte katalytische Aktivität als ihre entsprechenden Phosphananaloga auf. Als Beispiel hierfür seien die sogenannten „Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation“ genannt.^[22-23]

1.2 Reaktivität von Übergangsmetall-Carbenkomplexen und freien Singulettcarbenen

Außer den bereits erwähnten Eigenschaften als Liganden weisen sowohl komplexierte Carbene als auch freie stabile NHCs und analoge Verbindungen interessante Reaktivitäten auf und können in stöchiometrischen Umsetzungen sowie in katalytischen Prozessen genutzt werden.^[7, 15]

So können Übergangsmetall-Carbenkomplexe in manchen Fällen als Carbenübertragungsreagenzien eingesetzt werden und gehen beispielsweise mit Olefinen Cyclopropanierungsreaktionen ein.^[12] Sie stellen somit eine synthetische Alternative zu den gängigen Methoden der Cyclopropanierung über die klassischen Carbenoide wie beispielsweise dem Simmon-Smith-Reagenz oder Diazoverbindungen dar, bei denen eine subvalente Kohlenstoffspezies meist *in situ* erzeugt wird.^[24-26] Das erste Beispiel für einen Übergangsmetallkomplex, der als Carben-Transfer-Reagenz fungiert, wurde von Pettit und Jolly bereits 1955 veröffentlicht, bei dem ein Halbsandwichkomplex des Eisens in Anwesenheit von Säuren zur Cyclopropanierung von Cyclohexen genutzt werden konnte (vgl. Schema 2).^[27]

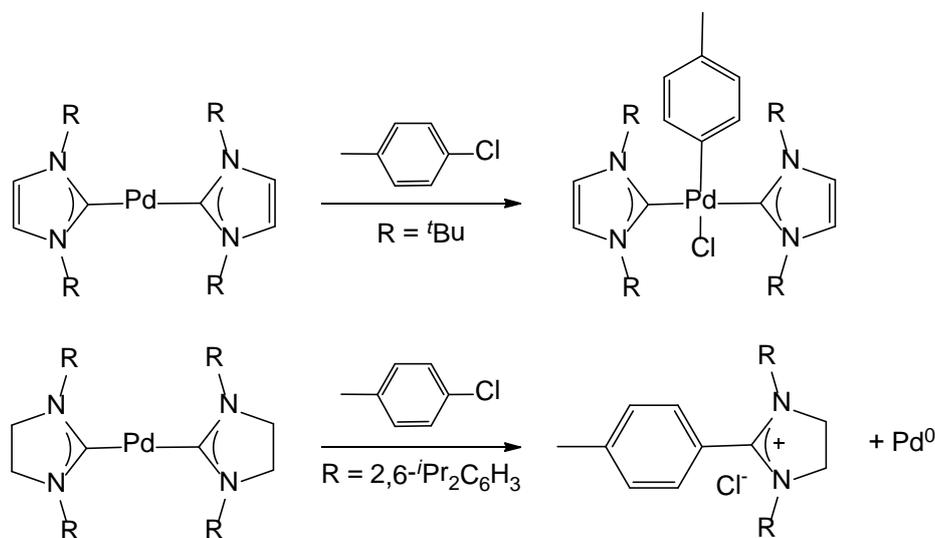


Schema 2: Cyclopropanierung von Cyclohexen nach Pettit und Jolly.

Dabei wurde ein *in situ* erzeugter positiv geladener Eisencarbenkomplex als eigentliches Übertragungsreagenz postuliert. Die Ergebnisse weiterer Arbeiten

bestätigten diese Vermutung.^[28-30] Die Reaktivität war hierbei jedoch zunächst auf Olefine beschränkt, die entweder mit starken Elektronenakzeptoren (beispielsweise α,β -ungesättigte Ester) oder aber Elektronendonoren (beispielsweise Vinyl ether) substituiert waren.^[31-34] Erst 1977 erschienen zwei Schlüsselarbeiten von den Gruppen um Casey und Brookhart, welche die Cyclopropanierung von einfachen alkyl-substituierten Olefinen unter milden Reaktionsbedingungen ermöglichten.^[35-36]

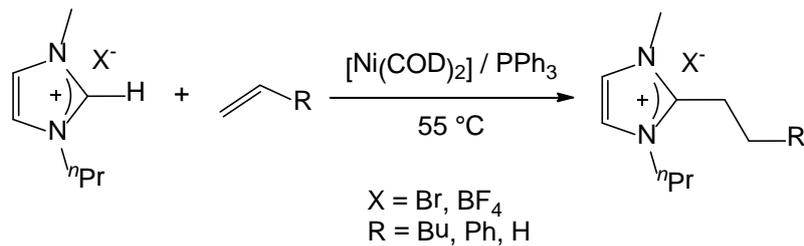
Eine weitere oft beobachtete Eigenschaft von Carbenkomplexen ist die reduktive Eliminierung von Alkyl- oder Arylimidazoliumsalzen, vor allem an quadratisch-planaren Palladium und Nickelverbindungen.^[37-38] So untersuchten Cloke *et al.* die oxidative Addition von *p*-Tolylchlorid an Pd(0)-Verbindungen mit zwei im Rückgrat gesättigten Imidazolidin-2-yliden- oder zwei ungesättigten Imidazolin-2-yliden-Liganden (vgl. Schema 3). Dabei fanden sie heraus, dass die oxidative Addition in beiden Fällen sehr schnell abläuft, die Platin(II)-komplexe mit den gesättigten Carbenliganden jedoch nicht stabil sind und unter reduktiver Eliminierung des 2-Arylimidazoliumhalogenids weiter reagieren.^[39]



Schema 3: Reaktionen von $[\text{Pd}(\text{NHC})_2]$ mit *p*-Tolylchlorid.

Weiterhin wurde von der Gruppe um Cavell beschrieben, dass die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung eines Imidazoliumsalzes oxidativ an ein *in situ* erzeugtes $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ Komplexfragment addiert, was in der Bildung eines Nickel(II)-Hydridokomplexes resultierte. Dieser Komplex reagiert mit Olefinen unter

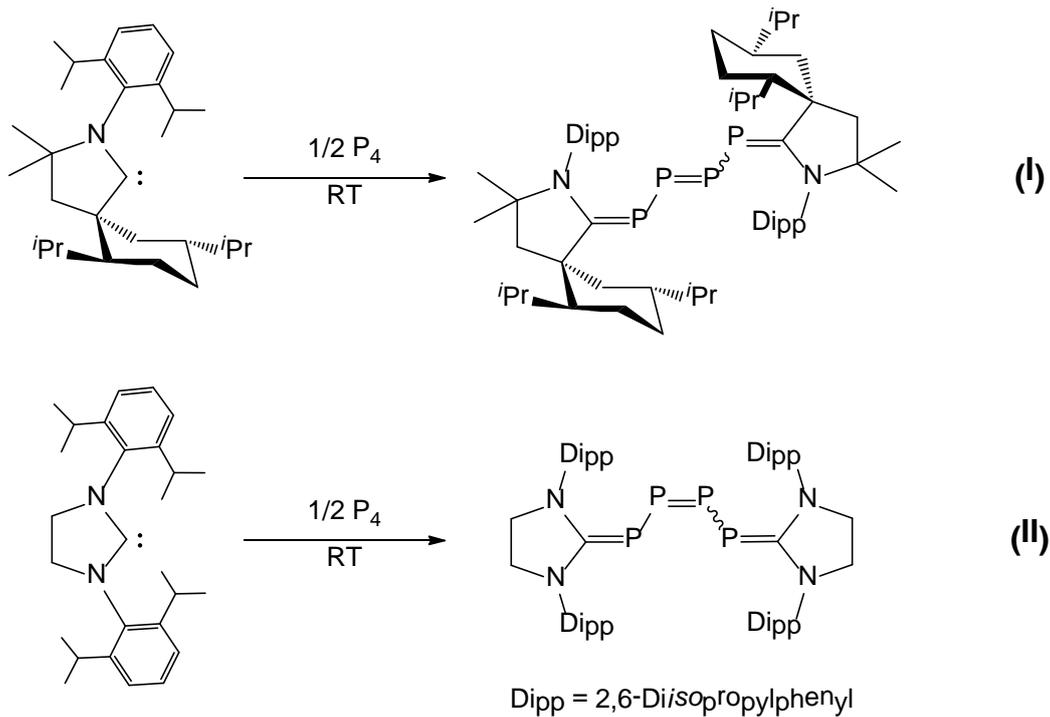
Insertion in die Nickel-Wasserstoff-Bindung und anschließender reduktiver Eliminierung des 2-Alkylimidazoliumsalzes (vgl. Schema 4).^[40-41]



Schema 4: Nickel-vermittelte Imidazolium-Olefin-Kupplung.

Aber nicht nur Übergangsmetall-Carbenkomplexe, sondern auch die freien unkomplexierten Carbene zeigen interessante Reaktivitäten gegenüber Elementen oder anderen Verbindungen auf und besitzen dabei häufig eine gewisse Ähnlichkeit zu Übergangsmetallkomplexen.^[42-44] Die dabei wohl wichtigsten Anwendungen finden sich in der Aktivierung kleiner Moleküle sowie von Element-Element-Bindungen,^[45-46] in der Stabilisierung von subvalenten Hauptgruppenverbindungen^[47-66] und als Bestandteil von „frustrierten“ Lewispaaren.^[67-71]

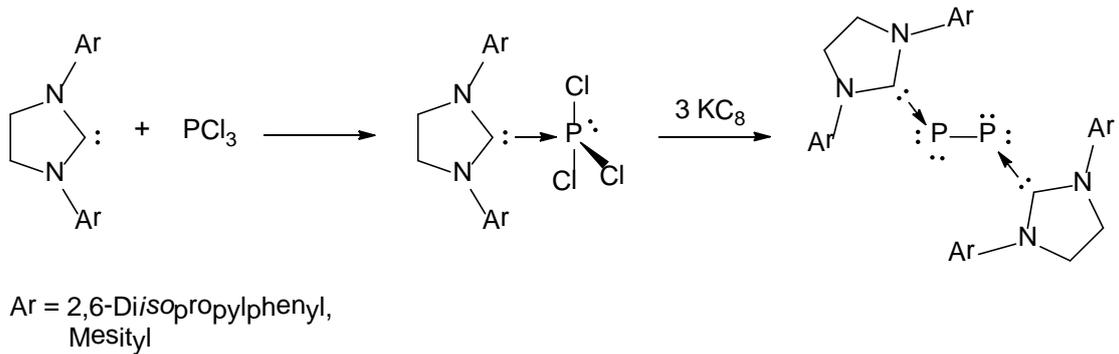
Im Jahre 2007 berichteten Bertrand *et al.* sowohl über die Reaktivität von NHCs als auch von CAACs (cyclische Alkylaminocarbene) gegenüber elementarem weißem Phosphor (vgl. Schema 5).^[51-52] Dabei wurde durch Umsetzung von zwei Äquivalenten der entsprechenden Singulettcarbene mit P₄ eine Derivatisierung des Tetraeders zu einer viergliedrigen Kette beobachtet, die an ihren beiden Enden die entsprechenden Carbene trägt.



Schema 5: Umsetzung von einem CAAC (I) bzw. einem NHC (II) mit einem halben Äquivalent P_4 .

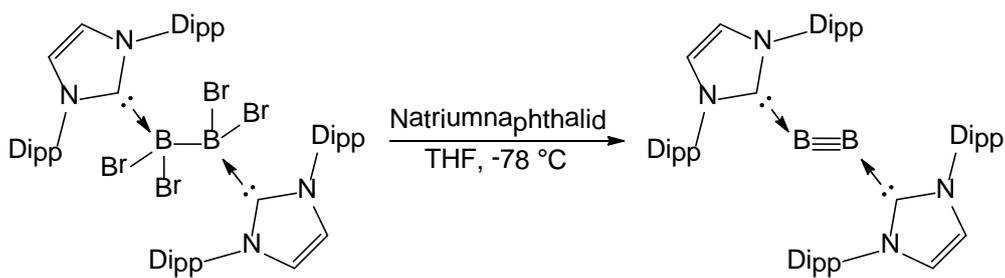
Im Falle der NHC-stabilisierten P_4 -Kette konnte zusätzlich bei höheren Temperaturen die Aggregation zu einem P_{12} -Cluster erreicht werden. Derselben Gruppe gelang zwei Jahre später der Carben-vermittelte Abbau von weißem Phosphor zu P_1 - und P_2 -Einheiten.^[53] Dies ist insofern bemerkenswert, da sich P_2 -Einheiten aus elementarem weißem Phosphor normalerweise nur durch Hochtemperatur-Pyrolyse ausbilden lassen.^[72]

Über eine andere Syntheseroute gelang Robinson *et al.* ebenfalls die Darstellung von P_2 -Einheiten, die über zwei NHC-Liganden stabilisiert werden (vgl. Schema 6).^[49] Hierbei wurde durch Umsetzung eines sterisch anspruchsvollen Carbens mit PCl_3 zunächst das entsprechende Lewis-Säure-Base-Addukt dargestellt, welches anschließend durch Reduktion mit Kaliumgraphit die gewünschte Verbindung hervorbringt.



Schema 6: NHC-stablisierter Diphosphor nach Robinson *et al.*^[49]

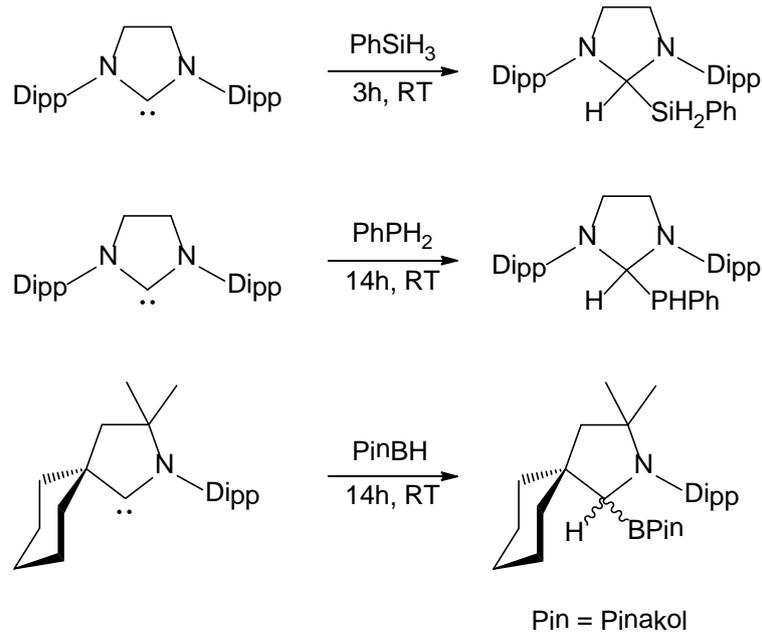
Mit derselben Synthesestrategie gelang der gleichen Gruppe die Darstellung analoger Verbindungen des schwereren Homologen Arsen,^[55] die Erzeugung einer NHC-stabilisierten Silizium-Silizium-Doppelbindung^[47] sowie die Stabilisierung einer Bor-Bor-Doppelbindung.^[56-57] Braunschweig *et al.* gelang kürzlich sogar die NHC-vermittelte Stabilisierung einer Bor-Bor-Dreifachbindung (vgl. Schema 7).^[73]



Schema 7: NHC-stabilisierte Bor-Bor-Dreifachbindung.

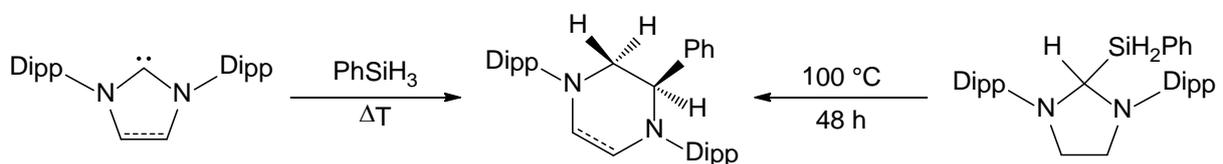
Sowohl spektroskopische als auch kristallographische Untersuchungen bestätigen hier das Vorliegen einer halogenfreien Element-Element-Dreifachbindung.

Wie bereits erwähnt, ahmen stabile Singulettcarbene Übergangsmetallkomplexe in ihrer Reaktivität häufig nach. In diesem Zusammenhang konnten wiederum Bertrand *et al.* zeigen, dass bestimmte Carbene in der Lage sind elementaren Wasserstoff und Ammoniak zu aktivieren.^[45] Aber auch die Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen, wie Si–H-, P–H- und B–H-Bindungen, ist durch NHCs bzw. CAACs möglich (vgl. Schema 8).^[46]



Schema 8: Ausgewählte Beispiele an Element-Wasserstoff-Aktivierungen durch NHCs bzw. CAACs.

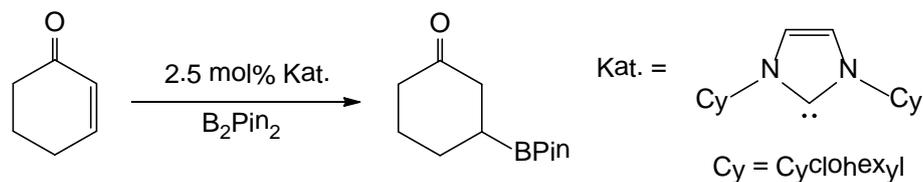
Im Falle der Si–H-Bindungsaktivierung konnten kürzlich Radius *et al.* zeigen, dass das formale oxidative Additionsprodukt an ein *N*-heterozyklisches Carben nur eine Zwischenstufe einer weiteren Umlagerung darstellt.^[74] Bei Umsetzung einer Reihe an verschiedenartig substituierten 1,3-Dialkylimidazolin-2-ylidenen mit primären bis tertiären Silanen konnte bei Raumtemperatur keine Reaktion festgestellt werden. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde ein C–N-Bindungsbruch des NHCs unter Insertion der Silaneinheit und einer Ringerweiterung beobachtet (vgl. Schema 9). Die von Bertrand publizierte 1,3-Dialkylimidazolidin-2-yliden basierte Verbindung konnte ebenfalls unter entsprechenden Reaktionsbedingungen zum analogen sechsgliedrigen Ring umgesetzt werden.



Schema 9: C–N-Bindungsbruch und Ringexpansion von NHCs unter Verwendung von Silanen.

Weiterhin konnten auch katalytische Anwendungen von NHCs realisiert werden. Hoveyda *et al.* setzten erfolgreich Imidazoliumsalze in Anwesenheit von Basen ein, um so eine metallfreie, NHC-vermittelte Kohlenstoff-Bor-Bindungsknüpfung an

α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Bispinakatodiboran zu erreichen (vgl. Schema 10).^[75]



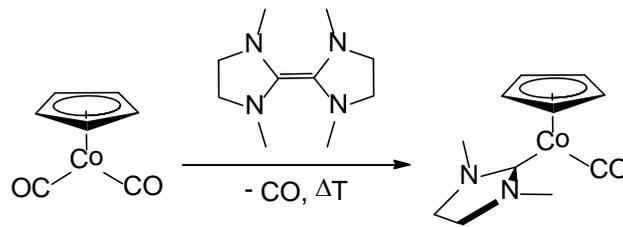
Schema 10: NHC-katalysierte Bor-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung.

1.3 NHC-stabilisierte Übergangsmetallkomplexe der 9. Gruppe

Der am weitesten verbreitete Anwendungsbereich von *N*-heterozyklischen Carbenen liegt in ihrem Einsatz als „spectator-ligands“ in der metallorganischen Homogenkatalyse. Ihr Erfolg ist dabei wohl auf ihren starken σ -Donorcharakter zurückzuführen,^[76-78] der die Ausbildung starker NHC-Metall-Bindungen erlaubt und so die Zersetzung des Katalysators verhindert.^[79-81]

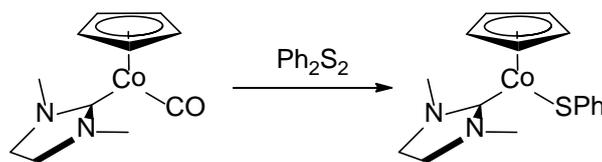
Eine herausragende Rolle in der Organometallkatalyse spielen hierbei Metallkomplexe der 9. Gruppe in C–H-^[82-84] und C–F-Bindungsaktivierungen^[85] sowie Olefin-Oligomerisierungen und –polymerisationen.^[86-87] Dabei erwiesen sich Verbindungen der edlen Metalle Rhodium und Iridium als besonders effizient. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es jedoch von großem Interesse, die Chemie der beiden Metalle auf das leichtere und wesentlich billigere Homologe Kobalt zu übertragen.^[88-89] Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet von Kobalt-Carbenkomplexen wurden von Lappert *et al.* in den späten 1970er Jahren durchgeführt.^[90-92] Seitdem konnte von mehreren Gruppen gezeigt werden, dass sich *N*-heterozyklische Carbene hervorragend als Liganden eignen, um ungewöhnliche Kobaltspezies zu stabilisieren.^[93-96]

Dabei finden sich NHC-stabilisierte Kobalt-Halbsandwichkomplexe mit verschiedenartig substituierten Cyclopentadienylliganden als häufiges Strukturmotiv in der Literatur wieder. Die erste Verbindung dieser Art wurde von Macomber und Rogers im Jahre 1985 publiziert (vgl. Schema 11).^[97] Die Darstellung erfolgte durch einfache Substitution eines CO-Liganden in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ durch das *N*-heterozyklische Carben 1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden, wobei jedoch nicht das freie Carben, sondern dessen dimere Form zur Reaktion gebracht wurde.



Schema 11: Thermische Substitution eines Carbonyl- gegen einen Imidazolidinliganden.

In den selben Arbeiten konnten die Autoren auch oxidative Additionsreaktionen mit verschiedenen elektrophilen Reagenzien wie elementarem Iod, Methyljodid und Diphenyldisulfid durchführen. Allerdings wurde dabei nicht in allen Fällen eine einfache oxidative Addition unter Insertion des Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ ($\text{L} = 1,3\text{-Dimethylimidazolidin-2-yliden}$) in die Element-Element-Bindung des eingesetzten Substrates beobachtet. In Schema 12 ist die formale Einelektronenoxidation des Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{H}_2\text{ImMe}_2)]$ durch Ph_2S_2 unter Verlust des CO-Liganden zum paramagnetischen 17-Elektronenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{H}_2\text{ImMe}_2)(\text{SPh})]$ der formalen Oxidationsstufe +2 dargestellt.

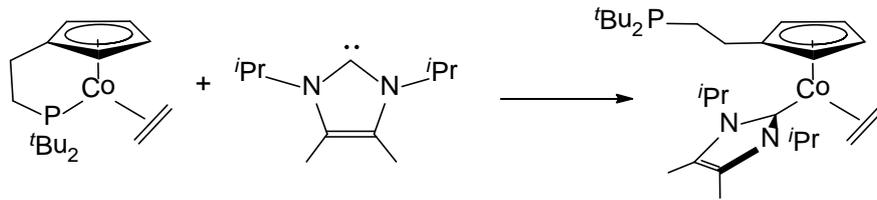


Schema 12: Einelektronenoxidation durch Umsetzung mit Diphenyldisulfid.

Das Ergebnis dieser Umsetzung war insofern nicht zu erwarten, da die Reaktion des analogen Phosphankomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{CO})]$ mit dem Disulfid in einer Zwei-Elektronenoxidation zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{SPh})_2]$ bereits bekannt war.^[98] Weitere Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienyl-stabilisierten Kobalt-Carbonylkomplexen mit NHCs wurden von Delgado *et al.* Anfang der 1990er Jahre durchgeführt.^[99]

Eine weitere Verbindung mit dem Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{NHC}$) wurde von der Gruppe um Butenschön im Jahre 2000 dargestellt (vgl. Schema 13).^[100] Durch Umsetzung eines freien *N*-heterozyklischen Carbens mit einem Kobalt-Olefinkomplex, der von einem chelatisierenden Cyclopentadienyl-Phosphanliganden stabilisiert wird, wurde nicht wie erwartet der η^2 -koordinierte

Olefinligand durch das NHC verdrängt, sondern der am Cyclopentadienylring gebundene Phosphanrest.



Schema 13: Substitution eines Phosphan- gegen einen Imidazolinliganden.

Eine hierbei beobachtete sehr stark tieffeldverschobene NMR-Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms (241 ppm) wurde der Konkurrenz um die Elektronendichte des Metalls zwischen Carben- und Ethylenliganden zugeschrieben.

Im Gegensatz zu den Arbeiten von Butenschön, in welchen ein Phosphan gegen ein NHC substituiert werden konnte, beobachteten Baird *et al.* ein Jahr später nicht den Austausch eines Phosphanliganden an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PR}_3)(\text{CH}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$), sondern das Vorliegen eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Phosphan- und analoger NHC-Verbindung bzw. den freien Liganden.^[101] Thermodynamische Studien konnten zeigen, dass der Austausch des Triphenylphosphanliganden durch ein 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolin-2-yliden (Dipp_2Im) zwar thermodynamisch um ca. 25 kJ/mol begünstigt ist, jedoch die sterischen Anforderungen, welche der Carbenligand mit sich bringt, eine vollständige Substitution verhindern. Dieses Ergebnis konnte weiterhin dadurch gestützt werden, dass der Austausch des NHCs in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{CH}_3)_2]$ durch das kleinere Phosphan PMe_3 vollständig verläuft.

Eine Vielzahl an Komplexen mit dem Strukturelement $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{L})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{L} = 1,3\text{-Dimesitylimidazolin-2-yliden}, \text{Mes}_2\text{Im}$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$) wurden im Jahre 2004 von Tilset *et al.* publiziert (vgl. Abbildung 4).^[102] Die Darstellung der entsprechenden NHC-Verbindungen des Kobalts erfolgten hierbei durch einfache Substitution eines η^2 -gebundenen Ethylen- bzw. Carbonylliganden in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \eta^2\text{-C}_2\text{H}_4, \text{CO}$).

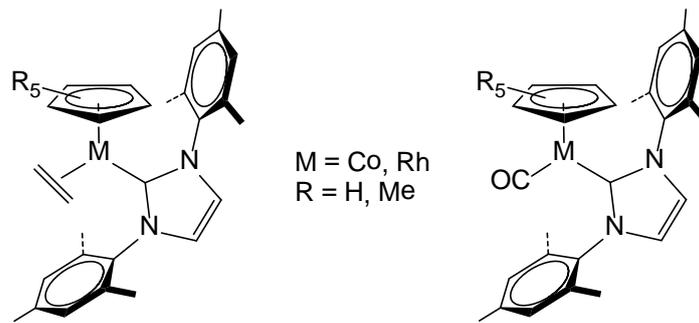
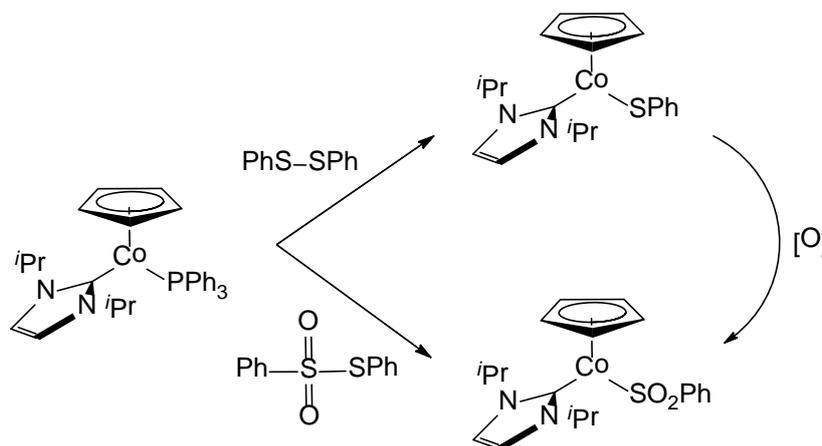


Abbildung 4: Von Tilset *et al.* dargestellte Co(I)- und Rh(I)-Komplexe mit NHC-Liganden.

Auch hier konnte anhand von IR-spektroskopischen Untersuchungen der starke σ -Donorcharakter des Carbenliganden beobachtet werden, was sich vor allem in den sehr niedrigen Frequenzen der CO-Streckschwingungen zeigt ($1896\text{-}1875\text{ cm}^{-1}$).

Weitere Untersuchungen an NHC-stabilisierten Kobalt-Halbsandwichkomplexen wurden von den Gruppen um Markwick und O'Connor mit dem Strukturmotiv $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{NHC})(\text{L})]$ (NHC = $i\text{Pr}_2\text{Im}$; L = PPh_3 , CO) durchgeführt.^[103] Ähnlich wie bei den bereits erwähnten Arbeiten von Maccomber *et al.* wurden bei Umsetzungen der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)]$ mit Ph_2S_2 bzw. $\text{PhS}(\text{O})_2\text{SPh}$ Einelektronenoxidationen zu paramagnetischen 17-Elektronen-Komplexen der allgemeinen Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{X})]$ (X = SPh, $\text{S}(\text{O})_2\text{Ph}$) beobachtet (vgl. Schema 14).



Schema 14: Kobalt vermittelte S–S- bzw. C–S-Bindungsaktivierung.

Zusätzlich zu den präparativen Ergebnissen wurden in dieser Arbeit erstmals die Rotationsbarrieren des NHC-Liganden um die Kobalt-Carben-Achse quantenchemisch berechnet. *N*-heterozyklische Carbene werden typischerweise als

reine σ -Donoren mit nur sehr geringen π -Akzeptoreigenschaften angesehen. Dennoch gibt es sowohl experimentelle als auch theoretische Beweise, dass einige elektronenreiche Metalle in der Lage sind, Rückbindungen auf den NHC-Liganden auszubilden.^[104] In einigen Fällen wird sogar von π -Wechselwirkungen vom Carben auf das Metall berichtet.^[105] Markwick und O'Connor *et al.* konnten nun anhand von NMR-Experimenten bei variablen Temperaturen die Rotationsbarriere des NHCs um die Kobalt-Carbenkohlenstoff-Achse zu 13.6 kcal/mol bestimmen. Dieser Wert stand in guter Übereinstimmung mit den zusätzlich quantenmechanisch berechneten Werten von 13.3 kcal/mol.^[103] Eine genauere Betrachtung der betroffenen Orbitalwechselwirkungen ergab, dass der NHC-Ligand hierbei als reiner σ -Donor auftritt und eventuelle π -Wechselwirkungen zwischen dem π^* -Orbital des Carbens und den d -Orbitalen des Metallatoms vernachlässigt werden können. Somit ist die eingeschränkte Rotation des NHC's um die Kobalt-Carbenkohlenstoff-Achse auf rein sterische Ursachen und nicht auf elektronische Effekte zurückzuführen.

Die Vielzahl an vorgestellten Kobalt-Halbsandwichverbindungen zeigt, dass in der Literatur mittlerweile eine große Bandbreite an Verbindungen mit dem Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{L})]$ (R = H, Alkyl; L = NHC, Phosphan, CO) bekannt ist. Dabei sind die Komplexe durch verschiedene Darstellungsmethoden synthetisierbar und generell einfach zugänglich. Über die Reaktivität und das katalytische Potential dieser Verbindungen ist aber im Vergleich zu den entsprechenden Rhodium- oder Iridiumkomplexen relativ wenig untersucht worden, so dass sich hier vielfältige Möglichkeiten für fortführende Arbeiten ergeben.

2. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung neuer NHC-stabilsierter Kobaltkomplexe sowie die Untersuchungen deren allgemeiner Reaktivität. Dabei sollten zunächst ausgehend von $[\text{CoCl}_2]$ Carben-substituierte, paramagnetische Verbindungen der allgemeinen Form $[\text{L}_2\text{CoCl}_2]$ ($\text{L} = \text{NHC}$) mit dem zentralen Metallatom in der formalen Oxidationsstufe +2 synthetisiert werden. Anschließend sollten diese unter reduktiven Bedingungen und in Anwesenheit von Olefinen zu neuartigen $\text{Co}(0)$ -Komplexen umgesetzt werden, welche in unterschiedlichen Bindungsaktivierungsreaktionen als Überträger für das Komplexfragment $[\text{L}_2\text{Co}]$ eingesetzt werden sollten.

Die Chemie der Halbsandwichverbindungen der 9. Gruppe wird aktuell von den schweren Homologen Rhodium und Iridium geprägt. Aufgrund dessen war ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Synthese von Komplexen der allgemeinen Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}^1_5)\text{Co}(\text{R}^2_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{R}^3)]$ ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{H}$; $\text{R}^2 = \textit{i}\text{Pr}, \text{Me}$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{SiMe}_3$), die als Synthone für das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{R}_2\text{Im})]$ dienen sollten. In diesem Zusammenhang sollten diese Verbindungen auf ihre Reaktivität gegenüber verschiedenen organischen und anorganischen Substraten wie weißem Phosphor, Silanen, Boranen sowie teil- und perfluorierten Aromaten untersucht werden. Dabei sollten die verschiedenen Parameter am Komplex, wie die Wahl des Cyclopentadienyl-Liganden ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ vs. $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) oder die olefinische Abgangsgruppe ($\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ vs. $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3$) auf die verschiedenen Reaktionen angepasst werden, um optimale Ergebnisse bei den jeweiligen Aktivierungsreaktionen zu erzielen.

Ferner sollten auch erste Versuche zu verschiedenen katalytischen Umsetzungen mit den eben beschriebenen Verbindungen unternommen werden.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1 Darstellung NHC-stabilsierter Kobaltkomplexe

Die Verwendung *N*-heterozyklischer Carbene als sogenannte „spectator ligands“ in Übergangsmetallkomplexen, die für die Aktivierung reaktionsträger Moleküle sowie für viele verschiedene katalytische Anwendungen genutzt werden können, ist in den letzten zwei Jahrzehnten dramatisch angestiegen.^[37, 106] In diesem Zusammenhang sind vor allem die Ruthenium-katalysierten Metathesereaktionen von Olefinen oder die Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen zu nennen.^[107-115] Dabei erwiesen sich NHC-stabilisierte Komplexe ihren entsprechenden Phosphan-Analoga als deutlich überlegen in ihrer katalytischen Aktivität. Der bahnbrechende Schritt in der Entwicklung der Olefin-Metathese-Katalysatoren zeigt sich deutlich beim Vergleich der sogenannten Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation (vgl. Abbildung 5).^[22, 116-121]

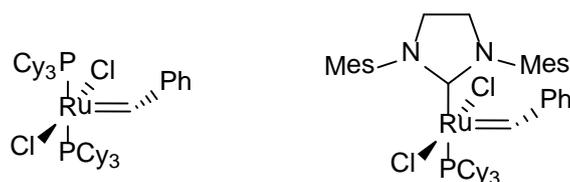
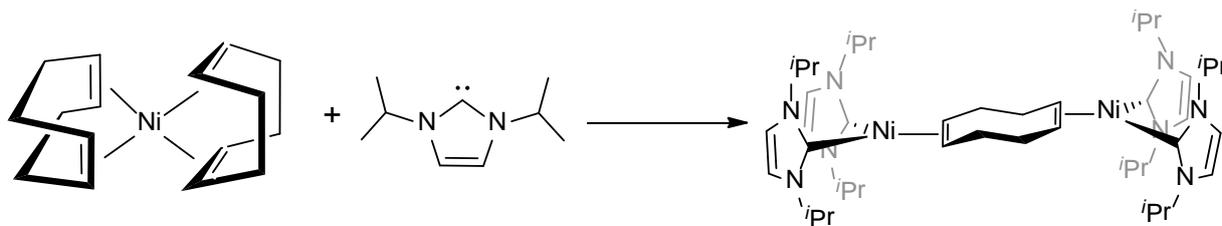


Abbildung 5: Grubbs-Katalysatoren der ersten (links) und zweiten (rechts) Generation.

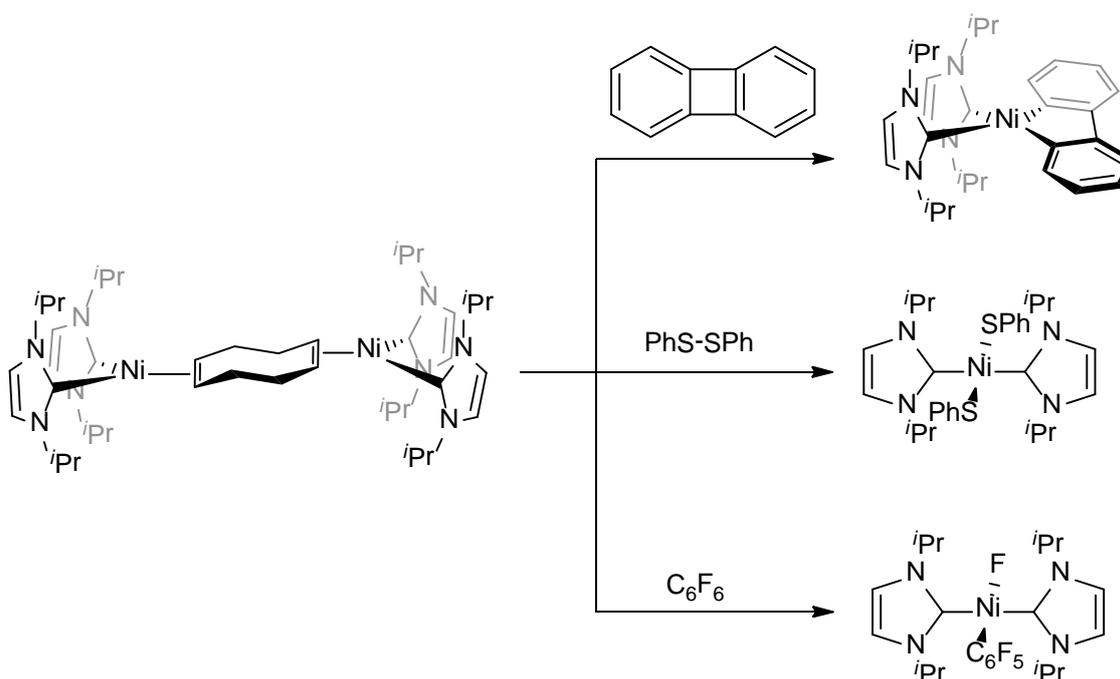
Gleiches gilt für NHC-stabilisierte Palladiumkomplexe, die vor allem in Mizoroki-Heck- und Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen erfolgreich eingesetzt werden konnten.^[122-127] Die Ursache für ihr hohes katalytisches Potential liegt dabei wohl in der Fähigkeit *N*-heterozyklischer Carbene subvalente Palladium-Spezies zu stabilisieren.^[128-130]

Im eigenen Arbeitskreis konnten NHC-Verbindungen des Nickels in verschiedenen Element-Element-Bindungsaktivierungsreaktionen eingesetzt werden. Die Darstellung der verwendeten Ausgangsverbindung $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ erfolgt dabei durch Umsetzung der literaturbekannten Ni(0)-Verbindung $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) und dem *N*-heterozyklischen Carben 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden (vgl. Schema 15).^[131-132]



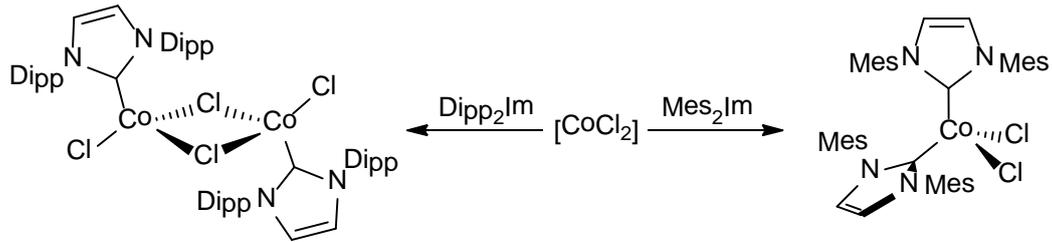
Schema 15: Darstellung der Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$.

Dieser Komplex konnte unter anderem sowohl in der Aktivierung verschiedener Element-Element-Bindungsaktivierungen sowie in verschiedenen katalytischen Anwendungen eingesetzt werden (vgl. Schema 16).^[132-143]



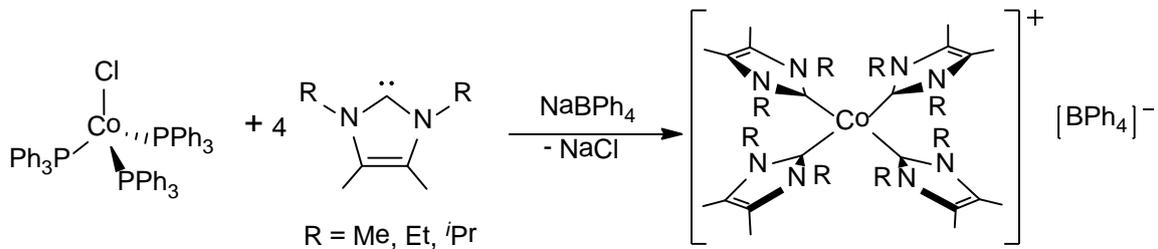
Schema 16: Ausgewählte Element-Element-Bindungsaktivierungen mit $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$.

An NHC-stabilisierten Kobaltverbindungen ist im Vergleich zu anderen Übergangsmetallkomplexen deutlich weniger bekannt.^[106] Ein aktuelles Beispiel wurde in diesem Jahr von Tonzetich *et al.* publiziert.^[144] Hierbei wurde ausgehend von $[\text{CoCl}_2]$ die Darstellung des mononuklearen Komplexes $[\text{Co}(\text{Mes}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ und der dinuklearen Verbindung $[\{\text{Co}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-Cl})]$, sowie deren Anwendung in Kumada-Kreuzkupplungsreaktionen gezeigt (vgl. Schema 17).



Schema 17: Darstellung NHC-stablierter Co(II)-Komplexe nach Tonzetich.

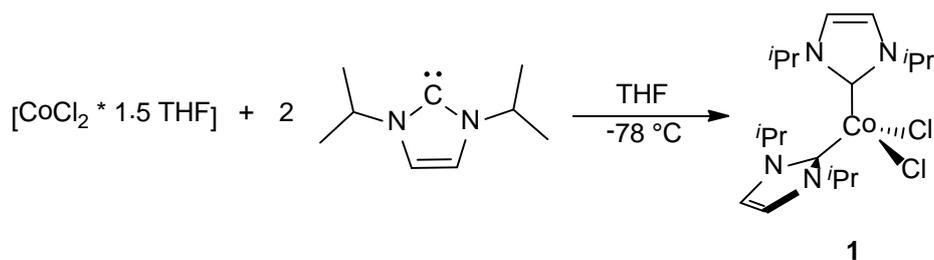
Weitere Untersuchungen zur Synthese, Struktur und den katalytischen Eigenschaften von NHC-stabilisierten Kobaltkomplexen wurden in der Gruppe von Deng durchgeführt, in dessen Arbeiten tetra-substituierte NHC-stabilisierte Co(I)-Verbindungen durch Substitution der Phosphanliganden in $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ mit 1,3-Dimethyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden dargestellt wurden (vgl. Schema 18).^[145]



Schema 18: Darstellung der NHC-stabilisierten Kobalt(I)-Komplexe nach Deng.

Diese Verbindung konnte weiterhin in Homokupplungsreaktionen von Aryl-Grignard-Reagenzien eingesetzt werden und stellt somit ein weiteres Beispiel für Kobalt-vermittelte C–C-Knüpfungsreaktionen dar. Trotz der genannten Beispiele sind Untersuchungen zu NHC-stabilisierten Kobaltkomplexen im Vergleich zu anderen Übergangsmetallkomplexen in der Literatur recht selten anzutreffen, weswegen im Folgenden ausgehend von $[\text{CoCl}_2]$ verschiedenartig substituierte Kobaltkomplexe dargestellt werden sollen.

Durch Umsetzung des THF-Adduktes von Kobalt(II)-Chlorid mit zwei Äquivalenten des *N*-heterozyklischen Carbens 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden konnte der bis(NHC)-stabilisierte 15-Elektronenkomplex $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{Cl})_2]$ **1** in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden (vgl. Schema 19).



Schema 19: Darstellung der NHC-stabilisierten Verbindung **1**.

Verbindung **1** konnte aufgrund seiner paramagnetischen Eigenschaften nicht durch NMR-spektroskopische Methoden untersucht werden, weshalb sich die Analytik auf IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie beschränkt. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde außerdem mit Hilfe der Elementaranalyse bestätigt.

Durch Überschichten einer bei Raumtemperatur gesättigten THF-Lösung mit Hexan konnten weiterhin geeignete Einkristalle für röntgenographische Untersuchungen erhalten werden. Die Struktur der Verbindung **1** im Festkörper ist in Abbildung 6 dargestellt.

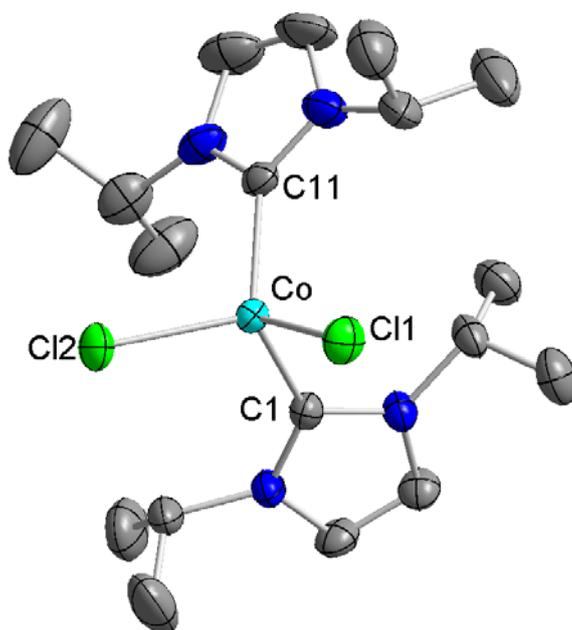


Abbildung 6: Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})_2]$ **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C1 2.0663(4), Co-C11 2.0637(4), Co-Cl1 2.2834(3), Co-Cl2 2.2830(3); C1-Co-C11 109.334(10), Cl1-Co-Cl2 107.175(13), C1-Co-Cl1 104.510(11), C1-Co-Cl2 113.030(11), C11-Co-Cl1 114.144(15), C11-Co-Cl2 108.698(14).

Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Kobaltatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei Carben- und zwei Chloroliganden umgeben. Die Winkel, die durch die vier Liganden eingeschlossen werden, liegen zwischen $104.510(11)^\circ$ (C1-Co-Cl1) und $114.144(15)^\circ$ (C11-Co-Cl1) und weichen damit nur geringfügig vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab. Der Bindungswinkel C1-Co-C11 ist mit $109.334(10)^\circ$ im Vergleich zu der 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden substituierten Verbindung $[\text{Co}(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{Cl})_2]$ (125.0°) von Tonzetich *et al.* deutlich verringert, was auf den geringeren sterischen Anspruch des isopropyl-substituierten Carbens zurückzuführen ist.^[144] Die Bindungslängen Co-C1 und Co-C11 betragen $2.0663(4)$ bzw. $2.0637(4)$ Å und sind damit analog zu der 1,3-Dimesitylimidazolin substituierten Verbindung $[\text{Co}(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{Cl})_2]$, deren Kobalt-Kohlenstoff-Abstände bei durchschnittlich 2.08 Å liegen. Die Abstände zwischen dem Kobaltatom und den Chloroliganden betragen $2.2834(3)$ bzw. $2.2830(3)$ Å und sind damit zu ihren entsprechenden Phosphan-Analoga $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2]$ mit 2.21 Å, $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph})_2(\text{Cl})_2]$ mit 2.22 Å und $[\text{Co}(\text{dppf})(\text{Cl})_2]$ mit 2.23 Å (dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen) um 0.5 bis 0.7 Å signifikant verlängert.^[146-148] Diese Beobachtung ist mit der bereits in der Einleitung beschriebenen σ -Donorfähigkeit der NHC-Liganden zu erklären, wodurch sich die Abstände des elektronenreichen Metallfragments zu den Chloratomen verlängern und die entsprechenden Bindungen geschwächt werden.

Das THF-Addukt $[\text{CoCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}]$ wurde auch mit dem sterisch anspruchsvolleren NHC 1,3-Di*tert*butylimidazolin-2-yliden umgesetzt. Während der Reaktion fiel analog zur Darstellung von $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})_2]$ **1** ein blauer Feststoff aus, welcher mit Hilfe von IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht wurde. Die erhaltenen Daten standen nicht mit den berechneten Werten einer Verbindung der Summenformel $[\text{Co}(\text{Bu}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ überein. Eine endgültige Aufklärung der Struktur konnte anhand einer Einkristallstrukturanalyse vorgenommen werden, die nicht den zu **1** isostrukturellen Komplex zeigt, sondern ein Salz der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{Bu}_2\text{Im})(\text{Cl})_3][(\text{Bu}_2\text{Im}-\text{H})]$ **2**, in welchem das Carben über ein Kohlenstoffatom des Rückgrats koordiniert wird. Die dafür benötigten Einkristalle wurden durch Überschichten einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von **2** in Dichlormethan mit THF erhalten. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen ist in Abbildung 7 gezeigt.

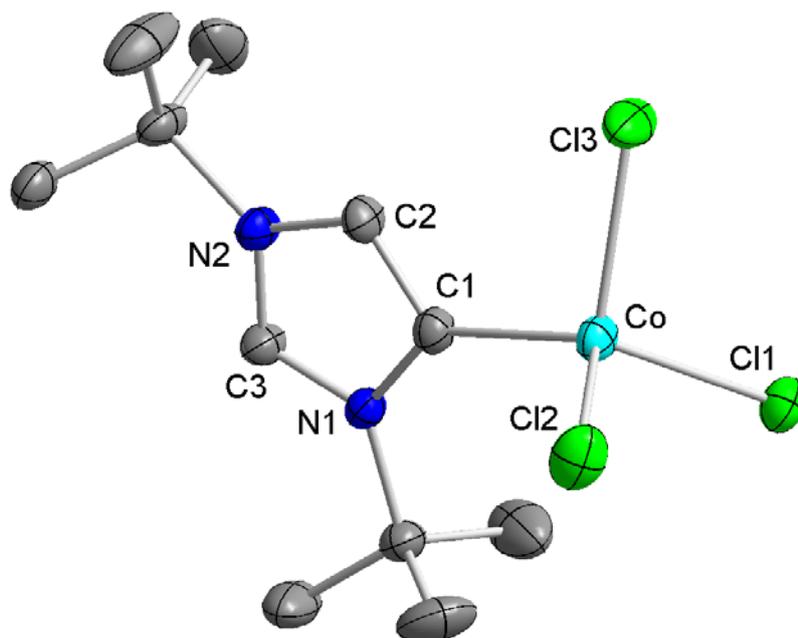
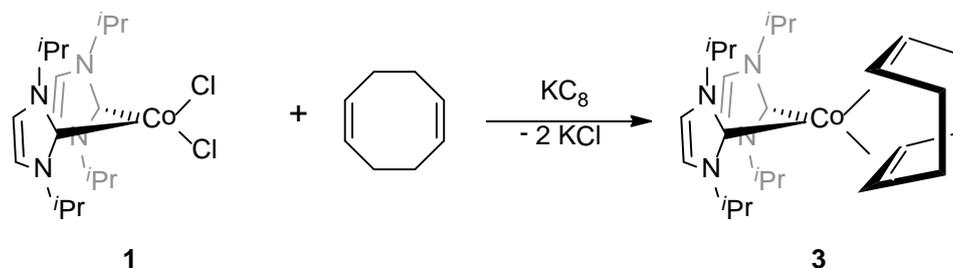


Abbildung 7: Molekülstruktur des Kations von $[\text{Co}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{Cl})_3][(\text{tBu}_2\text{Im}-\text{H})]$ **2** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das 1,3-Ditertbutylimidazolium-Gegenion wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C1 2.0410(2), Co-Cl1 2.3010(2), Co-Cl2 2.2893(2), Co-Cl3 2.3109(3); C1-Co-Cl1 115.811(5), C1-Co-Cl2 115.208(5), C1-Co-Cl3 101.394(5), Cl1-Co-Cl2 107.437(5), Cl1-Co-Cl3 105.416(5), Cl2-Co-Cl3 111.018(5).

Die Verbindung **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das Kobaltatom ist erneut verzerrt tetraedrisch von seinen vier Liganden umgeben. Die beiden Chloratome Cl1 und Cl2 zeigen in Richtung des an N1-gebundenen Alkylrestes und entsprechend sind die Bindungswinkel Cl1-Co-C1 und Cl2-Co-C1 mit $115.811(5)^\circ$ bzw. $115.208(5)^\circ$ aufgrund der sterischen Wechselwirkungen im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel von 109.5° etwas aufgeweitet, während der Winkel C1-Co-Cl3 mit $101.394(5)^\circ$ gestaucht ist. Die Abstände der drei Chloroliganden zum zentralen Kobaltatom betragen $2.3010(2)$ Å (Co-Cl1), $2.2893(2)$ Å (Co-Cl2) und $2.3109(3)$ Å (Co-Cl3) und stehen somit im Einklang mit den entsprechenden Bindungslängen in Verbindung **1**. Das 1,3-ditertbutyl-stabilisierte Carben wird über ein Kohlenstoffatom des Rückgrats koordiniert. Der Abstand Co-C1 beträgt dabei $2.0410(2)$ Å, welcher auch für die „normale“ Koordination des NHC`s zu erwarten ist (vgl. $2.0663(4)$ Å in **1**). Es liegt somit eine sogenannte „abnormale“ Koordination des 1,3-Ditertbutylimidazolidin-2-ylidens vor, welche in der Literatur erstmals von Crabtree *et al.* im Jahr 2001 an einem Iridium-Komplexfragment beschrieben wurde.^[149] Seither wurden mehrere Verbindungen dargestellt, die diesen „abnormalen“ Bindungsmodus

eines NHC's aufweisen.^[150-151] Durch diesen Koordinationsmodus wird die Elektronendichte am Metallatom erheblich erhöht und es wurden mittlerweile Imidazolin-basierte NHCs speziell für die Koordination über das Rückgrat dargestellt.^[152-154] Es zeigte sich dabei, dass Übergangsmetallverbindungen mit „abnormal“ koordinierten NHCs hervorragende Katalysatorsysteme für die Aktivierung unreaktiver Bindungen darstellen und dabei teilweise sogar die Aktivität ihrer normal-koordinierten Analoga übertreffen.^[155-157] Wie eingangs bereits erwähnt, wurden im eigenen Arbeitskreis bereits mehrere Arbeiten über die Reaktivität sowie die katalytische Aktivität der NHC-stabilisierten Ni(0)-Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ publiziert, die als Überträger für das sehr elektronenreiche Komplexfragment $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ fungiert.^[132-134, 136, 138, 141] In weiterführenden Untersuchungen sollten aufgrund dessen Versuche unternommen werden, die Verbindung $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ **1** mit dem Kobaltatom in der formalen Oxidationsstufe +2 durch Reduktion in NHC-stabilisierte Kobaltspezies der Oxidationsstufe 0 zu überführen, welche das Kobalt(0)-Analogon zum oben erwähnten Nickelkomplex darstellen. Hierfür wurde Komplex **1** mit Kaliumgraphit in Anwesenheit von verschiedenen Olefinen bei tiefen Temperaturen umgesetzt. Durch Einsatz des cyclischen Diens 1,5-Cyclooctadien (COD) konnte so die Verbindung $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ **3** als grüner Feststoff erhalten werden (vgl. Schema 20).



Schema 20: Reduktion von $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ **1** in Anwesenheit von COD zu $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ **3**.

Die Verbindung weist eine hohe Oxidations- und Hydrolyse-Empfindlichkeit auf, ist jedoch als isolierter Feststoff unbegrenzt unter einer Schutzgas-Atmosphäre lagerbar. In unpolaren Solventien wie Toluol zeigt der Komplex eine mäßige Löslichkeit, während er in Hexan völlig unlöslich ist. Bei polarereren Lösungsmitteln wie THF zeigt sich eine gute Löslichkeit, allerdings wird in chlorierten sowie stark polaren Lösemitteln wie Aceton oder Acetonitril die Zersetzung der Verbindung beobachtet. Verbindung **3** wurde mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des 17-Elektronenkomplexes waren NMR-spektroskopische Untersuchungen erneut nicht möglich. Durch Lagerung der Mutterlauge bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Die Struktur im Festkörper ist in Abbildung 8 dargestellt.

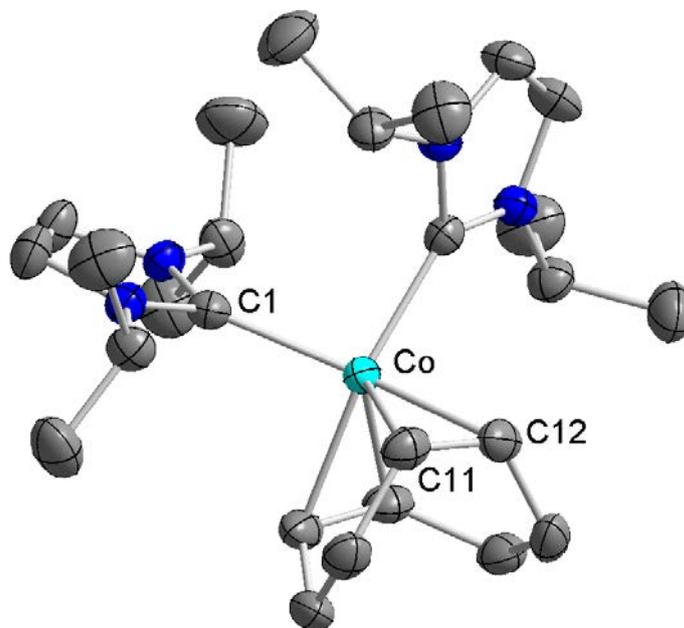
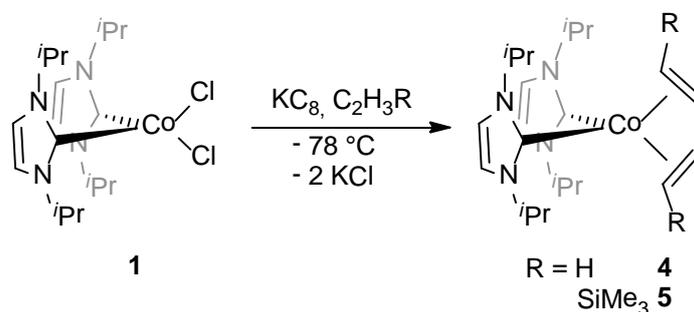


Abbildung 8: Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ **3** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C1 2.0166(2), Co- $(\eta^2\text{-C11-C12})_{\text{Centroid}}$ 1.9472(2), Co-C11 2.0714(2), Co-C12 2.0724(2), C11-C12 1.4161(3); C1-Co-C1' 96.377(5), C1-Co- $(\eta^2\text{-C11-C12})_{\text{Centroid}}$ 135.357(5), $(\eta^2\text{-C11-C12})_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C11'-C12'})_{\text{Centroid}}$ 89.597(4).

Der Komplex **3** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnna mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Kobaltatom ist verzerrt pseudo-tetraedrisch von den beiden NHC-Liganden und zweizählig vom 1,5-Cyclooctadien koordiniert. Der von beiden Carbenen und dem Kobaltatom eingeschlossene Bindungswinkel C1-Co-C1' ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ **1** mit $96.377(5)^\circ$ um ca. 13° gestaucht (vgl. $109.334(10)^\circ$ in **1**), was vermutlich auf den sterischen Anspruch des COD-Liganden zurückzuführen ist. Der Bisswinkel des chelatisierenden Olefins ist mit $89.597(4)^\circ$ beim Vergleich mit dem idealen Tetraederwinkel ebenfalls gestaucht, während der Winkel C1-Co- $(\eta^2\text{-C11-C12})_{\text{Centroid}}$ mit $135.357(5)^\circ$ entsprechend aufgeweitet ist. Der Abstand Co-C1 ist mit $2.0166(2)$ Å im Gegensatz zur Ausgangsverbindung $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ **1** um ca. 0.04 bis 0.05 Å leicht verkürzt ($2.0663(4)$ und $2.0637(4)$ Å), was auf die höhere Elektronendichte des Komplexfragmentes

$[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ in der formalen Oxidationsstufe 0 und die damit einhergehende Verstärkung der π -Rückbindung in die leeren p -Orbitale des Carbenliganden zurückzuführen ist. Die Bindungslänge $\text{Co}-(\eta^2\text{-C11-C12})_{\text{Centroid}}$ beträgt $1.9472(2)$ Å und die Abstände des zentralen Kobaltatoms zu den koordinierten Kohlenstoffatomen des olefinischen Liganden jeweils 2.07 Å. Dieser Wert ist analog zum entsprechenden Abstand der bereits bekannten COD-koordinierten Verbindung $[\text{Co}(\eta^2\text{-COE})(\eta^2, \eta^2\text{-COD})]$ (COE = Cyclooctenyl) mit 2.06 Å.^[158] Der Abstand C11-C12 liegt mit $1.4161(3)$ Å im Bereich zwischen einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung und -Doppelbindung. Dies kann wiederum durch eine partielle π -Rückbindung des Metallatoms in die π^* -Orbitale der Doppelbindung des Liganden und einer damit verbundenen Abnahme der Bindungsordnung erklärt werden. Beim Vergleich mit der in der eigenen Gruppe dargestellten NHC-stabilisierten Ni(0)-Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ ist auffällig, dass der COD-Ligand nicht zwei NHC-stabilisierte Komplexfragmente $[\text{M}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ (M = Ni, Co) verbrückt, sondern chelatisierend zwei Koordinationsstellen am Kobalt besetzt.^[132]

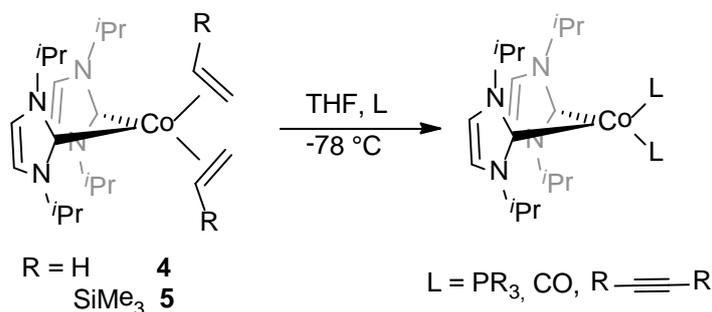
Der olefinische Ligand 1,5-Cyclooctadien wird zweizählig an das Kobaltatom koordiniert, so dass er aufgrund des Chelat-Effektes relativ stark an das zentrale Metallatom gebunden ist. Um reaktivere NHC-stabilisierte Kobalt(0)-Derivate zu erhalten, sollte $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ **1** auch mit den Olefinen Ethen und Trimethylvinylsilan unter reduktiven Bedingungen umgesetzt werden, welche labilere Abgangsgruppen zur Freisetzung des Komplexfragmentes $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ darstellen (vgl. Schema 21).



Schema 21: Reduktion von **1** in Anwesenheit von Ethen bzw. Trimethylvinylsilan.

Durch die Reaktion von $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ **1** mit Kaliumgraphit unter Ethylengas-Atmosphäre bzw. unter Anwesenheit von Trimethylvinylsilan war unter den analogen

Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Verbindung $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ **3** ein Farbumschlag der Reaktionslösung von blau nach grün zu beobachten. Bei der Aufarbeitung konnten jedoch zunächst keine grünen Feststoffe erhalten werden. Stattdessen mussten die Produkte bei tiefen Temperaturen isoliert werden, wodurch grüne extrem luft- und hydrolyse-empfindliche, pyrophore Feststoffe erhalten werden konnten. Die isolierten Feststoffe sind unter Schutzgasatmosphäre lagerbar, zersetzen sich allerdings in Lösung bereits bei Raumtemperatur. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der beiden Verbindungen $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **4** bzw. $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **5** ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen ein IR-Spektrum oder eine passende CHN-Analyse der Verbindung anzufertigen. Um einen indirekten Nachweis für das Vorliegen der Komplexe **4** und **5** zu liefern, wurde versucht die Verbindungen durch Substitution der labilen olefinischen Liganden in stabilere Verbindungen zu überführen. Hierfür wurden unter anderem Lösungen von beiden Komplexen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Kohlenstoffmonoxid-Gas, tertiären Phosphanen und internen Alkinen umgesetzt (vgl. Schema 22).



Schema 22: Darstellung weiterer NHC-stabilisierter $\text{Co}(0)$ -Komplexe.

In allen Fällen konnte durch Beobachtung eines Farbumschlages der Reaktionslösung eine Umsetzung der eingesetzten Ausgangsverbindungen beobachtet werden. Es ist jedoch in den meisten Fällen nicht gelungen aus den jeweiligen Reaktionen einheitliche Produkte zu isolieren und zu charakterisieren. Lediglich bei der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **5** mit Tolan (Diphenylacetylen) konnte in mäßigen Ausbeuten ein roter Feststoff erhalten werden, welcher mit Hilfe von IR-Spektroskopie und einer Elementaranalyse untersucht wurde. Die erhaltenen Daten konnten allerdings nicht mit einer Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})_2]$ in Einklang gebracht werden. Eine endgültige Aufklärung der Zusammensetzung konnte durch Einkristallstrukturanalyse

erbracht werden. Die hierfür benötigten Kristalle konnten durch Lagerung einer bei Raumtemperatur gesättigten THF-Lösung bei 0 °C erhalten werden. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen ist in Abbildung 9 dargestellt.

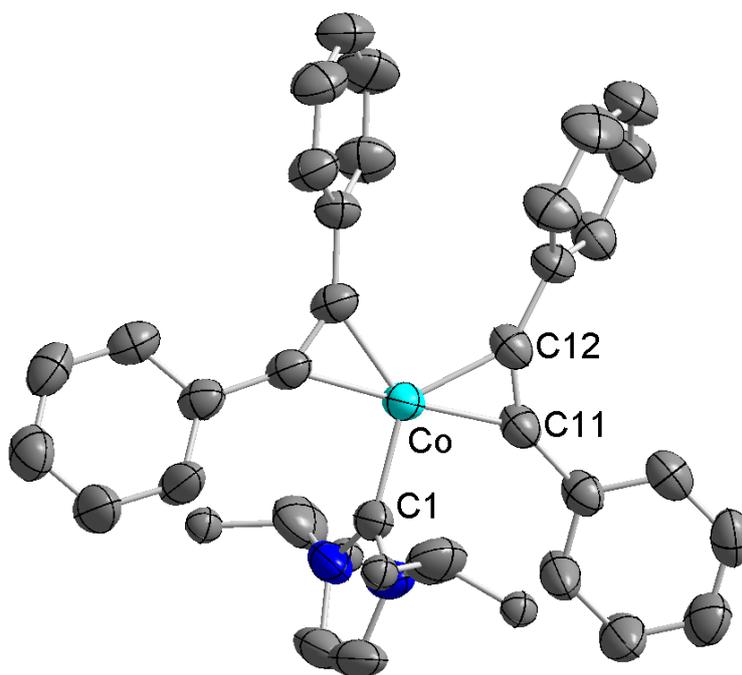


Abbildung 9: Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})_2]$ **6** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C1 1.9203(1), Co- $(\eta^2\text{-C}_{11}\text{-C}_{12})_{\text{Centroid}}$ 1.8095(2), Co-C11 1.9295(2), Co-C12 1.9063(1), C11-C12 1.2716(1); C1-Co- $(\eta^2\text{-C}_{11}\text{-C}_{12})_{\text{Centroid}}$ 110.901(4), $(\eta^2\text{-C}_{11}\text{-C}_{12})_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C}_{11}'\text{-C}_{12}')_{\text{Centroid}}$ 138.198(4).

Die Verbindung **6** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Kobaltatom wird verzerrt pseudo-trigonal planar von den drei Liganden umgeben. Aus der postulierten Ausgangsverbindung $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **5** wurde hierbei ein NHC-Ligand abgespalten, was vermutlich einerseits auf den sterischen Anspruch des Alkinliganden zurückzuführen ist und andererseits auf die Labilität der Co–C-Bindung des am Kobaltatom gebundenen NHC's schließen lässt. Der Bindungswinkel C1-Co- $(\eta^2\text{-C}_{11}\text{-C}_{12})_{\text{Centroid}}$ ist mit $110.901(4)^\circ$ im Vergleich zum idealen Winkel von 120° gestaucht, während der Winkel, der von den beiden Alkinliganden eingeschlossen wird aufgrund des höheren sterischen Anspruches mit $138.198(4)^\circ$ aufgeweitet ist. Die Bindungslänge Co-C1 ist mit $1.9203(1) \text{ \AA}$ um 0.10 \AA signifikant kürzer als der entsprechende Abstand in der COD-kordinierten Verbindung **3**. Diese Änderung spricht für eine sehr starke π -Rückbindung des Kobalt-Komplexfragmentes

in das freie p -Orbital des NHC-Liganden, welche in $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ **3** einerseits aufgrund der Rückbindung auf zwei Carbene nicht so stark ausgeprägt ist. Andererseits werden in der trigonal planaren Verbindung **6** lediglich drei statt vier Koordinationsstellen im Vergleich zu **3** am Komplex besetzt, so dass zusätzlich mehr Elektronendichte vom Kobaltatom auf seine Liganden übertragen werden kann. Der Abstand $\text{Co}-(\eta^2\text{-C11-C12})_{\text{Centroid}}$ beträgt $1.8095(2)$ Å und ist damit im Vergleich zum olefinischen COD-Liganden deutlich kürzer ($1.9472(2)$ Å für $\text{Co}-(\eta^2\text{-C11-C12})_{\text{Centroid}}$ in **3**). Dies kann mit dem Bindungsmodell nach Dewar, Chatt und Duncanson erklärt werden, nach welchem Elektronendichte vom π -Orbital einer Mehrfachbindung in ein freies d -Orbital des Übergangsmetalls abgegeben wird.^[159-160] Diese dative Wechselwirkung wird als σ -Hinbindung bezeichnet. Des Weiteren wird nun eine π -Rückbindung von besetzten Orbitalen des zentralen Metallatoms mit π -Symmetrie in das π^* -Orbital am Liganden übertragen, was mit einer Abnahme der Bindungsordnung einhergeht. Dies ist auch im Abstand C11-C12 zu beobachten, welcher mit $1.2716(1)$ Å im Vergleich zu einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung von freien Alkinen (1.187 Å) aufgeweitet ist.^[161] Eine Verbindung mit demselben Strukturmotiv wurde am Platin von Markó *et al.* dargestellt.^[162] Der Komplex $[\text{Pt}(\text{Cy}_2\text{Im})(\eta^2\text{-DMAD})_2]$ (DMAD = Dimethylacetylendicarboxylat) zeigt eine ähnliche verzerrt trigonale planare Koordination um das Platinatom mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abständen von 1.287 bzw. 1.277 Å im koordinierten Alkinliganden. Bei Alkinen kann aufgrund des Vorhandenseins eines zweiten besetzten π -Orbitals eine weitere π -Hinbindung zum Metall hin ausgebildet werden. Durch die Wechselwirkung eines Orbitals mit δ -Symmetrie am Metall zum entsprechenden π^* -Orbital am Liganden wird die C–C-Mehrfachbindung weiter geschwächt. Aufgrund der geringen Überlappung wird letztere allerdings häufig vernachlässigt. In solchen Fällen treten Alkine als 4-Elektronendonoren auf, was meist in dinuklearen Verbindungen mit verbrückenden Liganden beobachtet wird. Durch die Abnahme der Bindungsordnung und die partielle Änderung von sp - auf sp^2 -Hybridisierung kann zusätzlich eine Abwinkelung der Phenylringe am Tolan auf 145.2° bzw. 144.1° beobachtet werden, was ebenfalls in einer sehr ähnlichen Größenordnung im Platinkomplex $[\text{Pt}(\text{Cy}_2\text{Im})(\eta^2\text{-DMAD})_2]$ angetroffen wird (durchschnittlich 146.3°).^[162]

Die Verbindung $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})_2]$ **6** stellt somit den ersten mononuklearen Bis(alkin)komplex des Kobalts dar, der zwei einfache Alkinliganden ohne weitere

Stabilisierung, wie z. B. durch elektronenziehende Substituenten oder Metallierung an der C–C-Dreifachbindung, koordiniert. Für gewöhnlich stellen Komplexe dieser Art Zwischenstufen bei der [2+2+2]-Cycloaddition dar und sind nur selten in freier Form isolierbar.^[163-168]

In den IR-spektroskopischen Untersuchungen beobachtet man die C-C-Streckschwingung des Tolanliganden bei einer Frequenz von 1790 cm^{-1} (vgl. freies Alkin: $2260\text{-}2190\text{ cm}^{-1}$).^[169] Die Verschiebung um ca. 500 cm^{-1} steht im Einklang mit einem Alkinliganden, der als 2-Elektronendonator auftritt.

Des Weiteren wurden die Verbindungen $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **4** bzw. $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **5** auf ihre allgemeine Reaktivität gegenüber verschiedenen Substraten in Element-Element-Bindungsaktivierungen hin untersucht. In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Silane, primäre und sekundäre Phosphane sowie die perfluorierten Aromaten Hexafluorbenzol und Octafluortoluol bei tiefen Temperaturen mit Verbindung **5** umgesetzt. Erneut war bei sämtlichen Reaktionen ein Farbumschlag der Reaktionslösung zu beobachten. Die isolierten Produkte konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig charakterisiert werden. Lediglich nach Behandlung von **5** mit Hexafluorbenzol konnte ein violetter Feststoff erhalten werden, der durch Übersichten einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Dichlormethan mit Hexan kristallisiert werden konnte. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 10 dargestellt.

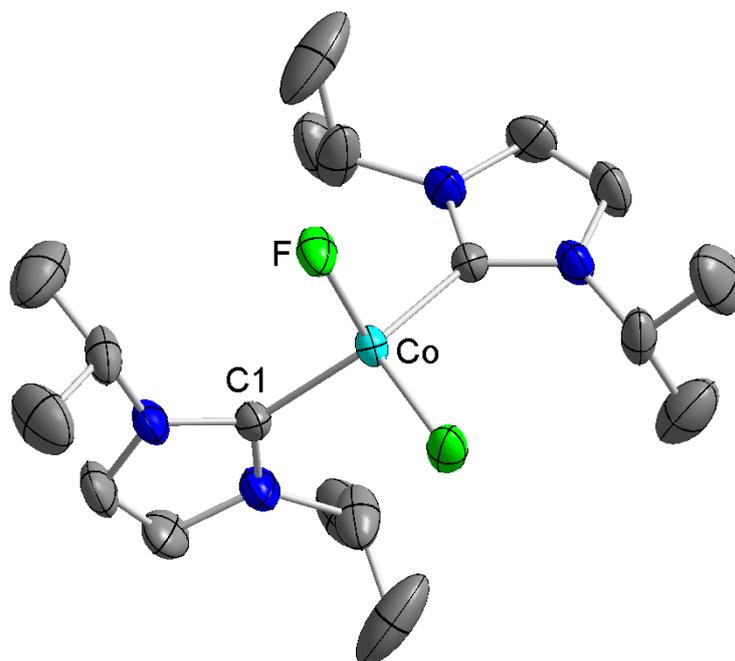


Abbildung 10: Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ **7** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Lösungsmittelmolekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C1 2.0622(3), Co-F 1.8926(3); C1-Co-F 109.261(6), C1-Co-C1' 116.919(5), F-Co-F' 110.614 (8).

Der zu $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ **1** isostrukturelle Komplex **7** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Ccc2$ mit einer halben Formeleinheit und einem Molekül Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit. Analog zur chlorierten Verbindung **1** wird das zentrale Kobaltatom verzerrt tetraedrisch von seinen vier Liganden umgeben, mit Bindungswinkeln von $109.261(6)^\circ$ für C1-Co-F, $116.919(5)^\circ$ für C1-Co-C1' und $110.614(8)^\circ$ für F-Co-F'. Die Bindungslängen für die beiden NHC-Liganden zum Kobaltatom stehen mit 2.0622(3) Å im Vergleich mit den Bindungsabständen in **1** im Einklang (2.0663(4) und 2.0637(4) Å). Die Abstände der beiden Fluoratome zum Zentralmetallatom betragen 1.8926(3) Å und sind somit im Vergleich zur literaturbekannten Verbindung $[\text{K}\{\text{Co}(\text{Ar}^*)(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{F})\}]$ (Ar^* = Terphenylligand) von Power *et al.* mit 1.896(2) Å im zu erwartenden Bereich für Kobalt(II)-Komplexe. Das Ergebnis zeigt nicht wie erwartet das Produkt einer oxidativen Addition von Hexafluorbenzol an das Komplexfragment $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$. Es ist jedoch aus Arbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis am entsprechenden Nickel-Komplexfragment bekannt, dass die Additionen halogener Aromaten nicht einheitlich, sondern unter Umständen auch als Produktgemische zu den entsprechenden dihalogenierten bzw. bisarylierten Komplexen verlaufen. Es ist im

Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht gelungen weitere Komplexe aus dem erhaltenen Feststoff zu isolieren bzw. strukturell zu charakterisieren.

Bei der direkten Behandlung von $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ **1** mit perfluorierten Aromaten war keine Umsetzung zu beobachten, so dass das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse erneut Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der postulierten Verbindung $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **5** zulässt. Die Verbindung **7** stellt somit ein Nebenprodukt der Reaktion von **5** mit C_6F_6 dar und zeigt im Gegensatz zur Umsetzung mit Diphenylacetylen einen Komplex mit zwei NHC-Liganden.

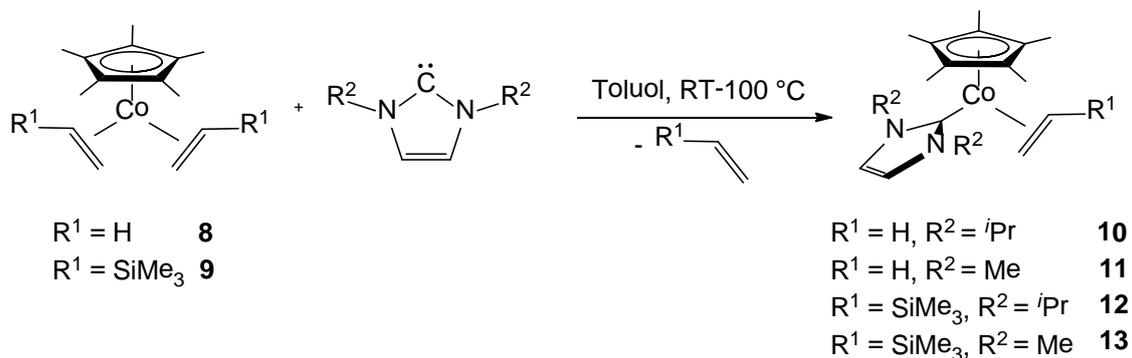
Durch Umsetzung von $[\text{CoCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}]$ mit dem *N*-heterozyklischen Carben 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden konnte in sehr guten Ausbeuten der 15-Elektronenkomplex $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ **1** dargestellt und charakterisiert werden. Die Reaktion mit dem sterisch anspruchsvolleren NHC 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden ergab nicht den zu Verbindung **1** strukturell analogen Komplex $[\text{Co}(\text{tBu}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$, sondern es wurde eine Verbindung mit „abnormaler“ Koordination des Carbenliganden über das Rückgrat erhalten. Durch erste Versuche zur Reduktion des Kobaltkomplexes $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ **1** konnte die 1,5-Cyclooctadien-substituierte Verbindung $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ **3** erhalten und strukturell charakterisiert werden. Durch reduktive Behandlung von **1** in Anwesenheit von Ethylengas bzw. Trimethylvinylsilan bei tiefen Temperaturen wurden ebenfalls grüne Feststoffe erhalten, die aufgrund ihrer enormen Oxidations- und Hydrolyse-Empfindlichkeit nicht eindeutig charakterisiert werden konnten. Folge-Umsetzungen konnten jedoch zeigen, dass es sich hierbei wohl ebenfalls um NHC-stabilisierte Kobaltverbindungen der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{R})_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$) handelt, was sich durch die Reaktion mit Tolan zum alkin-stabilisierten Komplex $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})_2]$ **6** nachweisen ließ. Die Verbindungen der angenommenen Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **4** und $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **5** zeigen bei Behandlung mit unterschiedlichen Substraten eine enorme Reaktivität. So konnte durch die Umsetzung von **5** mit Hexafluorbenzol der Komplex $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ **7** strukturell charakterisiert werden, der als Nebenprodukt der formalen C–F-Aktivierung entsteht. Es konnten im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Verbindungen einer möglichen Insertion in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung isoliert bzw. strukturell charakterisiert werden.

3.2 Darstellung NHC-stabilsierter Kobalt-Halbsandwichkomplexe

Bereits in der Einleitung wurden einige aus der Literatur bekannte Kobalt-Halbsandwichkomplexe beschrieben sowie über deren Darstellungsmethoden und ihre allgemeine Reaktivität berichtet (vgl. Kap.1.3). Ein Ziel dieser Arbeit war die Darstellung von Verbindungen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}^1_5)\text{Co}(\text{R}^2_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{R}^3)]$ ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{H}$; $\text{R}^2 = \textit{i}\text{Pr}, \text{Me}$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{SiMe}_3$) zu synthetisieren und Untersuchungen zu deren Reaktivität durchzuführen. Dabei sollte das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}^1_5)\text{Co}(\text{R}^2_2\text{Im})]$ unter Verlust des η^2 -gebundenen Olefinliganden auf verschiedene Substrate übertragen werden. Die allgemeine Reaktivität der NHC-stabilisierten Verbindungen hängt dabei von verschiedenen Faktoren, wie dem sterischen Anspruch der Liganden, den elektronischen Eigenschaften des Komplexes sowie der Labilität der olefinischen Abgangsgruppe ab. Die sterischen Einflüsse können einerseits durch den Cyclopentadienylliganden ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ vs. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) oder aber die Stickstoff-Substituenten des *N*-heterozyklischen Carbens (*i*Pr vs. Me) gesteuert werden. Andererseits ist der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand zwar sterisch anspruchsvoller als die Protonen-substituierte Variante des η^5 -gebundenen Liganden, ist aber auch in der Lage mehr Elektronendichte auf das restliche Komplexfragment zu übertragen. Eine weitere Möglichkeit, die Reaktivität des Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{R}_2\text{Im})]$ zu steuern, bietet sich in der Natur der olefinischen Abgangsgruppe. Dabei ist bereits bekannt, dass sich in Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{R})_2]$ oder aber $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{R})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$; $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$) der η^2 -gebundene Trimethylvinylsilanrest unter milderer Bedingungen abspalten lässt, als der entsprechende Ethylenligand und sich somit die Reaktivität der Verbindung steigern lässt.^[170-171]

Die Darstellung der NHC-substituierten Kobaltkomplexe wurde abhängig vom η^5 -koordinierten Cyclopentadienylliganden in Anlehnung an zwei unterschiedliche, aus der Literatur bereits bekannte Syntheserouten durchgeführt.^[172-173] Die Synthese der Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Verbindungen wurde ausgehend von kommerziell erhältlichem Dikobaltoctacarbonyl in einer vierstufigen Synthese über die Bis(olefin)komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **8** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **9** verwirklicht, in welchen anschließend einer der beiden η^2 -koordinierten Olefinliganden durch einen NHC-Liganden substituiert wurde (vgl. Schema 23). Dabei war zu beobachten, dass auch bei Einsatz eines

Überschusses an eingesetztem Carben und erhöhten Reaktionstemperaturen nur einer der beiden Olefinreste durch ein NHC ersetzt werden kann.



Schema 23: Darstellung der $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -substituierten NHC stabilisierten Komplexe **10** bis **13**.

Sämtliche Verbindungen **10** bis **13** werden als rote bis braune Feststoffe in sehr guten Ausbeuten erhalten. Alle Komplexe weisen eine hohe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan oder Hexan auf, wurden in ihren Zusammensetzungen durch Elementaranalyse bestätigt und durch IR-, ^1H -, ^{13}C - sowie im Falle der Trimethylvinylsilan-substituierten Komplexe zusätzlich durch ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert.

Die beiden Ethylen-substituierten Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{R}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ($\text{R} = i\text{Pr}$ **10**, Me **11**) zeigen im ^1H -NMR-Spektrum ein analoges Aufspaltungsmuster. In Abbildung 11 ist beispielhaft das Spektrum von Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** dargestellt.

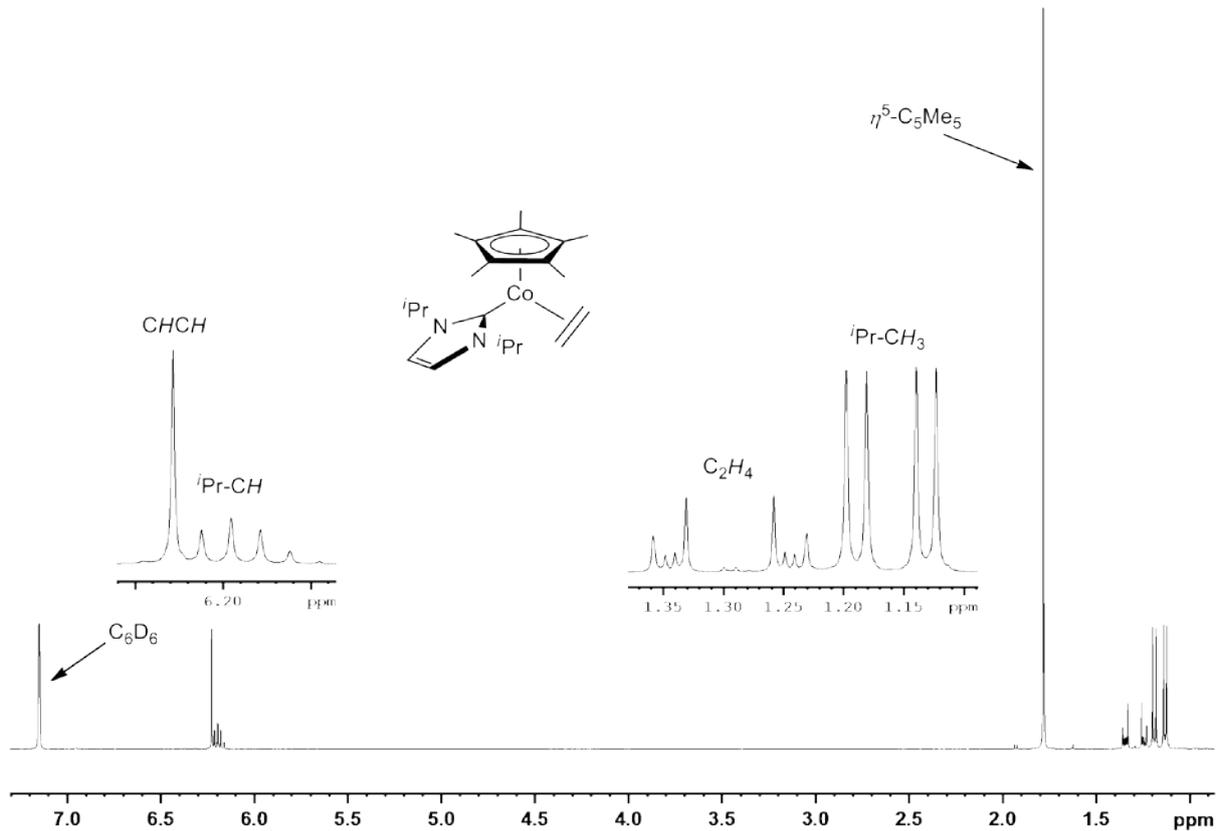


Abbildung 11: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **10** in C₆D₆.

Es werden für die Methylgruppen der Isopropylreste zwei Dubletts bei 1.13 und 1.19 ppm beobachtet, während die zugehörige Methineinheit als Septett bei 6.20 ppm detektiert wird. Die direkt am Stickstoffatom gebundenen Methylgruppen von Verbindung **11** zeigen ein vergleichsweise tieffeld verschobenes Singulett bei 3.69 ppm. Sowohl die Rückgratprotonen als auch die Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zeigen Resonanz als einzelne Singulett bei 6.23 und 6.04 ppm bzw. bei 1.78 und 1.75 ppm. Die Rotation des η²-gebundenen Ethylenliganden ist bei Raumtemperatur stark gehindert, so dass die olefinischen Protonen in je zwei Multipletts eines AA'XX'-Spinsystems zwischen 0.89 bis 1.39 ppm aufspalten.

In den ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden die Carbenkohlenstoffatome bei 193.4 (**10**) bzw. 197.4 ppm (**11**) beobachtet. Die übrigen Resonanzen werden im erwarteten Bereich detektiert.

Ein ähnliches Aufspaltungsmuster wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **13** vorgefunden, welches in Abbildung 12 dargestellt ist.

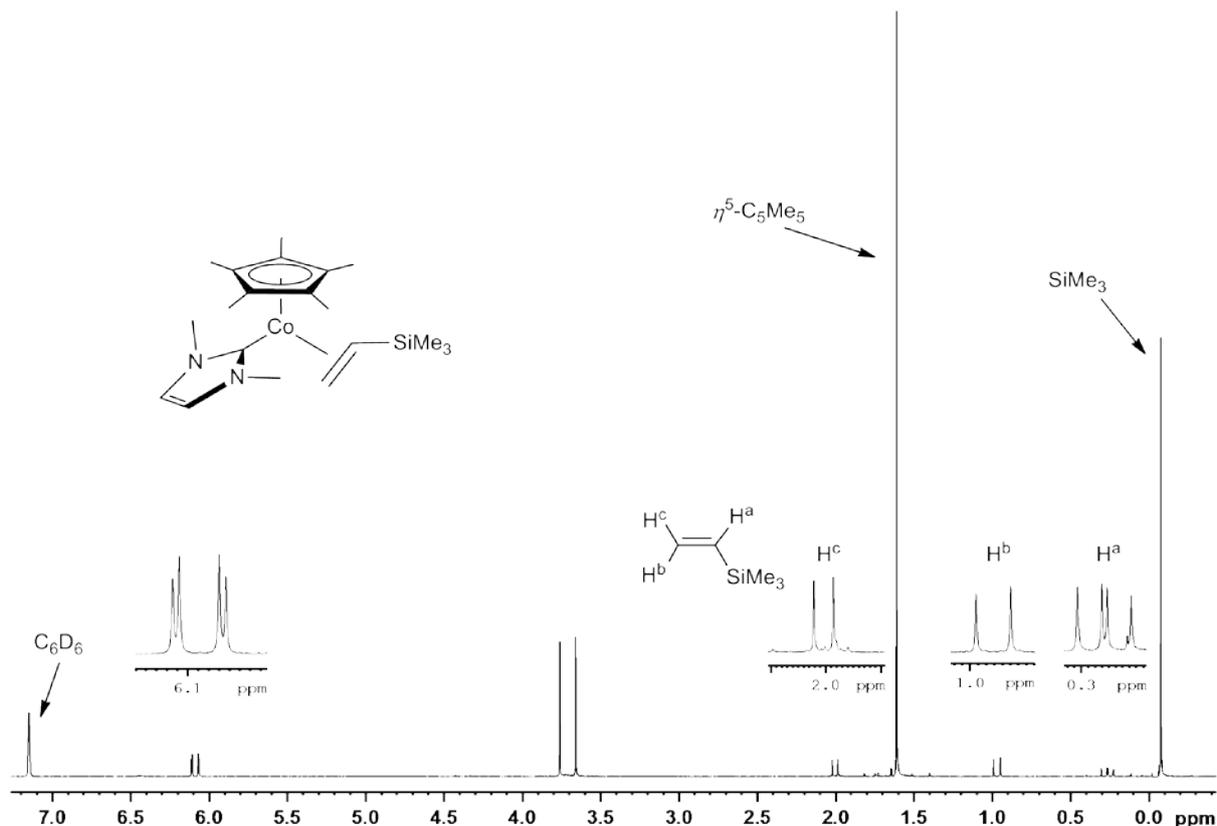


Abbildung 12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **13** in C_6D_6 .

Aufgrund der eingeführten Trimethylsilylgruppe am olefinischen Liganden wird die Symmetrie, die in den Ethylen-substituierten Verbindungen **10** und **11** durch eine Spiegelebene gegeben war, aufgehoben. Somit werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die beiden am Stickstoffatom gebundenen Methylgruppen als zwei Singulets bei 3.66 und 3.76 ppm detektiert. Die Rückgratprotonen werden ebenfalls einzeln als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 6.07 bzw. 6.11 ppm beobachtet, während die Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden bei 1.61 ppm und die Trimethylsilyleinheit bei -0.07 ppm als scharfe Singulets Resonanz zeigen. Die Signale der drei chemisch inäquivalenten Wasserstoffatome des η^2 -gebundenen Olefinliganden können anhand ihres Aufspaltungsmusters und den zugehörigen Kopplungskonstanten eindeutig zugeordnet werden. Das zur Trimethylsilylgruppe geminale Wasserstoffatom (H^a) wird als Dublett von Dubletts am stärksten hochfeld verschoben bei 0.27 ppm mit Kopplungskonstanten von 13.0 ($^3J_{\text{HH,trans}}$) bzw. 10.6 Hz

($^3J_{\text{HH,cis}}$) detektiert. Entsprechend lassen sich die beiden vicinalen Protonen bei 0.97 (H^{b}) bzw. 2.01 ppm (H^{c}) beobachten.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen erneut ein tieffeldverschobenes Signal bei 195.1 ppm, welches dem Kohlenstoffatom des Carbenliganden zugeordnet werden kann, während die übrigen Signale im erwarteten Bereich zu sehen sind. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -1.14 ppm für das Siliziumatom des Trimethylvinylsilan-Liganden.

Während die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen für die Komplexe **10**, **11** und **13** eindeutig waren, zeigt die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** ein etwas komplexeres ^1H -NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 13). Komplex **12** entsteht als ein Gemisch zweier Isomere, die sich vermutlich in den räumlichen Ausrichtungen der Trimethylvinylsilan-Funktion unterscheiden und so einen doppelten Signalsatz aufweisen. Das Verhältnis der beiden Isomere wurde aus den ^1H -NMR-Spektren durch Integration der Protonenresonanzen der Pentamethylcyclopentadienyl- und der Trimethylsilyleinheiten zu 5:3 bestimmt.

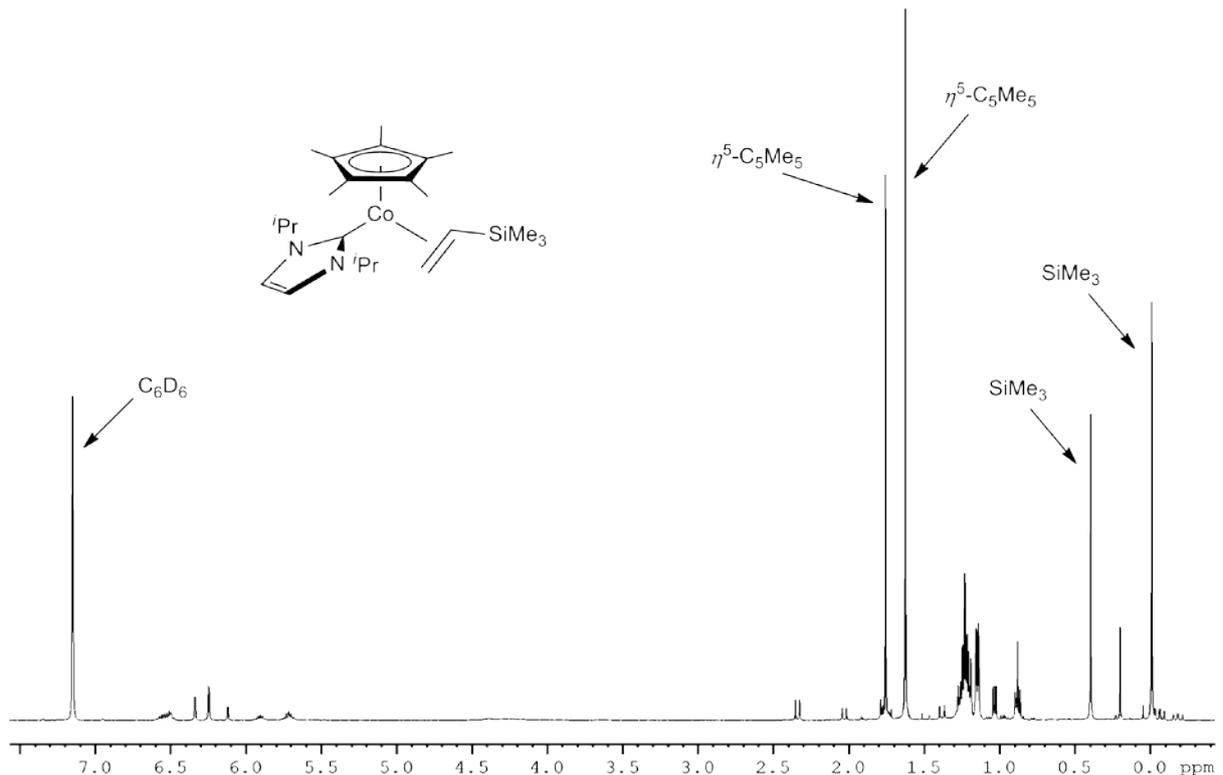


Abbildung 13: ^1H -NMR-Spektrum des Isomerengemisches von Verbindung **12** in C_6D_6 .

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **12** zeigt mehrere sich überlagernde Signale zwischen 1.03 bis 1.24 ppm für die Methylgruppen der Isopropyleinheit. Die Resonanzen der Methin- sowie die Rückgratprotonen werden im Bereich von 5.72 bis 6.56 ppm und die olefinischen Wasserstoffatome zwischen -0.18 und 2.34 ppm detektiert. Eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den einzelnen Isomeren konnte durch 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen getroffen werden. Je zwei scharfe Singulets bei 1.63 bzw. -0.01 ppm und bei 1.76 bzw. 0.40 ppm werden für die Methylgruppen der Pentamethylcyclopentadienyl- bzw. für die Trimethylsilyleinheit beobachtet. Das Isomer, in welchem die SiMe_3 -Gruppe in Richtung des NHC-Liganden zeigt konnte anhand eines ^1H - ^1H -NOESY-Korrelationsspektrums als das überwiegende Derivat bestimmt werden. Entsprechend kann ein Kreuzsignal zwischen dem ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-Liganden des zweiten Isomers und der Trimethylsilylgruppe für die Ausrichtung des Silanrestes in Richtung des η^5 -gebundenen Ringliganden beobachtet werden (vgl. Abbildung 14).

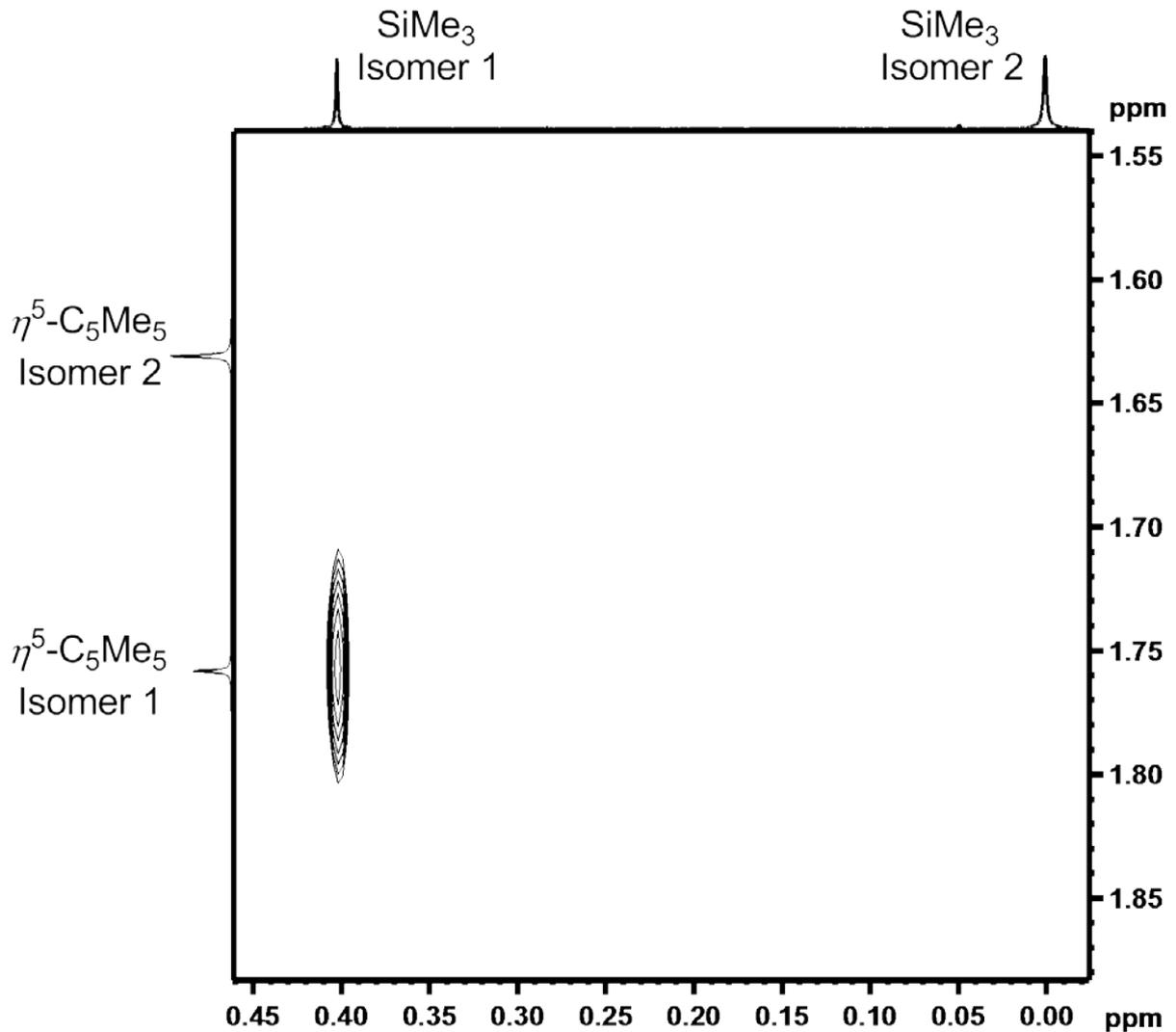


Abbildung 14: Kreuzsignal im ^1H - ^1H -NOESY-Korrelationsspektrum zwischen der Trimethylsilylgruppe und dem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum belegt das Vorhandensein zweier Isomere, was anhand von je zwei Resonanzen für die Carbenkohlenstoffatome bei 189.6 und 190.7 ppm und die Methylgruppen der Trimethylsilylreste bei 0.5 und 2.1 ppm gezeigt werden konnte. Entsprechend werden im ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zwei Resonanzen bei -1.87 bzw. 0.00 ppm detektiert.

Zusätzlich konnte von einem der beiden Isomere von Verbindung **12** durch Lagerung einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Hexan Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 15 dargestellt.

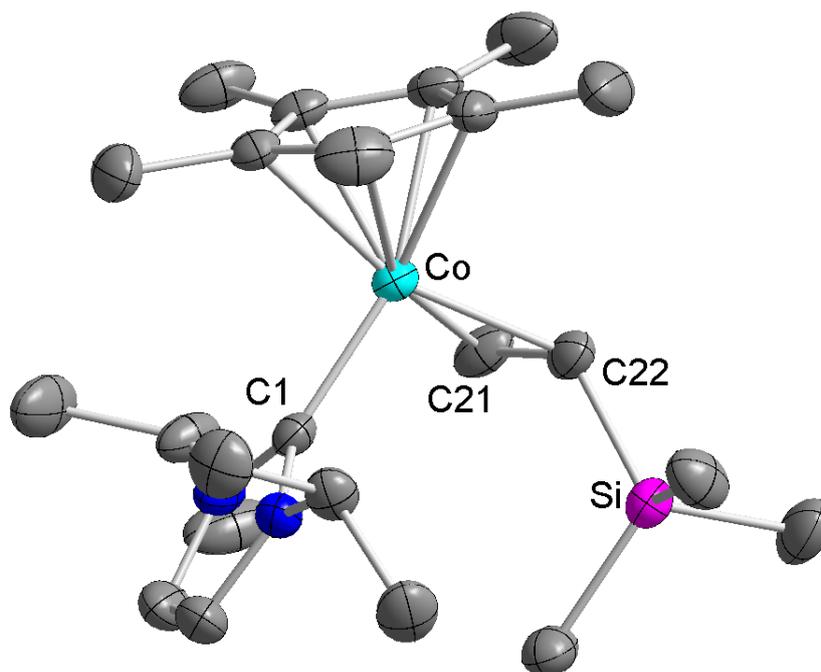
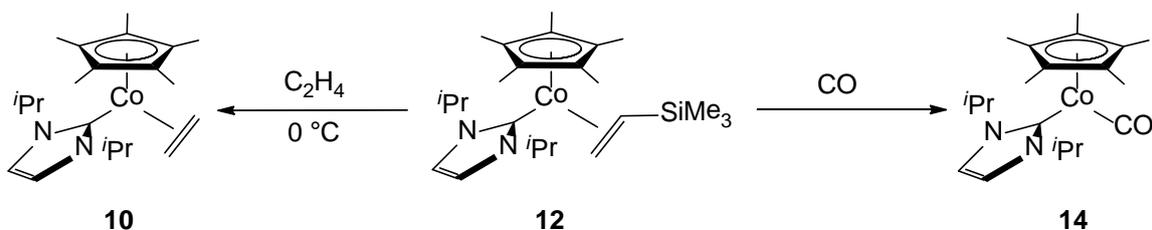


Abbildung 15: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C1 1.9258(18), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.8144(17), Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Centroid}}$ 1.8824(18), Co-C21 1.9916(18), Co-C22 2.0355(17), C21-C22 1.4303(30); C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 128.867(70), C1-Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Centroid}}$ 97.406(80), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Centroid}}$ 135.648(70).

Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Kobaltatom ist verzerrt pseudo-trigonal planar von den drei Liganden umgeben, wobei aufgrund des sterischen Anspruches des Pentamethylcyclopentadienylrings der Winkel C1-Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Centroid}}$ mit $97.406(80)^\circ$ etwas gestaucht ist und die Winkel C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ mit $128.867(70)^\circ$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Centroid}}$ mit $135.648(70)^\circ$ leicht gestreckt sind. Die Bindungsabstände Co-C1, Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ und Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Centroid}}$ liegen mit 1.9258(18), 1.8144(17) bzw. 1.8824(18) Å verglichen mit literaturbekannten NHC-stabilisierten Kobalt-Halbsandwichkomplexen im erwarteten Bereich.^[102] Der Bindungsabstand C21-C22 mit 1.4303(30) Å ist im Vergleich zu freien Olefinen leicht aufgeweitet, was auf den partiellen π -Rückbindungsanteil des Kobalt-Komplexfragments in die antibindenden π^* -Orbitale des Trimethylvinylsilan-Liganden zurückzuführen ist. Anhand der Struktur wird ebenfalls ersichtlich, dass der Trimethylsilylrest dieses Isomers in den Halbraum

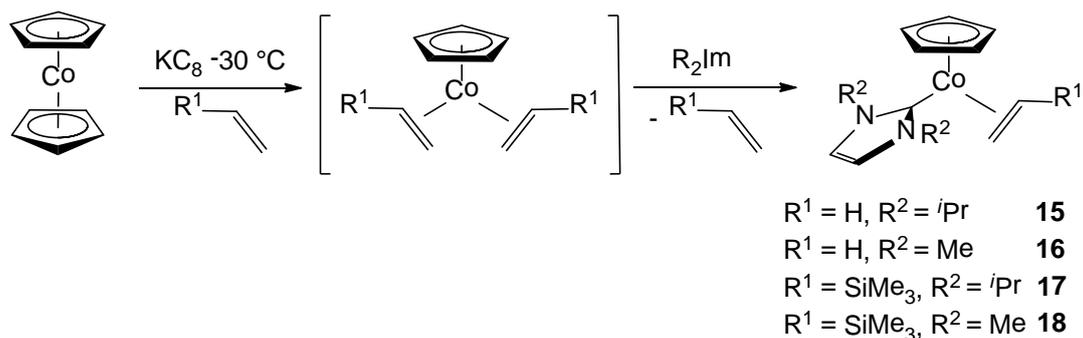
des NHC-Liganden gerichtet ist, welcher die sterisch weniger anspruchsvolle Seite des Komplexes darstellt.

Ein weiterer Nachweis, dass es sich bei Verbindung **12** um ein Isomerengemisch handelt, konnte durch Umsetzung einer Hexanlösung des Komplexes mit Ethengas bzw. Kohlenstoffmonoxid erbracht werden. Bei der Umsetzung mit CO wurde nach einer Stunde in quantitativen Ausbeuten der bereits aus der eigenen Gruppe literaturbekannte Carbonylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ **14** erhalten.^[174] Die Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** mit Ethen bei 0 °C führte nach vier Stunden zur vollständigen Substitution des Trimethylvinylsilan-Liganden zum entsprechenden Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10**, wodurch zusätzlich die höhere Labilität des olefinischen Vinylsilanliganden nachgewiesen werden konnte (vgl. Schema 24).



Schema 24: Umsetzungen von **12** mit Ethen bzw. CO.

Für die Darstellung der entsprechenden Cyclopentadienyl-substituierten Halbsandwichkomplexe wurde als Startmaterial Kobaltocen gewählt, welches unter Eliminierung eines Cyclopentadienylliganden und in Anwesenheit eines Olefins zu den literaturbekannten Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ reduziert wurde. Anschließend werden die erhaltenen Bis(olefin)komplexe *in situ* mit einem Carben zu den gewünschten Produkten umgesetzt (vgl. Schema 25).^[173, 175]



Schema 25: Darstellung der ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-substituierten NHC-stabilisierten Komplexe **15** bis **18**.

Auch die Komplexe **15** bis **18** wurden anhand von Elementaranalyse sowie durch IR-, ^1H -, ^{13}C - und im Falle der Trimethylvinylsilan-substituierten Komplexe zusätzlich durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Während die Verbindungen **15** bis **17** aus der Reaktion als rote bis braune Pulver anfallen, liegt Verbindung **18** nach dessen Isolierung als oxidations- und hydrolyse-empfindliches Öl vor, weshalb sich die Charakterisierung hierbei auf NMR-spektroskopische Untersuchungen beschränkt. In Abbildung 16 ist beispielhaft das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **17** dargestellt. Dabei fällt auf, dass der Komplex im Vergleich zur strukturell analogen Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** nur als ein einziges Isomer detektiert wird.

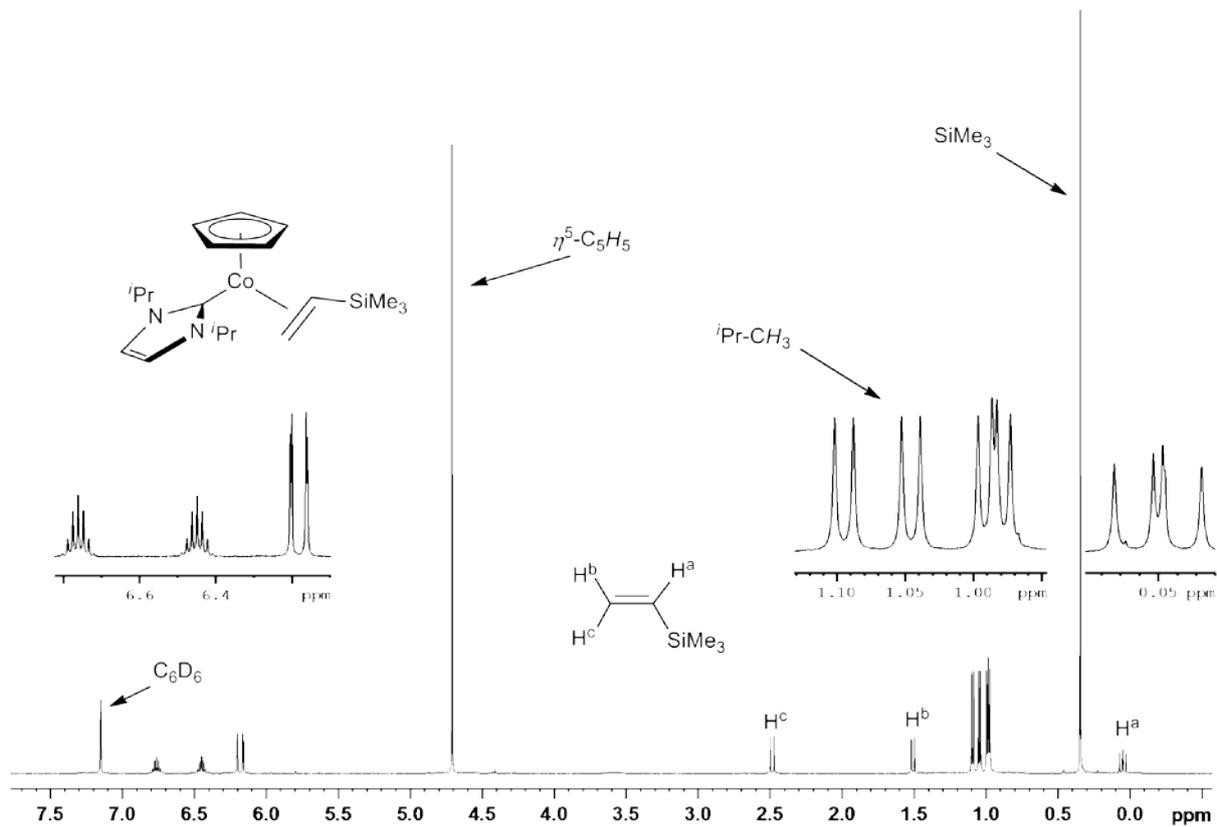


Abbildung 16: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **17** in C_6D_6 .

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich die Methylprotonen der Isopropylgruppen der NHC-Liganden als Dubletts zwischen 0.98 und 1.10 ppm, während die dazugehörigen Methin-Resonanzen bei chemischen Verschiebungen zwischen 6.45 bis 6.76 ppm als Septetts zu beobachten sind (**15** und **17**). Die Methylgruppen der 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden stabilisierten Verbindungen werden zwischen 5.90 und 6.22 ppm detektiert (**16** und **18**). Die Resonanzen der Cyclopentadienylliganden werden zwischen 4.58 und 4.72 ppm gefunden während die Trimethylsilyleinheiten der Komplexe **17** und **18** ein Singulett bei 0.35 ppm aufweisen. Die olefinischen Protonen der Ethenliganden spalten erneut in je zwei Multipletts mit AA'XX'-Spinsystem zwischen 0.91 und 2.57 ppm auf, während die Protonen des Trimethylvinylsilan-Liganden ein Dublett von Dubletts und zwei Dubletts zwischen -0.41 bis 2.50 ppm ergeben.

Die Carbenkohlenstoffatome zeigen in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren soweit detektierbar Resonanzen bei chemischen Verschiebungen zwischen 187.2 und 189.4 ppm.

Die Siliziumatome der Trimethylsilylgruppen der Verbindungen **17** und **18** werden in ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei chemischen Verschiebungen von 0.93 bzw. 1.01 ppm detektiert.

Von den Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** (vgl. Abbildung 17 links) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ (vgl. Abbildung 17 rechts) **17** konnten weiterhin durch Lagerung von gesättigten Lösungen in Hexan bei 0 °C geeignete Einkristalle zur Röntgendiffraktometrie erhalten werden.

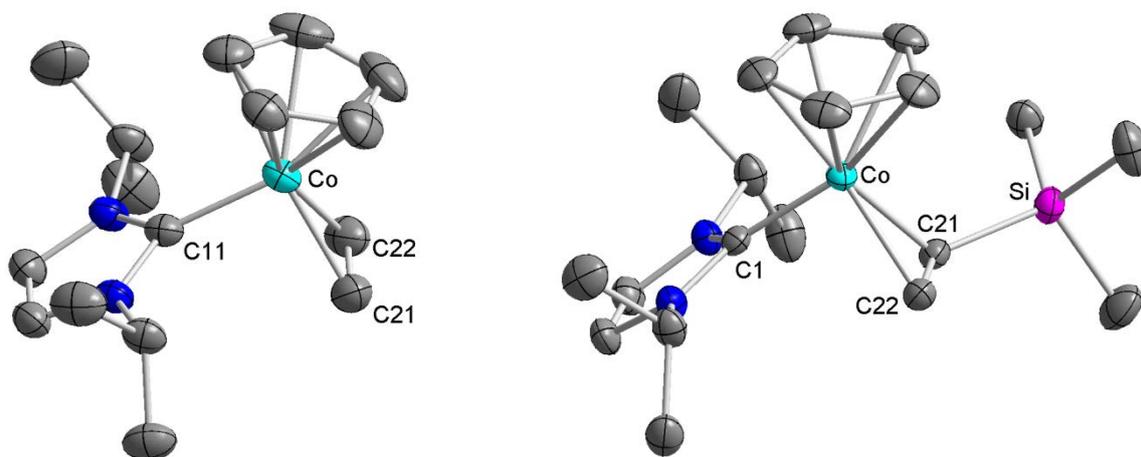


Abbildung 17: Molekülstrukturen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** (links) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **17** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **15** (links): Co-C11 1.8912(2), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7084(3), Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_{\text{Centroid}}$ 1.8541(2), Co-C21 1.9855(3), Co-C22 1.9856(2), C21-C22 1.4211(2); C11-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 130.469(6), C11-Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_{\text{Centroid}}$ 93.114(5), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_{\text{Centroid}}$ 136.411(6). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **17** (rechts): Co-C1 1.8923(2), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7137(1), Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Centroid}}$ 1.8672(1), Co-C21 2.0204(2), Co-C22 1.9796(2), C21-C22 1.4336(1); C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 129.030(6), C1-Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Centroid}}$ 92.031(5), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Centroid}}$ 138.919(4).

Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit und die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **17** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Die Liganden beider Komplexe umgeben das zentrale Kobaltatom verzerrt pseudo-trigonal planar mit Bindungswinkeln von C11-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 130.469(6)°, C11-Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_{\text{Centroid}}$ 93.114(5)° und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_{\text{Centroid}}$ 136.411(6)° für **15** bzw. C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 129.030(6)°, C1-Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Centroid}}$ 92.031(5)° und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_{\text{Centroid}}$ 138.919(4)° für **17**. Die Abstände der Kobaltatome zu den Carbenkohlenstoffatomen weichen mit 1.8912(2) Å für **15** und

1.8923(2) Å für **17** kaum vom Abstand 1.9258(18) Å in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** ab, analog zu den Abständen der Cyclopentadienylliganden (1.7084(3) Å für **15**; 1.7137(1) Å für **17**) und dem η^2 -gebundenen Olefinliganden (1.8541(2) Å für **15**; 1.8672(1) Å für **17**). Die Abstände C21-C22 für den olefinischen Liganden betragen mit 1.4211(2) Å für **15** und 1.4336(1) Å für **17**, was wieder auf die Rückbindung des Metallkomplexfragmentes in die π^* -Orbitale der Liganden zurückzuführen ist. Beim Vergleich der beiden Trimethylsilylgruppen der Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **17** fällt auf, dass im Gegensatz zu der Anordnung in **12** der Silylrest des $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -substituierten Komplexes **17** in den Halbraum zum Cyclopentadienylring hin gerichtet ist. Dies ist wohl auf die geringeren sterischen Wechselwirkungen im Vergleich zur Pentamethylcyclopentadienylkoordinierten Variante zwischen SiMe_3 -Einheit und η^5 -koordiniertem Ring zurückzuführen.

In Tabelle 1 sind zusammenfassend die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **17** abgebildet.

	12	15	17
Co-C _{NHC}	1.9258(0)	1.8912(2)	1.8923(2)
Co-Cp	1.8144(0)	1.7084(3)	1.7137(1)
Co-Olefin	1.8824(1)	1.8541(2)	1.8672(1)
C21-C22	1.4303(1)	1.4211(2)	1.4336(1)
C _{NHC} -Co-Cp	128.867(3)	130.469(6)	129.030(6)
C _{NHC} -Co-Olefin	97.406(2)	93.114(5)	92.031(5)
Cp-Co-Olefin	135.648(3)	136.411(6)	138.919(4)

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Verbindungen **12**, **15** und **17**.

Beim Vergleich der Löslichkeiten der Verbindungen **10** bis **18** fällt auf, dass sich die Verbindungen mit Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Pentan besser lösen als ihre $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -koordinierten Analoga. Weiterer Einfluss auf die Löslichkeit kann durch die Wahl des

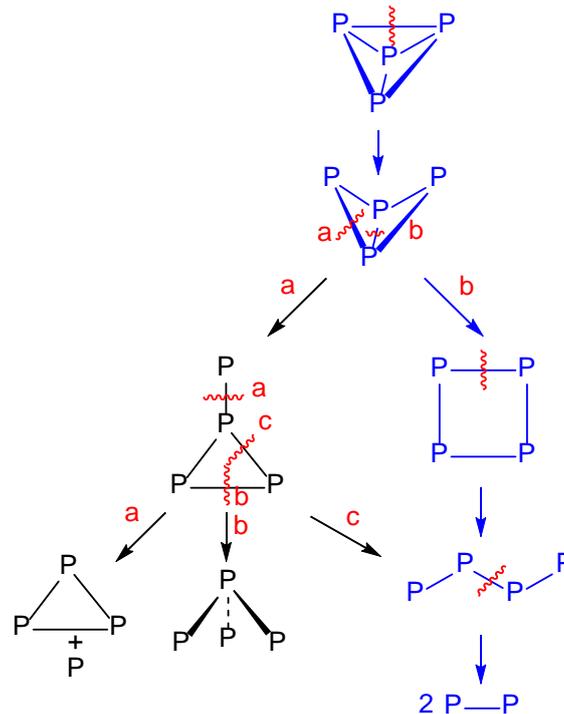
NHC-Substituenten genommen werden. Dabei verbessert das 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden ($i\text{Pr}_2\text{Im}$) aufgrund des größeren lipophilen Restes im Vergleich zum 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (Me_2Im) das Löslichkeitsvermögen in unpolaren Solventien. Somit sind die Verbindungen mit dem Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$ in reinen Kohlenwasserstoffen sehr gut löslich, wohingegen die Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{R})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$) in unpolaren Lösungsmitteln eher mäßig bis schlecht löslich sind und auf polarere Solventien wie beispielsweise THF zurückgegriffen werden muss.

Übergangsmetall-Halbsandwichkomplexe der 9. Gruppe mit dem Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; \text{R} = \text{H}, \text{Me}$) spielen eine herausragende Rolle in der Aktivierung von Element-Element-Bindungen sowie in vielen katalytischen Anwendungen.^[176] Vor allem die Verbindungen der schweren Homologen Rhodium und Iridium zeigen dabei hohe Fähigkeiten in verschiedensten Aktivierungsreaktionen und sind häufig in der Lage sogar in reaktionsträge C–H- oder C–F-Bindungen zu insertieren.^[82, 177]

Es konnte nun gezeigt werden, dass in Anlehnung an zwei literaturbekannte Vorschriften NHC-stabilisierte Halbsandwichkomplexe in guten bis sehr guten Ausbeuten präparativ zugänglich sind. Im Folgenden werden die dargestellten Kobalt-Halbsandwichkomplexe auf ihre allgemeine Reaktivität gegenüber organischen und anorganischen Substraten bezüglich verschiedener Element-Element-Bindungsaktivierungs-Reaktionen untersucht. Dabei sollten sich auch die eingangs erwähnten unterschiedlichen Reaktivitäten des Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}^1_5)\text{Co}(\text{R}^2_2\text{Im})]$ ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{H}; \text{R}^2 = i\text{Pr}, \text{Me}$) sowie die unterschiedlichen Löslichkeiten der verschiedenartig substituierten Verbindungen in organischen Lösemitteln zu Nutze gemacht werden.

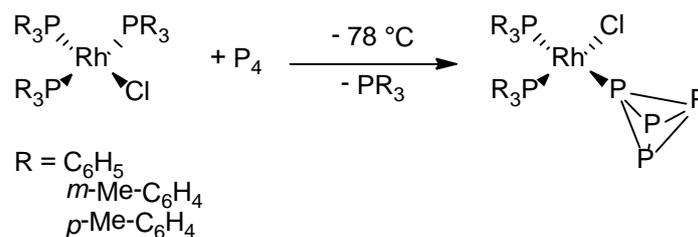
3.3 Aktivierung und Abbau von weißem Phosphor

In der heutigen Zeit gibt es einen sehr breiten Anwendungsbereich für phosphorhaltige Verbindungen, die uns im Alltag häufig begegnen.^[178-179] Die industrielle Produktion von weißem Phosphor (P_4) aus phosphathaltigen Mineralien übersteigt 500000 Tonnen im Jahr, da dieser nach wie vor die wichtigste Phosphorquelle für organische phosphorhaltige Verbindungen darstellt. Diese finden unter anderem in der Lebensmittel- und Waschmittelindustrie Anwendung und werden in der chemischen und pharmazeutischen Chemie intensiv genutzt.^[180] Ausgehend von weißem Phosphor sind hierbei häufig Chlorierungen bzw. Oxychlorierungen zu PCl_3 , PCl_5 oder $POCl_3$ nötig, die anschließend mit entsprechenden Organolithiumverbindungen bzw. Grignardreagenzien oder aber mit organischen Halogeniden und starken Reduktionsmitteln weiter umgesetzt werden müssen.^[181-182] Diesbezüglich ist es sowohl aus wirtschaftlichen Gründen als auch aus ökologischen Aspekten von großem Interesse diese Oxidations- und Substitutionsprozesse durch katalytische Transformationen von P_4 in die gewünschten Organophosphorverbindungen zu ersetzen. Eine elegante Methode zum Abbau und zur Transformation von weißem Phosphor in kleinere Phosphoreinheiten sowie der Einbau dieser in organische und anorganische Moleküle in katalytischen Umsetzungen kann einerseits durch Hauptgruppenverbindungen und andererseits durch Übergangsmetallkomplexe verwirklicht werden.^[183-189] Die dabei interessantesten Organophosphorverbindungen beinhalten ein oder zwei Phosphoratome. In diesem Zusammenhang ist die Fragmentierung von P_4 zu P_1 - bzw. P_2 -Einheiten essentiell. Der Abbau von weißem Phosphor kann dabei generell nach zwei Arten unterschieden werden, abhängig von den erhaltenen P_x -Einheiten (vgl. Schema 26). Einerseits ist der unsymmetrische Abbau zu einer P_3 - und einer P_1 -Untereinheit möglich oder aber die symmetrische Fragmentierung, die meist in koordinierten P_2 -Liganden resultiert.



Schema 26: Schrittweiser Abbau von weißem Phosphor über symmetrische (rechts) oder asymmetrische (links) P–P-Bindungsspaltung in P₂⁻, P₃⁻ und P₁-Einheiten. Der symmetrische Abbau ist in blau dargestellt.

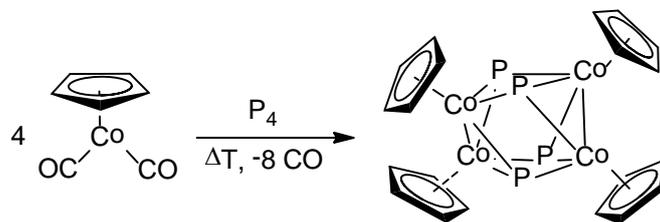
Die ersten Beispiele von Übergangsmetallkomplexen mit P₄ als Liganden stammen aus dem Jahre 1971 und wurde von der Gruppe um Ginsberg veröffentlicht.^[190] Dabei handelte es sich um Rhodiumkomplexe der allgemeinen Form [Rh(L)₂Cl(P₄)] (L = Phosphan, Arsan; vgl. Schema 27).



Schema 27: Darstellung der ersten von Ginsberg *et al.* publizierten P₄-Komplexe.

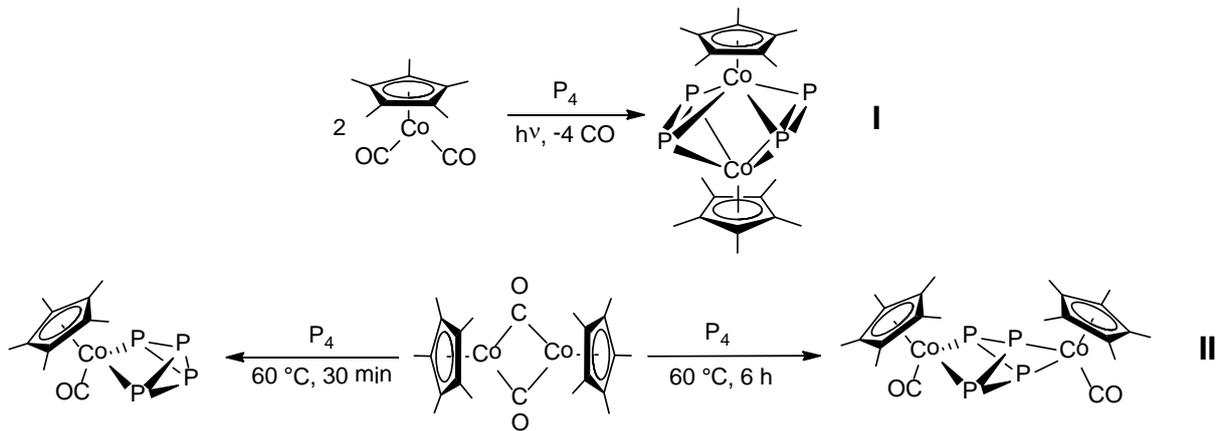
Die Autoren gingen hierbei von der Koordination eines intakten P₄-Tetraeders aus, der an ein Rhodium-Komplexfragment gebunden ist. Diese Vermutung konnte einerseits durch massenspektrometrische und IR-spektroskopische Untersuchungen aber auch durch Substitutionsreaktionen des P₄-Liganden durch Kohlenstoffmonoxid bzw. durch Phosphane bestätigt werden.

Seither wurde eine große Bandbreite an Übergangsmetallverbindungen mit „nackten“ P_n -Liganden publiziert. Vor allem die Aktivierung und Transformation von P_4 durch Kobalt-Halbsandwichkomplexe wird häufig in der Literatur beschrieben. Die Untersuchungen an solchen Systemen werden dabei jedoch oftmals durch geringe Ausbeuten und schlechte Produktselektivitäten behindert. Der erste Kobaltkomplex mit einem nacktem P_1 -Liganden geht dabei auf Simon und Dahl aus dem Jahr 1973 zurück (vgl. Schema 28).^[191] Die tetramere Verbindung $[\{(\eta^5-C_5H_5)Co(\mu^3-P)\}_4]$ konnte durch die Umsetzung von $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2]$ mit stöchiometrischen Mengen an P_4 erhalten werden.



Schema 28: Die von Simon und Dahl dargestellte tetramere Verbindung $[\{(\eta^5-C_5H_5)Co(\mu^3-P)\}_4]$.

In weiteren Arbeiten zur Aktivierung von P_4 mit Übergangsmetall-Halbsandwichkomplexen konnte gezeigt werden, dass der Ausgang der Umsetzungen sehr stark von den Reaktionsbedingungen und der restlichen Ligandensphäre des Metallkomplexes abhängt.^[192-200] So berichteten Dahl *et al.* 1991 über die Photolyse von $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$ mit P_4 und konnten dabei in sehr geringen Ausbeuten den dinuklearen Komplex $[\{(\eta^5-C_5Me_5)Co\}_2(\mu, \eta^{2,2}-P_2)_2]$ erhalten (vgl. I in Schema 29). Die Arbeitsgruppe um Scherer wiederum konnte durch thermische Behandlung von $[\{(\eta^5-C_5Me_5)Co(\mu-CO)\}_2]$ in Anwesenheit eines Überschusses an P_4 die Insertion des Kobalt-Komplexfragmentes in eine P–P-Bindung zu $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\eta^2-P_4)]$ (vgl. II in Schema 29 rechts) bzw. die oxidative Addition an ein zweites Komplexfragment zu $[\{(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)\}_2(\eta^2, \eta^2-P_4)]$ bei längeren Reaktionszeiten beobachten (vgl. II in Schema 29 links).^[194]



Schema 29: Umsetzungen des Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]$ mit weißem Phosphor nach Dahl (I) und Scherer (II).

Systematische Untersuchungen, die den Einfluss des Cyclopentadienylliganden auf die Reaktivität gegenüber weißem Phosphor deutlich aufzeigen wurden von Scheer *et al.* durchgeführt.^[198] Hierbei wurde der Cyclopentadienylligand am Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ variiert und unter photochemischen Bedingungen mit weißem Phosphor in Anwesenheit der Lewisäure $[\text{Cr}(\text{CO})_5](\text{THF})$ umgesetzt. Dabei konnten verschiedene P_x -Liganden abhängig vom Substitutionsgrad am Cyclopentadienylring erhalten werden (vgl. Abbildung 18).

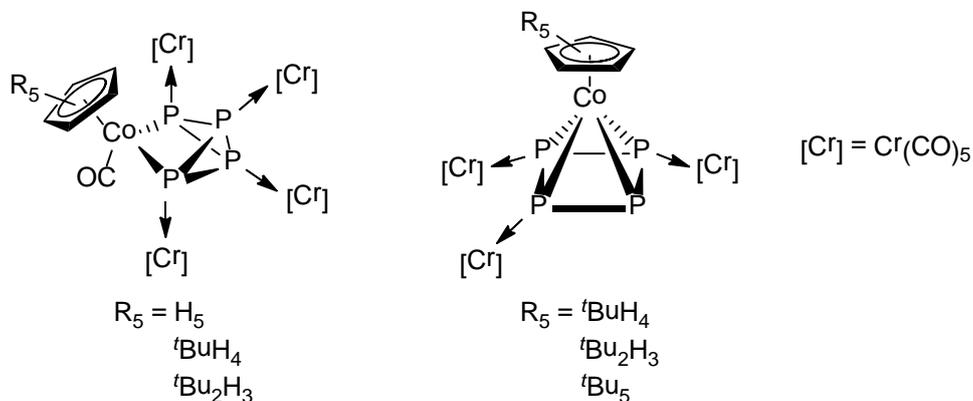
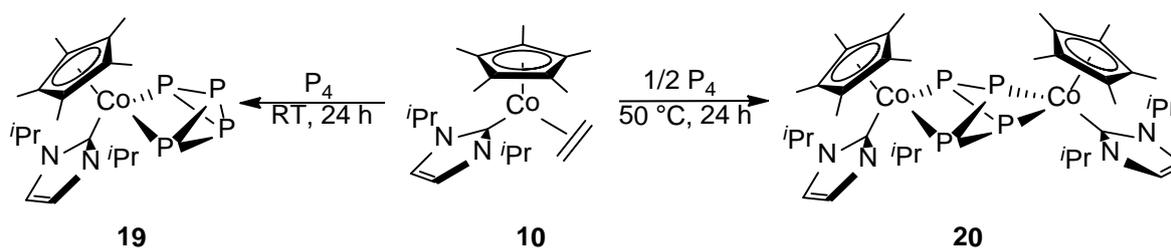


Abbildung 18: Ausgewählte Beispiele der von Scheer *et al.* dargestellten Verbindungen.

Nicht nur der Abbau von P_4 sondern auch die Aggregation zu höhermolekularen P_n -Einheiten konnte an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3\text{H}_2)\text{Co}(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{tBu}$) durch Scherer und Mitarbeiter verwirklicht werden.^[199] Erst kürzlich berichteten Scheer *et al.* über die Darstellung und Verwendung eines carbonylfreien Kobalt-Tripeldeckerkomplexes

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3\text{H}_2)\text{Co}]_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)$ zur Darstellung von koordinierten P_8^- , P_{12}^- , P_{16}^- und P_{24} -Einheiten.^[200]

In Arbeiten aus der eigenen Gruppe konnte gezeigt werden, dass sich die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** ebenfalls zur Aktivierung und Transformation des P_4 -Tetraeders eignet.^[201] Bei Umsetzung von Verbindung **10** mit elementarem Phosphor können je nach eingesetzter Stöchiometrie und Reaktionstemperatur die Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-P}_4)]$ **19** und $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)\}$ **20** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden (vgl. Schema 30).



Schema 30: Aktivierung des P_4 -Tetraeders durch $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10**.

Wird der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** mit einem Äquivalent weißem Phosphor bei Raumtemperatur für 24 h umgesetzt, kann eine der Bindungen im P_4 -Tetraeder gespalten und oxidativ an das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ addiert werden. Bei Umsetzung von zwei Äquivalenten **10** mit P_4 bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C wird eine weitere P–P-Bindung gespalten, so dass der dinukleare Komplex $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)\}$ **20** entsteht. Alternativ kann zur Darstellung von **20** auch die mononukleare Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-P}_4)]$ **19** mit einem weiteren Äquivalent der Ausgangsverbindung **10** bei 50 °C für sechs Stunden umgesetzt werden.

Die Verbindungen **19** und **20** wurden durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie sowie IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -Spektroskopie untersucht.

Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die Methylgruppen der Isopropylreste des Carbenliganden als Dubletts bei chemischen Verschiebungen von 1.04 bis 1.61 ppm detektieren. Die entsprechenden Methinprotonen werden zwischen 5.20 und 5.99 ppm als Multipletts beobachtet während die Singulets der Rückgratprotonen des Imidazolinringes bei 6.40 bzw. 6.44 ppm gefunden werden. Die Signale für die

Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden werden bei chemischen Verschiebungen von 1.53 ppm für **19** bzw. 1.84 ppm für **20** als scharfe Singulett detektiert.

Die Signale der Kohlenstoffatome werden im ^{13}C -NMR-Spektrum für beide Verbindungen im erwarteten Bereich beobachtet.

Die mononukleare Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-P}_4)]$ **19** spaltet im ^{31}P -NMR-Spektrum in ein A_2XY -Spinsystem auf. Die beiden Phosphoratome, die direkt an das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ gebunden sind werden als Dublett von Dubletts bei -165.9 ppm mit Kopplungskonstanten von 149 bzw. 160 Hz detektiert. Die beiden weiteren chemisch nicht äquivalenten Phosphorkerne liefern ein Dublett von Triplett bei -296.9 ppm und ein Quartett bei -347.6 ppm. Für die dinukleare Verbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$ **20** hingegen wird ein $AA'XX'$ -Spinsystem mit zwei Signalgruppen bei -107.1 ppm und -58.2 ppm beobachtet.

Die beiden Komplexe **19** und **20** sind isostrukturell zu den bereits erwähnten Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-P}_4)]$ und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$ aus der Arbeitsgruppe von Scherer.^[194] Die ^{31}P -NMR-Untersuchungen an diesen Verbindungen weisen dieselben Signalmuster auf, wobei die Verschiebungen für die entsprechenden Carbonylkomplexe bei deutlich tieferem Feld detektiert werden. Dies kann vor allem für die direkt an das Kobalt-Komplexfragment gebundenen Phosphoratome beobachtet werden. Im Falle der mononuklearen Verbindungen beträgt der Unterschied 92 ppm und für die dinuklearen Komplexe 59 bzw. 67 ppm. Dies kann wohl durch die Fähigkeit des NHC-substituierten Komplexfragmentes mehr Elektronendichte auf den P_4 -Liganden zu übertragen erklärt werden.

Durch Lagerung einer konzentrierten Lösung von **20** in Hexan bei -30 °C konnten geeignete Kristalle zur Strukturanalyse erhalten werden (vgl. Abbildung 19).

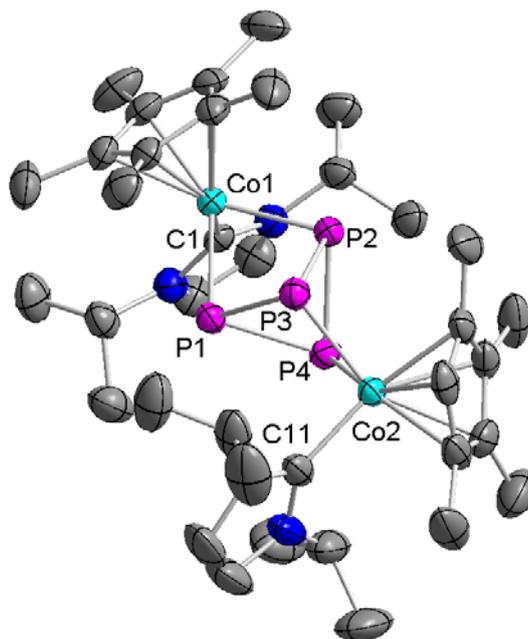
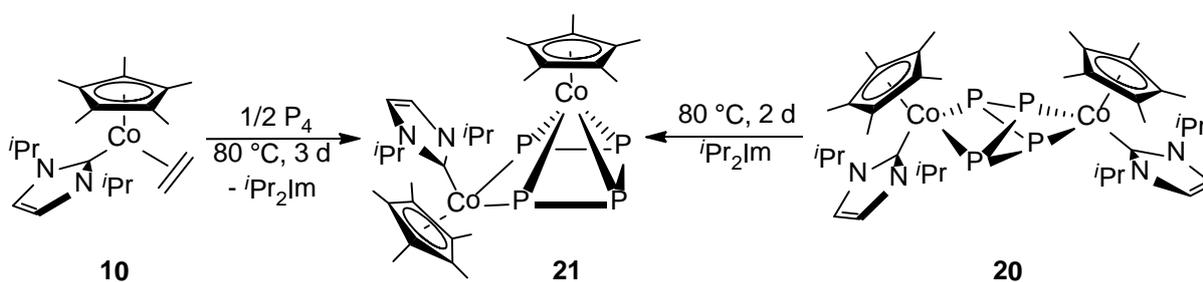


Abbildung 19: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)$ **20** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Lösungsmittelmolekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1– $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{centroid}}$ 1.7708(10), Co1–C1 1.9250(9), Co1–P1 2.2709(10), Co1–P2 2.2475(10), Co2– $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{centroid}}$ 1.7756(7), Co2–C11 1.9343(12), Co2–P3 2.2506(13), Co2–P4 2.2664(15), P1–P2 2.6278(16), P3–P4 2.6162(12), P1–P3 2.2338(11), P1–P4 2.2590(14), P2–P3 2.2498(11), P2–P4 2.2359(11); C1–Co1– $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{centroid}}$ 127.538(37), C11–Co2– $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{centroid}}$ 128.190(35), C1–Co1–P1 93.197(31), C1–Co1–P2 96.884(33), P1–Co1–P2 71.120(23), C11–Co2–P3 97.823(27), C11–Co2–P4 92.651(30), P3–Co2–P4 70.789(25), Co1–P1–P2 54.025(19).

Verbindung **20** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit und einem Molekül Hexan in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur im Festkörper bestätigt die Aktivierung des P_4 -Tetraeders durch das Kobalt-Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})]$ und dass zwei Kanten des Tetraeders geöffnet wurden. Die Bindungslängen Co1– $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{centroid}}$, Co2– $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{centroid}}$, Co1–C1 und Co2–C11 liegen mit 1.7708(10), 1.7756(7), 1.9250(9) bzw. 1.9343(12) Å im erwarteten Bereich, während die Stellen des P_4 -Tetraeders, welche durch die Kobalt-Komplexfragmente aktiviert wurden, mit Abständen von 2.6278(16) Å (für P1–P2) und 2.6162(12) Å (für P3–P4) sich deutlich von den Abständen der intakten P–P-Bindungen unterscheiden (2.2338(11) Å in P1–P3 bis 2.2590(14) Å in P1–P4) und als nichtbindend bezeichnet werden können. Die Bindungslängen der koordinierten Phosphoratome zum Kobalt-Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]$ liegen im Bereich von 2.2475(10) Å für Co1–P2 bis 2.2664(15) Å für Co2–P4. Die Kobaltzentren sind verzerrt tetraedrisch von den Pentamethylcyclopentadienyl- und den NHC-Liganden, sowie von jeweils zwei

Phosphoratomen der P₄-Einheit umgeben, wobei die Bindungswinkel zum (η^5 -C₅Me₅)-Liganden im Vergleich zu den übrigen Winkeln aufgrund des sterischen Anspruches des η^5 -koordinierten Ringes etwas aufgeweitet sind. Die beobachteten Bindungslängen und -winkel stehen mit den Werten der von Scherer *et al.* dargestellten Verbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$ im Einklang.^[194]

Beim Erwärmen der Verbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$ **20** auf 80 °C für drei Tage kommt es unter Eliminierung einer der beiden NHC-Liganden zur Transformation der P₄-Einheit unter Bildung des Komplexes $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})\}(\eta^2, \eta^4\text{-P}_4)\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}]$ **21** (vgl. Schema 31).



Schema 31: Aktivierung und Transformation von weißem Phosphor zu $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})\}(\eta^2, \eta^4\text{-P}_4)\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}]$ **21**.

Im Komplex **21** werden das Komplexfragment $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ im η^4 -Modus und das NHC-koordinierte Kobaltatom im η^2 -Modus von einer cisoiden Phosphorkette koordiniert. Die Zusammensetzung von Verbindung **21** wurde mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und IR-, ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt.

Die Signale der Methylgruppen des Carbenliganden werden im ¹H-NMR-Spektrum als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 1.02 ppm detektiert. Die dazugehörigen Methinprotonen können als Multipllett bei 5.57 ppm und die Rückgratprotonen als Singulett bei 6.44 ppm gefunden werden. Die beiden Singulett bei 1.74 bzw. 2.02 ppm können den Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zugeordnet werden. Das Carbenkohlenstoffatom wird in den ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen tieffeldverschoben bei 186.7 ppm detektiert, die übrigen Signale liegen im erwarteten Bereich.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich ein Spektrum höherer Ordnung mit zwei Signalsätzen bei 142.2 und 252.3 ppm beobachten.

Auch dieses Strukturmotiv des P_4 -Liganden ist in der Literatur bereits im Rhodiumkomplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})\}(\eta^2, \eta^4\text{-P}_4)\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}]$ bekannt und wurde wiederum von Scherer *et al.* publiziert.^[202] Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Lagerung einer gesättigten Lösung von **21** in Toluol bei 0 °C erhalten werden. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen ist in Abbildung 20 dargestellt.

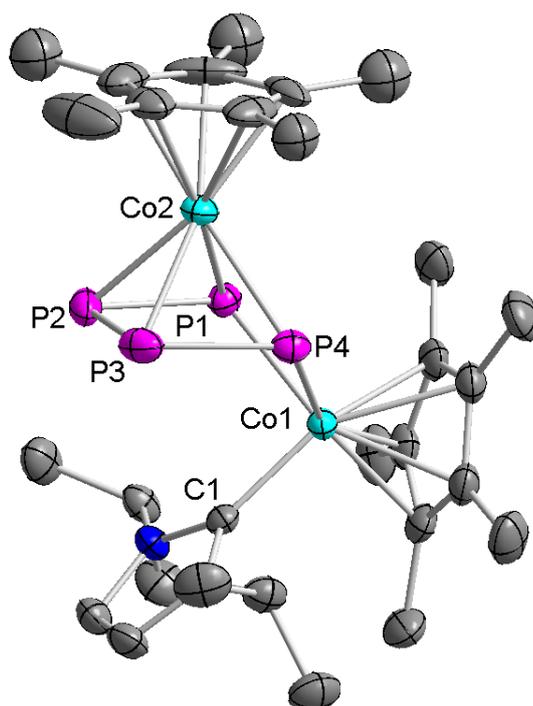
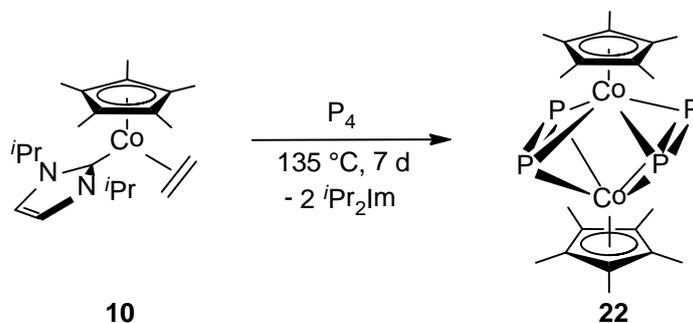


Abbildung 20: Molekülstruktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})\}(\eta^2, \eta^4\text{-P}_4)\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}]$ **21** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{centroid}}$ 1.7753(2), Co1-C1 1.9335(2), Co1-P1 2.2366(3), Co1-P4 2.2495(3), Co2- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{centroid}}$ 1.7163(3), Co2- $\text{P}_{4(\text{centroid})}$ 1.6545(3) Co2-P1 2.3199(3), Co2-P2 2.2894(2), Co2-P3 2.2892(2), Co2-P4 2.3244(4), P1-P2 2.1634(2), P2-P3 2.1571(3), P3-P4 2.1658(2), P1-P4 2.5737(4); C1-Co1-P1 96.502(7), C1-Co1-P4 96.874(6), C1-Co1- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{centroid}}$ 127.006(5), P1-P2-P3 95.371(4), P2-P3-P4 95.670(4), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{centroid}}$ -Co2- $\text{P}_{4(\text{centroid})}$ 174.726(13).

Die Verbindung **21** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Die P_4 -Kette ist an zwei Kobaltatome koordiniert, wobei das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})]$ formal in die Kante zwischen P1 und P4 insertiert ist, während das zweite Kobaltatom Co2 im η^4 -Modus koordiniert wird. Die Bindungslängen Co1-P1 und Co1-P4 sind mit 2.2366(3) bzw.

2.2495(3) Å nahe an den Werten für die in Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)$ **20** beobachteten Abstände (2.2475(10) bis 2.2664(15) Å). Die Bindungslängen zwischen Co2 und den vier Phosphoratomen P1 bis P4 sind mit 2.3199(3), 2.2894(2), 2.2892(2) und 2.3244(4) Å etwas größer als die Abstände Co1-P1 und Co1-P4. Die Abstände zwischen den Phosphoratomen mit 2.1634(2) Å für P1-P2, 2.1571(3) Å für P2-P3 und 2.1658(2) Å für P3-P4 liegen zwischen den Werten für eine P–P-Einfachbindung in Diphosphanen (2.22 Å) und einer P–P-Doppelbindung (2.03 Å in Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphen).^[203] Der Abstand P1-P4 mit 2.5737(4) Å ist im Gegensatz dazu deutlich aufgeweitet (ca. um 0.4 Å) und liegt damit im Grenzbereich zwischen einer P–P-Einfachbindung und der Summe der van-der-Waals-Radien. Mit der sehr kleinen Bindungskontraktion zwischen P2 und P3 kann die P₄-Kette als P₄⁴⁻-Anion beschrieben werden, welches isoelektronisch zum Butadiendianion ist.

Werden äquimolare Mengen an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** und weißem Phosphor in dem höher siedenden Lösungsmittel Xylol suspensiert und für sieben Tage bei 135 °C gerührt, erhält man die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu^2\text{-P}_2)]_2$ **22** in quantitativen Ausbeuten unter Eliminierung der NHC-Liganden an den Kobalt-Komplexfragmenten (vgl. Schema 32).



Schema 32: Aktivierung und Abbau von P₄ zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu^2\text{-P}_2)]_2$ **22**.

Die Verbindung **22** ist in der Literatur bereits bekannt und wurde im Jahre 1991 in der Gruppe von Dahl *et al.* durch Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ und elementarem Phosphor unter photochemischen Bedingungen dargestellt und strukturell charakterisiert.^[193] Aus dem hierbei erhaltenen Produktgemisch konnte Verbindung **22** nach chromatographischer Aufreinigung in Ausbeuten von 7 % erhalten werden. Durch Thermolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** hingegen wurde

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu^2\text{-P}_2)\}_2]$ **22** in quantitativen Ausbeuten erhalten und durch Massenspektrometrie sowie durch IR-, ^1H -, ^{13}C -, und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt ein einziges Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 1.65 ppm für die Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden. ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen eine scharfe Resonanz bei -15.1 ppm.

Eine zu $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu^2\text{-P}_2)\}_2]$ **22** strukturell analoge Verbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3)\text{Co}(\eta^2, \mu^2\text{-P}_2)\}_2]$ wurde von Geiger *et al.* dargestellt.^[204] In Cyclovoltametrie-Experimenten konnte weiterhin gezeigt werden, dass dieser Komplex bei $E_{1/2} = -0.33$ V reversibel zum entsprechenden Kation und bei $E_{1/2} = 0.33$ V zu teilweiser reversibler Oxidation zum Dikation befähigt ist, welches wiederum isolobal zu $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ ist. In quantenmechanische Rechnungen aus der eigenen Gruppe wurde die Struktur eines hypothetischen Dikations der Verbindung **22** bereits optimiert.^[205] Das Ergebnis dieser Strukturoptimierung zeigte einen Tripeldecker-Komplex, dessen mittlere Ebene aus einem *cyclo*- P_4 -Ring mit regelmäßigen Kantenlängen mit P–P-Bindungslängen von 2.32 Å besteht. Um die prinzipielle Oxidationsmöglichkeit der Verbindung **22** zu belegen, wurde ebenfalls ein Cyclovoltametrie-Experiment an dieser Verbindung durchgeführt (vgl. Abbildung 21).

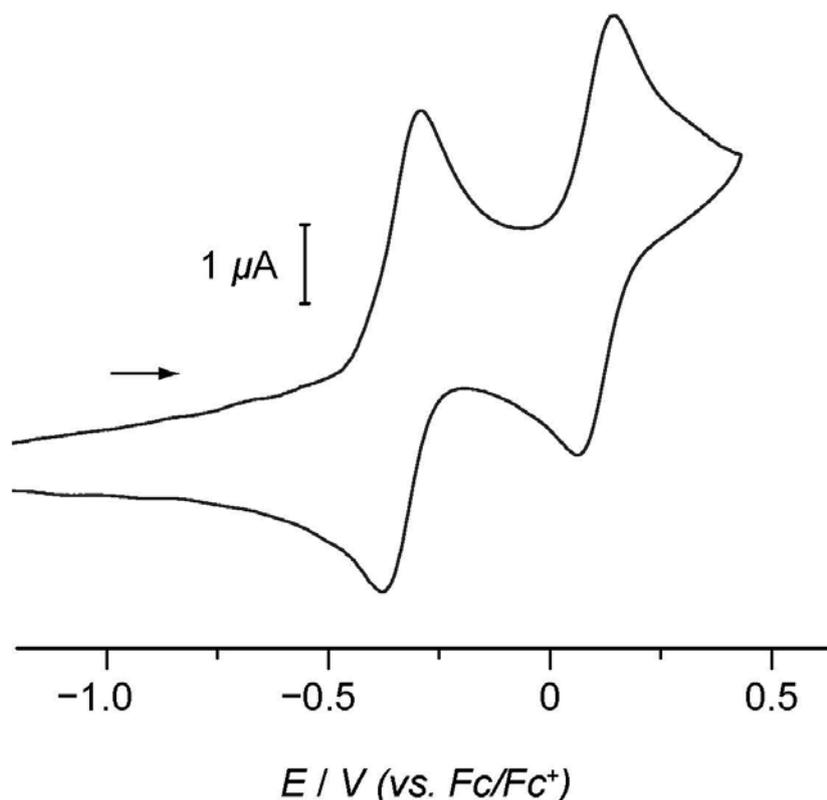


Abbildung 21: Cyclovoltogramm der Verbindung **22**.

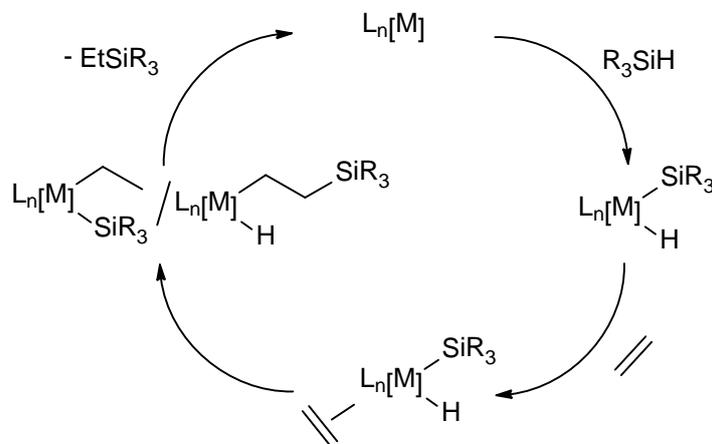
Das Cyclovoltogramm zeigt bei $E_{1/2} = -0.30$ V und $E_{1/2} = 0.10$ V zwei quasi-reversible Oxidationen zu der entsprechenden kationischen bzw. dikationischen Verbindung und somit die prinzipielle Möglichkeit diese auch präparativ darzustellen.

Es konnte also gezeigt werden, dass das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ in der Lage ist, selektiv den P_4 -Tetraeder zu spalten und durch thermische Behandlung zu P_2 -Einheiten abzubauen. Sämtliche erhaltene Struktureinheiten der P_4 -Liganden sind in der Literatur bereits bekannt, allerdings waren die Verbindungen häufig nur in schlechten Ausbeuten und unter Bildung von Nebenprodukten darstellbar. Die Umsetzungen des Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** mit weißem Phosphor verlaufen auf der NMR-Skala quantitativ und die dabei isolierten Ausbeuten der Komplexe **19** bis **22** sind gut bis exzellent. Desweiteren wurde in Cyclovoltametrie-Experimenten deutlich, dass die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu^2\text{-P}_2)]_2$ **22** analog zur literaturbekannten Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3)\text{Co}(\eta^2, \mu^2\text{-P}_2)]_2$ von der Arbeitsgruppe um Geiger quasi-reversibel zum dikationischen Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu^2\text{-P}_2)]_2^{2+}$ oxidierbar ist. Die Struktur des

dikationischen Komplexes wurde zusätzlich in der eigenen Arbeitsgruppe mit Hilfe von quantenmechanischen Methoden ermittelt.

3.4 Darstellung von Kobaltsilyl- und -borylkomplexen

Die Übergangsmetall vermittelte Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen repräsentiert den Schlüsselschritt vieler katalytischer Prozesse wie der Hydroborierung,^[206-207] der Hydroaminierung,^[208-210] der Hydrophosphanierung^[211-214] und der Hydrosilylierung von ungesättigten organischen Substraten.^[214-221] Dabei ist die Chemie der Übergangsmetallkomplexe mit Metall-Silizium-Bindungen in den letzten Jahrzehnten ein stetig wachsendes Feld der anorganischen Chemie. Katalytische Transformationen von Silanen mit organischen Resten werden in Hydrosilylierungs-, Bissilylierungs-, Carbosilylierungs und Hydroformylierungsreaktionen von Silylenolethern sowie Metathesereaktionen von siliziumhaltigen Olefinen genutzt.^[162, 215-216, 221-233] Hierbei ist vor allem für Hydrosilylierungen von Alkinen, Ketonen und Olefinen, welche meist nach dem Chalk-Harrod-Mechanismus verlaufen,^[234-236] die oxidative Addition der Silizium-Wasserstoff-Bindung an ein Übergangsmetall-Komplexfragment der elementare Schritt des Katalysezyklus (vgl. Schema 33).



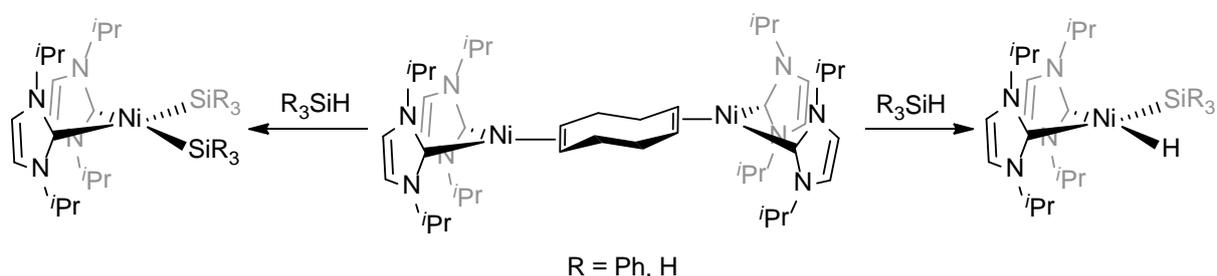
Schema 33: Hydrosilylierungsmechanismus nach Chalk und Harrod.

Der erste Schritt hierbei beinhaltet die oxidative Addition des Silans zum entsprechenden Hydridosilylkomplex. Durch eine weitere freie Koordinationsstelle am Metall kann nun der zu hydrosilylierende olefinische Ligand gebunden werden und anschließend entweder in die Metall-Wasserstoff oder in die Metall-Silizium-Bindung (modifizierter Chalk-Harrod-Mechanismus) insertieren. In einem letzten Reaktionsschritt wird durch reduktive Eliminierung das hydrosilylierte

Katalyseprodukt abgespalten, unter gleichzeitiger Regenerierung der katalytisch aktiven Metallkomplexspezies, die erneut in den Katalysezyklus eingreift.

Sämtliche Prozesse, mit Ausnahme der Metathesereaktionen verlaufen über Intermediate, in welchen die Ausbildung von Metall-Silizium- und Metall-Wasserstoff-Bindungen involviert ist. Die Chemie dieser Übergangsmetall-Silylkomplexe oder anderer relevanter Spezies ist dabei in vielen Fällen sehr gut untersucht.^[224, 237-248]

Erst kürzlich wurden in der eigenen Arbeitsgruppe Ergebnisse zur Nickel vermittelten Si-H-Bindungsaktivierung durch die NHC-stabilisierte Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ (COD = 1,4-Cyclooctadien), welche als Quelle für das sehr elektronenreiche Komplexfragment $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ dient, publiziert.^[138] Hierin wurde die Reaktivität des Komplexes gegenüber verschiedenen Silanen der allgemeinen Form $\text{H}_n\text{SiPh}_{4-n}$ ($n = 1-3$) untersucht und dabei verschiedene Nickel-Hydridosilyl- und Nickel-Bis(silyl)verbindungen abhängig von der Stöchiometrie, den Reaktionsbedingungen und den sterischen Anforderungen des eingesetzten Silans isoliert und charakterisiert (vgl. Schema 34).



Schema 34: Darstellung von Hydridosilyl- und Bis(silyl)-Nickelverbindungen.

In der Chemie des Kobalts ist schon seit einiger Zeit bekannt, dass sich Dikobaltoctacarbonyl hervorragend als Katalysator für Hydrosilylierungsreaktionen von Olefinen eignet.^[249] Zur Aufklärung des Mechanismus wurde die Reaktion von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit Silanen in Abwesenheit von Alkenen durchgeführt. Dabei konnten sowohl Hydridocarbonyl- als auch Silylcarbonyl-Kobaltverbindungen beobachtet werden (vgl. Schema 35).



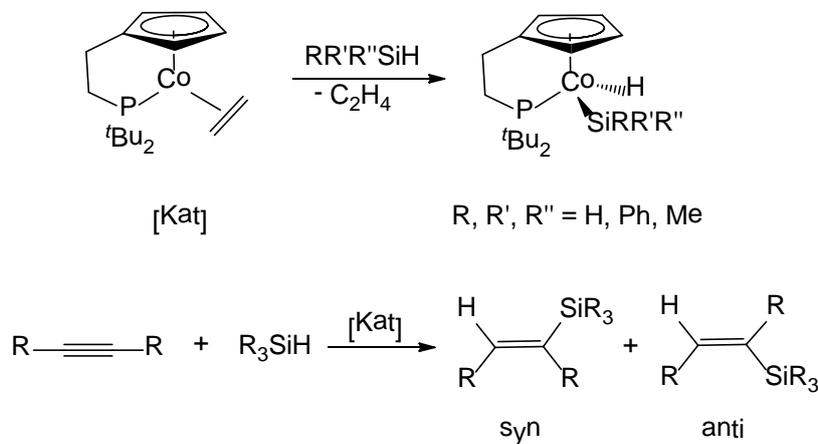
Schema 35: Umsetzung von Dikobaltoctacarbonyl mit Silanen.

Aber nicht nur Kobalt(0)-verbindungen sind in der Lage Silizium-Wasserstoff-Bindungen zu aktivieren, sondern auch Halbsandwichkomplexe des Kobalts stellen geeignete Katalysatorsysteme für die Si–H-Bindungsaktivierung dar. Das erste Beispiel hierzu wurde von Jetz und Graham bereits 1969 publiziert.^[250] Dabei konnte gezeigt werden, dass $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ in der Lage ist, unter photochemischen Reaktionsbedingungen Trichlorsilan (HSiCl_3) oxidativ zu addieren (vgl. Schema 36).



Schema 36: Aktivierung von Trichlorsilan mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$.

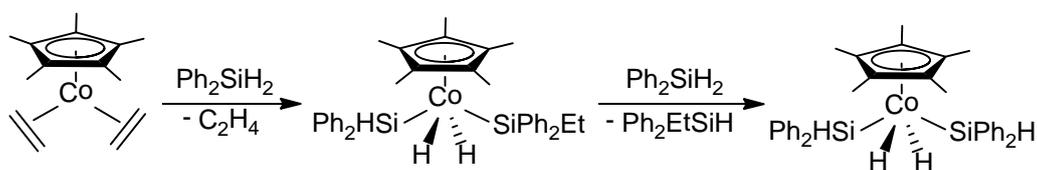
Ein weiteres Beispiel für die Kobalt vermittelte Aktivierung von Silanen wurde mit dem bereits in der Einleitung erwähnten Kobaltkomplex mit Phosphan-chelatisierenden Cyclopentadienylrest durchgeführt (vgl. Kapitel 1.3).^[251] In weiterführenden Arbeiten konnte zusätzlich gezeigt werden, dass die Verbindung sich ebenfalls zur katalytischen Hydrosilylierung von internen Alkinen eignet (vgl. Schema 37).^[252]



Schema 37: Si-H-Aktivierung und Hydrosilylierung von internen Alkinen nach Butenschön *et al.*

Die Gruppe um Brookhart berichtete weiterhin über die Si–H-Aktivierung mit den Bis(olefin)komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})_2]$ ($\text{R} = \text{H, SiMe}_3$) durch Umsetzung mit einem Überschuss an Diphenylsilan (Ph_2SiH_2) unter gleichzeitiger Hydrosilylierung eines Olefinliganden.^[253] Hierbei waren die Autoren in der Lage einen Dihydrido-Bis(silyl)kobalt(V)komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{SiHPh}_2)_2(\text{H})_2]$ durch formale doppelte Silizium-Wasserstoff-Aktivierung zu isolieren und charakterisieren (vgl. Schema 38).

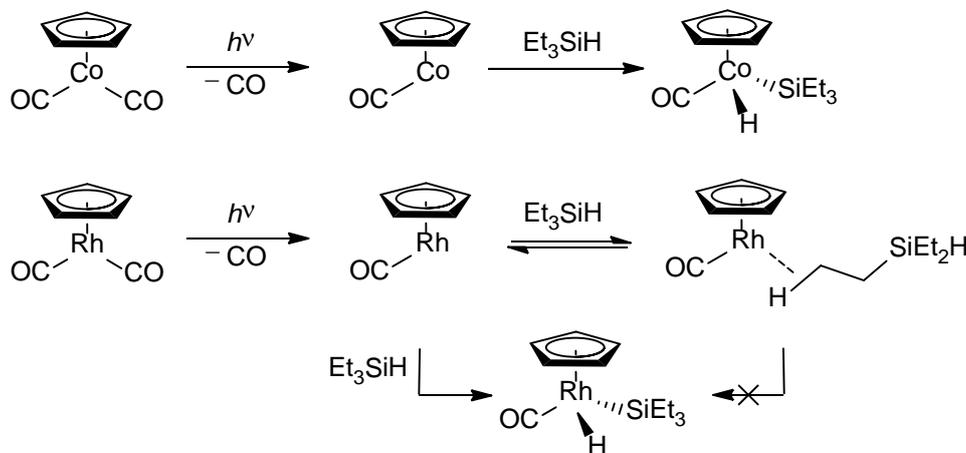
Bei der Bildung des Produktes wurde dabei zunächst nach Dissoziation eines η^2 -gebundenen Olefinliganden die oxidative Addition des ersten Äquivalents Ph_2SiH_2 beobachtet. Die Reaktion mit einem zweiten Äquivalent Diphenylsilan verläuft konzertiert unter Insertion des noch koordinierten Ethenliganden in die Kobalt-Silizium-Bindung. Dieses Intermediat konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen detektiert werden. Nach reduktiver Eliminierung des hydrosilylierten Ethenliganden (Diphenylethylsilan) wurde in einem letzten Schritt ein drittes Äquivalent Diphenylsilan zum endgültigen Kobaltkomplex in der Oxidationsstufe V oxidativ addiert.



Schema 38: Darstellung einer Co(V)-Verbindung durch zweifache Si–H-Aktivierung.

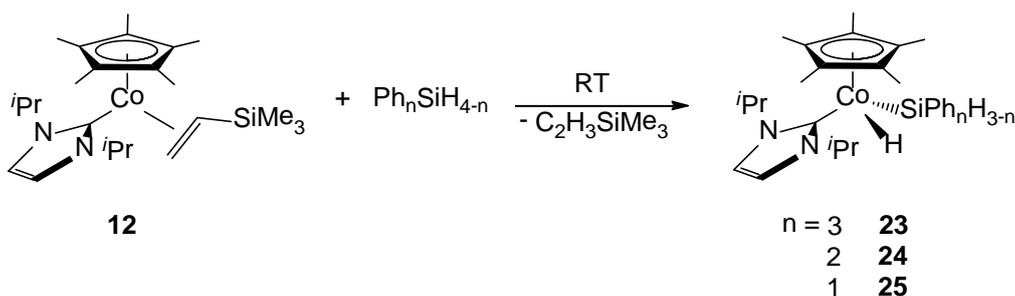
Seither wurden mehrere mechanistische Studien zur Silanaktivierung durch das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}]$ und deren Anwendung in der Hydrosilylierung von Olefinen durchgeführt.^[254-257] Mit Hilfe von Pump-Probe-Experimenten (UV und IR) und quantenmechanischen Rechnungen konnten Harris *et al.* einige interessante Beobachtungen bei der Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ mit Triethylsilan Et_3SiH machen.^[255] Durch photochemische Behandlung des 18-Elektronenkomplexes wird ein Carbonylligand eliminiert und es bildet sich das paramagnetische Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$, welches in einem Triplett-Zustand vorliegt. Durch oxidative Addition von Et_3SiH wird der diamagnetische Hydridosilylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\text{SiEt}_3)(\text{H})]$ erhalten. Trotz der intermediären Änderung des Spinzustandes zeigt die Verbindung eine höhere Reaktivität gegenüber Silanen als das entsprechende Singulett-Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]$, welches Solvate mit den Alkylketten des Silans ausbildet (vgl. Schema 39). So ist das Kobalt-Komplexfragment bedingt durch seinen *high-spin*-Triplettzustand nicht in der Lage die C–H-Bindungen von Alkanen zu binden bzw. zu aktivieren, was wiederum eine häufig zu beobachtende Nebenreaktion der schwereren Homologen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}]$ darstellt. Die damit verbundene höhere Selektivität des Kobaltkomplexes gegenüber Silizium-Wasserstoff-Bindungen verleiht diesem eine

höhere Effizienz in solchen Aktivierungsreaktionen, trotz des sogenannten spin-verbotenen Übergangs in die intermediäre Triplettpezies.



Schema 39: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^-$ - und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}]^-$ -vermittelte Si-H-Aktivierung.

Auch die Halbsandwich-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** ist in der Lage Silizium-Wasserstoff-Bindungen zu aktivieren. Bei Umsetzung von **12** mit verschiedenen Arylsilanen der allgemeinen Form $\text{Ph}_n\text{SiH}_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$) können bei Raumtemperatur die entsprechenden Hydridosilylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$ **23**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ **24** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})]$ **25** unter Eliminierung des Trimethylvinylsilan-Liganden erhalten werden (vgl. Schema 40).



Schema 40: Si-H-Aktivierung von Phenylsilanen mit Verbindung **12**.

Die Reaktionen laufen auf der NMR-Skala quantitativ ab und die Produkte können in mäßigen Ausbeuten als gelbe Feststoffe isoliert werden. Alle drei Verbindungen wurden mit Hilfe von Elementaranalyse, IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Für die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$ **23** wird das hydridische Wasserstoffatom im ^1H -NMR-Spektrum bei -18.63 als Singulett detektiert. Für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ **24** wird eine hydridische Resonanz bei -18.23 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 9.6 Hz beobachtet. Damit sind beide Signale leicht hochfeld verschoben im Vergleich zu dem von Brookhart *et al.* publizierten Dihydrido-Bissilyl-Halbsandwichkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{H})_2(\text{SiHPh}_2)_2]$ bzw. den Hydridosilyl-Phosphan-Analoga $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Co}(\text{H})(\text{SiR}_3)]$ von Butenschön und Mitarbeitern (um ca. 2-3 ppm).^[251-253] Im Spektrum für Verbindung **24** kann ein Dublett bei 5.76 ppm mit entsprechender Kopplungskonstante dem am Silizium gebundenen Wasserstoffatom zugeordnet werden. Für die Methylgruppen des Carbenliganden werden insgesamt je vier Dubletts zwischen 0.29 und 1.19 ppm beobachtet, die entsprechenden Methinprotonen als je zwei Septetts zwischen 5.12 und 6.19 ppm. Die Rückgratprotonen zeigen Resonanz bei chemischen Verschiebungen zwischen 6.14 und 6.38 ppm. Die Arylprotonen der am Siliziumatom gebundenen Phenylringe spalten in Signale höherer Ordnung in einem Bereich zwischen 6.81 und 8.05 ppm auf. Die Singulets bei 1.62 (**23**) bzw. 1.66 ppm (**24**) können den Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zugeordnet werden.

Die Carbenkohlenstoffatome können im ^{13}C -NMR-Spektrum im üblichen Bereich bei 186.2 ppm für Verbindung **23** und 187.1 ppm für Komplex **24** beobachtet werden. Alle weiteren Signale werden im erwarteten Bereich detektiert.

Die Signale der Siliziumatome in den ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden für Verbindung **23** und **24** bei chemischen Verschiebungen von 23.1 bzw. 29.0 ppm detektiert. Durch die Aufnahme von Wasserstoff-gekoppelten ^{29}Si -NMR-Spektren konnte außerdem die $^2\text{J}_{\text{SiH}}$ -Kopplung von Verbindung **23** zu 25.8 Hz bestimmt werden. Das ^1H -gekoppelte Spektrum des Diphenylsilyl-substituierten Komplexes **24** zeigt aufgrund des am Silizium gebundenen Wasserstoffatoms ein Dublett von Dubletts mit den Kopplungskonstanten $^2\text{J}_{\text{SiH}} = 24.7$ Hz und $^1\text{J}_{\text{SiH}} = 153.9$ Hz. Es ist anzumerken, dass die prozentuale Abnahme der Si-H-Kopplungskonstanten einer der Parameter ist, die bei der Beurteilung des Bindungsmodus von Silanen an Übergangsmetall-Komplexfragmente herangezogen werden.^[238, 258] Die $^1\text{J}_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstante von freien Alkyl- bzw. Arylsilanen beträgt dabei üblicherweise ungefähr 200 Hz. Während bei $^2\text{J}_{\text{SiH}}$ -

Kopplungskonstanten in Komplexen mit koordinierten Silanen unter 10 Hz von den Produkten einer reinen oxidativen Addition gesprochen wird, werden Kopplungen ab 65 Hz eher der Bildung von σ -Komplexen zugeordnet. Zwischen diesen beiden Grenzwerten kann keine eindeutige Klassifizierung getroffen werden und es müssen weitere analytische Daten, wie IR-spektroskopische und kristallographische Messungen bzw. DFT-Studien zur genauen Beurteilung herangezogen werden.^[238, 259] Eine weitere sehr nützliche Methode stellt die Neutronenbeugung an Einkristallen zur genauen Lokalisierung der Wasserstoffatome im Molekül dar. Allerdings sind die dafür benötigten Einkristalle nicht einfach zu erhalten und die entsprechenden Messapparaturen nicht überall zugänglich.^[260-261] Bei der Auswertung der Kopplungskonstanten zur Beurteilung muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass die gemessenen Werte stark von der Natur der Liganden am Siliziumatom abhängen können und vor allem für elektronenziehende Reste häufig dynamische Prozesse zwischen den entsprechenden Hydridosilyl- und σ -Spezies beobachtet werden.

In den IR-Spektren lässt sich eine sehr intensive Bande für die Kobalt-Hydrid-Streckschwingung bei 1894 cm^{-1} für Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$ **23** erkennen. In den IR-spektroskopischen Untersuchungen von **24** wird neben der besagten Frequenz bei 1965 cm^{-1} zusätzlich eine Bande bei 1902 cm^{-1} für die Silizium-Wasserstoff-Bindung beobachtet. In Abbildung 22 sind zur Veranschaulichung die IR-Schwingungen und die NMR-Verschiebungen der hydridischen Wasserstoffatome und des am Siliziumatom gebundenen Protons (für Verbindung **24**) dargestellt.

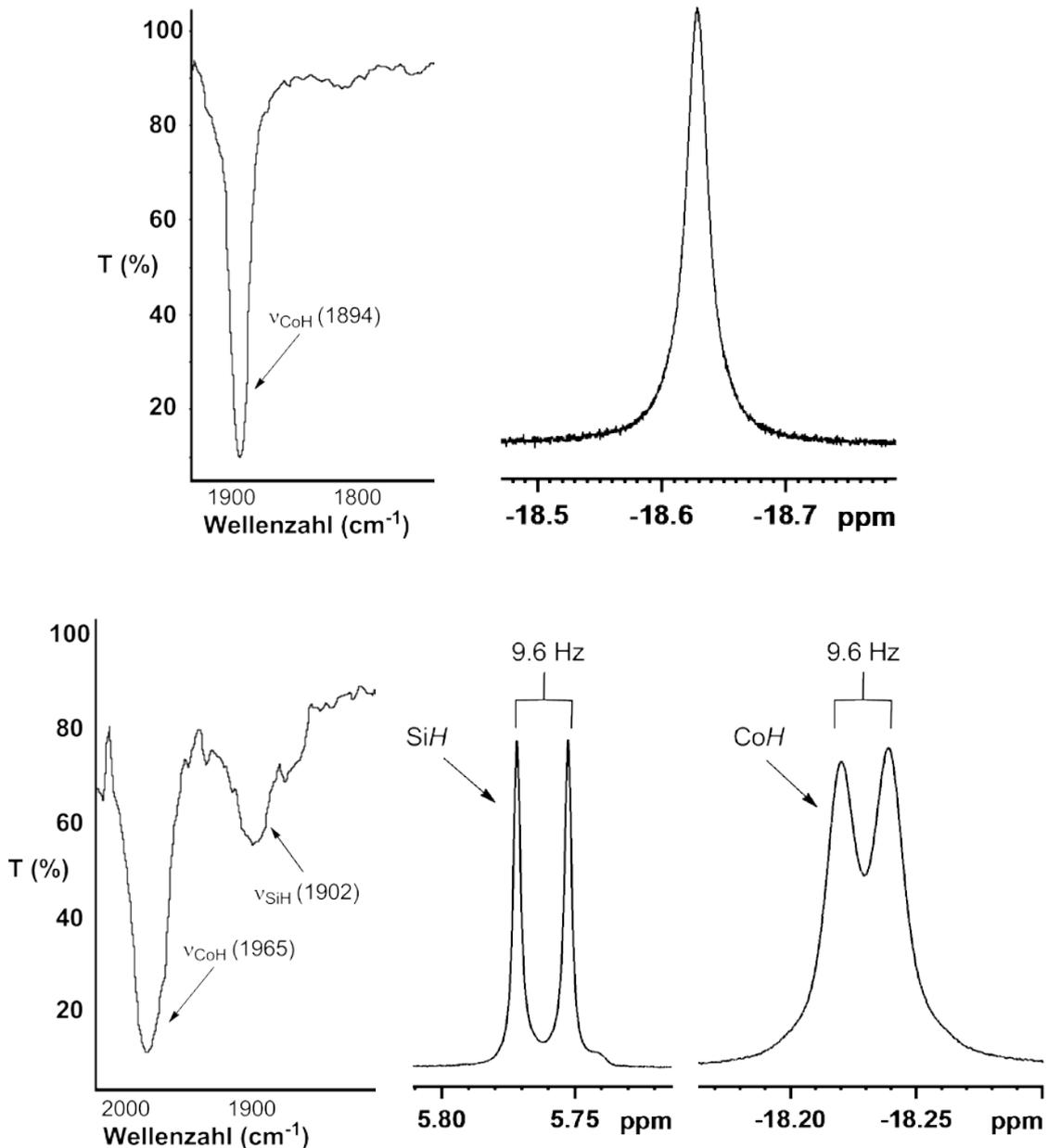


Abbildung 22: IR-Frequenzen und ¹H-NMR-Verschiebungen der am Kobalt- und Siliziumatom gebundenen Wasserstoffatome der Verbindungen **23** (oben) und **24** (unten).

Von der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ **24** konnten durch Lagerung einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Hexan geeignete Einkristalle zur Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung ist in Abbildung 23 gezeigt.

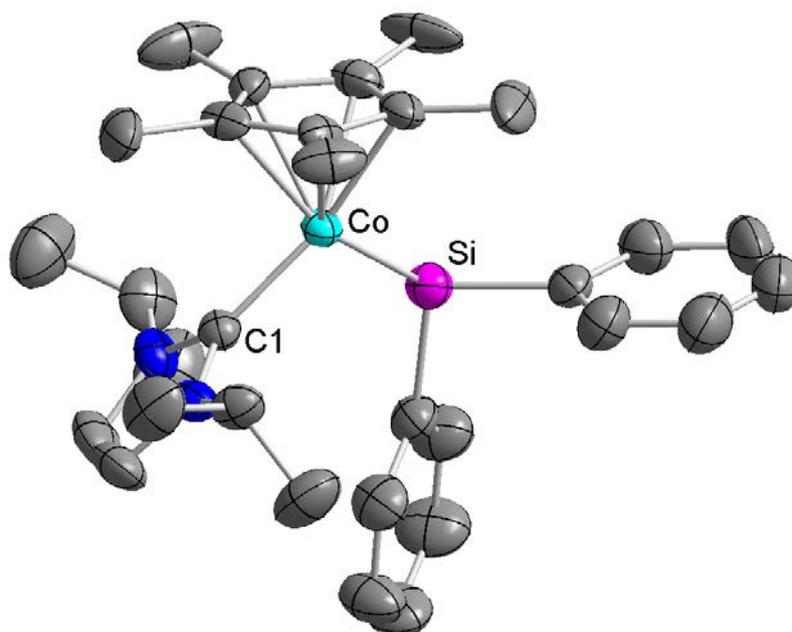


Abbildung 23: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{ᶦPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ **24** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Das hydridische Wasserstoffatom am Kobaltatom konnte nicht frei verfeinert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C1 1.9041(2), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7425(1), Co-Si 2.2131(2); C1-Co-Si 97.916(4), C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 131.439(5), Si-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 125.699(5).

Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{ᶦPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Kobaltatom ist verzerrt pseudo-tetraedrisch von den vier Liganden umgeben. Das ans Metall gebundene Wasserstoffatom konnte dabei nicht frei verfeinert werden, weswegen aus der Kristallstruktur keine weiteren Erkenntnisse zum Bindungsmodus erhalten werden können. Die Bindungswinkel C1-Co-Si, C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ und Si-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ betragen $97.916(4)^\circ$, $131.439(5)^\circ$ bzw. $125.699(5)^\circ$ und weichen damit deutlich vom idealen Tetraederwinkel ab, was auf die unterschiedlichen sterischen Ansprüche der vier Liganden zurückzuführen ist. Die Bindungslängen von Co-C1 1.9041(2) Å und Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7425(1) Å stehen in Übereinstimmung mit den bisherig beobachteten Abständen im Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{ᶦPr}_2\text{Im})]$. Der Abstand zwischen Kobalt- und Siliziumatom liegt mit 2.2131(2) Å im vergleichbaren Bereich zu den Bindungslängen in dem von Brookhart *et al.* dargestellten Dihydrido-Bis(silyl)kobalt-Halbsandwichkomplex (2.25 Å) und dem Phosphan-Analogon von Butenschön und Mitarbeitern. (2.24 Å).^[251, 253]

Das Resultat der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** mit Phenylsilan (PhSiH_3) unter analogen Reaktionsbedingungen zeigt ebenfalls eine Aktivierung der Silizium-Wasserstoff-Bindung. Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})]$ **25** wurde ebenfalls durch IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert, sowie ihre Zusammensetzung mit Hilfe der Elementaranalyse belegt.

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen weisen erneut einen Signalsatz von vier Dubletts von 1.01 bis 1.29 ppm für die Methylgruppen, sowie zwei Septetts bei 6.03 und 6.38 ppm für die Methineinheiten des Carbenliganden auf. Die Rückgratprotonen werden bei 6.28 und 6.38 ppm detektiert. Das Singulett bei 1.71 ppm kann den Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zugeordnet werden. Die Signale des Phenylrings des Silylrestes spalten in insgesamt drei Multipletts zwischen 7.18 bis 7.89 ppm auf. Das am Kobalt koordinierte Wasserstoffatom liegt mit einer chemischen Verschiebung von -18.43 ppm im vergleichbaren Bereich wie für die Komplexe **23** und **24** bzw. für die in der Literatur bekannten Kobalt-Halbsandwichkomplexe beobachtet wurde.^[251-253] Das Signal spaltet dabei in ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz zu einem der beiden am Silizium gebundenen Wasserstoffatome auf. Diese wiederum werden einerseits als Dublett bei 4.59 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz) und andererseits als Dublett von Dubletts bei 5.10 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz) detektiert. Das Aufspaltungsmuster mit den entsprechenden Kopplungskonstanten lässt sich am besten aus den ^{29}Si -Satelliten der beiden Signale ablesen. Die nicht vorhandene Kopplung des Silizium-gebundenen Wasserstoffatoms bei 5.10 ppm zum hydridischen Wasserstoffatom am Kobaltatom kann eventuell durch eine eingeschränkte Drehbarkeit des Silylrestes und dem daraus resultierenden Winkel der beiden Protonen erklärt werden. Die Größenordnung einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung kann anhand der Kapluskurve vorhergesagt werden. Diese beschreibt den Zusammenhang zwischen der Größe einer Kopplungskonstante und dem Winkel der beiden betreffenden Atome. Wird hierbei ein Winkel von 90° eingenommen, so geht die Kopplungskonstante gegen 0 Hz. Aus diesem Grund wurden von Verbindung **25** mehrere ^1H -NMR-Spektren bei höheren Temperaturen aufgenommen, um so die freie Drehbarkeit des Silylliganden zu gewähren. Es konnte jedoch keine weitere

Aufspaltung des Dubletts bei 4.59 ppm beobachtet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **25** bei Raumtemperatur ist in Abbildung 24 gezeigt.

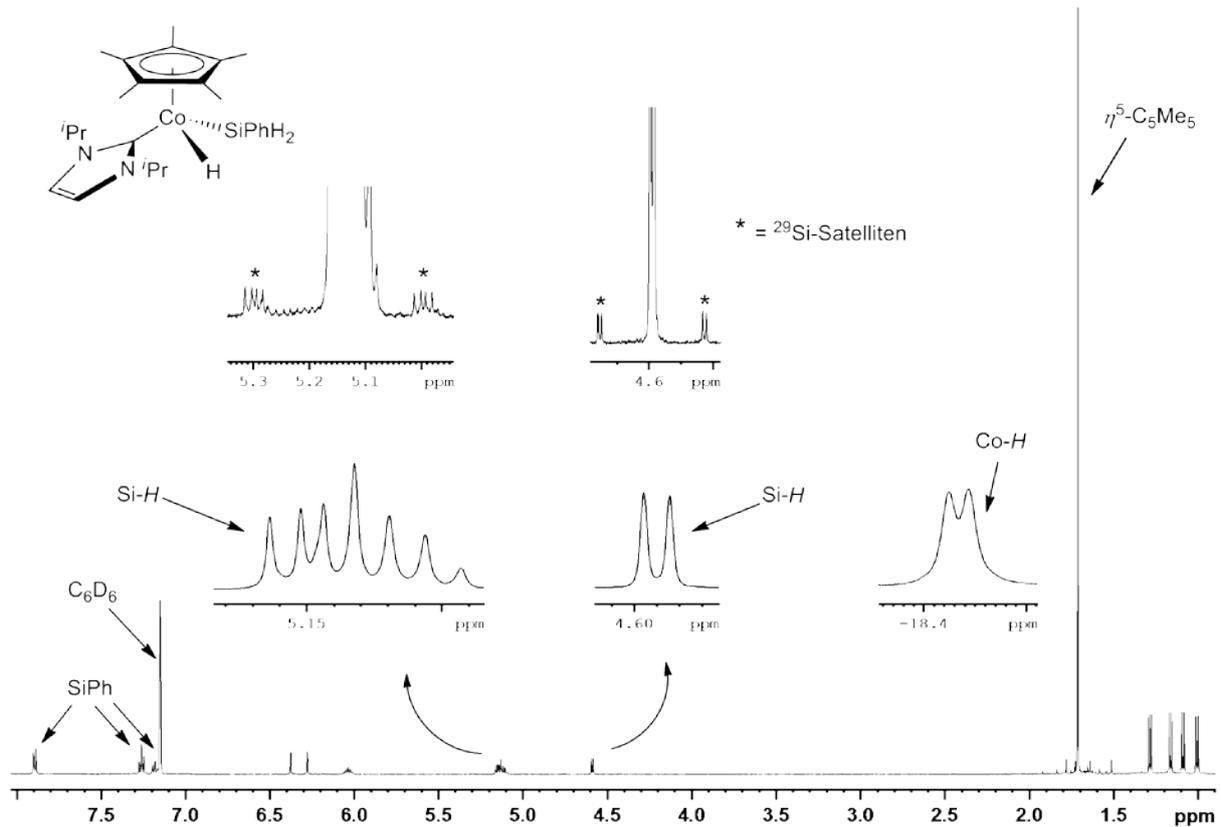


Abbildung 24: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})]$ **25**.

Während das Carbenkohlenstoffatom (188.6 ppm) und alle weiteren Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum im erwarteten Bereich beobachtet werden können zeigen die ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen mit einem Signal bei -2.4 ppm ein zu den Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$ **23** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ **24** deutlich hochfeld verschobenes Signal (vgl. 23.1 ppm für **23** und 29.0 ppm für **24**). Im Protonen-gekoppelten ^{29}Si -NMR-Spektrum wird ein Triplett von Dubletts beobachtet, welches aber nur schlecht aufgelöst ist. Die Kopplungskonstante des Triplets, welches durch die beiden direkt am Silizium gebundenen Wasserstoffatome verursacht wird beträgt ungefähr $^1J_{\text{SiH}} = 156.7$ Hz und liegt somit in einem vergleichbaren Bereich, wie es für Verbindung **24** beobachtet werden konnte (vgl. 153.9 Hz). Die $^2J_{\text{SiH}}$ -Kopplung zum hydridischen Wasserstoffatom liegt mit 22.9 Hz ebenfalls in der gleichen Region wie für die beiden Hydridosilyl-Komplexe **23** und **24**.

Die Metall-Hydrid-Streckschwingung liegt mit 1978 cm^{-1} im erwarteten Bereich, ebenso wie die Frequenzen bei 2056 cm^{-1} bzw. 1919 cm^{-1} für die Schwingungen der Silizium-Wasserstoff-Bindungen.

Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})]$ **25** konnte zusätzlich durch Röntgendiffraktometrie untersucht werden, nachdem durch Lagerung einer bei Raumtemperatur gesättigten Hexanlösung bei -30 °C Einkristalle erhalten wurden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 25 gezeigt.

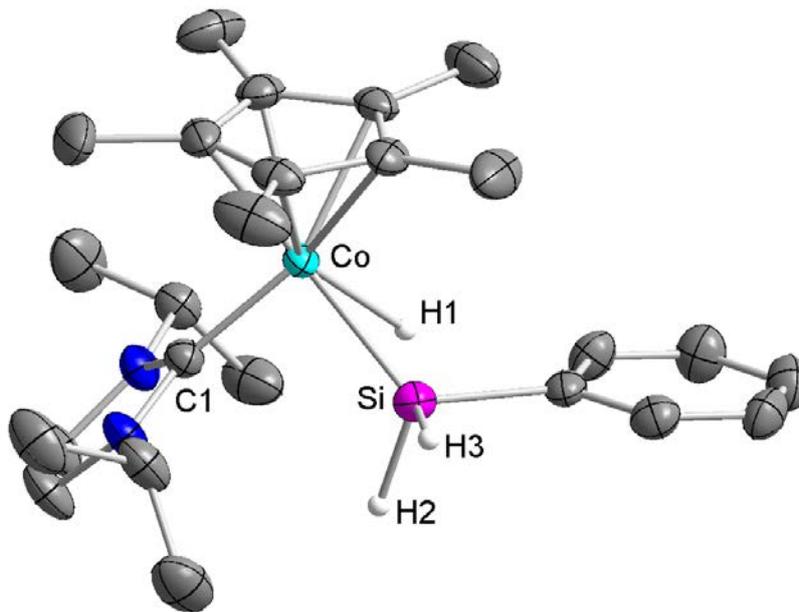


Abbildung 25: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})]$ **25** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-H1 1.9784(2), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.6984(1), Co-C1 1.9061(1), Co-Si 2.1955(2), Si-H1 1.8340(1), Si-H2 1.4575(1), Si-H3 1.4780(1); C1-Co-Si 90.906(3), C1-Co-H1 90.790(4), C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 132.757(4), Si-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 129.186(4), Si-Co-H1 51.811(3), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co-H1 131.834(4), H1-Si-H2 90.772(4).

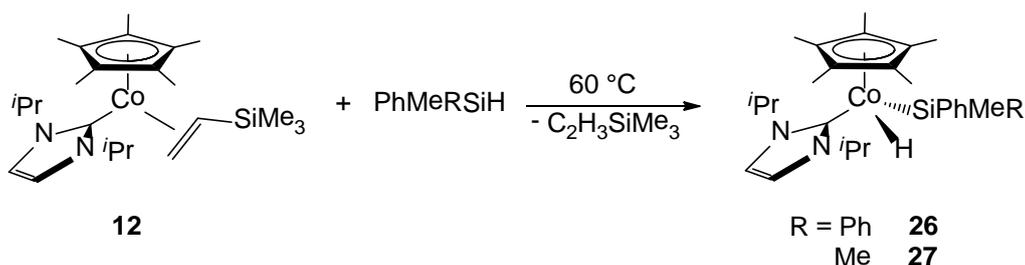
Die Verbindung **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das Kobaltatom ist ebenfalls verzerrt pseudo-tetraedrisch von den vier Liganden koordiniert. Während die Winkel C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ ($132.757(4)^\circ$), Si-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ ($129.186(4)^\circ$) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co-H1 ($131.834(4)^\circ$) im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel aufgeweitet sind, zeigen die Bindungswinkel C1-Co-Si mit $90.906(3)^\circ$ und C1-Co-H1 mit $90.790(4)^\circ$ eine entsprechende Stauchung, was vor allem auf den sterischen Anspruch des η^5 -koordinierten Pentamethylcyclopentadienylringes zurückzuführen ist. Bei Betrachtung des Winkels Si-Co-H1 fällt auf, dass dieser mit $51.811(3)^\circ$ sehr

stark vom Idealwinkel von 109.5° abweicht. Ebenfalls bemerkenswert ist der Abstand zwischen Silizium- und Wasserstoffatom, der mit $1.8340(1)$ Å sehr kurz ist. Im Vergleich dazu beträgt die Summe der van der Waals-Radien der beiden Atome 3.2 Å.^[262] Die Bindungslängen der beiden am Siliziumatom gebundenen Wasserstoffatome H2 und H3, die ebenfalls frei verfeinert wurden betragen $1.4575(1)$ und $1.4780(1)$ Å. Auffällig ist hierbei, dass der Bindungswinkel H1-Si-H2 der beiden frei verfeinerten Wasserstoffatome H1 und H2 $90.772(4)^\circ$ beträgt. Sollte der Silylligand auch in Lösung nicht frei drehbar sein, könnte die nicht vorhandene Kopplung zwischen dem hydridischen Wasserstoffatom und einem der beiden am Siliziumatom gebundenen Protonen über diese strukturelle Fixierung erklärt werden.

Komplexe mit koordinierten Silanen, die einen Silizium-Wasserstoff-Abstand im Bereich zwischen 1.6 bis 1.9 Å besitzen, werden üblicherweise als Verbindungen mit einer σ -Silankoordination (η^2 -Silan-Komplex) bezeichnet. Bei Si-H-Bindungslängen von bis zu 2.4 Å spricht man von sekundären Wechselwirkungen zwischen Silizium- und Wasserstoffatom, während größere Abstände (>2.4 Å) reine oxidative Additionsprodukte der Si-H-Funktion darstellen.^[243, 247, 258, 263-264] Die beobachteten Werte lassen sich somit als Grenzwert für eine σ -Koordination des Silans ansehen. Die Bindungslänge Co-Si weicht mit $2.1955(2)$ Å von der in Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ **24** kaum ab (vgl. $2.2131(2)$ Å). Der Abstand des frei verfeinerten Wasserstoffatoms zum Metallzentrum beträgt $1.9784(2)$ Å. Die von Butenschön *et al.* dargestellten Kobaltsilylhydrido-Halbsandwichkomplexe mit chelatisierendem Phosphanliganden am Cyclopentadienylring weisen Bindungslängen von 1.51 Å für die Kobalt-Hydrid-Abstände auf.^[251] Relativ dazu ist der in **25** beobachtete Abstand um ca. 0.5 Å aufgeweitet, was ebenfalls über eine eventuelle σ -Koordination des Silans erklärt werden könnte. Die Abstände der beiden übrigen Liganden (Pentamethylcyclopentadienyl bzw. NHC) zum Kobaltatom liegen mit $1.6984(1)$ und $1.9061(1)$ Å erneut im erwarteten Bereich für das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$. Nach Beurteilung sämtlicher experimenteller Daten der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})]$ **25**, insbesondere den Bindungsabständen und -winkel im Festkörper, der Resonanz des hydridischen Wasserstoffatoms sowie der $^2J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstante muss wohl eher von dem Produkt einer oxidativen Addition gesprochen werden, als dem Vorliegen einer σ -gebundenen Silaneinheit. Desweiteren ist anzumerken, dass die

Wasserstoffatome, die bei den röntgenographischen Untersuchungen frei verfeinert wurden, aufgrund des geringen Streuquerschnitts nur schwer zu lokalisieren sind, weswegen eine genaue Beurteilung der Positionen mit Neutronenbeugungs-Experimenten bestätigt werden müssten.

Auch durch Umsetzung der tertiären alkyl-aryl-substituierten Silane Diphenylmethyl- und Phenyldimethylsilan mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** können die entsprechenden Si-H-Aktivierungsprodukte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMePh}_2)]$ **26** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$ **27** erhalten werden (vgl. Schema 41). Durch die Anwesenheit der elektronenschiebenden Alkylreste, die den Bindungsbruch der Silizium-Wasserstoffbindung erschweren, werden hierfür allerdings Temperaturen von ungefähr 60 °C benötigt, um eine quantitative Aktivierung des Silans herbeizuführen. Entsprechend dieser Tatsache ist es nicht gelungen, das rein alkyl-substituierte Triethylsilan bei Reaktionstemperaturen bis zu 100 °C an den Kobaltkomplex **12** zu koordinieren.



Schema 41: Si-H-Aktivierung von Alkyl-Aryl-Silanen mit Verbindung **12**.

Die Zusammensetzungen der beiden Verbindungen **26** und **27** wurde durch Elementaranalyse bestätigt, sowie eine vollständige Charakterisierung mit Hilfe von IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt.

Im ^1H -NMR-Spektrum können die Dubletts zwischen 0.57 und 1.16 ppm den Methylgruppen und die Septetts im Bereich von 5.14 bis 6.23 ppm den Methinprotonen der Isopropyleinheiten des Carbenliganden zugeordnet werden. Die Rückgratprotonen werden bei chemischen Verschiebungen von 6.20 bis 6.39 ppm gefunden. Die Arylprotonen der am Silizium gebundenen Phenyrringe spalten erneut in mehrere Signale zwischen 7.09 und 8.15 ppm auf, während die Methylgruppen hochfeld-verschoben bei -0.24 bis 0.29 ppm als Singulets beobachtet werden können. Ein scharfes Signal bei 1.64 ppm für **26** bzw. 1.63 ppm für **27** wird für die

Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden detektiert. Die Hydrid-Verschiebungen der am Kobalt koordinierten Wasserstoffatome werden im ähnlichen Bereich wie für die Komplexe **23** bis **25** stark hochfeld-verschoben bei -18.86 bzw. -19.03 ppm als verbreiterte Signale beobachtet.

Sämtliche Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum werden im erwarteten Bereich detektiert. Das Carbenkohlenstoffatom für Verbindung **26** wird bei 188.2 ppm und das entsprechende Signal für **27** bei 190.4 ppm beobachtet.

Auch die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen liegen mit 22.1 ppm (**26**) und 21.1 ppm (**27**) in einer ähnlichen Region wie für die Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$ **23** bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ **24** (23.1 bzw. 29.0 ppm) beobachtet wurde. Die $^2J_{\text{SiH}}$ -Kopplungen von Verbindung **26** konnte zusätzlich zu 26.4 Hz bestimmt werden und spricht somit für das Produkt einer reinen oxidativen Addition. Die entsprechende Kopplung des Komplexes **27** konnte nicht aufgelöst werden.

IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen erneut eine intensive Bande für die Kobalt-Hydrid-Streckschwingung bei 1929 cm^{-1} für Verbindung **26** bzw. 1936 cm^{-1} für Komplex **27**.

Von der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMePh}_2)]$ **26** konnten zusätzlich durch Lagerung einer gesättigten Lösung in Hexan bei Raumtemperatur Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 26 dargestellt.

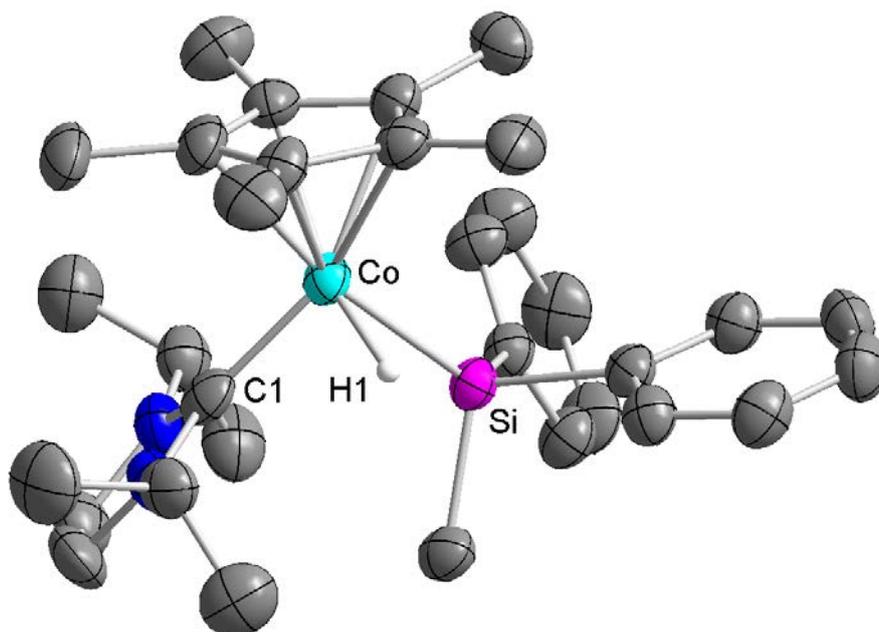
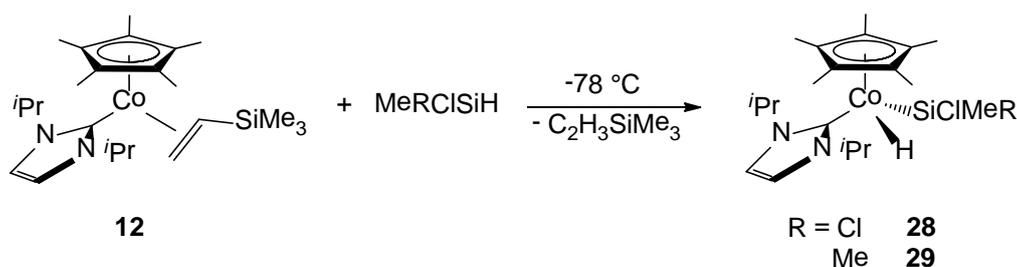


Abbildung 26: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMePh}_2)]$ **26** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-H1 1.4483(16), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7297(25), Co-C1 1.9318(30), Co-Si 2.2578(28), Si-H1 2.0757(31); C1-Co-Si 90.333(58), C1-Co-H1 89.778(79), C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 130.983(75), Si-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 135.104(62), Si-Co-H1 63.810(56), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co-H1 122.785(73).

Verbindung **26** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Der Komplex weist erneut eine verzerrt pseudo-tetraedrische Koordination auf. Der Kobalt-Silizium-Abstand liegt mit 2.2578(28) Å verglichen mit den bisherigen Werten, die für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ **24** (2.2131(2) Å) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})]$ **25** (2.1955(2) Å) gemessen wurden, in guter Übereinstimmung. Bei Betrachtung des Bindungswinkels Si-Co-H1 mit 63.810(56)° fällt auf, dass dieser bei Gegenüberstellung zum entsprechenden Winkel in Verbindung **25** um ca. 12° aufgeweitet ist. Auch die Werte für die Abstände Co-H1 mit 1.4483(16) Å und Si-H1 mit 2.0757(31) Å weichen im Vergleich zu **25** signifikant mit ungefähr 0.5 bzw. 0.3 Å ab. Wie bereits erwähnt, wird bei Silizium-Wasserstoff-Abständen zwischen 1.9 bis 2.4 Å nicht von einer glatten oxidativen Addition gesprochen, sondern von sekundären Wechselwirkungen.^[243, 247, 258, 263-264] Diese wiederum werden als dative Bindung vom Wasserstoff- zum Siliziumatom hin beschrieben und man unterscheidet zwischen starken (1.9-2.1 Å) und schwachen Wechselwirkungen (2.1-2.4 Å). Der Si-H-Abstand, der in Verbindung **26** beobachtet wird, liegt mit 2.0757(31) Å genau auf der Grenze dieser Einteilung.

Alle weiteren Bindungslängen und -winkel stehen in guter Übereinstimmung mit den bisher beobachteten Werten.

Des Weiteren sollte das Reaktionsverhalten des Kobalt-Halbsandwichkomplexes gegenüber Chlorsilanen untersucht werden. Hierbei war von Interesse ob bei Behandlung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** mit Methylchlorosilan (MeCl_2SiH) bzw. Dimethylchlorosilan (Me_2ClSiH) analog zu den vorherigen Umsetzungen die entsprechenden Hydrido-Silylkomplexe oder aber eine mögliche Silizium-Chlor-Bindungsaktivierung auftritt. Wird Verbindung **12** mit den Chlorsilanen MeCl_2SiH bzw. Me_2ClSiH bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt so ist selektiv die Spaltung der Si-H-Bindung zu den Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMeCl}_2)]$ **28** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Cl})]$ **29** zu beobachten (vgl. Schema 42). Es konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Insertion des Kobalt-Komplexfragmentes in die Silizium-Chlor-Bindung erreicht werden.



Schema 42: Si-H-Aktivierung von Chlorsilanen Verbindung **12**.

Die Verbindungen **28** und **29** wurden mit Hilfe der Elementaranalyse, sowie durch IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Signale des Carbenliganden werden im ^1H -NMR-Spektrum bei 0.98 bis 1.42 ppm als Dubletts für die Methylgruppen, bei 5.15 bis 5.84 als Septetts für die Methineinheiten und bei 6.33 bis 6.37 ppm als verbreiterte Singulets für die Rückgratprotonen detektiert. Die Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden weisen ein scharfes Singulett bei chemischen Verschiebungen von 1.73 ppm für **28** bzw. 1.78 ppm für **29** auf. Die am Silizium gebundenen Methylgruppen können zwischen 0.09 und 0.91 beobachtet werden, während die hydridischen Wasserstoffatome Resonanz bei -18.67 (**28**) bzw. -20.09 ppm (**29**) zeigen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die Carbenkohlenstoffatome bei 182.6 ppm für Verbindung **28** bzw. bei 184.4 ppm für Komplex **29** detektiert. Alle weiteren Signale liegen im erwarteten Bereich.

Die ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen Resonanz bei 66.5 (**28**) und 61.7 ppm (**29**), worin sie sich im Vergleich zu den bisherigen Verschiebungen der Kobaltsilylkomplexe **23** bis **27** deutlich unterscheiden. Diese Tieffeld-Resonanz ist wohl auf die Elektronegativität des Chlorsubstituenten am Siliziumatom zurückzuführen. Für Verbindung **28** konnte im Protonen-gekoppelten ^{29}Si -NMR-Spektrum die $^2J_{\text{SiH}}$ -Kopplung zusätzlich zu 45.0 Hz bestimmt werden. Dies ist im Vergleich zu den bisherig beobachteten Werten zwar wesentlich größer, liegt aber immer noch im zu erwartenden Bereich für das Produkt einer oxidativen Addition.

Die Schwingungsfrequenzen der Kobalt-Hydrid-Streckschwingungen liegen mit 1936 cm^{-1} für die Dichlormethylsilyl-substituierte Verbindung und mit 1887 cm^{-1} für den dimethylchlorosilylierten Kobaltkomplex im erwarteten Bereich.

Von der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Cl})]$ **29** konnten erneut durch Lagerung einer bei Raumtemperatur gesättigten Hexanlösung bei -30 °C geeignete Kristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 27 gezeigt.

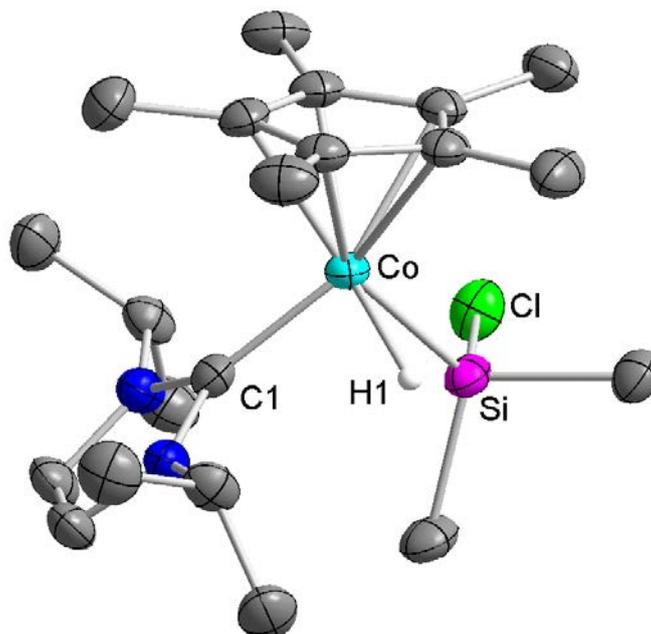


Abbildung 27: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{ᶦPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Cl})]$ **29** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-H1 1.4984(4), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7201(3), Co-C1 1.9133(3), Co-Si 2.1967(3), Si-H1 2.0050(3); C1-Co-Si 92.136(5), C1-Co-H1 86.286(6), C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 131.778(7), Si-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 131.529(7), Si-Co-H1 62.390(5), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co-H1 128.113(8).

Die Verbindung **29** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Auch dieser Komplex weist eine verzerrt pseudo-tetraedrische Koordination um das zentrale Kobaltatom herum auf. Sämtliche strukturelle Merkmale sind im erwarteten Bereich im Vergleich mit den bisher diskutierten Strukturen. Die Bindungsabstände Co-H1 und Co-Si liegen mit 1.4984(4) Å und 2.1967(3) Å in vergleichbaren Größenordnungen, wie in der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{ᶦPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMePh}_2)]$ **26** (Co-H1 1.4483(16) Å und Co-Si 2.2578(28) Å). Auch der Abstand Si-H1 mit 2.0050(3) Å (2.0757(31) Å in **26**) und der Bindungswinkel Si-Co-H1 mit 62.390(5)° (63.810(56)° in **26**) liegen in einem ähnlichen Bereich. Ebenso wie für Komplex **26** kann diese Verbindung somit nicht mehr als Komplex mit σ -Silankoordination angesehen werden, jedoch kann auch dieses Produkt mit seinem relativ kurzem Si-H Abstand zu den Verbindungen mit starken sekundären Wechselwirkungen des Wasserstoffatoms zum Siliziumatom gezählt werden (starke sekundäre Wechselwirkungen: 1.9-2.1 Å).^[243, 247, 258, 263-264]

Anhand der Verbindungen **23** bis **29** konnte gezeigt werden, dass die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{ᶦPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** in der Lage ist, unterschiedlich substituierte

Silane zu aktivieren. Auch durch Einführung einer Chlorfunktion, wird selektiv die Silizium-Wasserstoff-Bindung des Silans gespalten. Die Insertion des Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})]$ in eine Si–Cl-Bindung konnte nicht beobachtet werden.

Bei Umsetzung der sterisch weniger anspruchsvollen Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** mit Diphenylsilan (Ph_2SiH_2) konnte in NMR-spektroskopischen Untersuchungen anhand des Signals für die Protonen des Cyclopentadienylliganden die Bildung mehrerer Produkte beobachtet werden, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter aufgetrennt werden konnten. Eine vorläufige Kristallstruktur konnte zeigen, dass es sich bei einem der Produkte um den zu Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ **24** analogen Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ handelt. Durch Übersichten einer gesättigten Toluollösung mit Hexan konnte ein weiteres Reaktionsprodukt identifiziert werden (vgl. Abbildung 28).

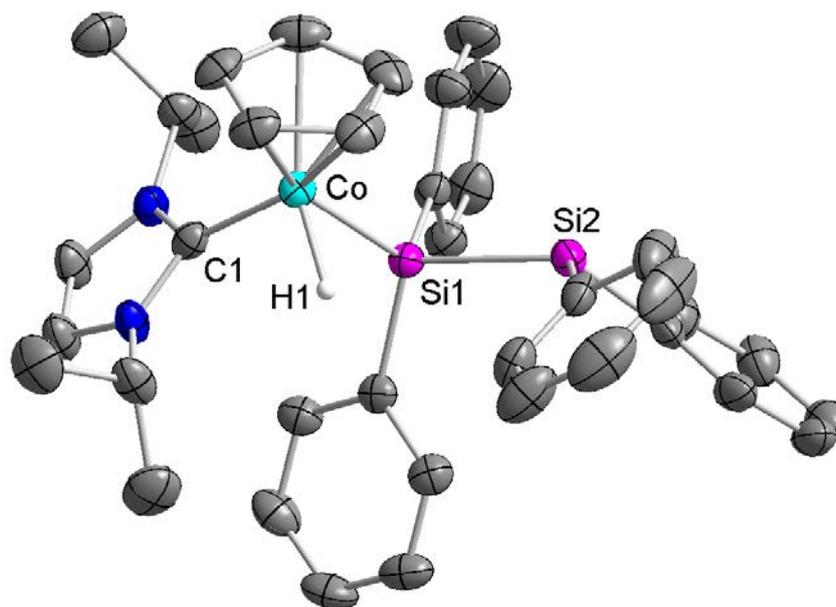
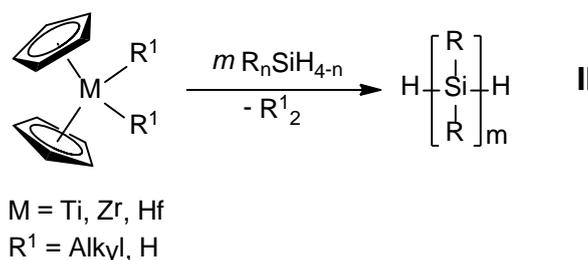
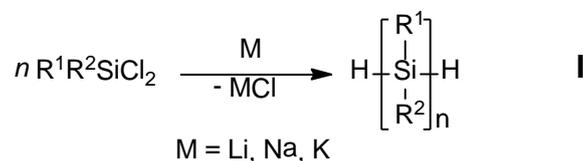


Abbildung 28: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{H})]$ **30** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co–H1 1.4427(3), Co– $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7159(2), Co–C1 1.8920(3), Co–Si1 2.2454(4), Si1–H1 2.0810(3), Si1–Si2 2.3623(5); C1–Co–Si1 89.877(9), C1–Co–H1 89.052(10), C1–Co– $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 130.876(10), Si1–Co– $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 132.603(11), Si1–Co–H1 64.466(10), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ –Co–H1 127.408(13).

Die Kristallstruktur von **30** zeigt das formale Aktivierungsprodukt eines Disilans. Die Verbindung **30** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Kobaltatom ist verzerrt pseudo-tetraedrisch von seinen vier Liganden umgeben. Entsprechend der sterischen Ansprüche der einzelnen Gruppen sind die Winkel $C1-Co-(\eta^5-C_5Me_5)_{Centroid}$ mit $130.876(10)^\circ$, $Si1-Co-(\eta^5-C_5Me_5)_{Centroid}$ mit $132.603(11)^\circ$ und $(\eta^5-C_5Me_5)_{Centroid}-Co-H1$ mit $127.408(13)^\circ$ im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel von 109.5° aufgeweitet und die Winkel $C1-Co-Si1$ mit $89.877(9)^\circ$, $C1-Co-H1$ mit $89.052(10)^\circ$ und $Si1-Co-H1$ mit $64.466(10)^\circ$ gestaucht. Die Bindungsabstände $Co-(\eta^5-C_5Me_5)_{Centroid}$ und $Co-C1$ liegen mit $1.7159(2)$ bzw. $1.8920(3)$ Å im erwarteten Bereich. Aufgrund des Abstandes des am Kobalt koordinierten Siliziumatoms zum Wasserstoffatom mit $2.0810(3)$ Å kann wieder auf sekundäre Wechselwirkungen geschlossen werden. Die Bindungslängen $Co-H1$ und $Co-Si1$ betragen $1.4427(3)$ bzw. $2.2454(4)$ Å und der Winkel der durch diese drei Atome eingeschlossen wird $64.466(10)^\circ$. Dies entspricht einer Aufweitung um ca. 2° im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln in $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)(H)(SiMePh_2)]$ **26** und $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(iPr_2Im)(H)(SiMe_2Cl)]$ **29**, was eventuell auf den höheren sterischen Anspruch des Bis(silyl)restes, verglichen mit den monomeren Silanliganden, zu erklären ist. Der Silizium-Silizium-Abstand $Si1-Si2$ liegt mit $2.3623(5)$ Å im erwarteten Bereich für Si–Si-Einfachbindungen, die in der Literatur je nach sterischem Einfluss der Substituenten zwischen 2.3 und 2.5 Å variieren können.^[265-273]

Das erhaltene Produkt stellt ein mögliches Intermediat in der dehydrogenativen Kupplung von monomeren Silanen zu Oligo- und Polysilanen dar. Die Verbindungsklasse dieser Polymere ist zwar seit den früher 1920er Jahren bekannt,^[274-275] jedoch ist der selektive Zugang zu strukturell einheitlichen Polysilanen mit hohen Molekulargewichten nach wie vor eine große Herausforderung in der anorganischen Chemie.^[276-277] Die ersten Darstellungsmethoden erfolgten über Wurtz-artige Kupplungen von Chlorsilanen mit Alkalimetallen, die allerdings aufgrund ihrer harschen Reaktionsbedingungen nur schlechte Produktselektivitäten, sowie eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen (vgl. Schema 43 I).^[278-282] Eine weitere Methode zur Darstellung von Silizium basierten Polymeren unter mildereren Reaktionsbedingungen stellt die dehydrogenative

Kupplung von Silanen durch Übergangsmetallkomplexe dar (vgl. Schema 43 II). In diesem Zusammenhang sind vor allem Metallocene der vierten Gruppe (Ti, Zr, Hf) und Komplexverbindungen der edlen Metalle Rhodium, Iridium, Palladium und Platin zu nennen.^[283-287]



Schema 43: Verschiedene Möglichkeiten zur Polymerisierung von Silanen.

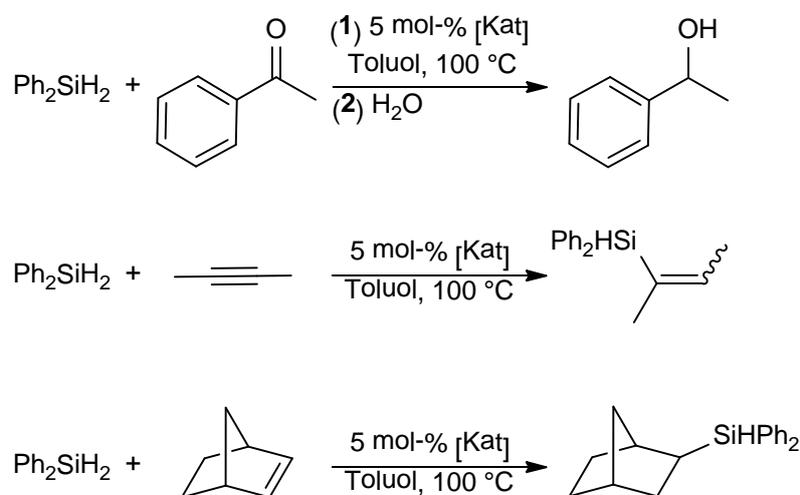
Den Produkten der dehydrogenativen Kupplung von primären und sekundären Organosilanen werden hierbei interessante Eigenschaften für verschiedene technische Anwendungen zugesagt. So zeigen die Silizium basierten Polymere aufgrund der Delokalisierung ihrer σ -Elektronen entlang der Si-Kette einzigartige optische, elektronische und photophysikalische Eigenschaften, die unter anderem in Fotoresistoren oder in UV-empfindlichen Olefin-Polymerisations-Startern genutzt werden können.^[288-290] Ein weiteres Anwendungsgebiet liegt in sogenannten Fotoleitern und in Löcher-leitenden Materialien von elektronischen Bauelementen, wie zum Beispiel organischen Licht-emittierenden Dioden (OLEDs) und organischen Fotogalvanischen Elementen.^[291-298]

In diesem Zusammenhang sollten die beiden Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** auf ihre katalytische Aktivität bezüglich der Oligo- und Polymerisation von Phenyl- bzw. Diphenylsilan hin untersucht werden. Es konnte jedoch auch bei Katalysatorbeladungen von bis zu 10 mol-% und Temperaturen bis 100 °C neben den eingesetzten Edukten und den literaturbekannten σ -Metathese-Reaktionsprodukten (PhSiH_3 , Ph_2SiH_2 und PhSiH_3) lediglich die Dimerisierung der

entsprechenden Silane zu 1,2-Diphenyldisilan bzw. 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan in GC-MS-Untersuchungen beobachtet werden.^[299-300]

Abschließend lässt sich somit sagen, dass die Aktivierung der Silizium-Wasserstoff-Bindung generell auch mit dem Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ möglich ist, jedoch aufgrund der höheren Reaktivität dieses Fragmentes, welche durch den geringeren sterischen Einfluss des Cyclopentadienylliganden bedingt ist, mehrere Reaktionsprodukte zu beobachten sind. Durch Einkristallstrukturanalyse konnte dabei der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{H})]$ **30** nachgewiesen werden, welcher wiederum formal eine katalytisch aktive Zwischenstufe der dehydrogenativen Kupplung von Silanen darstellt. Gezielte Versuche zur Polymerisation von Phenyl- und Diphenylsilan schlugen unter den gewählten Reaktionsbedingungen fehl und es konnte lediglich die partielle Dimerisierung der eingesetzten Siliziumverbindungen beobachtet werden.

Desweiteren wurden erste Versuche unternommen, die beiden Ausgangsverbindungen **12** und **15** in katalytischen Hydrosilylierungs-Experimenten von ungesättigten organischen Substraten, wie Ketonen, Alkinen und Olefinen einzusetzen. Die dabei eingesetzte Katalysatormenge betrug 5 mol-% und das zu hydrosilylierende Substrat wurde im Überschuss mit Diphenylsilan eingesetzt. In Schema 44 sind die gelungenen Hydrosilylierungsreaktionen gezeigt, es ist jedoch anzumerken, dass keine der unten dargestellten Reaktionen quantitativ verlief, so dass weitere Optimierungen der gewählten Parameter nötig sind.



Schema 44: Hydrosilylierungsexperimente mit Diphenylsilan und den Komplexen **12** bzw. **15**.

Aufgrund der Schrägbeziehung der Elemente Silizium und Bor, sollte weiterhin das Reaktivitätsverhalten der Komplexfragmente $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ gegenüber verschiedenen Boranen und Diboranen untersucht werden. Übergangsmetall-Borylkomplexe sind aufgrund ihrer Beteiligung in vielen katalytischen Umsetzungen ein Forschungsgebiet, das großes Interesse in der anorganischen Chemie weckt.^[206, 301-304] Vor allem für die edlen Metalle Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin und Palladium sind bereits viele Beispiele für Verbindungen mit Bor-haltigen Liganden publiziert und strukturell charakterisiert worden, wohingegen Kobaltkomplexe mit Borylliganden in der Literatur eher selten anzutreffen sind und häufig paramagnetische Eigenschaften aufweisen. In neuerer Zeit wurden einige Metall-Borylverbindungen mit dem Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}]$ (R = H, Me; M = Rh, Ir) publiziert und in verschiedenen katalytischen Borierungsreaktionen eingesetzt (vgl. Abbildung 29).^[305-311]

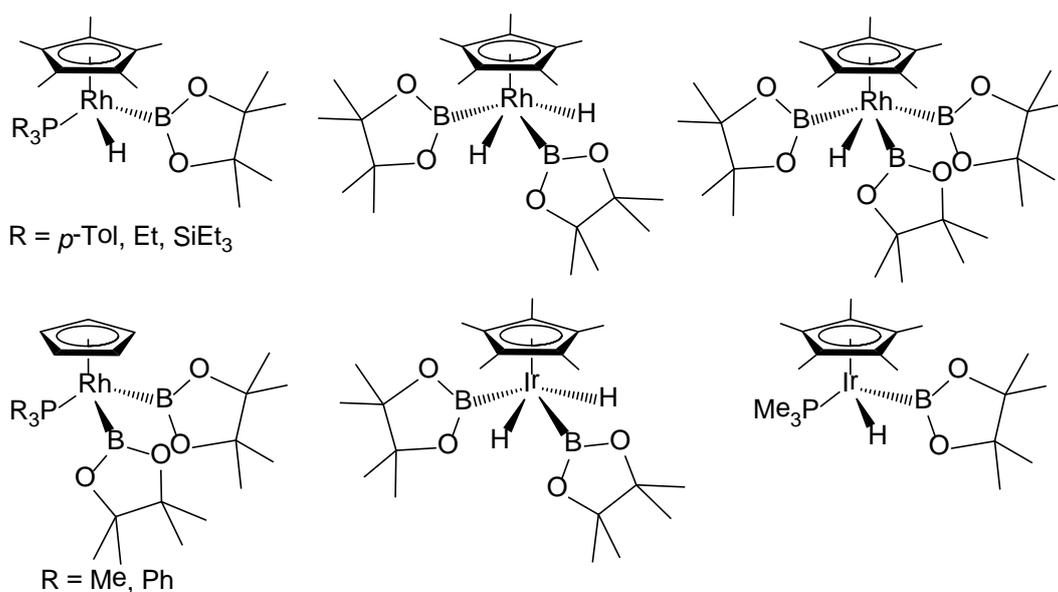
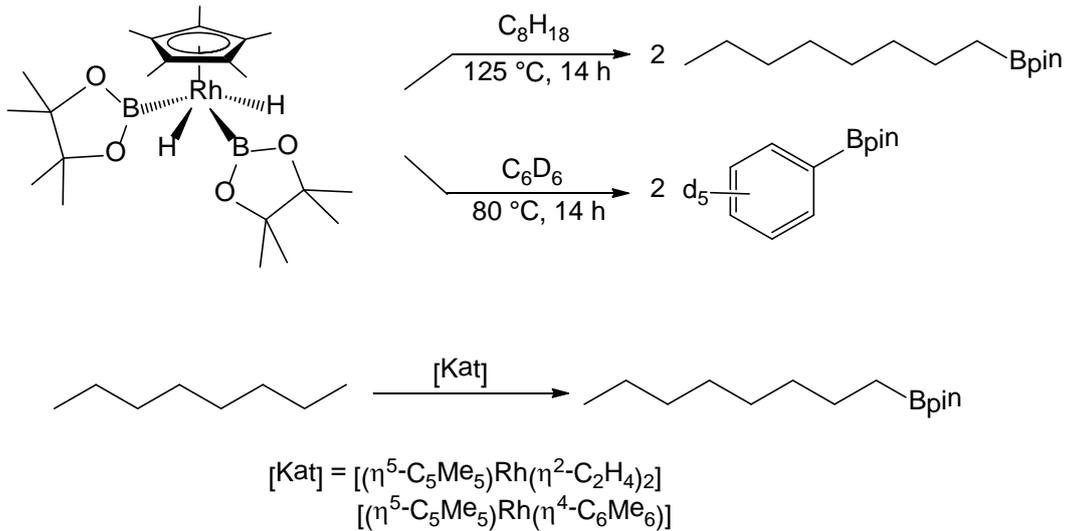


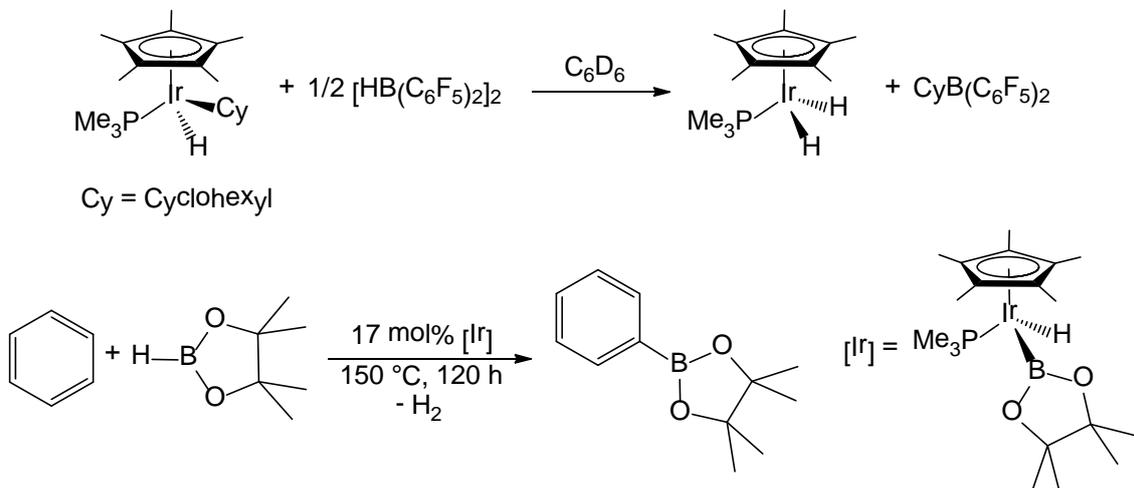
Abbildung 29: Ausgewählte Beispiele für Halbsandwich-Borylkomplexe des Rhodiums und Iridiums.

In der Chemie des Rhodiums wurden vor allem in der Arbeitsgruppe um Hartwig verschiedene thermisch induzierte Boryl-Funktionalisierungen von Alkanen und Arylen durchgeführt.^[306-307] Dies kann sowohl stöchiometrisch durch Boryltransfer mit den entsprechenden Borylkomplexen als auch katalytisch mit geeigneten Halbsandwichverbindungen realisiert werden (vgl. Schema 45).



Schema 45: Stöchiometrische (oben) und katalytische (unten) Borierungen mit Rhodiumkomplexen.

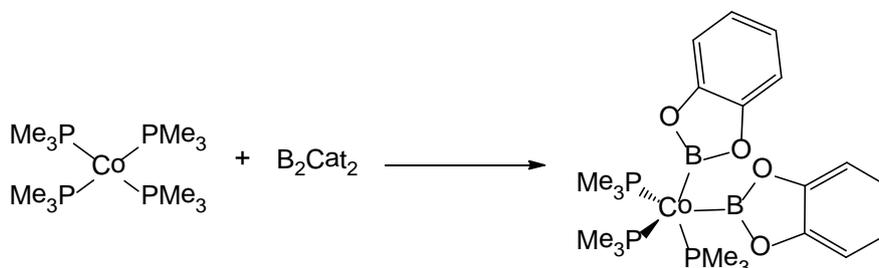
Sehr ähnliche Struktur motive und katalytische Anwendungen werden in der Literatur für entsprechende Iridiumborylkomplexe angetroffen. So wurden von Smith *et al.* stöchiometrische und katalytische Kupplungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen und Boranen durch Einsatz der Ir(III)-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\text{R})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$) durchgeführt (vgl. Schema 46).^[309]



Schema 46: Ausgewählte Beispiele für Iridium-vermittelte Borierungen (stöchiometrisch oben, katalytisch unten)

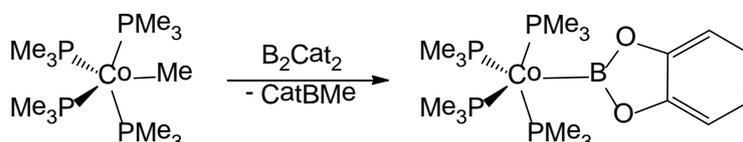
Die ersten Beispiele aus der Chemie des Kobalts wurden von Nöth und Schmid bereits in den 1960er Jahren veröffentlicht.^[312-318] Allerdings wurde nur sehr wenig über die spektroskopischen Daten berichtet und keine der Verbindungen ist strukturell charakterisiert. Ein weiteres Beispiel konnte von Marder *et al.* durch

Umsetzung der Phosphan-stabilisierten Verbindung Tetrakis-(Trimethylphosphan)-Kobalt $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ mit Biscatecholdiboran zum paramagnetischen Kobalt-Bis(boryl)komplex $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_3(\text{Bcat})_2]$ ($\text{cat} = 1,2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4$) in der Oxidationsstufe +2 veröffentlicht werden (vgl. Schema 47).^[319]



Schema 47: Darstellung eines paramagnetischen Kobalt-Bis(boryl)komplexes.

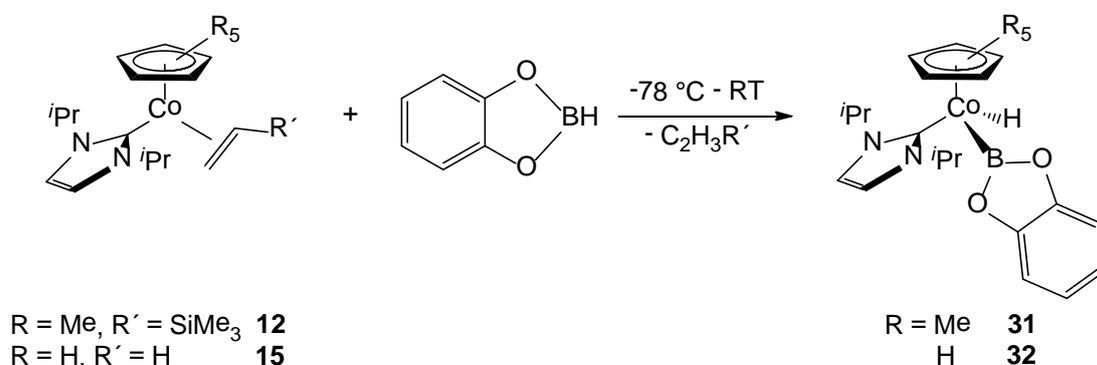
In späteren Arbeiten konnten in derselben Gruppe weitere Komplexe der allgemeinen Form $[\text{Co}(\text{PR}_3)_3(\text{Bcat})_2]$ synthetisiert und in katalytischen Diborierungen von Alkinen genutzt werden.^[320] Die Darstellung der Verbindungen erfolgte allerdings in eher mäßigen Ausbeuten und in sämtlichen Reaktionen konnten mehrere nicht identifizierbare Nebenprodukte beobachtet werden. Trotz des Paramagnetismus der Co(II)-Verbindungen konnten in den ^{11}B -Spektren breite Signale im Bereich um 50 ppm detektiert werden, welche möglichen Co(I)- bzw. Co(III)-Spezies zugeordnet wurden. Durch die Umsetzung von $[\text{Co}(\text{Me})(\text{PMe}_3)_4]$ mit Biscatecholdiboran wurde in Anlehnung an eine vorher bereits publizierte Umsetzung des entsprechenden Rhodiumkomplexes die diamagnetische Kobalt-Borylverbindung $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4(\text{Bcat})]$ neben der Bildung von Methylcatecholboran $[\text{MeB}(\text{cat})]$ beobachtet (vgl. Schema 48). Das zugehörige ^{11}B -Signal der Verbindung konnte einem der Nebenprodukte aus den vorherigen Umsetzungen zugeordnet werden.^[321-322]



Schema 48: Darstellung eines diamagnetischen Kobalt-Borylkomplexes.

Durch Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** mit dem Boronsäureester Catecholboran, kann bei Temperaturen von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bis $25\text{ }^\circ\text{C}$ selektiv die Bor-Wasserstoff-Bindung aktiviert

werden und man erhält quantitativ die entsprechenden Hydridoboryl-Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$ **31** bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$ **32** (vgl. Schema 49). Die beiden Verbindungen **31** und **32** stellen die ersten Hydridoborylkomplexe des Kobalts überhaupt dar.



Schema 49: Darstellung der ersten Kobalt-Hydridoborylkomplexe **31** und **32**.

Die beiden Verbindungen **31** und **32** wurden mit Hilfe der Elementaranalyse, sowie durch IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **31** und **32** spalten die Methylgruppen des Carbenliganden in insgesamt je vier Dubletts zwischen 0.61 und 1.22 ppm auf, während sich die zugehörigen Methineinheiten als je zwei Septetts bei 5.18 bis 6.04 ppm detektieren lassen. Die Signale der Carben-Rückgratprotonen werden bei chemischen Verschiebungen zwischen 6.14 und 6.44 ppm beobachtet. Der η^5 -gebundene Cyclopentadienylring wird in Verbindung **31** bei 1.95 ppm ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) bzw. bei 4.69 ppm ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) in Komplex **32** gefunden. Die aromatischen Protonen des Catecholborylliganden spalten je in zwei Multipletts zwischen 6.52 bis 6.96 ppm auf. Die am Kobaltatom gebundenen hydridischen Wasserstoffatome können als verbreiterte Singulets bei -20.09 ppm für die Pentamethylcyclopentadienyl-substituierte Verbindung **31** und bei -20.44 ppm für den Cyclopentadienyl-substituierten Komplex **32** detektiert werden und liegen somit in einem ähnlichen hochfeld verschobenen Bereich, wie es bereits für die Hydridosilyl-Verbindungen **23** bis **29** zu beobachten war (vgl. -18.23 bis -20.09 ppm).

In ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen lassen sich die Signale bei 189.2 ppm für Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$ **31** und 184.0 ppm für Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$ **32** den jeweiligen Carbenkohlenstoffatomen

zuordnen. Alle weiteren Signale werden erneut in den erwarteten Bereichen detektiert.

Die chemischen Verschiebungen der Boratome der Borylliganden werden in den ^{11}B -NMR-Spektren als breite Signale bei 44.0 (**31**) bzw. 47.4 ppm (**32**) beobachtet und liegen somit im typischen Bereich für Resonanzen von Metall-koordinierten Catecholborylliganden.^[303] Beim Vergleich mit der Phospan-stabilisierten Iridium(III)-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\text{BCat})]$ (36 ppm) fällt auf, dass die Resonanzen von **31** und **32** leicht tieffeld verschoben sind,^[309] während für entsprechende Hydridoborylkomplexe des Rhodiums $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}')\text{Rh}(\text{PR}_3)(\text{H})(\text{BPin})]$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{CF}_3$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) von Perutz und Marder *et al.* mit chemischen Verschiebungen von 43.9 bis 45.4 ppm sehr ähnliche Resonanzen gefunden werden.^[308]

In den IR-spektroskopischen Untersuchungen werden die Frequenzen der Kobalt-Hydrid-Streckschwingungen bei 1904 cm^{-1} für **31** und bei 1904 cm^{-1} für **32** beobachtet und liegen damit in einem Bereich wie für die entsprechenden Schwingungen der Hydridosilylkomplexe **23** bis **29** bereits beobachtet wurde.

Durch Lagerung von bei Raumtemperatur gesättigten Lösungen in Hexan konnten beide Verbindungen bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abbildung 30 dargestellt.

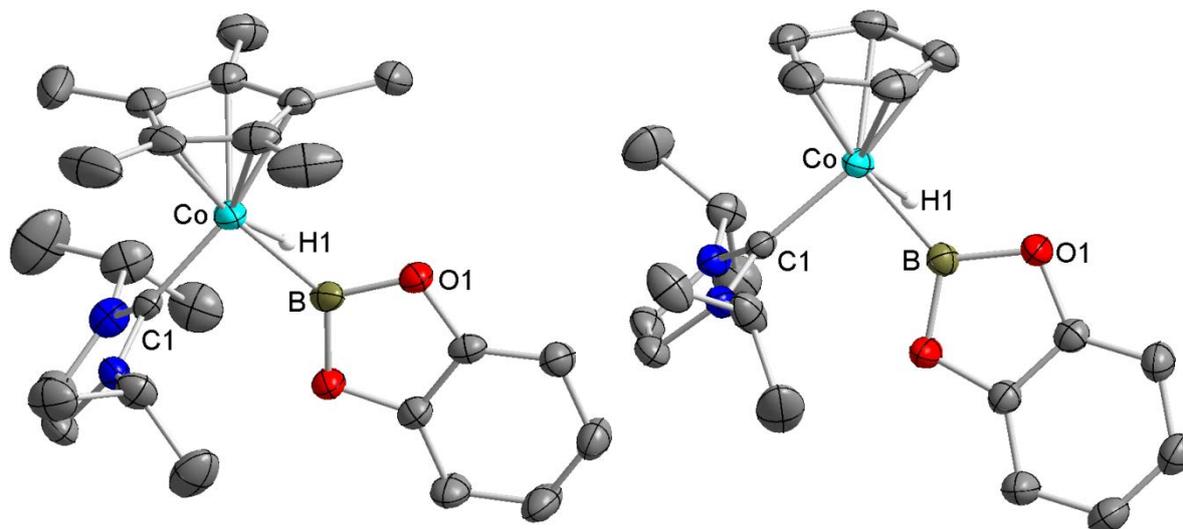
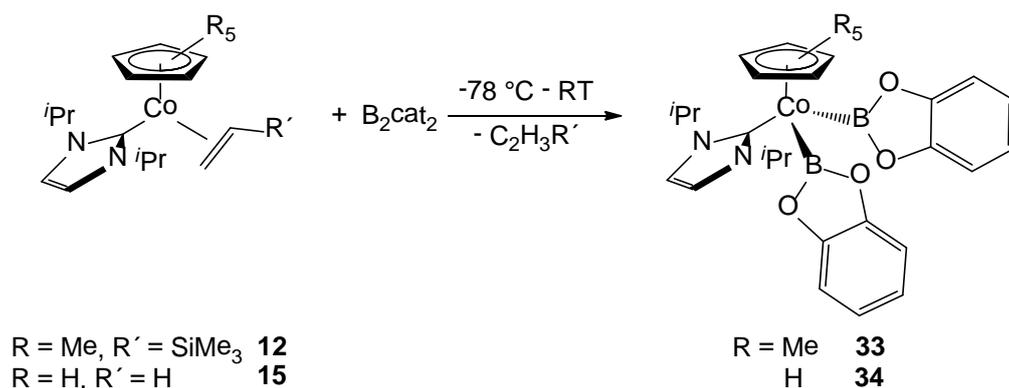


Abbildung 30: Molekülstrukturen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$ **31** (links) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$ **32** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **31** (links): Co-C1 1.8917(1), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7076(1), Co-B 1.9176(1), Co-H1 1.4492(1), B-H1 1.4145(1); C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 132.617(5), C1-Co-B 91.237(5), C1-Co-H1 90.704(5), B-Co-H1 47.195(4), B-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 133.826(6), H1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 128.416(6). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **32** (rechts): Co-C1 1.8997(1), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7070(1), Co-B 1.9036(2), Co-H1 1.4053(1), B-H1 1.4858(1); C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 131.410(4), C1-Co-B 90.882(4), C1-Co-H1 93.329(4), B-Co-H1 50.670(4), B-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 132.386(4), H1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 129.170(5).

Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$ **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit und Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$ **32** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die zentralen Kobaltatome beider Verbindungen werden pseudo-tetraedrisch von ihren vier Liganden umgeben, mit der bereits für die Hydridosilyl-Komplexe beobachteten Verzerrung der Bindungswinkel. Die Bindungslängen der Kobaltatome zu den Carbenkohlenstoffatomen liegen mit 1.8917(1) (**31**) und 1.8997(1) Å (**32**) bzw. 1.7076(1) und 1.7070(1) Å (**31** und **32**) für den η^5 -koordinierten Ringliganden im selben Bereich, wie schon einige Male für das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})]$ beobachtet werden konnte. Der Abstand Co-H1 in **31** ist mit 1.4492(1) Å im Vergleich zu Verbindung **32** mit 1.4053(1) Å etwas aufgeweitet. Beide Bindungslängen liegen allerdings im Vergleich mit den gemessenen Hydridosilyl-Verbindungen im erwarteten Bereich. (vgl. 1.44 bis 1.50 Å). Vergleicht man den Abstand des Borylliganden zum zentralen Kobaltatom so sind die Bindungslängen Co-B mit 1.9176(1) Å für Komplex **31** bzw. 1.9036(2) Å in Verbindung **32** etwas kürzer als die Abstände in den von Marder *et al.* dargestellten

Borylkomplexen der allgemeinen Form $[\text{Co}(\text{PR}_3)_{5-n}(\text{Bcat})_n]$ ($n = 1, 2$; vgl. 1.95-1.97 Å).^[319-320] Abhängig von der Art und der räumlichen Anordnung der restlichen Liganden um das zentrale Metallatom liegen die Abstände für Catecholborylliganden zu Metallen der 9. Gruppe im Bereich zwischen 1.95 bis 2.05 Å.^[206, 303] So liegt beispielsweise die entsprechende Bindungslänge der isostrukturellen Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{H})(\text{BPin})]$ bei 2.029(4) Å.^[308] Die Bindungswinkel B-Co-H1 sind mit 47.195(4)° (**31**) und 50.670(4)° (**32**) in beiden Komplexen im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel (109.5°) stark gestaucht und auch die beiden Abstände B-H1 sprechen mit 1.4145(1) Å in **31** und 1.4858(1) Å in **32** für eine Wechselwirkung zwischen dem koordiniertem Borylliganden und dem frei verfeinerten Wasserstoffatom H1. Im Vergleich dazu sind die B-H-Separationen in den Rhodiumkomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{H})(\text{BPin})]$ (2.09(2) Å) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{P}(p\text{-Tol})_3)(\text{H})(\text{BPin})]$ (2.23 Å) deutlich größer als für die Verbindungen **31** und **32** beobachtet wurde.

Desweiteren sind die beiden Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** in der Lage die Bor-Bor-Bindung von Biscatecholdiboran (Cat_2B_2) zu aktivieren. Bei der Umsetzung von **12** bzw. **15** mit dem Diboran können die entsprechenden Kobalt-Bis(boryl)komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$ **33** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$ **34** in sehr guten Ausbeuten als hellbraune Feststoffe isoliert werden (vgl. Schema 50). Dies sind die ersten Beispiele für Halbsandwich-Bis(boryl)komplexe des Kobalts.



Schema 50: Darstellung der beiden Bis(boryl)komplexe **33** und **34**.

Die Zusammensetzung der beiden Verbindungen **33** und **34** wurde durch Elementaranalyse bestätigt und mit Hilfe von IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert.

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen für beide Verbindungen je zwei Dubletts für die Methylgruppen des NHC-Liganden zwischen 1.08 bis 1.46 ppm und jeweils ein Septett bei einer chemischen Verschiebung von 5.35 ppm für **33** bzw. 5.54 ppm für **34**, welche den Methineinheiten zugeordnet werden können. Die Singuletts bei 6.50 ppm im Spektrum von Verbindung **33** bzw. bei 7.48 ppm in Verbindung **34** entsprechen den Resonanzen der Rückgratprotonen. Die η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden werden bei 1.90 ppm ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) und 5.03 ppm ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) als scharfe Singuletts detektiert. Die Protonen der aromatischen Phenylreste des Borylliganden spalten in je zwei Multipletts zwischen 6.64 und 6.91 ppm auf.

Sämtliche Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren werden im erwarteten Bereich detektiert. In den ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen die Resonanzen der Borylliganden erneut breite Signale bei 49.4 ppm in Verbindung **33** bzw. 48.9 ppm in **34** und liegen somit in einem ähnlichen Bereich wie die zuvor beschriebenen Hydrido-Borylkomplexe. Im Vergleich zum Halbsandwich-Iridiumkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{BCat})_2]$ ist erneut eine Verschiebung zu tiefem Feld um 12 bis 13 ppm zu beobachten, während die Phosphan-stabilisierten Rhodiumkomplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}')\text{Rh}(\text{PR}_3)(\text{BPin})_2]$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{CF}_3$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) sehr ähnliche Resonanzen zwischen 43.7 und 41.0 ppm zeigen.^[308-309]

Es konnte somit gezeigt werden, dass die Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** in der Lage sind die Element-Wasserstoff-Bindungen von Silanen und Boranen selektiv zu aktivieren. Die erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{L})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$; $\text{L} = \text{Silylrest}, \text{Borylrest}$) konnten in guten Ausbeuten dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Einige der Verbindungen wurden zusätzlich durch Einkristallstrukturanalysen untersucht. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten von einigen Komplexen die $^2\text{J}_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstanten aufgenommen werden, welche zur Beurteilung des Koordinationsmodus der verschiedenen Silane dienen. Die Größen der erhaltenen

Parameter sprechen prinzipiell eher für das Vorliegen von Produkten oxidativer Additionen, in welchen allerdings sekundäre Wechselwirkungen des Wasserstoffatoms zum Silylliganden nicht ausgeschlossen werden können. Desweiteren war es möglich mit den Komplexfragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})]$ in die Bor-Bor-Bindung von Biscatecholdiboran zu insertieren, was in der Bildung der ersten Bis(boryl)komplexe von Kobalt-Halbsandwichverbindungen resultierte.

In Tabelle 2 sind abschließend die wichtigsten spektroskopischen und strukturellen Daten der Verbindungen **23** bis **29** für die Hydridosilylkomplexe und in Tabelle 3 die entsprechenden Werte für die Borylkomplexe **31** bis **34** zusammengefasst.

	$^1\text{H}_{\text{Co-H}}$	^{29}Si	$\nu_{\text{Co-H}}$	Co-H (Å)	Co-Si (Å)	Si-H (Å)
23	-18.63	23.1	1894	---	---	---
24	-18.23	29.0	1965	---	2.2131(2)	---
25	-18.43	-2.4	1978	1.9784(2)	2.1955(2)	1.8340(1)
26	-18.86	22.1	1929	1.4483(16)	2.2578(28)	2.2057(31)
27	-19.03	21.1	1936	---	---	---
28	-18.67	66.5	1887	---	---	---
29	-20.09	61.7	1873	1.4984(4)	2.1967(3)	2.0050(3)

Tabelle 2: Wichtigste spektroskopische und strukturelle Daten der Verbindungen **23** bis **29**.

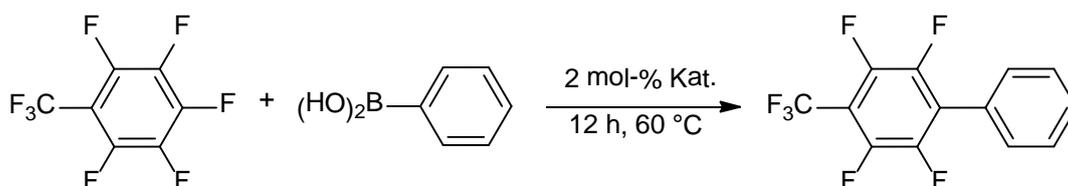
	$^1\text{H}_{\text{Co-H}}$	^{11}B	$\nu_{\text{Co-H}}$	Co-H (Å)	Co-B (Å)	B-H (Å)
31	-20.09	44.0	1904	1.4492(1)	1.9176(1)	1.4145(1)
32	-20.44	47.4	1900	1.4053(1)	1.9036(2)	1.4858(1)
33	---	49.4	---	---	---	---
34	---	48.9	---	---	---	---

Tabelle 3: Wichtigste spektroskopische und strukturelle Daten der Verbindungen **31** bis **34**.

3.5 Umsetzungen mit perfluorierten Aromaten

Teil- und perfluorierte Kohlenwasserstoffe werden heutzutage in vielen industriellen Produkten wie Agrochemikalien und bioaktiven Molekülen verwendet. Vor allem in Pharmazeutika spielen C–F-funktionalisierte Verbindungen eine große Rolle, da durch die Einführung von Fluoratomen in medizinische Wirkstoffe die metabolische Stabilität, die Lipophilie, die Löslichkeit und nichtkovalente Wechselwirkungen zu biologischen Systemen erhöht werden können.^[323-327] Diese Aspekte führen zu einer höheren Effizienz des Medikaments bzw. einer geringeren Dosierung bei der Applikation und verringern so unerwünschte Nebenwirkungen. Der Anteil von neuartigen fluorhaltigen Pharmazeutika beträgt aktuell etwa 10 %, worunter sich einige sogenannte „Blockbuster“ befinden, also Medikamente, die jährlich einen Umsatz von über einer Milliarde US-Dollar übertreffen. Es gibt bis heute keine natürlichen fluorhaltigen Wirkstoffe, was wiederum bedeutet, dass sämtliche Medikamente synthetisch hergestellt werden müssen.

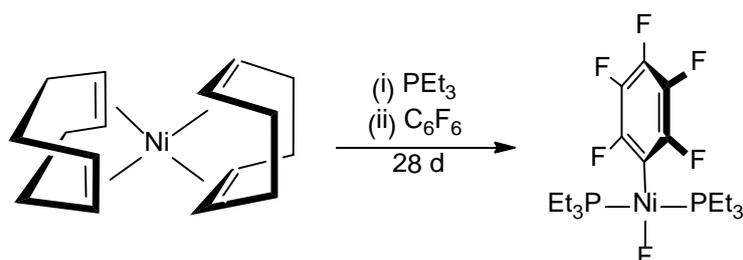
Die Fluor-Kohlenstoff-Bindung selbst ist mit ca. 120 kcal/mol eine der stärksten Element-Element-Einfachbindungen und es ist daher eine der größten Herausforderungen der metallorganischen Chemie diese Bindungen durch Übergangsmetallkomplexe zu aktivieren.^[85, 328-336] Dabei stellt die oxidative Addition von C–F-Bindungen an Übergangsmetallkomplexe einen elementaren Schritt zur weiteren Transformation der fluorierten Verbindung dar, wie beispielsweise in Kreuzkupplungsreaktionen^[122, 337-348] oder in stöchiometrischen bzw. katalytischen Hydrodefluorierungsreaktionen.^[349-359] In diesem Zusammenhang konnten Arbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe zeigen, dass der NHC-stabilisierte Komplex $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) als geeigneter Überträger für das sehr elektronenreiche Komplexfragment $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ sowohl in stöchiometrischen C–F-Bindungsaktivierungen von perfluorierten Aromaten als auch in Kumada- und Suzuki-Miyaura-artigen Kreuzkupplungsreaktionen fungieren kann (vgl. Schema 51).^[134, 136]



Schema 51: Nickel-vermittelte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung nach Radius *et al.* mit $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ als Katalysator.

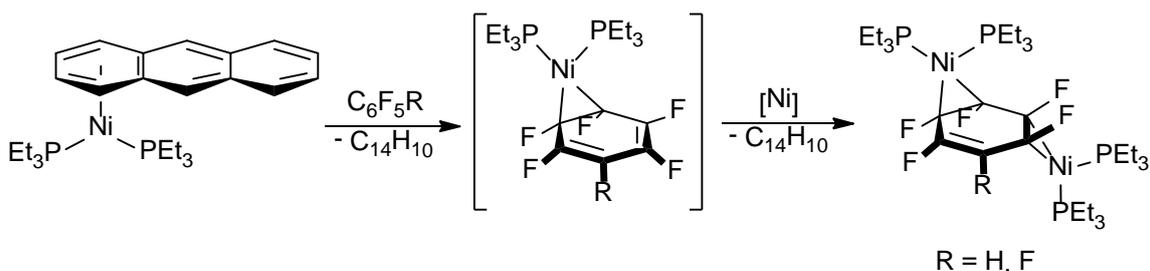
Weiterhin konnte derselbe Ni(0)-Komplex in stöchiometrischen und katalytischen Hydrodefluorierungen von Hexafluorbenzol und Octafluortoluol genutzt werden.^[141]

Weitere Arbeiten zur Nickel vermittelten C–F-Aktivierung wurden bereits einige Jahre zuvor in der Arbeitsgruppe um Perutz publiziert.^[360] Hierbei wurde $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ in Anwesenheit von Triethylphosphan mit den Fluoraromaten Hexafluorbenzol und Pentafluorpyridin umgesetzt, was in der Bildung der entsprechenden oxidativen Additionsprodukte $[\textit{trans}\text{-Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{F})(\text{Ar}_\text{F})]$ ($\text{Ar}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_5\text{F}_4\text{N}$) resultierte (vgl. Schema 52).



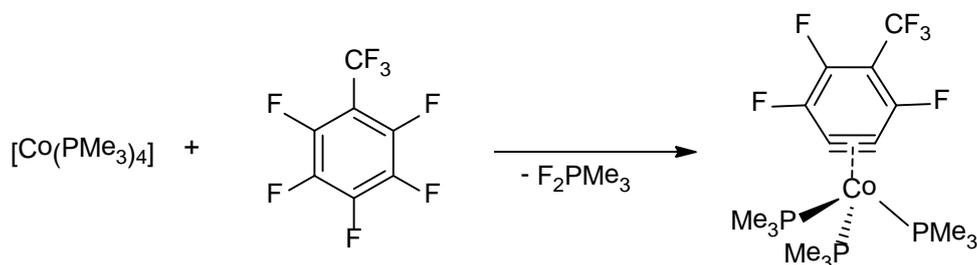
Schema 52: C–F-Aktivierung von C_6F_6 nach Perutz *et al.* mit $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$.

Johnson *et al.* untersuchten weiterhin das Reaktionsverhalten von $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ gegenüber per- und teilfluorierten Aromaten.^[361-362] Die Autoren waren dabei in der Lage mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen intermediäre mononukleare *side-on*-Spezies zu detektieren und dinukleare Verbindungen des Typs $[\{\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_5\text{R})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{F}$) zu isolieren und charakterisieren (vgl. Schema 53). Die *side-on* koordinierten Verbindungen stellen dabei eine Zwischenstufe zu den Komplexen der oxidativen Addition des Nickel-Komplexfragmentes $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2]$ in eine Kohlenstoff-Fluor-Bindung dar. Bei längeren Reaktionszeiten war erneut die Insertion zum von Perutz *et al.* bereits publizierten Komplex $[\textit{trans}\text{-Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ zu beobachten.^[360]



Schema 53: Darstellung *side-on* koordinierter Nickelverbindungen.

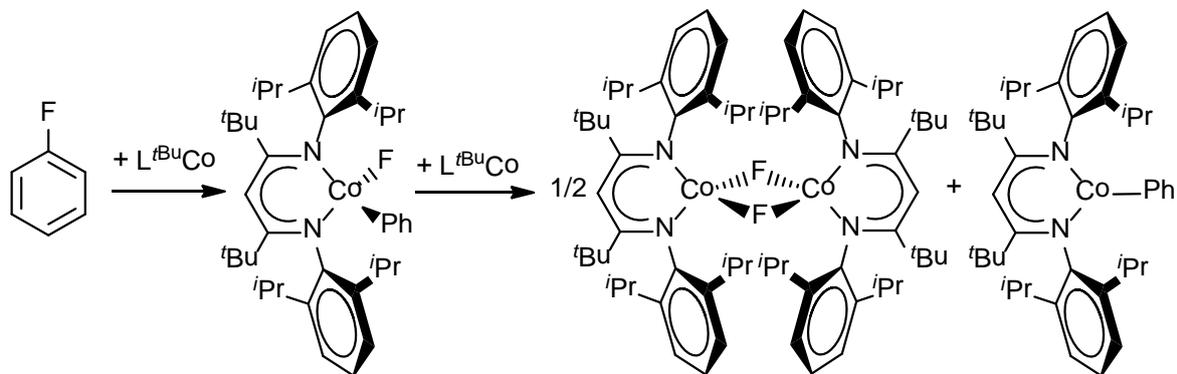
Mittlerweile gibt es viele Beispiele für C–F-Aktivierungsreaktionen vor allem an subvalenten Metallzentren wie Pt(II)-, W(0)- und Ni(0)-Verbindungen,^[132, 134, 136, 363-368] wohingegen der Bindungsbruch von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen mit Kobaltkomplexen relativ selten in der Literatur zu finden ist.^[85, 369-373] So berichteten beispielsweise Radius und Li *et al.* über die Umsetzung eines subvalenten Kobalt(0)-Komplexes mit Octafluortoluol. Dabei beobachteten sie die selektive Aktivierung von zwei C–F-Bindungen zu einem Kobaltkomplex $[\text{Co}(4\text{-CF}_3\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ mit perfluoriertem Benzinliganden (vgl. Schema 54).^[374]



Schema 54: Darstellung eines perfluorierten Arinkomplexes nach Radius und Li durch Umsetzung von $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ und Octafluortoluol.

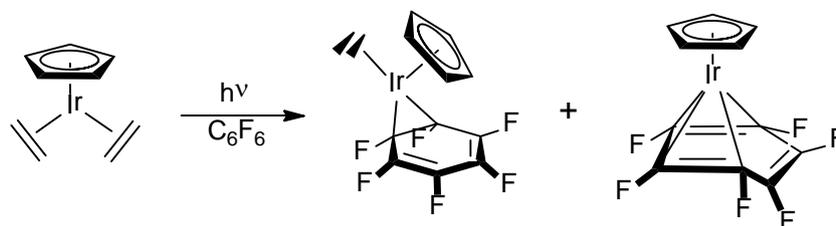
Über eine weitere Kobalt-vermittelte C–F-Aktivierung wurde kürzlich von Holland *et al.* berichtet (vgl. Schema 55).^[375-376] Das Resultat der Umsetzung von $[\text{}^t\text{BuLCo}]$ ($\text{}^t\text{BuL} = 2,2,6,6\text{-tetramethyl-3,5-bis(2,6-diisopropylphenylimido)-hept-4-yl}$) mit Fluorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$) war die Bildung eines Produktgemisches aus dem dinuklearen Fluorokomplex $\{[\text{}^t\text{BuLCo}(\mu\text{-F})]\}_2$ und einem Kobalt(II)-Arylkomplex des entsprechenden eingesetzten Fluoraromaten durch eine formale Einelektronenoxidation. Aufgrund der Produktverteilung und kinetischer Messungen konnten die Autoren ebenfalls einen Mechanismus vorschlagen, der über das entsprechende oxidative Additionsprodukt $[\text{}^t\text{BuLCo}(\text{Ar}_\text{F})(\text{F})]$ verläuft, welcher aber

selbst nur ein kurzlebiges Intermediat der Reaktion darstellt und nicht nachweisbar war.



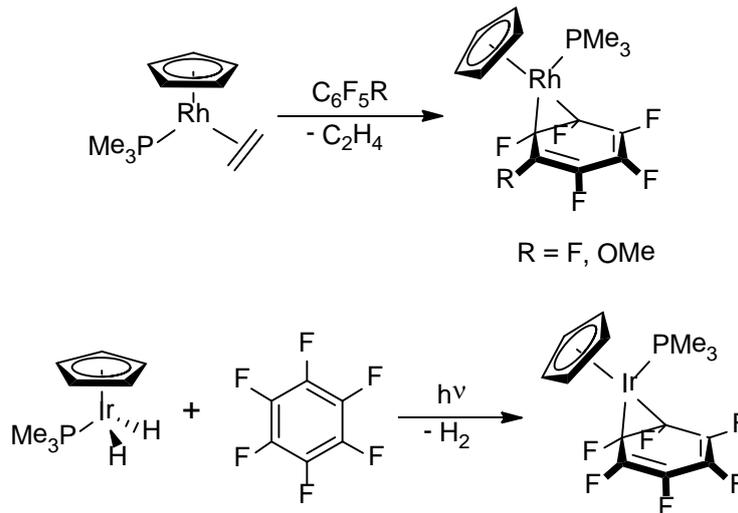
Schema 55: C–F-Aktivierung nach Holland *et al.* mit $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Co}]$.

In der Chemie der Halbsandwichverbindungen der 9. Gruppe des Periodensystems sind bereits einige Komplexe des Rhodiums und Iridiums bekannt. So konnten Perutz *et al.* durch Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) mit Hexafluorbenzol die Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_6\text{F}_6)]$ mit *side-on* koordinierten Fluoraromaten darstellen (vgl. Schema 56).^[377]



Schema 56: Darstellung von η^2 - und η^4 -gebundenen Hexafluorbenzol-Liganden an Iridium-Halbsandwichkomplexen.

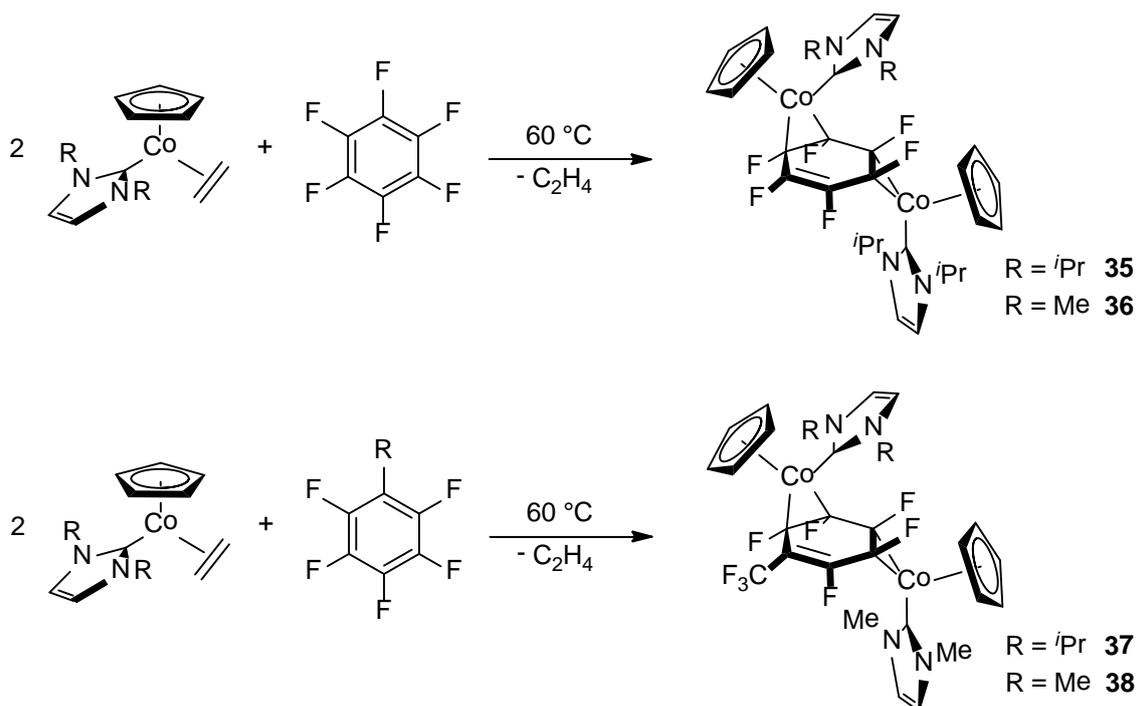
Ein Jahr später wurden in derselben Gruppe eine ganze Reihe an Verbindungen der allgemeinen Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) synthetisiert.^[177] Diese wurden dabei im Falle der Rhodiumkomplexe durch Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ mit Hexafluorbenzol dargestellt bzw. für die entsprechenden Iridium-Analoga durch Bestrahlung der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ in Anwesenheit von C_6F_6 erhalten (vgl. Schema 57).



Schema 57: Darstellung *side-on* koordinierter Hexafluorobenzol-Liganden an Phosphan-stabilisierten Rhodium- (oben) und Iridium-Halbsandwichkomplexen (unten).

Im Vergleich zu den vorgestellten Reaktionen ist an Kobaltkomplexen sehr wenig zur Aktivierung von Fluor-Kohlenstoff-Bindungen bekannt, weshalb im Folgenden die Reaktivität der Verbindungen der allgemeinen Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}^1_5)\text{Co}(\text{R}^2_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{R}^3)]$ ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{H}$; $\text{R}^2 = \textit{i}\text{Pr}, \text{Me}$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{SiMe}_3$) gegenüber per- und teilfluorierten Aromaten untersucht werden sollte.

Bei Umsetzung von zwei Äquivalenten der Cyclopentadienyl-substituierten Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **16** mit den perfluorierten Aromaten Hexafluorbenzol bzw. Octafluortoluol bei Temperaturen zwischen 40 °C und 60 °C kann die Substitution des η^2 -gebundenen Olefinliganden durch den perfluorierten Aromaten beobachtet werden (vgl. Schema 58). Dabei wird der jeweilige Fluoraromat von zwei Kobalt-Komplexfragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{R}_2\text{Im})]$ *side-on* koordiniert. Ein Bindungsbruch der C–F-Einheit mit anschließender Insertion des Kobaltatoms in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung war unter diesen Reaktionsbedingungen nicht zu beobachten.



Schema 58: Darstellung der *side-on* koordinierten Verbindungen **35** bis **38**.

Die Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)$ **35**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)$ **36**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)$ **37** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)$ **38** wurden mit Hilfe von IR- sowie ^1H -, ^{13}C -, und ^{19}F -NMR-Spektroskopie untersucht. Des Weiteren konnten die Zusammensetzungen aller vier Komplexe durch Elementaranalyse bestätigt werden.

Die *side-on* koordinierten Verbindungen des Hexafluorbenzols **35** und **36** zeigen in ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen analoge Aufspaltungsmuster. Die Methylgruppen des 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden stabilisierten Komplexes **35** spalten in insgesamt vier Dubletts zwischen 0.97 bis 1.57 ppm auf. Die entsprechenden Methineinheiten werden als zwei Septetts bei 5.91 bzw. 6.46 ppm detektiert. Für die Methylgruppen der 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden substituierten Verbindung **36** werden aufgrund der Elektronegativität des benachbarten Stickstoffatoms tieffeld verschoben bei 3.57 und 3.58 ppm als zwei scharfe Singuletts und bei 3.88 ppm als breites Singulett mit der doppelten Intensität beobachtet. Bei entsprechender Erhöhung des Magnetfeldes des NMR-Spektrometers würden somit ebenfalls vier unabhängige Signale für die Alkylreste des NHC-Liganden erwartet. Die Rückgratprotonen zeigen für beide Komplexe jeweils zwei Dubletts im Bereich von 6.00 bis 6.44 ppm. Die scharfen Singuletts bei

4.81 ppm für Verbindung **35** bzw. bei 4.68 ppm für **36** können den Wasserstoffatomen des Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden. In Abbildung 31 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ **35** exemplarisch gezeigt.

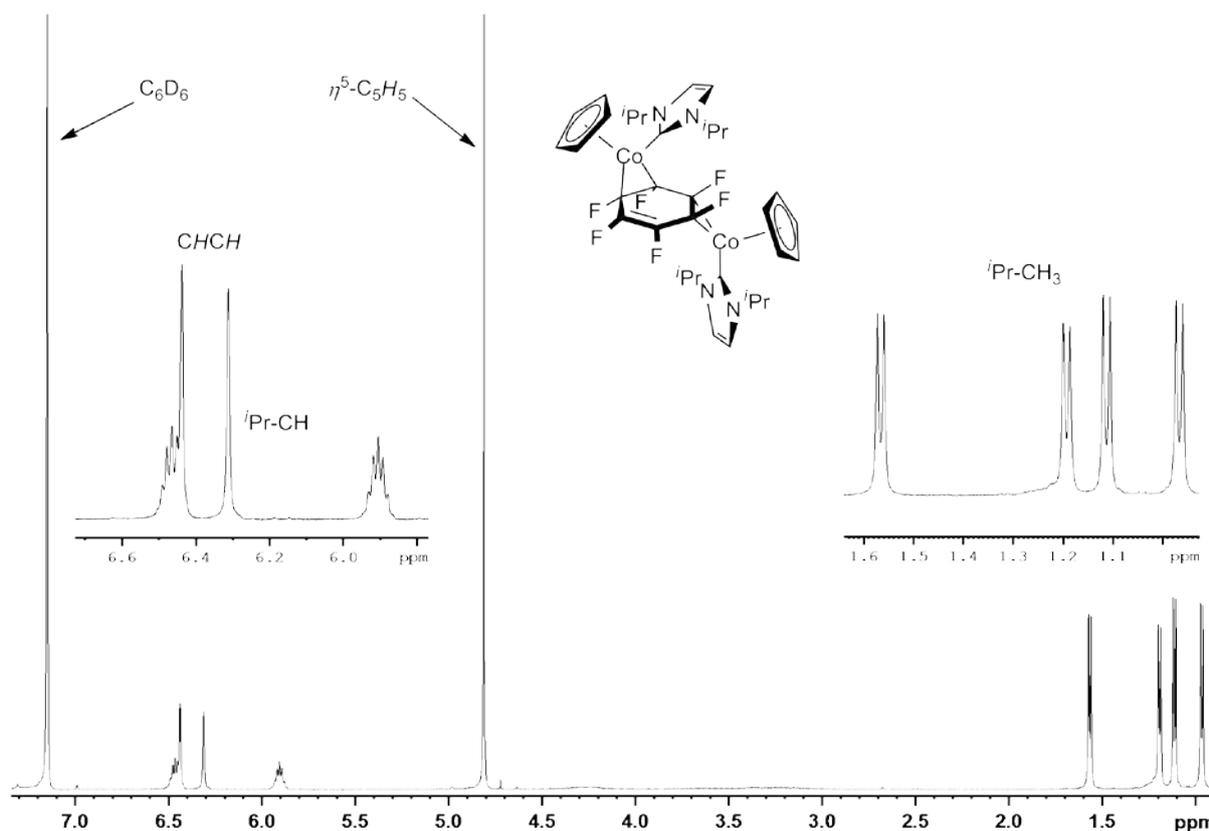


Abbildung 31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **35** in C_6D_6 .

Das Carbenkohlenstoffatom des Komplexes **35** konnte im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 178.3 ppm detektiert werden, wohingegen aufgrund der zu geringen Löslichkeit von **36** in deuteriertem Benzol das entsprechende Signal trotz Erhöhung der Pulszahl nicht aufgelöst werden konnte. Alle weiteren Signale der ^{13}C -Kohlenstoffatome liegen im erwarteten Bereich.

In $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen können zwei Spektren höherer Ordnung mit Resonanzen bei -142.4, -158.5 und -192.7 ppm für Verbindung **35** und bei -145.2, -159.2 und -194.3 ppm für Komplex **36** beobachtet werden.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für die Verbindungen $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)]$ **37** und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)]$ **38** ist im Vergleich zu den Hexafluorbenzol substituierten Komplexen **35** und **36** ein komplexeres

Aufspaltungsmuster zu erkennen, da durch die Einführung der CF₃-Gruppe in den Aromaten die Symmetrie, die sich in $[\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(^i\text{Pr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2,\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ **35** bzw. in $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})\}_2(\eta^2,\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ **36** durch eine enthaltene Drehachse ergibt, aufgehoben wird. In Abbildung 32 ist beispielhaft das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **37** gezeigt. Die chemischen Verschiebungen liegen im erwarteten Bereich, jedoch ist eine Verdopplung des Signalsatzes zu erkennen.

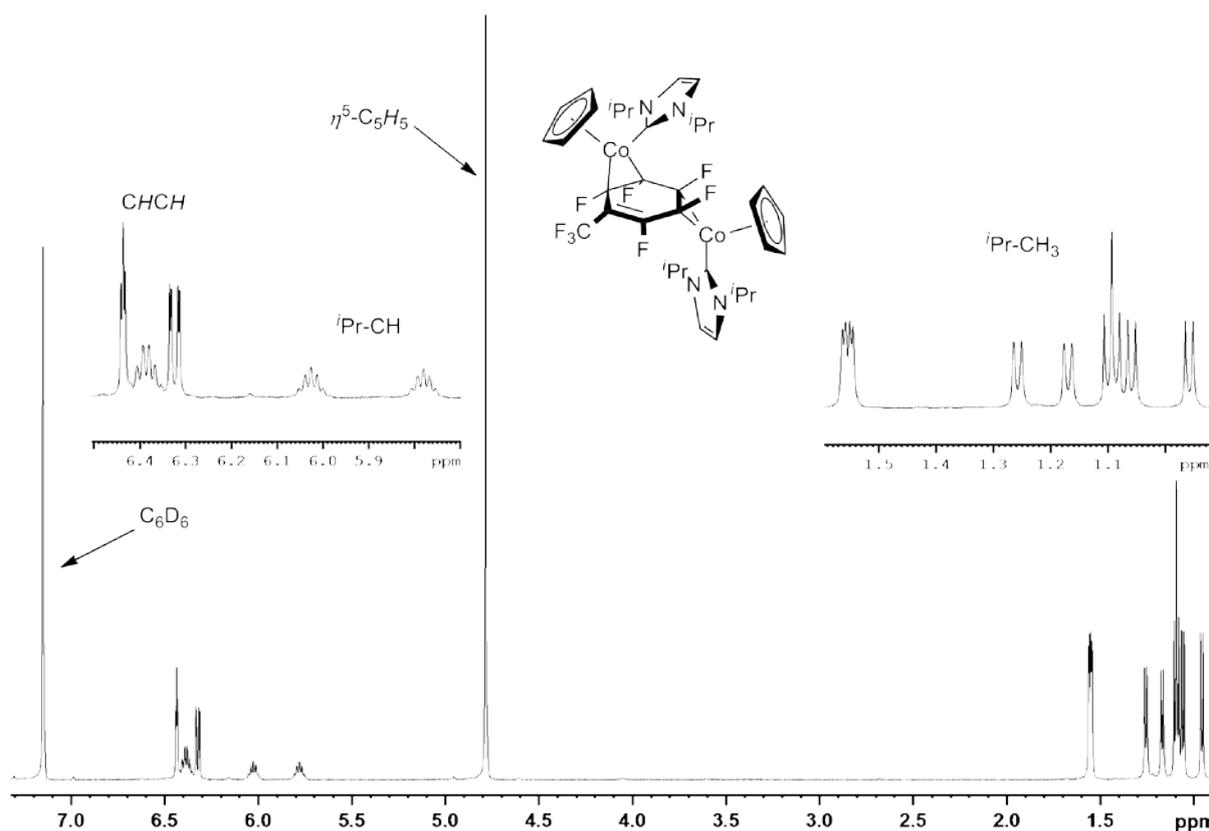


Abbildung 32: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **37** in C₆D₆.

Auch in ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird die Asymmetrie der Verbindungen **37** und **38** ersichtlich. Die Carbenkohlenstoffatome des 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden stabilisierten Komplexes **37** werden unabhängig voneinander bei 177.1 und 178.0 ppm detektiert, für die entsprechende 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden stabilisierte Verbindung ist die Löslichkeit in Deuterobenzol für die Detektion erneut zu gering. Alle weiteren Signale liegen wieder im erwarteten Bereich.

In den ¹⁹F-NMR-Spektren wird jede Fluoreinheit der perfluorierten Toluolliganden einzeln detektiert, weshalb sich ein äußerst komplexes Aufspaltungsmuster ergibt.

Die beiden fluorierten Methylgruppen werden bei chemischen Verschiebungen von -55.6 für Verbindung **37** bzw. bei -55.1 ppm für Komplex **38** beobachtet. Die direkt an den Phenylring gebundenen Fluoratome werden zwischen -118.4 und -200.3 ppm mit je fünf Signalsätzen detektiert. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2,\eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)]$ **37** ist in Abbildung 33 dargestellt.

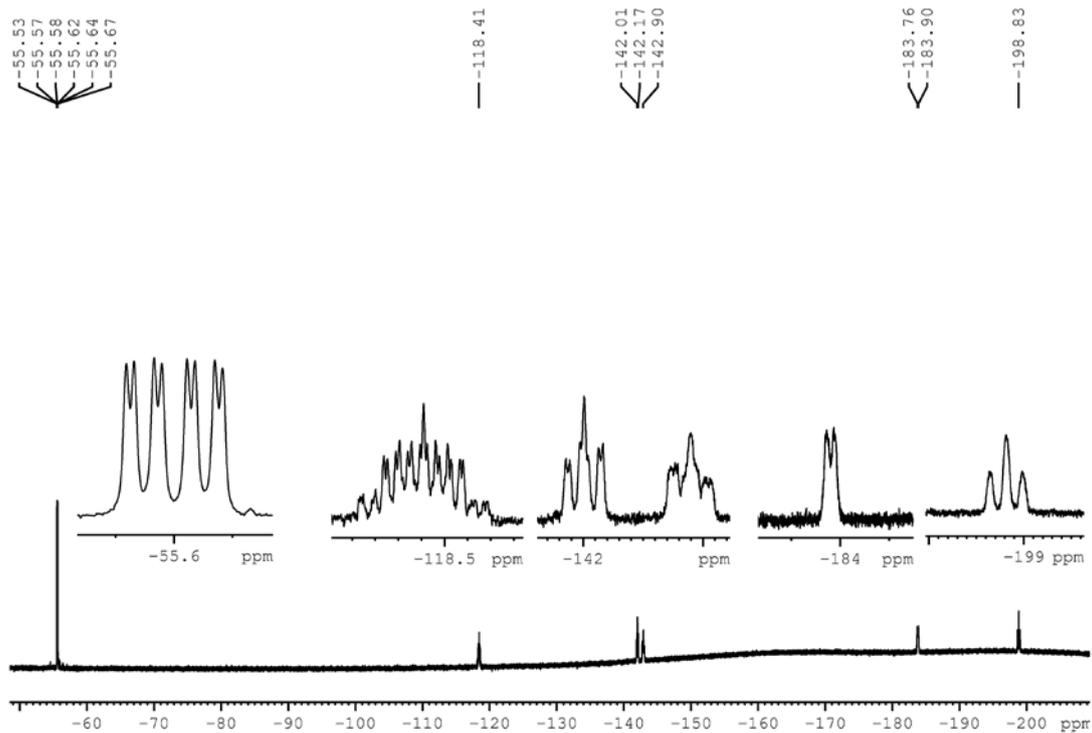


Abbildung 33: ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung **37** in C_6D_6 .

Von Verbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})\}_2(\eta^2,\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ **36** konnten zusätzlich durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit Toluol geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen ist in Abbildung 34 dargestellt.

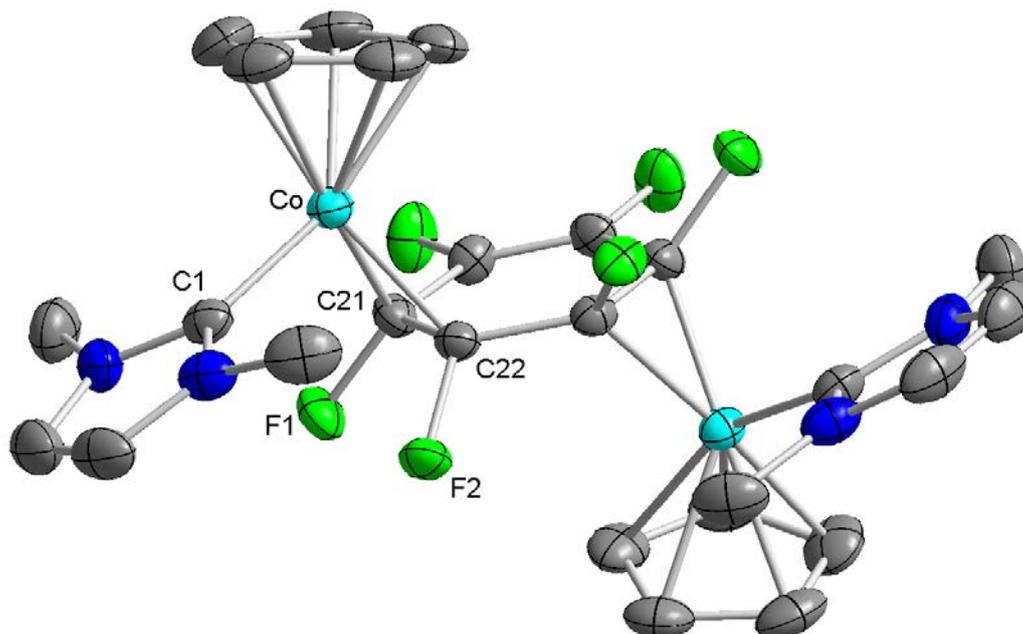


Abbildung 34: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)$ **36** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C1 1.9054(4), Co-C21 1.9364(3), Co-C22 1.9594(5), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7238(4), C21-C22 1.4465(2), C21-F1 1.4140(5), C22-F2 1.4145(3), Co- $(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)_{\text{Centroid}}$ 1.8087(4); C1-Co- $(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)_{\text{Centroid}}$ 94.903(7), C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 124.701(7), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)_{\text{Centroid}}$ 140.341(8), Co-C21-F1 121.523(8), Co-C22-F2 116.810(8).

Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)$ **36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Kobaltatom ist verzerrt trigonal planar von den drei Liganden umgeben, mit Bindungswinkeln von $94.903(7)^\circ$ für C1-Co- $(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)_{\text{Centroid}}$, $124.701(7)^\circ$ für C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ und $140.341(8)^\circ$ für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)_{\text{Centroid}}$. Die Bindungsabstände betragen $1.9054(4)$ Å für Co-C1, $1.8087(4)$ Å für Co- $(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)_{\text{Centroid}}$ und $1.7238(4)$ Å für Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$. Der perfluorierte Aromat wird von zwei gegenüber liegenden Seiten durch das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})]$ koordiniert und der Abstand der beiden an das Kobaltatom gebundenen Kohlenstoffatome C21-C22 liegt mit $1.4465(2)$ Å zwischen dem einer C-C-Einfachbindung und -Doppelbindung, was auf eine partielle π -Rückbindung des Metall-Komplexfragments in das antibindende π^* -Orbital der Doppelbindung zurückzuführen ist. Die Bindungslänge Co-C22 ist mit $1.9594(5)$ Å im Vergleich zu Co-C21 mit $1.9364(3)$ Å um ca. 0.2 Å leicht aufgeweitet. Die Fluoratome F1 und F2 sind aus der Ebene des Aromaten um $43.209(10)^\circ$ und $39.269(10)^\circ$ herausgedreht,

was mit dem Übergang von einer sp^2 - zu einer sp^3 -Hybridisierung der koordinierten Kohlenstoffatome C21 und C22 zu erklären ist.

Das Strukturmotiv der Verbindungen **35** bis **38** ist in der Literatur für Halbsandwichverbindungen der 9. Gruppe bereits bekannt. So beschrieben wie bereits einleitend erwähnt Perutz *et al.* die photochemische Umsetzung der Rhodium-Halbsandwichverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ mit Hexafluorbenzol und Pentafluoranisol zu den mononuklearen Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_5\text{OMe})]$ (vgl. Schema 57).^[177, 378]

Die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten für das Reaktionsprodukt der Umsetzung mit Perfluorbenzol zeigen die gleichen Aufspaltungsmuster und chemischen Verschiebungen, welche für die Signale in den ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen **35** und **36** beobachtet werden konnten. Die mononukleare Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ konnte auch röntgenographisch untersucht werden. Beim Vergleich der Rhodiumverbindung von Perutz *et al.* und Verbindung **36** werden die gleichen strukturellen Merkmale beobachtet, wie beispielsweise die Abwinkelung der Fluoratome aus der Ebene des Aromaten bzw. die Aufweitung der η^2 -koordinierten C–C-Doppelbindung.

Den Autoren war es außerdem möglich, das Rhodium-Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)]$ durch weitere Bestrahlung in eine Kohlenstoff-Fluor-Bindung zu insertieren, um so die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{F})]$ zu erhalten.^[177, 379] Versuche den η^2 -koordinierten Perfluoraromaten aus den Komplexen **35** bis **38** an das Kobalt-Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{R}_2\text{Im})]$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Me}$) unter photochemischen Bedingungen oxidativ zu addieren schlugen fehl. Stattdessen konnten lediglich die eingesetzten Ausgangsverbindungen isoliert werden. Weitere Verbindungen mit analogen Strukturmotiven konnten wie bereits erwähnt von Johnson *et al.* mit dem Nickel-Komplexfragment $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2]$ dargestellt werden.^[362] Durch die Reaktion des Anthracen-Adduktes $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ mit den Fluoraromaten Pentafluor- und Hexafluorbenzol ($\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ bzw. C_6F_6) wurden dinukleare Komplexe der allgemeinen Form $[\{\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_5\text{R})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{F}$) isoliert und strukturell charakterisiert. Neben den bereits erwähnten Merkmalen wie der Aufweitung der η^2 -koordinierten C–C-Bindungen im Aromaten (1.44 bzw. 1.43 Å)

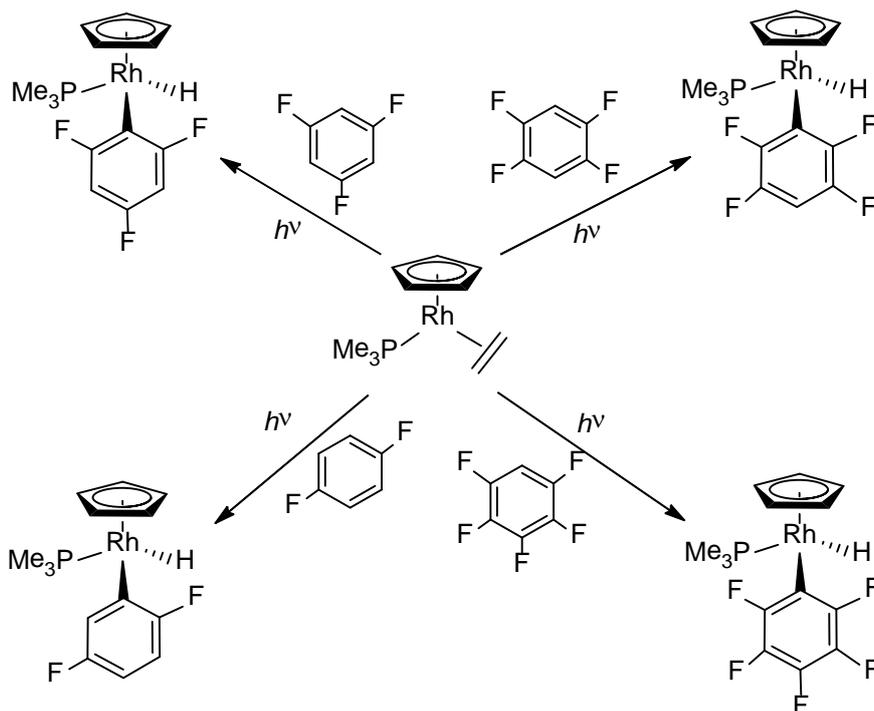
und der Abwinkelung der Fluoratome aus der Ebene des Benzolringes waren weiterhin analog zu den Abständen in $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ **36** signifikante Unterschiede in den Nickel-Kohlenstoff-Abständen innerhalb einer koordinierten Doppelbindung zu beobachten (um ca. 0.02 Å). Die η^2 -koordinierte dinukleare Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_5\text{H})]$ stellte wiederum ebenfalls ein Intermediat dar, welches bei längeren Reaktionszeiten in eine C–F-Bindung des Aromaten insertiert. Das Produkt der oxidativen Addition konnte hierbei ebenfalls NMR-spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert werden.

In sämtlichen Umsetzungen der Eduktkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **16** konnten bislang lediglich dinukleare Verbindungen der allgemeinen Form $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{R}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_5\text{R}')] (R = \text{Pr, Me; R}' = \text{F, CF}_3)$ isoliert und charakterisiert werden. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die perfluorierten Aromaten Hexafluorbenzol und Octafluortoluol erst bei höheren Temperaturen zur Reaktion zu bringen waren. Aus diesen Gründen wurden die reaktiveren Ausgangsverbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **17** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **18** mit den Fluoraromaten bei tiefen Temperaturen umgesetzt, um auf diesem Wege mononukleare Verbindungen darzustellen. Beide Komplexe reagieren allerdings analog zu den vorherig durchgeführten Experimenten und es konnte lediglich die Bildung der dinuklearen Verbindungen **35** bis **38** unter milderer Reaktionsbedingungen beobachtet werden.

Des Weiteren sollte die Übertragung des Metall-Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})]$ auf perfluorierte Aromaten untersucht werden. Durch den Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ist dieses sterisch anspruchsvoller als die isostrukturellen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -substituierten Verbindungen, stellt aber auf der anderen Seite auch das elektronenreichere Fragment dar, da die Methylgruppen des $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden für einen zusätzlichen Elektronenschub auf das Metallzentrum sorgen. Die Reaktionen mit Hexafluorbenzol und Octafluortoluol mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** zeigten bei Temperaturen bis zu 80 °C keine Umsetzung. Durch den elektronenschiebenden Einfluss des η^5 -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sollte diese Verbindung eigentlich ebenfalls in der Lage sein die perfluorierten Aromaten im η^2 -Modus zu koordinieren, so dass

die nicht zu beobachtende Reaktion wohl auf die zu hohen sterischen Ansprüche des Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ zurückzuführen sind.

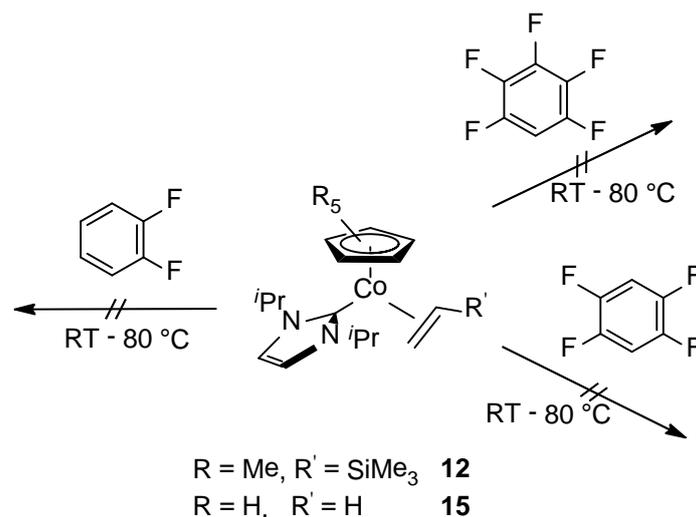
Perutz und Jones berichteten über die Reaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ unter thermischen bzw. von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{Ph})(\text{H})]$ unter photochemischen Reaktionsbedingungen mit einer ganzen Reihe an teilfluorierten Aromaten, welche in den entsprechenden C–H-Aktivierungsprodukten resultierten (vgl. Schema 59).^[380]



Schema 59: Ausgewählte Beispiele für die C-H-Aktivierung von teilfluorierten Aromaten mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$.

In diesem Zusammenhang wurden zu weiteren Untersuchungen bezüglich des Reaktionsverhaltens des Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ gegenüber fluorierten Aromaten die Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** auch mit den teilfluorierten Aromaten Pentafluorbenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und 1,2-Difluorbenzol umgesetzt (vgl. Schema 60).

Es konnte unter den analogen Reaktionsbedingungen wie für die Darstellung der Komplexe **35** bis **38** jedoch keine Reaktion beobachtet werden, sondern lediglich die eingesetzten Ausgangsverbindungen in den NMR-spektroskopischen Untersuchungen detektiert werden (vgl. Schema 60).

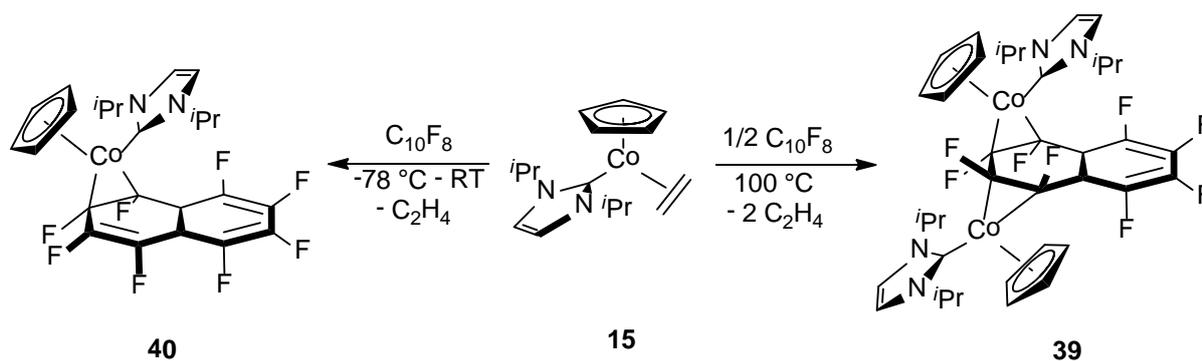


Schema 60: Mislungene Umsetzungen von **12** und **15** mit teilfluorierten Aromaten.

Dies ist wohl auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von per- und teilfluorierten Aromaten zurückzuführen. Bei der Koordination von Hexafluorbenzol bzw. Octafluortoluol findet eine Wechselwirkung vom HOMO des Metallkomplexes mit dem LUMO des Fluoraromaten statt. Diese liegen aufgrund der Elektronegativität der Fluoratome energetisch niedriger als im entsprechenden Wasserstoffsubstituierten Benzol. Durch Austausch eines oder mehrerer Fluoratome durch Wasserstoffatome im Aromaten wird das LUMO der Verbindung energetisch angehoben, wodurch dieses an Lewis-Acidität verliert. Aufgrund dieses energetischen Anstiegs der Orbitale ist das Kobalt-Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ womöglich nicht mehr in der Lage, Elektronendichte ins LUMO von teilfluorierten Aromaten zu transferieren, so dass bereits Pentafluorbenzol nicht mehr koordiniert wird.

Die bisherigen Umsetzungen beschränkten sich auf fluorierte Derivate des Benzols. Die NHC-stabilisierten Kobalt-Halbsandwichkomplexe wurden auch auf ihre Reaktivität gegenüber dem kondensierten Aromaten Octafluornaphthalin hin untersucht. Bei Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** mit perfluoriertem Naphthalin bei Raumtemperatur ist nach 24 h im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Edukt mehr detektierbar und es wurde ersichtlich, dass sich insgesamt zwei verschiedene Produkte bilden. Wird die Reaktion bei 100 °C durchgeführt kann die zu **35** bis **38** analoge dinukleare Verbindung $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)\}$ **39** in guten Ausbeuten erhalten werden (vgl. Schema 61 rechts). Das zweite detektierbare

Produkt der bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktion kann durch die Umsetzung von Ausgangsverbindung **15** und einem Überschuss Octafluornaphthalin bei tiefen Temperaturen erhalten werden (vgl. Schema 61 links). Dabei handelt es sich um den mononuklearen Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40**, in welchem der Aromat nur von einem einzigen Kobalt-Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ *side-on* koordiniert wird. Für die 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden stabilisierte Verbindung konnte analog bei Reaktionstemperaturen von 100 °C der dinukleare Komplex $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)\}$ **41** dargestellt werden.



Schema 61: Selektive Darstellungsmethoden der Verbindungen **39** und **40**.

Alle drei Verbindungen **39** bis **41** konnten an Hand von IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die Zusammensetzung der dinuklearen Komplexe $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)\}$ **39** bzw. $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)\}$ **41** konnte zusätzlich mit Hilfe der Elementaranalyse bestätigt werden, was im Falle der mononuklearen Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** aufgrund des überschüssigen Perfluornaphthalins, welches bei der Aufarbeitung nicht entfernt werden konnte, nicht möglich war.

Für die beiden Verbindungen **39** und **40** werden im ^1H -NMR-Spektrum vier Dubletts für die Methylgruppen des Carbenliganden bei chemischen Verschiebungen von 0.93 bis 1.58 ppm detektiert. Die Septetts zwischen 5.81 und 6.40 ppm können den Methineinheiten der Isopropylgruppe des NHCs zugeordnet werden. Die Methylgruppen in der dinuklearen 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden substituierten Verbindung **41** werden bei 3.75 und 3.90 ppm beobachtet. Die Rückgratprotonen aller drei Komplexe werden zwischen 5.98 und 6.13 ppm detektiert. Die Wasserstoffatome der η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden zeigen Resonanz

bei 4.51 (**39**), 4.06 (**40**) und 4.39 ppm (**41**). Sämtliche Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum werden im erwarteten Bereich gefunden.

Am besten lässt sich die Unterscheidung zwischen den dinuklearen Komplexen und der mononuklearen Verbindung anhand ^{19}F -NMR-spektroskopischer Untersuchungen treffen. Während sich für die dinuklearen Komplexe $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **39** und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **41** jeweils vier Signale bei chemischen Verschiebungen von -143.3, -143.7, -162.0 und -182.2 ppm für **39** bzw. -143.0, -146.6, -162.3, -182.8 ppm für **41** detektieren lassen, werden für den mononuklearen Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** aufgrund der niedrigeren Symmetrie insgesamt acht Multipletts zwischen -137.4 und -181.0 ppm beobachtet (vgl. Abbildung 36).

Lässt man eine NMR-Probe von Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** über einige Tage bei Raumtemperatur stehen und nimmt erneut ein ^1H -NMR-Spektrum der Probe auf, so lässt sich die Bildung der dinuklearen Verbindung **39** beobachten. Die Umlagerung findet nur in Lösung statt und läuft bei Raumtemperatur sehr langsam ab. Durch ^1H -NMR- und ^{19}F -NMR-spektroskopische Zeitverlaufsmessungen konnte die Reaktion bei 80 °C in deuteriertem Toluol durchgeführt werden. In den Abbildungen 35 bis 40 sind die Zeitverlaufsspektren der Umlagerung von Verbindung **40** in Komplex **39** dargestellt. In Abbildung 35 ist zunächst das ^1H - und in Abbildung 36 das ^{19}F - NMR-Spektrum der Zeitverlaufsmessung zum Startpunkt ($t = 0$) gezeigt. Die leicht verbreiterten Signale sind darauf zurückzuführen, dass das Spektrum ohne Rotation der NMR-Probe aufgenommen wurde.

Diskussion der Ergebnisse

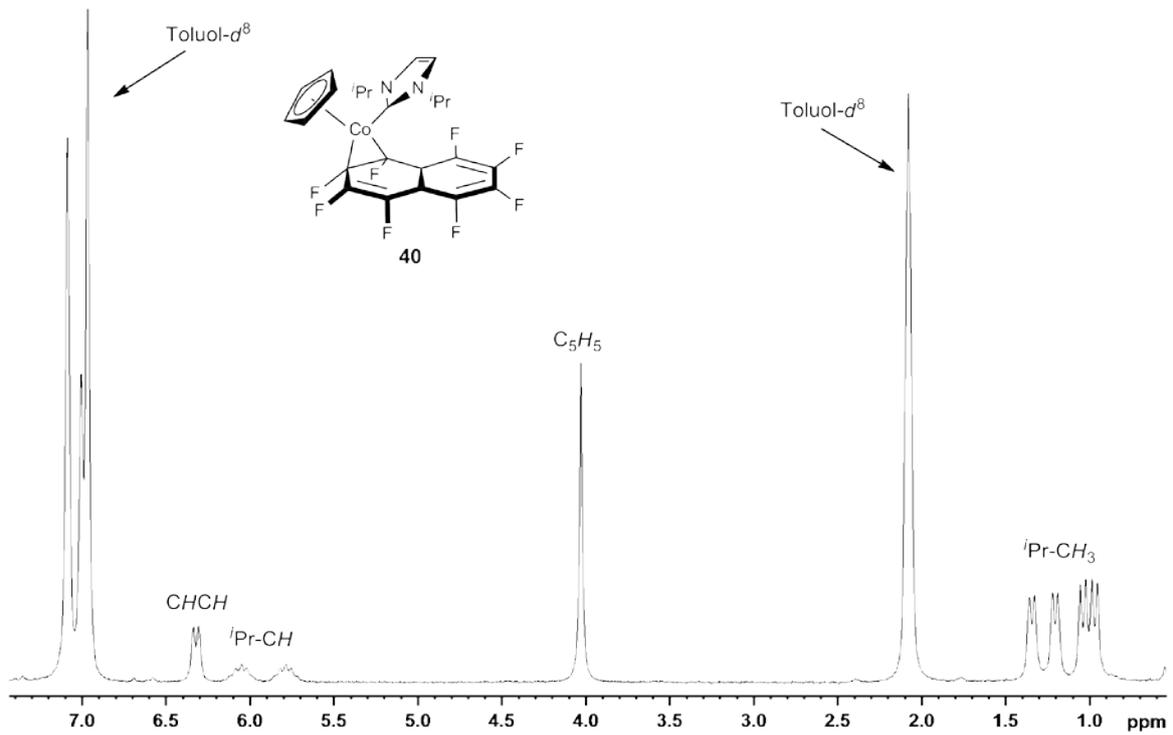


Abbildung 35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Zeitverlaufsmessung der Umlagerung von **40** in **39** zum Zeitpunkt $t = 0$ in $\text{Toluol-}d^8$.

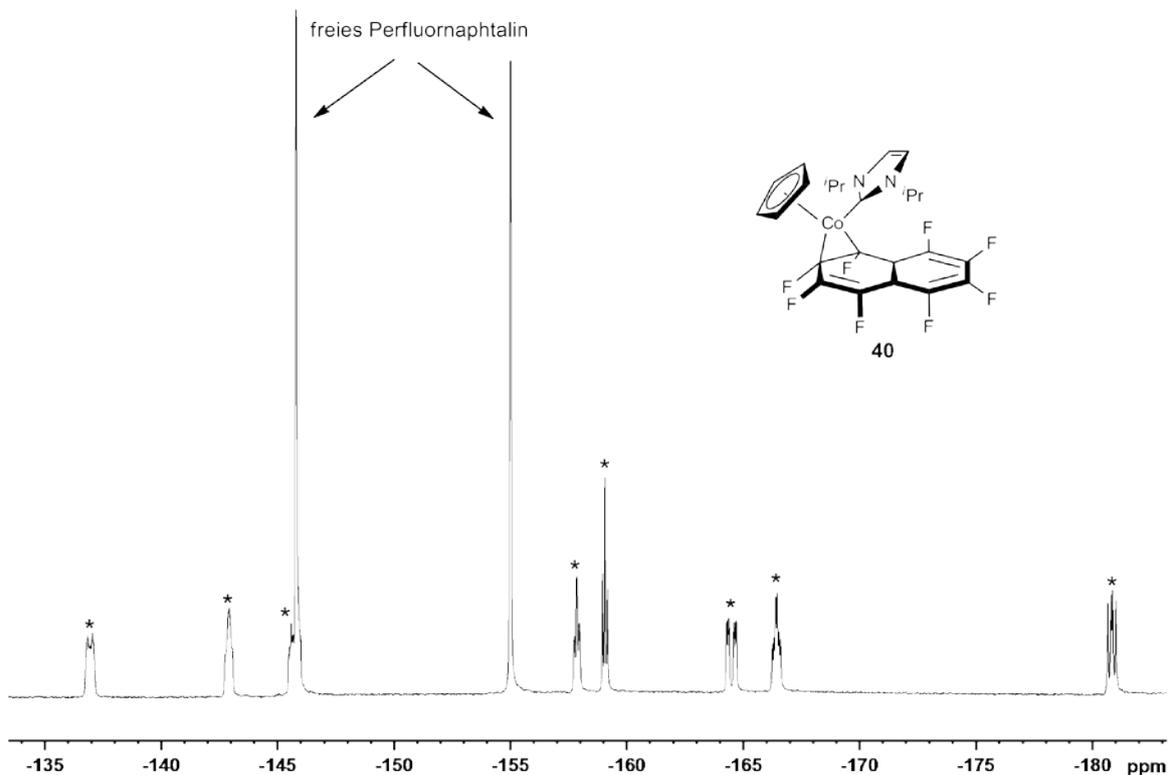


Abbildung 36: $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum der Zeitverlaufsmessung der Umlagerung von **40** in **39** zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Signale des koordinierten Octafluornaphthalin-Liganden sind mit * markiert.

Sowohl im ^1H - als auch im ^{19}F -NMR-Spektrum werden lediglich die Resonanzen der mononuklearen Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** zu beobachten. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden zusätzlich bei -145.8 ppm und bei -155.0 ppm die Signale des freien Liganden detektiert, welcher bei der Aufarbeitung aufgrund der ähnlichen Löslichkeit zu **40** nicht vollständig entfernt werden konnte. In den Abbildungen 37 und 38 sind die NMR-spektroskopischen Zeitverläufe der Umlagerung von Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** in die dinukleare Verbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **39** schematisch dargestellt.

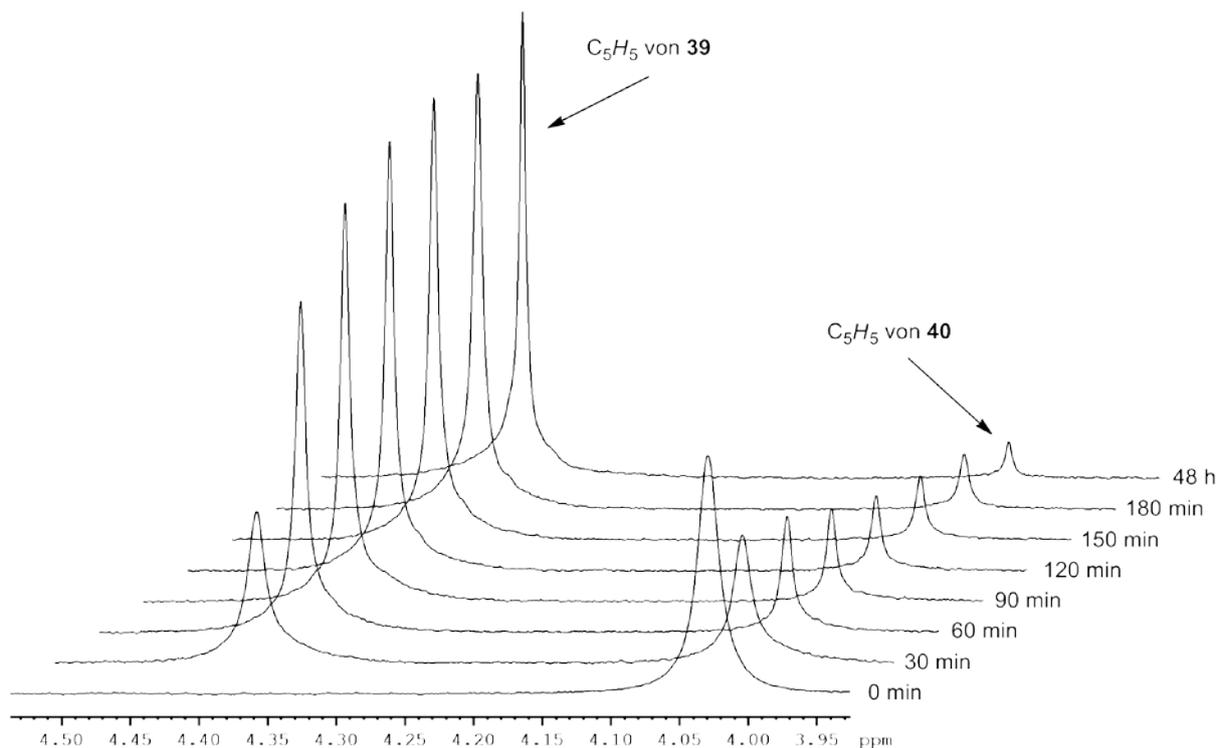


Abbildung 37: ^1H -NMR-spektroskopischer Verlauf der Umlagerung von **40** in **39** bei 80 °C anhand der Signale der jeweiligen Cyclopentadienylprotonen.

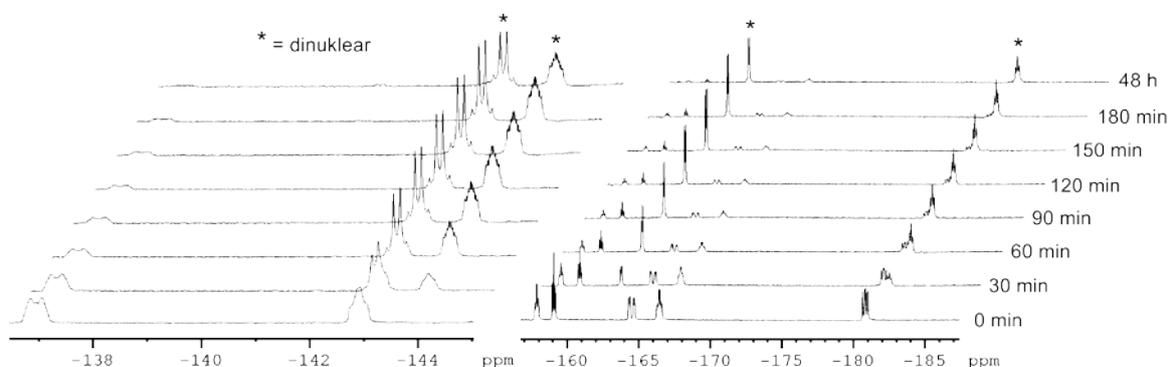


Abbildung 38: ^{19}F -NMR-spektroskopischer Verlauf der Umlagerung von **39** in **40** in Toluol- d^8 . Die Signale des freien Perfluornaphthalins sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den Abbildungen 39 und 40 die vollständigen ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren nach drei Stunden Reaktionszeit abgebildet.

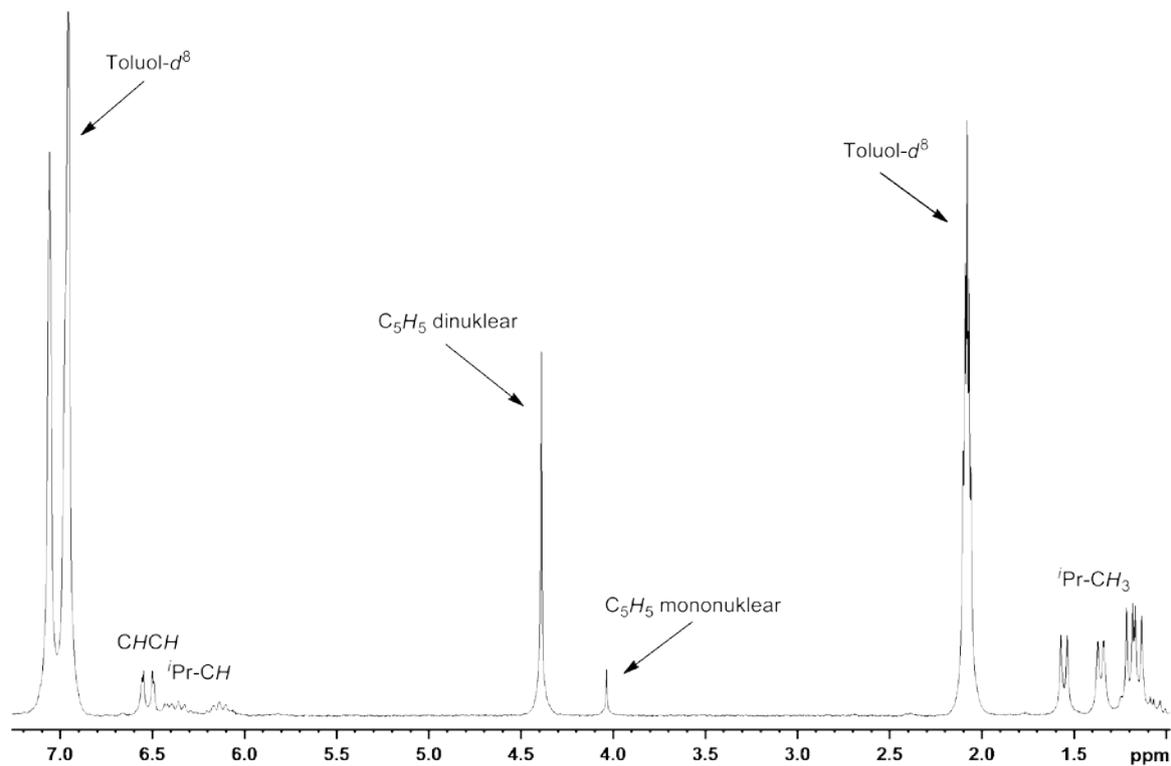


Abbildung 39: ^1H -NMR-Spektrum der Zeitverlaufsmessung der Umlagerung von **40** in **39** zum Zeitpunkt $t = 180$ min in Toluol- d^8 .

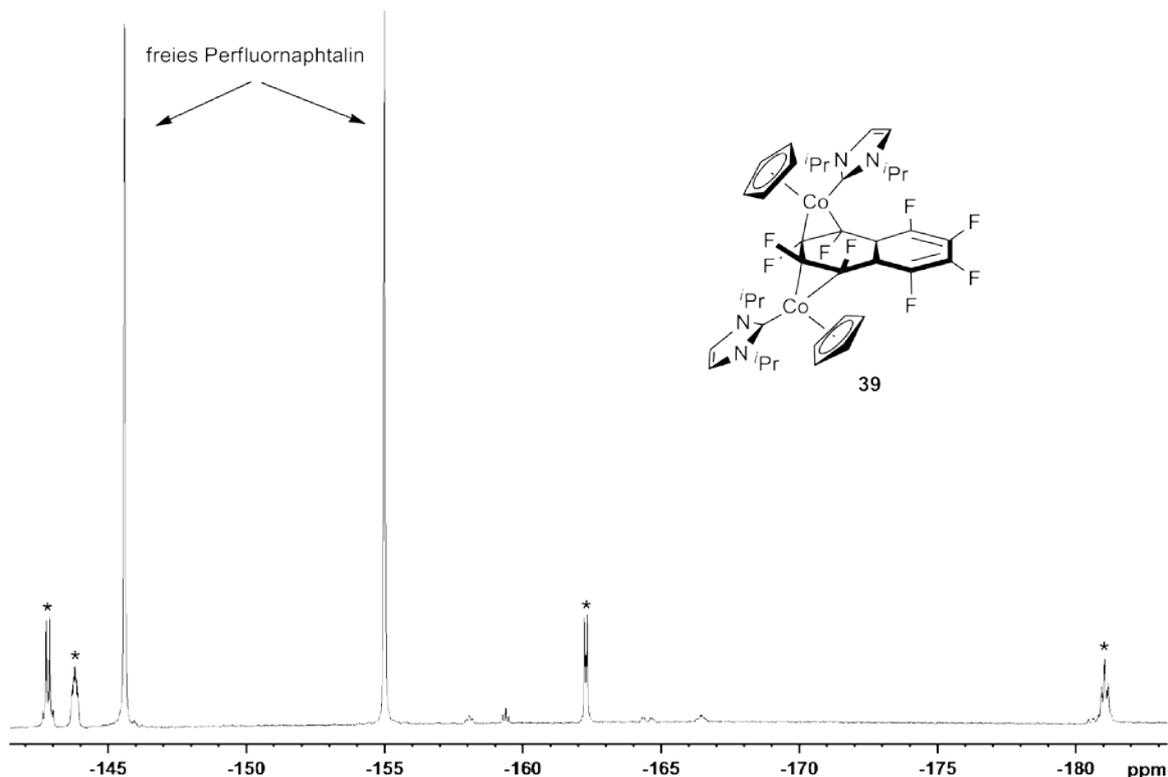


Abbildung 40: ^{19}F -NMR-Spektrum der Zeitverlaufsmessung der Umlagerung von **40** in **39** zum Zeitpunkt $t = 180$ min. Die Signale der dinuklearen Verbindung **39** sind mit * markiert.

Die Reaktion ist nach ungefähr 3 h beendet, und es tritt auch nach 48 h keine weitere Abnahme des Signalsatzes für die mononukleare Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** mehr ein. Nach Integration der Resonanz der Cyclopentadienyl-Protonen im ^1H -NMR-Zeitverlaufsspektrum kann ein Umsatz von ca. 90 % der Ausgangsverbindung **40** beobachtet werden. Es ist jedoch anzumerken, dass die Umsetzung wahrscheinlich etwas weiter fortgeschritten ist, da die dinukleare Verbindung $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)\}$ **39** eine geringere Löslichkeit in Toluol aufweist und während der Reaktion teilweise ausfällt, weswegen auch auf eine kinetische Auswertung der Reaktionsordnung verzichtet wurde. Das nicht vollständige Verschwinden des Signalsatzes für **40** kann möglicherweise mit der zu hohen Verdünnung der Ausgangsverbindung bzw. der zu hohen Konzentration an freiem Perfluornaphthalin erklärt werden.

Der mononukleare Komplex **40** scheint dabei das kinetische Produkt der Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** mit Octafluornaphthalin darzustellen, der sich zunächst selektiv bei tiefen Temperaturen bevorzugt bildet. Bei höheren Temperaturen wird die thermodynamisch stabilere Verbindung

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **39** geformt und wie bereits erwähnt ist bereits bei Raumtemperatur eine langsame Umlagerung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** in das dinukleare Produkt **39** in Lösung zu beobachten. Komplex **40** kann jedoch in isolierter Form unter einer Schutzgasatmosphäre für unbegrenzte Zeit ohne jegliche Zersetzung aufbewahrt werden.

Des Weiteren konnten von den Verbindungen **39** und **40** Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie durch Lagerung der Mutterlaugen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in den Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt.

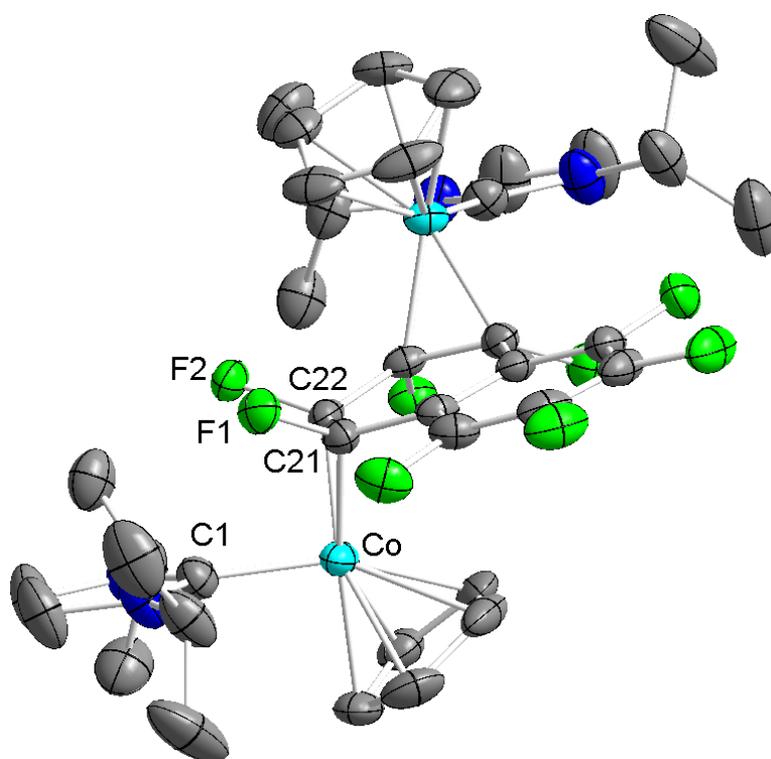


Abbildung 41: Molekülstruktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **39** im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C1 1.9111(1), Co-C21 1.9600(2), Co-C22 1.9422(2), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7313(1), C21-C22 1.4450(1), C21-F1 1.4006(1), C22-F2 1.4029(0), Co- $(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)_{\text{Centroid}}$ 1.8124(2); C1-Co- $(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)_{\text{Centroid}}$ 94.169(3), C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 125.911(4), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)_{\text{Centroid}}$ 139.917(4), Co-C21-F1 116.707(4), Co-C22-F2 120.517(4).

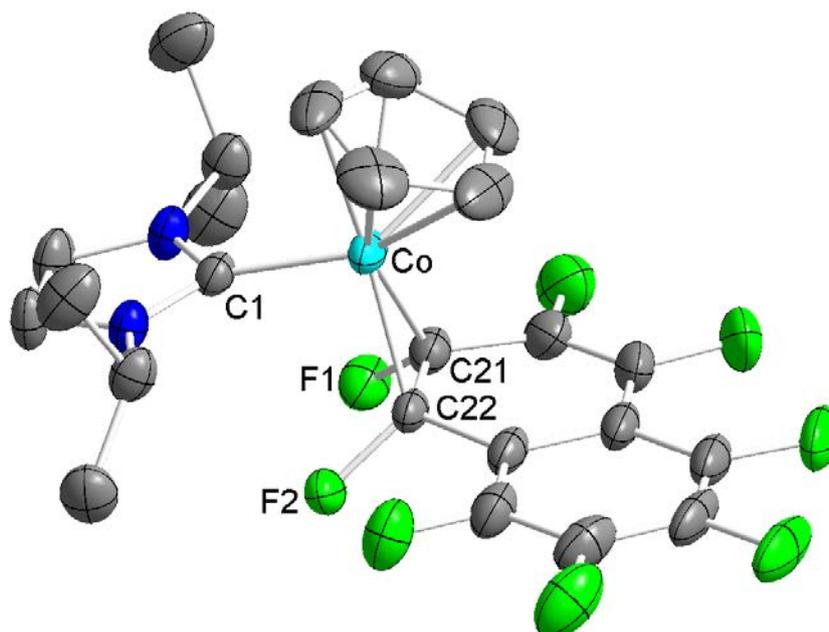


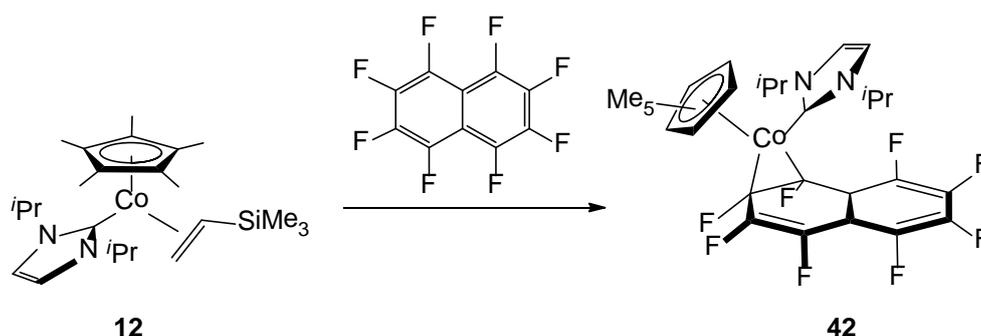
Abbildung 42: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C1 1.9140(3), Co-C21 1.9535(3), Co-C22 1.9462(3), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7249(3), C21-C22 1.4615(3), C21-F1 1.3901(2), C22-F2 1.3799(2), Co- $(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)_{\text{Centroid}}$ 1.8078(3); C1-Co- $(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)_{\text{Centroid}}$ 94.074(8), C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 123.902(7), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)_{\text{Centroid}}$ 142.008(5), Co-C21-F1 118.998(6), Co-C22-F2 120.446(7).

Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **39** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}2d$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit, Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. In beiden Verbindungen ordnen sich die Liganden in einer verzerrt trigonal planaren Struktur um die zentralen Kobaltatome an. Die Bindungslängen des *side-on* koordinierten Aromaten zum Metallatom betragen 1.8124(2) Å für **39** bzw. 1.8078(3) Å für **40** und liegen damit zwischen den Abständen für Co-C1 (1.9111(1) Å in **39**, 1.9140(3) Å in **40**) bzw. Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ (1.7313(1) Å in **39**, 1.7249(3) Å in **40**). Aufgrund des hohen sterischen Anspruches des η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden sind die Winkel C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ mit 125.911(4)° in **39** bzw. 123.902(7)° in **40** und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ -Co- $(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)_{\text{Centroid}}$ mit 139.917(4)° für **39** bzw. 142.008(5)° für **40** im Vergleich zum idealen Winkel von 120° etwas aufgeweitet und somit eine Stauchung der Bindungswinkel C1-Co- $(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)_{\text{Centroid}}$ mit 94.169(3)° in **39** und 94.074(8)° in **40** zu beobachten. Die Abstände der Kohlenstoffatome C21-C22 betragen 1.4450(1) Å im dinuklearen Komplex **39** bzw. 1.4615(3) Å in der mononuklearen Verbindung **40**.

Wie schon für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)$ **36** zu beobachten war liegen die Abstände zwischen den Werten einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und -Einfachbindung, was auf die Rückbindung des Metall-Komplexfragmentes in das antibindende π^* -Orbital des Aromaten und die daraus resultierende Abnahme der Bindungsordnung zurückzuführen ist (vgl. 1.39 Å in freiem Hexafluorbenzol).^[381] Ein weiteres Merkmal beider Verbindungen ist die Abwinkelung der Fluoratome F1 und F2 um ca. 39° aus der Ebene des perfluorierten Aromaten, so dass die Kohlenstoffatome C21 und C22 verzerrt tetraedrisch umgeben sind. Die Bindungsabstände C21-F1 und C22-F2 sind mit durchschnittlich 1.40 Å für die dinukleare Verbindung **39** bzw. 1.39 Å für den mononuklearen Komplex **40** deutlich aufgeweitet im Vergleich zu den Fluoratomen der nicht koordinierten Kohlenstoffatome (durchschnittlich 1.35 Å). Dies ist ebenfalls auf den Übergang der sp^2 -Hybridisierung zu einer sp^3 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome C21 und C22 zurückzuführen. Sämtliche Bindungswinkel und Abstände stehen im Einklang mit den von Perutz *et al.* beobachteten Werten in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$.^[177]

Die Kristallstruktur der dinuklearen Verbindung **39** belegt zusätzlich die Koordination beider Komplexfragmente $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ an einen einzigen Ring des bicyclischen Naphthalinsystems von zwei gegenüberliegenden Seiten. Diese Regioselektivität ist wohl damit zu erklären, dass durch diesen Koordinationsmodus der aromatische Charakter des nicht-koordinierten Ringes erhalten bleibt, was thermodynamisch günstiger ist, als die Koordination zweier Fragmente an beide Molekülhälften.

Während das Pentamethylcyclopentadienyl-substituierte Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ aufgrund des zu hohen sterischen Anspruches nicht mit den perfluorierten Benzolderivaten zur Reaktion zu bringen war, konnte bei der Behandlung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** mit Octafluornaphthalin eine Umsetzung der eingesetzten Edukte unter den üblichen Reaktionsbedingungen beobachtet werden (vgl. Schema 62). Das entstandene Produkt konnte hierbei als die mononukleare Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **42** identifiziert werden.



Schema 62: Umsetzungen von Perfluornaphthalin mit **12**.

Die Zusammensetzung der Verbindung **42** konnte durch Elementaranalyse bestätigt werden. Weiterhin wurde der Komplex mit Hilfe von IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie untersucht werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann das Signal bei 1.07 ppm den Methylgruppen des Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden. Die Methylgruppen des Carbenliganden werden als Dubletts bei 1.19, 1.22, 1.32 und 1.42 ppm detektiert. Die Methinprotonen der Isopropylgruppe werden bei 5.47 und 5.59 ppm als Septetts, die Protonen des Rückgrats bei 6.37 bzw. 6.39 ppm als Dubletts beobachtet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden sämtliche Signale im erwarteten Bereich detektiert.

Die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen ähnlich wie für das Cyclopentadienyl-substituierte Analogon $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** ein komplexes Aufspaltungsmuster mit insgesamt acht Signalen zwischen -137.4 und -181.0 ppm, die sich sowohl in ihren chemischen Verschiebungen als auch in ihren Aufspaltungsmustern sehr ähneln.

Auch bei höheren Temperaturen und einem Überschuss an Komplex **12** konnte keine Bildung einer dinuklearen Verbindung beobachtet werden, was vermutlich auf den zunehmenden sterischen Anspruch des Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ zurückzuführen ist.

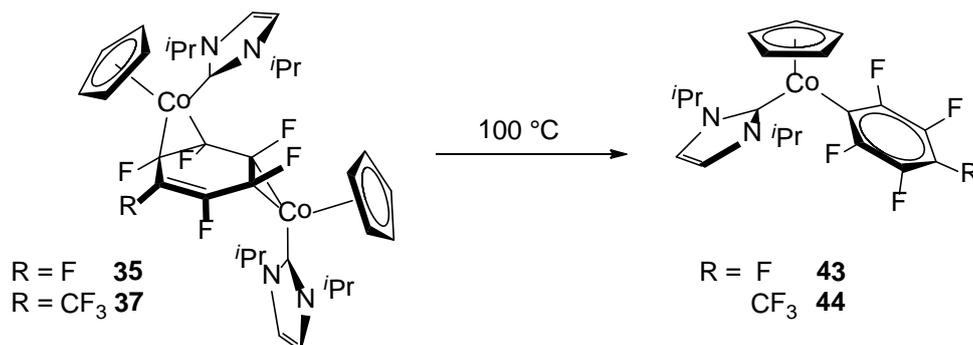
In Tabelle 4 sind noch einmal die wichtigsten Bindungslängen und Winkel der Verbindungen $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **39**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ **36** mit den η^2 -koordinierten Aromaten zusammengefasst.

	36	39	40
Co-C1	1.9054(4)	1.9111(1)	1.9140(3)
Co-Cp	1.7238(4)	1.7313(1)	1.7249(3)
Co-C21	1.9364(3)	1.9600(2)	1.9535(3)
Co-C22	1.9594(5)	1.9422(2)	1.9462(3)
C1-Co-Cp	124.701(7)	125.911(4)	123.902(7)
C1-Co-Ar _F	94.903(7)	94.169(3)	94.074(8)
Cp-Co-Ar _F	140.341(8)	139.917(4)	142.008(5)

Tabelle 4: Bindungslängen und -winkel in den Verbindungen **36**, **39** und **40**.

Im Anschluss an die Synthese der Verbindungen mit η^2 -koordinierten Perfluoraromaten sollte eine mögliche Folgereaktion der Verbindungen **35** bis **42** bezüglich der Insertion des Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ (R = H, Me) in eine oder mehrere der Kohlenstoff-Fluor-Bindungen untersucht werden. Es wurde bereits anfangs erwähnt, dass nach UV-Bestrahlung der Verbindungen keine Umsetzung für die dargestellten *side-on*-Komplexe analog zum Rhodium-Phosphansystem von Perutz und Mitarbeitern beobachtet werden konnte.^[177, 378] Folglich sollte versucht werden die oxidative Addition des perfluorierten Aromaten durch thermische Behandlung zu induzieren.

Beim Erhitzen der η^2 -koordinierten Verbindungen **35** und **37** auf Temperaturen über 90 °C war eine weitere Umsetzung zu beobachten. Die erhaltenen NMR-Spektren zeigten stark verbreiterte Signalsätze was auf die Bildung paramagnetischer Spezies schließen ließ. In den ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Untersuchungen waren keine Signale im fluoridischen Bereich für Metall-gebundene Fluoratome detektierbar. Eine endgültige Aufklärung der Reaktionsprodukte konnte erst durch röntgenographische Untersuchungen der erhaltenen Einkristalle erbracht werden (vgl. Abbildung 43). Dabei handelte es sich bei den erhaltenen Verbindungen um Komplexe der allgemeinen Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{Ar}_\text{F})]$ (Ar_F = C₆F₅, C₇F₈) in welchen der perfluorierte Aromat durch eine formale Einelektronenoxidation des Kobalt-Komplexfragmentes koordiniert wird (vgl. Schema 63).



Schema 63: Darstellung der Verbindungen **43** bis **44** unter Einelektronenoxidation.

Die paramagnetischen Komplexe **43** und **44** wurden IR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie durch Elementaranalyse untersucht.

In den Massenspektren können die Molekülpeaks bei Masse zu Ladungsverhältnissen m/z von 443 für **43** bzw. 493 für **44** detektiert werden. Beide Verbindungen konnten durch Lagerung der Mutterlauge bei -30 °C kristallisiert werden und durch Einkristallstrukturanalyse untersucht werden (vgl. Abbildung 43).

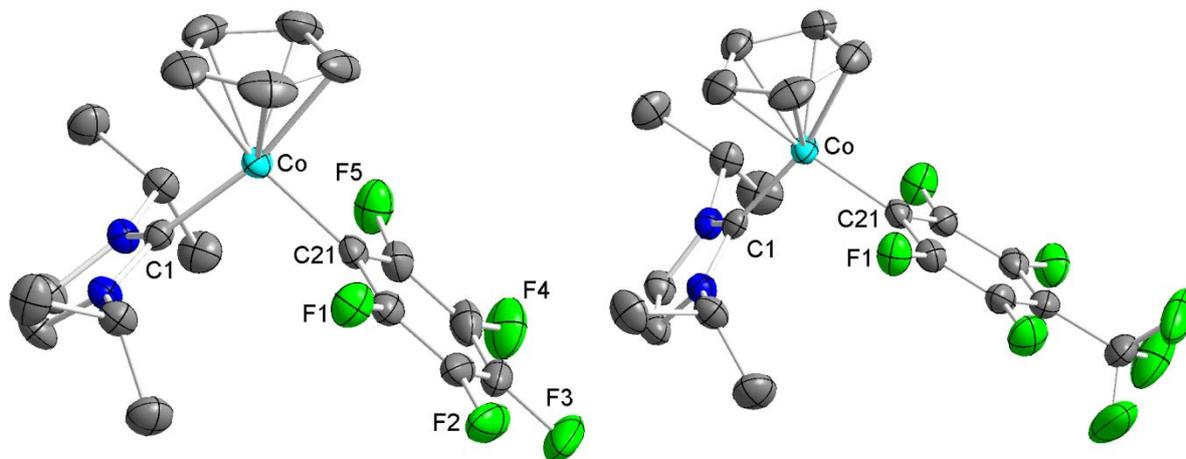


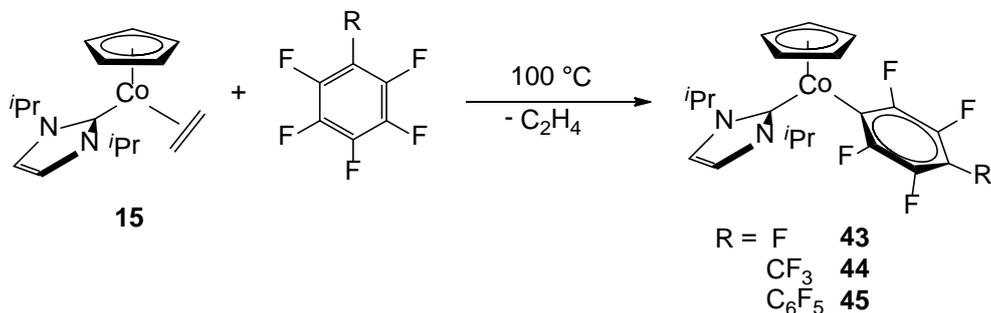
Abbildung 43: Molekülstrukturen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **43** (links) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{C}_7\text{F}_7)]$ **44** (rechts) im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **43** (links): Co-C1 1.9281(2), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7139(2), Co-C21 1.9506(2); C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 132.034(6), C1-Co-C21 96.593(5), C21-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 131.334(6). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **44** (rechts): Co-C1 1.9944(4), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7812(23), Co-C21 1.9769(24); C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 131.187(61), C1-Co-C21 95.506(61), C21-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{Centroid}}$ 132.884(68).

Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **43** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{C}_7\text{F}_7)]$ **44** in der monoklinen Raumgruppe Cc , ebenfalls mit einer

Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Beide Kobaltatome sind verzerrt trigonal planar von den drei Liganden umgeben. Während die Bindungswinkel $C1-Co-(\eta^5-C_5H_5)_{Centroid}$ mit $132.034(6)^\circ$ für **43** bzw. $131.187(61)^\circ$ für **44** und $C21-Co-(\eta^5-C_5H_5)_{Centroid}$ mit $131.334(6)^\circ$ für **43** bzw. $132.884(68)^\circ$ für **44** im Vergleich zum idealen Bindungswinkel von 120° etwas aufgeweitet sind, ist der Winkel $C1-Co-C21$ $96.593(5)^\circ$ in **43** bzw. $95.506(61)^\circ$ in **44** verkleinert. Dies ist erneut auf den sterischen Anspruch des η^5 -koordinierten Cyclopentadienylrings zurückzuführen. Die Bindungsabstände $Co-C1$ und $Co-(\eta^5-C_5H_5)_{Centroid}$ liegen mit $1.9281(2)$ Å (**43**) bzw. $1.9944(4)$ Å (**44**) und mit $1.7139(2)$ Å (**43**) bzw. $1.7812(23)$ Å (**44**) im typischen Bereich für Kobaltkomplexe mit dem Komplexfragment $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)]$. Die Bindungslängen für das Kobaltatom und dem *ipso*-Kohlenstoffatom der perfluorierten Aromaten $Co-C21$ betragen $1.9506(2)$ Å beim pentafluoroaryl-substituierten Komplex **43** und $1.9769(24)$ Å für das heptafluorotolyl-substituierte Komplexfragment **43**. Sie liegen somit im gleichen Bereich, wie es in den literaturbekannten Komplexen $[(\eta^6-C_6H_5CH_3)Co(C_6F_5)_2]$ (1.93 Å) aus der Gruppe von Radonovich *et al.* und in $[Co(C_6F_5)(CO)_3(PPh_3)]$ (2.01 Å) von Gipson und Mitarbeitern beobachtet werden konnte.^[382-383] Die Bindungslängen innerhalb des Aromaten liegen mit 1.37 bis 1.39 Å (in Verbindung **43**) bzw. 1.41 bis 1.44 Å (in Verbindung **44**) für die C–C-Bindungen und mit 1.35 bis 1.37 Å (in Verbindung **43**) bzw. 1.39 bis 1.40 Å (in Verbindung **44**) für die C–F-Abstände im erwarteten Bereich für Fluoraromaten. Der Winkel der durch die Ebenen des Cyclopentadienylliganden und die Ebene der perfluorierten Aromaten beschrieben wird beträgt 41.4° in Verbindung **43** während der entsprechende Winkel für **44** mit 43.7° im Vergleich dazu nur minimal aufgeweitet ist. Eine ähnliche Beobachtung ist für die Winkel der Ebenen des Cyclopentadienylliganden und des Imidazolin-Grundgerüsts zu sehen (39.0° in **43**; 42.0° in **44**). Die dihedralen Winkel, die durch die Ebenen des NHC-Liganden und des perfluorierten Aromaten beschrieben werden betragen entsprechend 79.8° in **43** und 84.8° in **44**.

Die Verbindungen $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(C_6F_5)]$ **43** und $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(C_7F_7)]$ **44** können auch analog durch die direkte Umsetzung von $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$ **15** mit Hexafluorbenzol bzw. Octafluortoluol bei Reaktionstemperaturen ab $100^\circ C$ erhalten werden (vgl. Schema 64). Durch Behandlung von **15** mit Decafluorbiphenyl

konnte auch das entsprechende $C_{12}F_9$ -substituierte Derivat $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(C_{12}F_9)]$ **45** dargestellt werden.



Schema 64: Direkte Darstellung der Verbindungen **43** bis **45**.

Die Verbindung $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(C_{12}F_9)]$ **45** wurde ebenfalls durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie untersucht. Im Massenspektrum findet sich ein Signal mit einem Masse zu Ladungsverhältnis m/z von 591, welches der Masse des Komplexes entspricht. Durch Lagerung der Mutterlauge konnte von Verbindung **45** Einkristalle erhalten werden. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen ist in Abbildung 44 gezeigt.

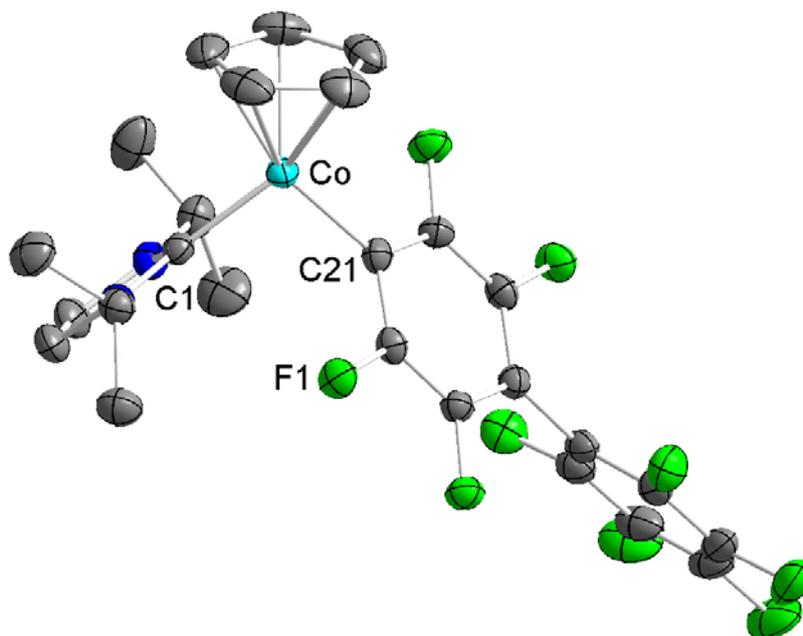


Abbildung 44: Molekülstruktur von $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(C_{12}F_9)]$ **45** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C1 1.9224(4), Co-($\eta^5-C_5H_5$)_{Centroid} 1.7209(6), Co-C21 1.9523(5); C1-Co-($\eta^5-C_5H_5$)_{Centroid} 132.986(35), C1-Co-C21 93.799(23), C21-Co-($\eta^5-C_5H_5$)_{Centroid} 132.230(34), C23-C24-C27-C28 122.206(52).

Der Komplex **45** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Die Liganden umgeben das zentrale Kobaltatom, ebenfalls wie in Verbindung **43** und **44** in einer verzerrt trigonal planaren Anordnung mit vergleichbarer Verzerrung der Winkel von $132.986(35)^\circ$ zwischen $C1-Co-(\eta^5-C_5H_5)_{\text{Centroid}}$ sowie $132.230(34)^\circ$ zwischen $C21-Co-(\eta^5-C_5H_5)_{\text{Centroid}}$ und $93.799(23)^\circ$ zwischen $C1-Co-C21$. Auch die Bindungslängen liegen mit $1.9224(4) \text{ \AA}$ für $Co-C1$, $1.7209(6) \text{ \AA}$ für $Co-(\eta^5-C_5H_5)_{\text{Centroid}}$ und $1.9523(5) \text{ \AA}$ für $Co-C21$ im erwarteten Bereich. Der Torsionswinkel der beiden perfluorierten Phenylringe im Biphenylliganden beträgt $122.206(52)^\circ$.

Bei der Darstellung der drei Verbindungen $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(C_6F_5)]$ **43**, $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(C_7F_7)]$ **44** und $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(C_{12}F_9)]$ **45** kann es sich nicht um das einzige Reaktionsprodukt handeln. Stattdessen stellte sich die Frage nach dem Verbleib des ehemals an C21 gebundenen Fluoratoms. Da die Ausbeuten bei allen drei Verbindungen unter 50 % lagen, sowie ähnliche Reaktionsverläufe an Kobaltkomplexen aus den Arbeiten von Holland *et al.* bekannt waren, war es zunächst naheliegend, dass es sich beim zweiten Produkt um den entsprechenden Fluorokomplex handeln müsste.^[375-376] Dieser wäre sowohl als mononukleare Verbindung $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(F)]$ oder aber als ein Fluor-verbrückter dinuklearer Komplex $\{[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(F)]_2\}$ vorstellbar (vgl. Abbildung 45). Es ist im Rahmen dieser Arbeit allerdings weder gelungen ein solches Nebenprodukt kristallographisch zu untersuchen noch mit anderen analytischen Methoden nachzuweisen.

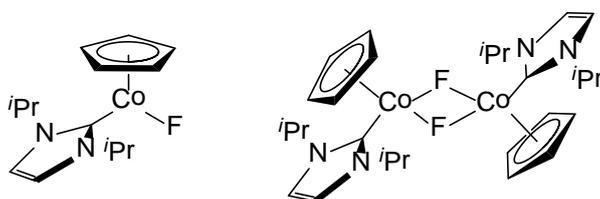
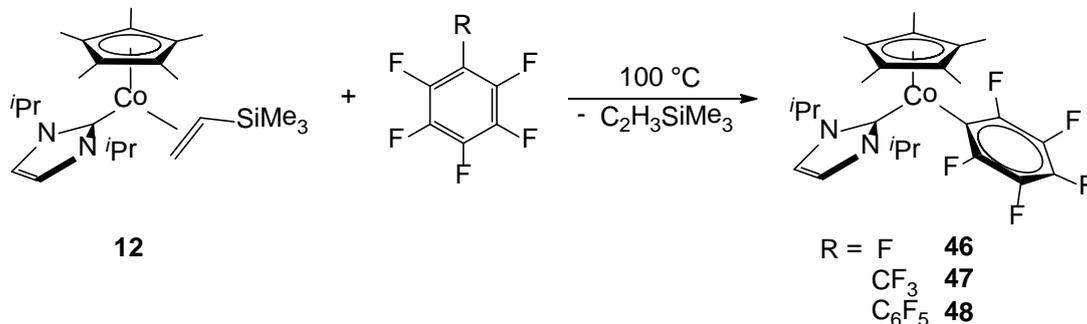


Abbildung 45: Mögliche Nebenprodukte der Umsetzung von **15** mit Fluoraromaten bei 100°C .

Wird eine Lösung der Verbindung $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$ **15** und Octafluornaphthalin bzw. die Komplexe $\{[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)]_2(\eta^2, \eta^2-C_{10}F_8)\}$ **39** $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_{10}F_8)]$ **40** unter Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung der paramagnetischen Co(II)-Verbindungen **43** bis **45** behandelt, so kann

bei Temperaturen bis 110 °C keine weitere Umsetzung außer die Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)$ **39** beobachtet werden. Bei Reaktionstemperaturen ab 130 °C konnte die Zersetzung von **39** beobachtet werden. Die stark verbreiterten Signale in den erhaltenen NMR-Spektren deuten erneut auf die Bildung paramagnetischer Bestandteile hin. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht geklärt werden, ob es sich bei dem erhaltenen dunklen Feststoff um eine zu **43** bis **45** isostrukturelle Verbindung des Perfluornaphthalins handelt.

Unter den analogen Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Komplexe **43** bis **45** wurde die Pentamethylcyclopentadienyl-substituierte Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** mit den perfluorierten Aromaten Hexafluorbenzol, Octafluortoluol und Decafluorbiphenyl umgesetzt. Es wurde keine Bildung von *side-on* koordinierten Verbindungen bei Temperaturen bis 80 °C zu beobachtet. Bei Temperaturen um 100 °C konnten jedoch die entsprechenden isostrukturellen paramagnetischen Co(II)-Analoga $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **46**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{C}_7\text{F}_7)]$ **47** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{C}_{12}\text{F}_9)]$ **48** synthetisiert und charakterisiert werden (vgl. Schema 65).



Schema 65: Darstellung der Verbindungen **46** bis **48** unter Einelektronenoxidation.

Die Verbindungen **46** bis **48** konnten durch IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

In den Massenspektren konnten für alle drei Verbindungen die Molekülpeaks bei Masse zu Ladungsverhältnissen m/z von 513 für **46**, 563 für **47** und 661 für **48** detektiert werden. Von den Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **46** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{C}_7\text{F}_7)]$ **47** konnten durch Lagerung der Mutterlauge bei -30 °C geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden (vgl. Abbildung 46). Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{C}_{12}\text{F}_9)]$ **48** konnte zwar

kristallographisch nicht nachgewiesen werden, es kann aber aufgrund der restlichen analytischen Daten davon ausgegangen werden, dass die Verbindung analog zu den vorherig gezeigten Verbindungen **43** bis **47** entsteht.

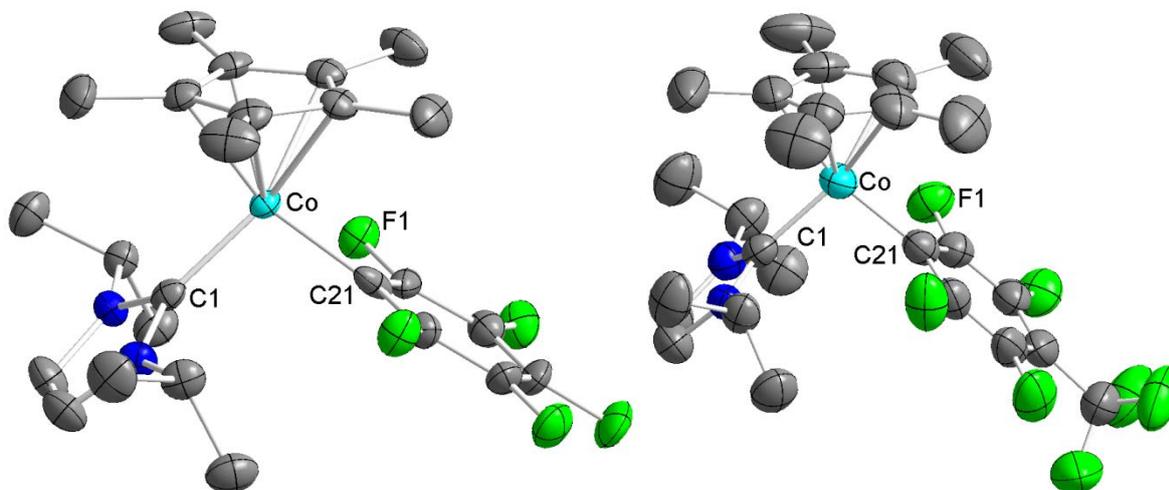


Abbildung 46: Molekülstrukturen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **46** (links) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_7\text{F}_7)]$ **47** (rechts) im Kristall (Schwingeellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **46** (links): Co-C1 1.8973(18), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.6895(16), Co-C21 1.9590(22); C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 133.707(55), C1-Co-C21 97.647(46), C21-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 128.635(53). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **47** (rechts): Co-C1 1.9362(4), Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 1.7198(4), Co-C21 1.9454(3); C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 135.197(10), C1-Co-C21 95.102(8), C21-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 129.675(10).

Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **46** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_7\text{F}_7)]$ **47** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, ebenfalls mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Die Verbindungen stellen die Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Analoga zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **43** bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_7\text{F}_7)]$ **44** dar. Auch hier sind beide Kobaltatome verzerrt trigonal von den drei Liganden koordiniert. Die Bindungswinkel C1-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 133.707(55)° in **46** bzw. 135.197(10)° in **47** sind im Vergleich zu den Cyclopentadienyl-substituierten Analoga nur geringfügig aufgeweitet (132.034(6)° für **43** und 131.187(61)° für **44**), während die Winkel C21-Co- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_{\text{Centroid}}$ 128.635(53)° (**46**) und 129.675(10)° (**47**) (vgl. 131.334(6)° für **43** und 132.884(68)° für **44**) leicht gestaucht sind. Die Winkel C1-Co-C21 sind mit 97.647(46)° für **46** und 95.102(8)° für **47** (verglichen mit 96.593(5)° in **43** und 95.506(61)° in **44**) beinahe identisch. Die Bindungslängen Co-C1 sind mit

1.8973(18) Å in **46** bzw. 1.9362(4) Å in **47** leicht um 0.03 bis 0.06 Å verkürzt. Die Abstände des Kobaltatoms zu den perfluorierten Aromaten betragen 1.9590(22) Å in **46** und 1.9454(3) Å in **47** sowie 1.6895(16) Å (**46**) und 1.7198(4) Å (**47**) für Co-(η^5 -C₅Me₅)_{Centroid}. Auch diese Abstände stehen in Übereinstimmung sowohl mit den bisherig beobachteten Werten sowie für die oben diskutierten literaturbekannten Komplexen.^[382-383]

In Tabelle 5 sind abschließend sämtliche Bindungslängen und Bindungswinkel der paramagnetischen Co(II)-Komplexe **43** bis **47** aufgelistet.

	43	44	45	46	47
Co-C1	1.9281(2)	1.9944(4)	1.9224(4)	1.8973(18)	1.9362(4)
Co-Cp	1.7139(2)	1.7812(23)	1.7209(6)	1.6895(16)	1.7198(4)
Co-C21	1.9506(2)	1.9769(24)	1.9523(5)	1.9590(22)	1.9454(3)
C1-Co-Cp	132.034(6)	131.187(61)	132.986(35)	133.707(55)	135.197(10)
C1-Co-C21	96.593(5)	95.506(61)	93.799(23)	97.647(46)	95.102(8)
Cp-Co-C21	131.334(6)	132.884(68)	132.230(34)	128.635(53)	129.675(10)

Tabelle 5: Wichtigste Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **43** bis **47**.

Ähnlich wie bei den Umsetzungen zu den Verbindungen [(η^5 -C₅H₅)Co(ⁱPr₂Im)(C₆F₅)] **43**, [(η^5 -C₅H₅)Co(ⁱPr₂Im)(C₇F₇)] **44** und [(η^5 -C₅H₅)Co(ⁱPr₂Im)(C₁₂F₉)] **45** ist auch bei der Darstellung der Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Analoga **46** bis **48** die Frage nach dem Verbleib des ehemals an C21-gebundenen Fluoratoms ungeklärt. Weder kristallographisch noch durch andere gängige Analysemethoden konnte der vermutete Fluoridokomplex nachgewiesen werden.

Bei thermischer Behandlung des *side-on* koordinierten Octafluornaphthalinkomplexes **42** konnte wie schon für die Cyclopentadienyl-substituierten Verbindungen [(η^5 -C₅H₅)Co(ⁱPr₂Im)]₂(η^2, η^2 -C₁₀F₈) **39** und [(η^5 -C₅H₅)Co(ⁱPr₂Im)(η^2 -C₁₀F₈)] **40** keine weitere Reaktion zu ähnlichen paramagnetischen Co(II)-Verbindungen beobachtet werden.

Es konnte also gezeigt werden, dass das Komplexfragment [(η^5 -C₅H₅)Co(R₂Im)] in der Lage ist verschiedene perfluorierte Aromaten im η^2 -Modus zu koordinieren, was in der Bildung dinuklearer Verbindungen der allgemeinen Form

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{R}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-Ar}_\text{F})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \textit{iPr}$; $\text{Ar}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_6, \text{C}_7\text{F}_8, \text{C}_8\text{F}_{10}$) resultierte. Im Falle des Perfluornaphthalins war dabei die Isolierung des mononuklearen Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** möglich, welcher in Lösung langsam in die entsprechende dinukleare Verbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **39** umlagert, was sowohl ^1H - als auch ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt werden konnte. Für die entsprechenden Umsetzungen des Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** konnte unter analogen Reaktionsbedingungen keine Bildung *side-on* koordinierter Verbindungen mit Perfluoraromaten beobachtet werden. Lediglich für die Umsetzung mit Octafluornaphthalin konnte der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **42** erhalten werden, welcher vermutlich aufgrund des erhöhten sterischen Anspruches des Kobaltkomplexfragmentes keine Bildung von dinuklearen Verbindungen zeigt.

Sowohl die Bestrahlung der erhaltenen *side-on* koordinierten Komplexe, als auch die photochemischen Umsetzungen der Ausgangsverbindungen führten nicht zur Insertion des Kobalt-Komplexfragmentes in eine Kohlenstoff-Fluor-Bindung. Bei thermischer Behandlung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** in Anwesenheit von Fluoraromaten konnten Produkte einer formalen Einelektronenoxidation des Kobaltkomplexes zu paramagnetischen Verbindungen des allgemeinen Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{Ar}_\text{F})]$ ($\text{Ar}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_5$ **43**, C_7F_7 **44**, C_{12}F_9 **45**) erhalten werden. Unter den analogen Reaktionsbedingungen konnte auch das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})]$ mit denselben Fluoraromaten zu den entsprechenden Verbindungen **46** bis **48** zur Reaktion gebracht werden. Der endgültige Verbleib des ehemals am Aromaten gebundenen Fluoratoms konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden und es konnten nicht die Bildungen entsprechender Fluorokomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{F})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) nachgewiesen werden.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Bemerkungen

4.1.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht explizit in der Versuchsdurchführung vermerkt, wurden alle Arbeitsschritte bei Raumtemperatur durchgeführt. Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit vieler eingesetzter und dargestellter Verbindungen wurden alle Arbeitsvorgänge, die diese Verbindungen involvierten, unter Luftausschluss durchgeführt. Hierzu wurden sämtliche Reaktions- und Vorratsgefäße über Schlauchverbindungen an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen, dreimal bis zu einem Druck von 10^{-2} bis 10^{-3} mbar evakuiert und unter Argonatmosphäre gesetzt. Das verwendete Argon wurde ohne weitere Trocknung eingesetzt. Die Einwaage der Feststoffe erfolgte unter Argonatmosphäre in verschiedenen Gloveboxen der Firma BRAUN bzw. der Firma Innovative Technology oder über klassische Schlenktechnik.

4.1.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und mit Argon gesättigt, vor ihrer Verwendung frisch abdestilliert oder in Schlenkgefäßen unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.^[384] Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et_2O) und Toluol wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet (Ketyl-trocknung). *n*-Hexan und *n*-Pentan wurden über Lithiumaluminiumhydrid, Dichlormethan und Chloroform über Calciumhydrid bzw. über Al_2O_3 (basisch, akt. 0) getrocknet.

4.1.3 Startmaterialien

Alle Startmaterialien wurden von kommerziellen Quellen, meist von der Firma ABCR, bezogen und in der Regel ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

4.1.4 Analytische Methoden

Mikroelemetaranalyse

Die Elementaranalysen durch Verbrennungsanalyse wurden mit dem Gerät ELEMENTAR Vario Micro Cube (C, H, N, S) bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

GC-MS-Untersuchungen

Die GC-MS-Untersuchungen wurden an einem VARIAN 320-MS-Massenspektrometer (70 eV) durchgeführt, dem ein VARIAN 450-GC Gas-Chromatograph vorgeschaltet war. Der Gaschromatograph war mit einer 30 m langen VARIAN factor FOUR Silica-Kapillarsäule ausgestattet, die einen Innendurchmesser von 0.25 mm hatte. Als Trägergas diente Helium mit einer Durchflussrate von 1 mL/min. Die Starttemperatur von 80 °C wurde zwei Minuten gehalten, anschließend mit einer Heizrate von 20 K/min auf 280 °C erhitzt und zehn Minuten gehalten. Die Splitverhältnisse wurden individuell auf die Konzentrationen der Proben abgestimmt. In der Regel wurde Diethylether als Lösungsmittel gewählt.

Cyclovoltametrie

Cyclovoltametrische Messungen wurden in einer Glovebox unter einer trockenen Argon-Atmosphäre mit einem GAMRY INSTRUMENTS REFERENCE 600 POTENTIOSTAT durchgeführt. Eine Standard-Drei-Elektroden-Anordnung wurde zur Messung genutzt. Diese beinhaltet eine Platin-Arbeits Elektrode, eine Platindraht-Gegenelektrode und eine Silberdraht-Referenzelektrode. Das Potential des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaares ($\text{Fc}^{0/+}$) wurde zu 0.43 V in THF bestimmt.

4.1.5 Spektroskopische Untersuchungen

EI-MS-Spektren wurden an einem VARIAN MAT 3830 (70 eV, Quellentemperatur variabel) aufgenommen. Die Probenvorbereitung für die Elektronenstoßionisation (EI) erfolgte durch Einschmelzen der festen Probensubstanz unter Argon in eine Glaskapillare.

Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem NICOLET 380 FT-IR Spektrometer der Firma Fischer Scientific als KBr-Pressling oder mit einer ATR-Einheit in Substanz gemessen. Bei den Angaben wurden folgende Zuordnungen getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br).

Bemerkung zur Auswertung von IR-Spektren

Die Zuordnung der Schwingungsbanden in den IR-Spektren wurde lediglich für charakteristische Schwingungen mit Hilfe von in der Literatur tabellierten Werten durchgeführt.^[385-388] Dabei wurden folgende Abkürzungen getroffen: ν_{ij} : Streckschwingung der Atome i und j (für C-H Schwingungen im Speziellen gilt $\nu_{=CH}$: C–H-Streckschwingung von C-Atomen mit C–C-Doppelbindung, ν_{CH} : C-H-Streckschwingung von Alkanen), γ : Gerüstschwingungen, δ : Deformationsschwingungen, ip: Schwingungen in der Ebene (in plane), oop: Schwingungen aus der Ebene (out of plane), sy: symmetrisch, as: antisymmetrisch.

Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Avance 200, DRX-300, Avance 400 und Avance 500 der Firma BRUKER bei 296 K aufgenommen. Alle Spektren wurden entsprechend der Empfehlung durch IUPAC referenziert.^[389] Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), H_3PO_4 (85% In Wasser, ^{31}P), Cl_3CF (^{19}F) und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (^{11}B) als externen Standard. Als interner Standard dienen die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel für die Protonen-NMR-Spektren (^1H : C_6D_6 , 7.15 ppm, Toluol- d^8 2.08 ppm, Aceton- d^6 2.05 ppm, THF- d^8 1.72 ppm, CD_2Cl_2 5.32 ppm, CDCl_3 7.26 ppm) und die Resonanzen des natürlich auftretenden ^{13}C -Isotops in den Kohlenstoff-NMR-Spektren (^{13}C : C_6D_6 , 128.06 ppm, Toluol- d^8 20.43 ppm, Aceton- d^6 29.84 ppm, THF- d^8 67.21 ppm, CD_2Cl_2 53.84 ppm, CDCl_3 77.17 ppm).^[390] Alle im Folgenden aufgeführten ^{13}C -NMR-Spektren sind ^1H -Breitband entkoppelt. Die Kopplungskonstanten (J) werden in Hertz [Hz] ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Für die Multiplizitäten der Signale wurden folgende

Abkürzungen getroffen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breit, v = virtuell. Zur Zuordnung der NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: aryl = Protonen oder Kohlenstoffatome von Aromaten; tiefgestelltes i, o, m und p = Protonen oder Kohlenstoffatome in *ipso*-, *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung an Aromaten; CHCH = Protonen im Rückgrat der NHC-Liganden, NCCN = Kohlenstoffatome im Rückgrat der NHC-Liganden; NCN = Carben-Kohlenstoffatom. Proben von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindungen wurden grundsätzlich unter Inertgasbedingungen abgefüllt und die NMR-Rohre unter Vakuum abgeschmolzen.

Bemerkung zur Auswertung von NMR-Spektren

Sofern es die Multiplizität und Intensitätsverteilung (nach Binomialverteilung) der Signale zuließen, wurde für Spektren höherer Ordnung (z. B. die AA'BB'-Spinsysteme von Aryl-Substituenten) eine Auswertung erster Ordnung vorgenommen. Waren diese Kriterien nicht erfüllt, wurden die entsprechenden Signale als Multipletts aufgeführt. Die Resonanzen der Methinprotonen der Isopropylgruppe, die in der Regel virtuelle Septetts sind (gegeben falls die Methylprotonen als Kopplungspartner magnetisch inäquivalent sind), wurden grundsätzlich als Septetts aufgeführt.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit einiger Verbindungen in den gängigen deuterierten Lösemitteln, konnte in einigen Fällen die Detektion sehr schwacher Resonanzen nicht bewerkstelligt werden. Auch eine Erhöhung der Pulszahl führte nur teilweise zum Erfolg. Des Weiteren besitzt der zentrale ^{59}Co -Kern der Verbindungen einen Kernspin von $7/2$ und ein Quadrupolmoment, was die Detektion der direkt an das Metall gebundenen Kerne zusätzlich erschwert. Dies machte sich vor allem bei der Detektion der Carbenkohlenstoffatome einiger Verbindungen bemerkbar.

NMR-Zeitverlaufs- und VT-Messungen

Für die NMR-Zeitverlaufsmessungen wurden die Reaktanden in einem NMR-Rohr zusammengegeben, das Solvens aufkondensiert und das NMR-Rohr unverzüglich abgeschmolzen. Die Probe wurde anschließend in das NMR-Spektrometer gegeben,

wobei der Probenkopf zuvor auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Für die Messreihen wurden Makros programmiert, um durch eine bestimmte Anzahl so genannter „Dummy-Scans“ die gleichen Zeitintervalle zwischen jeder Messung zu gewährleisten.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

4.2.1 Eduktsynthesen nach Literaturvorschrift

KC₈ wurde analog zur Literaturvorschrift dargestellt und ohne weitere Analytik eingesetzt.^[391-392]

[CoCl₂] • 1.5 THF wurde analog zur Literaturvorschrift dargestellt und ohne weitere Analytik eingesetzt.^[393]

Die Darstellung der folgenden Verbindungen erfolgte analog zu den in der Literatur angegebenen Synthesen. Zum Vergleich sind die NMR-Spektren angegeben.

1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (Me₂Im)^[16, 133]

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ_H / ppm = 3.43 (s, 6 H, CH₃), 6.70 (s, 2 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_C / ppm = 37.4 (CH₃), 120.2 (NCCN), 214.6 (NCN).

1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden (iPr₂Im)^[16, 133]

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ_H / ppm = 1.27 (d, 12 H, iPr-CH₃), 4.40 (sept, 2 H, iPr-CH), 6.63 (s, 2 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_C / ppm = 24.3 (iPr-CH₃), 52.1 (iPr-CH), 115.7 (NCCN), 211.9 (NCN).

1,3-Di-tert-butylimidazolin-2-yliden (tBu₂Im)^[394-395]

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ_H / ppm = 1.50 (s, 18 H, CH₃), 6.78 (s, 2 H, CHCH).

4.2.2 Modifizierte Synthesevorschriften

Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien

2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-Tetramethyl- γ -Pyrone

In einem 2 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Innenthermometer werden 500 mL absolutiertes Methanol vorgelegt. Man gibt langsam 80.0 g (1.43 mol) KOH sowie 10.6 g (0.43 mol) LiCl hinzu, wobei sich die Lösung stark erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden dem Gemisch innerhalb von 10 Minuten 425 mL (4.01 mol) frisch abrotiertes Diethylketon zugetropft. Anschließend wird die Reaktionstemperatur mit Hilfe eines Wasserbades auf 30 °C erhöht und über einen Zeitraum von zehn bis zwölf Stunden 666 mL (10.8 mol) Acetaldehyd über einen auf 0 °C gekühlten Tropftrichter (Eiskühlung) zugetropft. Hierbei ist darauf zu achten die Reaktionstemperatur in einem Bereich zwischen 30 und 35 °C zu halten, was über die Zutropf-Geschwindigkeit des Acetaldehyds steuerbar ist. Während der Zugabe ist ein Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb über grün nach dunkelrot zu beobachten. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und schließlich mit verdünnter HCl-Lösung unter Eiskühlung vorsichtig neutralisiert. Die exakte Einstellung des pH-Wertes (pH ~ 7) erfolgt mit Na₂CO₃. Die organische Phase wird dreimal mit je 150 mL H₂O gewaschen. Die wässrige Phase wird nun schwach angesäuert und nochmals mit zwei bis drei Portionen je 100 mL Diethylether nachgewaschen. Nach Abdestillation der Lösungsmittel Methanol und Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen fraktionierend bei vermindertem Druck destilliert (20 cm Vigreux-Kolonnen, gekühlte Vorlage).

Ausbeute: 363.0 g (2.32 mol, 58 %) einer gelben Flüssigkeit.

Siedetemperatur: 65-125 °C (10-15 Torr, 2. Fraktion).

2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon

363 g (2.32 mol) des 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-Tetramethyl- γ -Pyrone werden in 100 mL Toluol gelöst und mit 41.0 g (0.22 mol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt. Die Mischung wird für 20 Stunden bei 120 °C und anschließend für weitere zwei Stunden bei 135 °C am Wasserabscheider erhitzt (zu erwartende Wassermenge: ~ 45 mL). Das sich hierbei bildende Wasser der Reaktion sowie das Kristallwasser der *p*-Toluolsulfonsäure werden so abgeschieden. Die zurückbleibende dunkelbraune Lösung wird mit wenig Na₂CO₃ neutralisiert und dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen. Nach zweimaligem Waschen der wässrigen Phase mit je 50 mL Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und vom Trockenmittel abfiltriert. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels bei Normaldruck erfolgt die Produktreinigung durch fraktionierende Destillation im Vakuum (20 cm Vigreux-Kolonnen). Bei einem Druck von bis zu 30 Torr und einer Siedetemperatur von bis zu 85 °C wird ein α,β -ungesättigtes Keton abdestilliert, das als Nebenprodukt entsteht.

Ausbeute: 171.3 g (1.24 mol, 53 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Siedetemperatur: 80-83 °C (1-15 Torr, 5. und 6. Fraktion).

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien

33.2 g (1.36 mol) Magnesiumspäne werden zur Aktivierung im Hochvakuum mit einer Heißluftpistole ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Späne mit 100 mL Diethylether überschichtet und vorsichtig mit 1.00 mL (16.0 mmol) purem Methyljodid versetzt. Anschließend werden weitere 84.0 mL (1.34 mol) Methyljodid in 600 mL Diethylether langsam zutropft. Die Geschwindigkeit des Zutropfens wird so reguliert, dass immer ein leichtes Refluxieren der Reaktionslösung gewährleistet ist. Dabei ist ein Farbumschlag nach grauschwarz zu beobachten.

Nach beendeter Zugabe des Methyljodids werden dem entstandenen *Grignard*-Reagenz 171 g (1.24 mol) 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon gelöst in 50 mL Diethylether unter Rückflusskühlung über einen Zeitraum von 5 Stunden zutropft, wobei sich die Reaktionslösung stark erwärmt. Die zuvor schwarze

Lösung wird dabei zu einer milchigen zähflüssigen Suspension (KPG-Rührer verwenden) welche für weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird die Mischung auf Eis (5 L Becherglas) gegeben und mit 200 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Die wässrige Phase wird unter Schutzgas fünfmal mit je 300 mL Diethylether extrahiert. Um überschüssige HCl zu entfernen, werden der organischen Phase nochmals wenige Magnesiumspäne hinzugegeben und zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Trocknung über MgSO_4 wird der Ether bei Raumtemperatur abdestilliert und das Rohprodukt mittels fraktionierender Vakuumdestillation aufgereinigt (20 cm Vigreux-Kolonnen). Bei der abschließenden Destillation sollte die Ölbadtemperatur $60\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreiten.

Ausbeute: 125.1 g (0.92 mol, 74 %) einer farblosen Flüssigkeit, die sich an Luft langsam gelblich verfärbt.

Siedetemperatur: $30\text{ }^\circ\text{C}$ (1-15 Torr, Ölbadtemperatur $55\text{ }^\circ\text{C}$).

$^1\text{H NMR}$ (200.1 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6) δ_{H} / ppm = 0.98 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, CH_3), 1.73 (s, 3 H, CH_3), 1.78 (s, 3 H, CH_3), 2.40 (q, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, CH).

Darstellung von Kobaltocen

Es werden 6.00 g (250 mmol) Natriumhydrid in 250 mL THF aufgenommen und anschließend der Suspension 20.7 mL (250 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien zugetropft, wobei Diwasserstoff dem Reaktionsgemisch entweicht. Das Ende der Reaktion kann anhand der Bläschenbildung am Überdruckventil beobachtet werden. Die gelbliche Suspension wird von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und direkt in der nächsten Reaktionsstufe weiterumgesetzt.

Es werden 15.0 g (116 mmol) wasserfreies Kobalt(II)chlorid in 300 mL THF suspensiert. Anschließend wird die zuvor frisch zubereitete Lösung an NaCp dem Reaktionsgemisch langsam zugetropft. Bereits nach wenigen Minuten verfärbt sich die Reaktionslösung unter leichter Erwärmung schwarz und wird nach beendeter Zugabe über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden anschließend im Vakuum entfernt, der schwarze Rückstand getrocknet und in eine Sublimationsapparatur überführt. Zur Aufreinigung des Rohprodukts wird das

erhaltene Kobaltocen bei 100 °C im Vollvakuum aus dem Rückstand heraus sublimiert.

Ausbeute: 10.7 g (56.6 mmol, 49 %) eines schwarzen kristallinen Feststoffes.

IR (ATR [cm^{-1}]): 3162 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3083 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2985 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2937 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2763 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2685 (w), 2634 (w), 1673 (m), 1607 (m), 1526 (m), 1488 (m), 1415 (s), 1373 (m), 1301 (m), 1256 (m), 1241 (w), 1216 (m), 1151 (w), 1136 (w), 1105 (m), 1038 (m), 994 (vs), 939 (m), 879 (w), 863 (w), 831 (w), 775 (vs).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ ^[172]

Es werden 9.75 g (28.5 mmol) $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in 80 mL Dichlormethan gelöst. Nun werden 3.76 mL (3.16 g, 39.5 mmol) 1,3-Cyclohexadien sowie ein Äquivalent Pentamethylcyclopentadien (4.62 mL, 3.88 g, 28.5 mmol) zugegeben. Die dunkle Lösung wird für 45 Minuten refluxiert und anschließend ein weiteres Äquivalent Pentamethylcyclopentadien (4.62 mL, 3.88 g, 28.5 mmol) zugegeben. Nach zwei Stunden Rühren unter Reflux ist ein Farbumschlag von schwarz nach grün zu beobachten. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird ein dunkelgrüner Feststoff erhalten, der für den nächsten Reaktionsschritt verwendet werden kann.

Ausbeute: 14.2 g (98 %) eines dunkelgrünen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 23 °C, CDCl_3) δ_{H} / ppm = 1.83 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, 23 °C, CDCl_3) δ_{C} / ppm = 10.3 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 96.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). Die Resonanz des Kohlenstoffatoms des Carbonylliganden konnte nicht detektiert werden.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2(\text{CO})]$ ^[172]

In einem 500 mL Rundkolben werden 14.0 g (55.8 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ in 60 mL Diethylether gelöst. In einem zweiten Kolben werden 14.2 g (55.8 mmol) elementares Iod in 150 mL Diethylether gelöst und in den ersten Rundkolben mit

Hilfe einer Teflonkanüle überführt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für eine Stunde bei Raumtemperatur unter Freisetzung von CO gerührt, wobei ein schwarzer Niederschlag ausfällt. Die dunkle Suspension wird abfiltriert und der Niederschlag dreimal mit je 40 mL Diethylether gewaschen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man einen schwarzen Feststoff, der für den nächsten Reaktionsschritt verwendet werden kann.

Ausbeute: 21.6 g (81 %) eines schwarzen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

IR (KBr [cm^{-1}]): 2960 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2513 (w), 2030 (vs, ν_{CO}), 1470 (m), 1427 (w), 1381 (s), 1261 (w), 1159 (w), 1106 (w), 1069 (w), 1012 (m), 801 (w), 613 (w), 581 (w), 544 (w), 504 (m), 473 (s), 431 (w).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{H} / ppm = 1.60 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, 25 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 11.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 100.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). Die Resonanz des Kohlenstoffatoms des Carbonylliganden konnte nicht detektiert werden.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2]_2$ ^[172]

21.6 g (45.4 mmol) der mononuklearen Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2(\text{CO})]$ werden in 150 mL *n*-Octan suspensiert und für fünf Stunden refluxiert. Dabei freiwerdendes CO wird mit Hilfe eines leichten Stickstoffstromes durch die Reaktionslösung aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben, um das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der dimeren Verbindung zu verschieben. Der Verlust des koordinierten Kohlenstoffmonoxids kann an Hand des erhaltenen IR-Spektrums verfolgt werden. Der schwarze Feststoff wird abfiltriert und fünfmal mit je 40 mL Pentan gewaschen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man einen schwarzen Feststoff, der für den nächsten Reaktionsschritt verwendet werden kann.

Ausbeute: 18.0 g (89 %) eines schwarzen Feststoffes.

MS (EI) m/z (%): 895.9 (10) [$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2\}_2 - \text{I}_2\]^+$, 447.8 (83) [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2\]^+$, 321.0 (100) [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{I}_2) - \text{I}\]^+$, 193.0 (48) [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co} - \text{H}\]^+$, 135.1 (66) [$\text{C}_5\text{Me}_5\]^+$.

IR (KBr [cm^{-1}]): 2988 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2955 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2895 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1630 (w, br), 1471 (vs), 1423 (vs), 1371 (vs), 1261 (s), 1155 (w), 1100 (m), 1071 (s), 1012 (vs), 949 (m), 863 (w), 800 (s), 606 (w), 535 (w), 469 (w), 423 (w).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{H} / ppm = 1.50 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 11.1 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 89.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **8 ^[172]**

In einem Rundkolben werden 20.0 g (0.31 mmol) Zinkstaub eingewogen und mit 25.0 mL 2 M HCl versetzt und gerührt. Eine Lösung aus 1.20 g HgCl_2 in 25 mL 2 M HCl wird zugegeben und für 5 min gerührt. Das nun amalgamierte Zink wird abfiltriert und mit je zweimal 25 mL destilliertem Wasser, zweimal 25 mL Ethanol und zweimal mit 25 mL Diethylether gewaschen. Anschließend wird der hellgraue Zinkstaub im Vakuum getrocknet.

In einem 250 mL Rundkolben werden 20.0 g Zn(Hg) vorgelegt und in 40 mL THF suspensiert. Unter gleichzeitigem Durchleiten von Ethen werden 8.00 g (8.93 mmol) [$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2\}_2]$ in 100 mL THF zugegeben und die Reaktion für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei von dunkelgrün nach rotbraun. Anschließend wird die Reaktionslösung mit einer Spritze in einen zweiten Rundkolben überführt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rote Rückstand wird in 40 mL Hexan aufgenommen und über Celite von Verunreinigungen abfiltriert. Der Rückstand wird fünfmal mit je 10 mL Hexan gewaschen und die Mutterlauge im Vakuum getrocknet. Die Reduktion kann an Stelle von amalgamiertem Zink auch mit Kaliumgraphit durchgeführt werden.

Ausbeute: 3.37 g (76 %) eines rotbraunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Co}]$ [250.27 g/mol]: Ber. (gef.) C 67.19 (66.76), H 9.26 (9.26).

MS (EI) m/z (%): 250.1 (76) $[\text{M}]^+$, 222.1 (100) $[\text{M} - (\text{C}_2\text{H}_4)]^+$, 194.0 (100) $[\text{M} - 2 (\text{C}_2\text{H}_4)]^+$.

IR (KBr $[\text{cm}^{-1}]$): 3052 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 2985 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 2943 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 2909 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 1632 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 1578 (w), 1487 (m), 1427 (s), 1374 (vs), 1261 (w), 1195 (vs), 1176 (vs), 1068 (m), 1021 (vs), 943 (s), 879 (m), 801 (m), 697 (s), 588 (w), 516 (w), 433 (s), 368 (s).

^1H NMR (500 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{H} / ppm = 1.00 (m, 4 H, C_2H_4), 1.41 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.70 (m, 4 H, C_2H_4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 9.2 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 45.2 (C_2H_4), 92.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **9** ^[172]

In einem 250 mL Rundkolben werden 15.0 g (16.7 mmol) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}_2]_2$ und 9.70 mL (66.8 mmol) Trimethylvinylsilan in 150 mL THF vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend werden portionsweise 4.5 Äquivalente (11.3 g, 83.7 mmol) Kaliumgraphit zugegeben. Dabei wird darauf geachtet, dass sich das Reaktionsgemisch nicht zu stark erwärmt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktion langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h gerührt. Dabei ist ein Farbumschlag der Reaktionslösung von dunkelgrün nach rotbraun zu erkennen. Die dunkle Suspension wird über Celite abfiltriert und dreimal mit je 20 mL Hexan gewaschen. Anschließend wird im Vakuum das Lösungsmittel entfernt, der dunkle Rückstand in 200 mL Hexan aufgenommen und erneut über Celite abfiltriert. Der Rückstand wird mit drei Portionen je 20 mL Hexan nachgewaschen und die Mutterlauge *in vacuo* von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der erhaltene schwarze Feststoff $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3)_2]$ ist spektroskopisch rein und kann für die folgende Umsetzung verwendet werden.

Ausbeute: 8.36 g (63 %) eines schwarzen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

IR (ATR [cm^{-1}]): 3036 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 2950 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2907 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1949 (vw), 1615 (vw, $\nu_{\text{C=C}}$), 1561 (vw), 1449 (w), 1402 (w), 1374 (m), 1309 (m), 1242 (s), 1213 (m), 1156 (vw), 1124 (vw), 1068 (vw), 1046 (w), 1023 (w), 935 (vw), 903 (vw), 885 (w), 826 (vs), 752 (m), 726 (vw).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{H} / ppm = 0.04 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), 0.30 (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.54 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), 0.94 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), 1.35 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.95 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 2.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 9.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 10.9 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 11.3 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 47.2 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 93.2 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{Si} / ppm = 1.2.

4.3 Darstellung NHC-stabilisierter Kobaltkomplexe

Darstellung von $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ 1

Es werden 5.00 g (21.0 mmol) des THF-Adduktes $[\text{CoCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}]$ in 100 mL THF suspendiert und auf -78°C abgekühlt. Anschließend werden 8.00 g (52.5 mmol) 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgewärmt. Anschließend wird der blaue Niederschlag abfiltriert und dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 8.2 g (90 %) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}]$ [434.31 g/mol]: Ber. (gef.) C 49.78 (49.81), H 7.43 (7.63), N 12.90 (12.63).

MS (EI) m/z (%): $[\text{M}]^+$, 433 (27) $[\text{Co}_2(\text{Im}^{\text{iPr}})_2\text{Cl}_2]^+$, 398 (27) $[\text{Co}_2(\text{Im}^{\text{iPr}})_2\text{Cl}]^+$, 281 (3) $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})_2\text{Cl}_2]^+$, 246 (12) $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{iPr}})\text{Cl}]^+$, 187 (100) $[(\text{Im}^{\text{iPr}})\text{Cl}]^+$, 152 (51) $[(\text{Im}^{\text{iPr}})]^+$, 137 (14) $[(\text{Im}^{\text{iPr}})\text{-Me}]^+$, 110 (84) $[(\text{Im}^{\text{iPr}})\text{-iPr}]^+$, 95 (29) $[(\text{Im}^{\text{iPr}})\text{-iPr-Me}]^+$, 68 (62) $[\text{Im}]^+$, 43 (17) $[\text{iPr}]^+$.

IR (KBr $[\text{cm}^{-1}]$): 3577 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3413 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3158 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3143 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3103 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2977 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2933 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2877 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1726 (vw), 1711 (vw), 1660 (vw), 1639 (vw), 1606 (vw), 1563 (w), 1463 (m), 1416 (m), 1396 (s), 1373 (m), 1330 (vw), 1299 (w), 1214 (vs, NHC- $\gamma=\text{C-H}_{\text{oop}}$), 1133 (m), 1114 (m), 1064 (vw), 992 (vw), 934 (vw), 883 (w), 773 (m), 753 (m), 671 (w), 564 (w), 420 (w).

Darstellung von $[\text{Co}(\text{tBu}_2\text{Im})(\text{Cl})_3][(\text{tBu}_2\text{Im-H})]$ 2

Es wird 1.00 g (4.2 mmol) des THF-Adduktes $[\text{CoCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}]$ in 30 mL THF suspendiert und auf -78°C abgekühlt. Anschließend werden 1.74 g (8.82 mmol) 1,3-Ditertbutylimidazolin-2-yliden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgewärmt. Anschließend wird der

blaue Niederschlag abfiltriert und dreimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 1.31 g (59 %) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{Co}]$ [526.88 g/mol]: Ber. (gef.) C 50.15 (51.83), H 7.84 (7.75), N 10.63 (10.51).

IR (KBr $[\text{cm}^{-1}]$): 3186 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3121 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2973 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 2931 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2735 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 1661 (vw), 1641 (vw), 1605 (w), 1545 (s), 1469 (m), 1402 (w), 1374 (s), 1308 (w), 1276 (m), 1212 (vs, NHC- γ =C-H,oop), 1117 (vs), 1064 (vw), 1038 (w), 935 (vw), 825 (w), 804 (m), 770 (vw), 656 (m), 641 (m), 629 (w), 566 (vw), 528 (w), 478 (vw).

Darstellung von $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12})] \mathbf{3}$

Es werden 2.00 g (4.61 mmol) der Verbindung $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ **1** und 0.62 mL (5.07 mmol) 1,5-Cyclooctadien in 20 mL THF vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend werden 1.87 g (13.8 mmol) KC_8 über ein zweites Schlenkrohr zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag nach grün erkennbar ist. Die Lösung wird im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen entfernt und in Toluol aufgenommen. Nach Abfiltration der unlöslichen Bestandteile wird die Mutterlauge erneut bis zur Trockne eingeeengt und der grüne Rückstand in 10 mL Hexan aufgenommen. Durch Filtration, dreimaligem Nachwaschen mit je 5 mL Hexan und Trocknen im Vakuum wird ein grüner, extrem hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 882 mg (41 %) eines grünen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Co}]$ [471.59 g/mol]: Ber. (gef.) C 66.22 (63.48), H 9.40 (9.11), N 11.88 (11.50).

IR (KBr $[\text{cm}^{-1}]$): 3130 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2962 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 2927 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2881 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2835 (s), 2794 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1660 (vw, $\nu_{\text{C=C}}$), 1624 (vw, $\nu_{\text{C=C}}$), 1566 (vw), 1551 (vw), 1527 (vw), 1515 (vw), 1463 (m), 1412 (s), 1396 (s), 1365 (s), 1304 (w), 1266 (s), 1214 (vs,

NHC- γ -C-H,_{oop}), 1183 (m), 1161 (w), 1133 (m), 1076 (w), 1005 (m), 983 (m), 899 (vw), 880 (w), 835 (w), 810 (w), 783 (w), 710 (m), 677 (s), 567 (w), 541 (w), 479 (vw), 431 (vw).

Darstellung von $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ 4

Es werden 5.00 g (11.5 mmol) der Verbindung $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ 1 in 50 mL THF in einem Doppelwandkolben vorgelegt und mit Hilfe eines Kryostaten auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wird die gesamte Apparatur unter eine Ethengas-Atmosphäre gesetzt und über ein zweites Schlenkrohr 6.22 g (46 mmol) KC_8 zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird nun für 48 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei immer wieder Ethengas nachgegeben wird (Reaktionsdruck ~ 1 bar). Während der Reaktion ist ein Farbumschlag von blau nach grün zu beobachten. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die grüne Reaktionslösung mit einer auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Doppelwandfritte über Celite abfiltriert und der Rückstand fünfmal mit je 20 mL auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühltem THF nachgewaschen. Die Mutterlauge wird dabei in einem Trockeneisbad gekühlten Vorlagekolben aufgefangen. Die Mutterlauge wird nun mit 1 L kaltem Hexan ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) versetzt und für sieben Tage bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Dabei fällt ein grüner, extrem luftempfindlicher Feststoff aus, welcher abfiltriert wird und nach dreimaligem Waschen mit je 10 mL Hexan im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 1.69 g (35 %) eines grünen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen sowie pyrophoren Feststoffes. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit des Feststoffes konnte keine passende CHN-Analyse bzw. kein IR-Spektrum der Verbindung angefertigt werden.

Darstellung von $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ 5

Es werden 5.00 g (11.5 mmol) der Verbindung $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ 1 in 50 mL THF in einem Doppelwandkolben vorgelegt und mit Hilfe eines Kryostaten auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 6.66 mL (46.0 mmol) Trimethylvinylsilan hinzugegeben. Nun werden über ein zweites Schlenkrohr 6.22 g (46 mmol) KC_8 zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 48 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei ein Farbumschlag von blau nach grün zu beobachten ist. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die grüne Reaktionslösung mit einer auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Doppelwandfritte über

Celite abfiltriert und der Rückstand fünfmal mit je 20 mL auf -78 °C vorgekühltem THF nachgewaschen. Die Mutterlauge wird dabei in einem Trockeneisbad gekühlten Vorlagekolben aufgefangen. Die Mutterlauge wird nun mit 1 L kaltem Hexan (-78 °C) versetzt und für sieben Tage bei -80 °C gelagert. Dabei fällt ein grüner, extrem luftempfindlicher Feststoff aus, welcher abfiltriert und nach dreimaligem Waschen mit je 10 mL Hexan im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 1.89 g (29 %) eines grünen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen sowie pyrophoren Feststoffes. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit des Feststoffes konnte keine passende CHN-Analyse bzw. kein IR-Spektrum der Verbindung angefertigt werden.

Darstellung von $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})_2]$ **6**

Es werden 150 mg (0.27 mmol) der Verbindung $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **5** in 10 mL vorgekühltem Toluol (-78 °C) suspensiert. Anschließend werden 101 mg (0.57 mmol) Diphenylacetylen zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der rotbraune Rückstand in 5 mL Hexan aufgenommen, abfiltriert, zweimal mit je 3 mL Hexan nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 80 mg (52 %) eines roten hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Co}]$ [567.63 g/mol]: Ber. (gef.) C 78.29 (76.62), H 6.39 (6.26), N 4.94 (4.64).

IR (KBr $[\text{cm}^{-1}]$): 3156 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3129 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3055 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2972 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2933 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1951 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1790 (m, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1678 (w), 1588 (m), 1482 (m), 1438 (m), 1414 (m), 1369 (m), 1306 (m), 1260 (m), 1210 (s, NHC- γ -C-H_{oop}), 1133 (m), 1066 (m), 1025 (m), 993 (m), 913 (w), 880 (w), 802 (w), 760 (s), 722 (w), 694 (s), 621 (w), 576 (m), 551 (m), 508 (w).

Darstellung von $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ **7**

Es werden 150 mg (0.27 mmol) der Verbindung $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **5** in 10 mL vorgekühltem THF (-78 °C) gelöst. Anschließend werden 34.2 mg (0.30 mmol, 55.3 μL) Hexafluorbenzol zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der violette Rückstand in 5 mL Hexan aufgenommen, abfiltriert, zweimal mit je 3 mL Hexan nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 95 mg eines violetten hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes. Die Verbindung wurde lediglich mit Hilfe einer Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Da es sich beim erhaltenen Feststoff wahrscheinlich um ein Produktgemisch handelt, welches im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter aufgetrennt wurde, konnte keine passende Elementaranalyse bzw. kein passendes IR-Spektrum angefertigt werden.

4.4 Darstellung NHC-stabilisierter Kobalt-Halbsandwichkomplexe

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10**

In einem Schlenkrohr werden 2.00 g (7.99 mmol) des Bis(olefin)komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **8** vorgelegt und in 20 mL Toluol gelöst. Es werden 1.22 g (8.00 mmol) 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden zugegeben und die Reaktionslösung für 3 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der rote Rückstand mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.66 g (89 %) eines roten hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{Co}]$ [374.45 g/mol]: Ber. (gef.) C 67.36 (65.56), H 9.42 (9.22), N 7.48 (7.59).

IR (KBr $[\text{cm}^{-1}]$): 3162 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3122 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3100 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3021 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2972 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2958 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2935 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2907 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2854 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1654 (w), 1633 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 1573 (w), 1555 (w), 1470 (w), 1458 (w), 1418 (m), 1396 (m), 1372 (m), 1360 (m), 1278 (s), 1239 (w), 1216 (s, NHC- $\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1161 (w), 1146 (m), 1128 (w), 1107 (m), 1070 (m), 1020 (m), 984 (w), 903 (w), 875 (w), 803 (w), 726 (w), 696 (s), 631 (w), 578 (w), 478 (w), 442 (w), 406 (w), 396 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 1.13 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{iPr-CH}_3$), 1.19 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{iPr-CH}_3$), 1.25 (m, 2 H, C_2H_4), 1.35 (m, 2 H, C_2H_4), 1.78 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 6.20 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{iPr-CH}$), 6.23 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 11.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 24.9 ($\textit{iPr-CH}_3$), 25.0 ($\textit{iPr-CH}_3$), 28.8 (C_2H_4), 51.2 ($\textit{iPr-CH}$), 87.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 116.6 (NCCN), 193.4 (NCN).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **11**

In einem Schlenkrohr werden 400 mg (1.60 mmol) des Bis(olefin)komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **8** vorgelegt und in 15 mL Toluol gelöst. Es werden 154 mg (1.60 mmol) 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden zugegeben und die Reaktionslösung für 3 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkle Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 458 mg (90 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Co}]$ [318.34 g/mol]: Ber. (gef.) C 64.14 (65.31), H 8.55 (8.68), N 8.80 (8.13).

IR (ATR $[\text{cm}^{-1}]$): 3124 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3104 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3085 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3071 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3035 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2995 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2935 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 2900 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 2853 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 2711 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1669 (w), 1603 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 1530 (w), 1508 (w), 1486 (m), 1462 (s), 1442 (s), 1430 (s), 1388 (m), 1372 (vs), 1341 (m), 1321 (m), 1300 (m), 1279 (w), 1215 (vs, NHC- $\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1163 (w), 1149 (w), 1134 (s), 1103 (s), 1072 (s), 1025 (s), 937 (w), 859 (w), 840 (w), 825 (w), 793 (w), 748 (m), 716 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 0.89 (m, 2 H, C_2H_4), 1.39 (m, 2 H, C_2H_4), 1.75 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 3.69 (s, 6 H, NCH_3), 6.04 (s, 2H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 10.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 29.9 (C_2H_4), 37.3 (NCH_3), 87.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 120.8 (NCCN), 197.4 (NCN).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12**

In einem Schlenkrohr werden 4.25 g (10.8 mmol) des Bis(olefin)komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **9** vorgelegt und in 30 mL Hexan gelöst. Es werden 1.64 g (10.8 mmol) 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden zugegeben und die Reaktionslösung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert, die Mutterlauge von flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält ein Isomeregemisch

von $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ im Verhältnis 5:3 (nach Integration im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Ausbeute: 3.28 g (68 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{SiCo}]$ [446.63 g/mol]: Ber. (gef.) C 64.54 (63.49), H 9.70 (9.57), N 6.27 (6.09).

IR (ATR $[\text{cm}^{-1}]$): 3165 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3124 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3104 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2955 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1906 (vs), 1944 (vw), 1645 (vw, $\nu_{\text{C=C}}$), 1575 (w), 1540 (vw), 1460 (w), 1415 (s), 1392 (s), 1371 (s), 1298 (w), 1268 (s), 1237 (s), 1214 (vs, $\text{NHC-}\gamma\text{-C-H,oop}$), 1179 (m), 1159 (w), 1129 (w), 1102 (w), 1079 (w), 1019 (s), 980 (w), 865 (m), 840 (s), 824 (vs), 749 (w), 729 (vw), 716 (w).

Isomer I

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, C_6D_6) δ_{H} / ppm = -0.06 (dd, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH,cis}} = 10.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH,trans}} = 13.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), -0.01 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.15 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.20 (d, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH,trans}} = 13.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), 1.23 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.24 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.63 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.34 (d, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH,cis}} = 10.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), 5.72 (sept, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.25 (d, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, CHCH), 6.34 (d, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, CHCH), 6.52 (sept, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 0.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 10.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.9 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 24.7 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 25.4 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 25.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 37.4 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 50.7 ($^i\text{Pr-CH}$), 50.9 ($^i\text{Pr-CH}$), 88.3 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 117.1 (NCCN), 118.0 (NCCN), 189.6 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{Si} / ppm = -1.87.

Isomer II

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{H} / ppm = -0.18 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH,cis}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH,trans}} = 13.0$ Hz, $\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 0.40 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.03 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.15 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.20 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.36 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH,trans}} = 13.0$ Hz, $\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 1.76 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.03 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH,cis}} = 10.9$ Hz, $\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 5.91 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.12 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, CHCH), 6.25 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, CHCH), 6.56 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 2.1 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 11.8 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.9 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 24.2 ($i\text{Pr-CH}_3$), 24.4 ($i\text{Pr-CH}_3$), 27.2 ($i\text{Pr-CH}_3$), 33.6 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 50.7 ($i\text{Pr-CH}$), 51.4 ($i\text{Pr-CH}$), 88.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 116.9 (NCCN), 117.1 (NCCN), 190.7 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (99.4 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{Si} / ppm = 0.00.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ 13

In einem Schlenkrohr werden 2.00 g (5.04 mmol) des Bis(olefin)komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **9** in 20 mL Hexan gelöst. Es werden 484 mg (5.04 mmol) 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden zugegeben und die Reaktionslösung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert, die Mutterlauge von flüchtigen Bestandteilen befreit und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.24 g (84 %) eines rotbraunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{SiCo}]$ [390.52 g/mol]: Ber. (gef.) C 61.51 (62.39), H 9.03 (8.59), N 7.17 (7.63).

IR (ATR $[\text{cm}^{-1}]$): 3132 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2965 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2940 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 2892 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 2854 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1625 (vw, $\nu_{\text{C=C}}$), 1602 (vw), 1514 (w), 1486 (m), 1440 (s), 1388 (m), 1371 (s), 1357 (s), 1341 (s), 1300 (w), 1278 (m), 1249 (m), 1240 (s), 1214 (vs,

NHC- γ =C-H,*oop*), 1164 (m), 1150 (s), 1103 (m), 1076 (s), 1055 (w), 1025 (m), 1010 (m), 937 (m), 859 (s), 841 (s), 825 (vs), 750 (m), 733 (w), 709 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{H} / ppm = -0.07 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.27 (dd, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH,cis}} = 10.6$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH,trans}} = 13.0$ Hz, $\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 0.97 (d, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH,trans}} = 13.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), 1.61 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.01 (d, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH,cis}} = 10.9$ Hz, $\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 3.66 (s, 3 H, NCH_3), 3.76 (s, 3 H, NCH_3), 6.07 (d, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CHCH), 6.11 (d, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 0.1 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 10.2 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 25.6 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 36.5 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 37.5 (NCH_3), 39.1 (NCH_3), 88.2 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 120.7 (NCCN), 122.0 (NCCN), 195.1 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.6 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{Si} / ppm = -1.14.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{CO})]$ **14**

Es werden 200 mg (0.45 mmol) des Isomerengemisches der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** in 5 mL Hexan gelöst. Die Lösung wird für eine Stunde unter eine CO-Atmosphäre gesetzt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der braune Rückstand in 2 mL Pentan aufgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen spektroskopisch reinen braunen Feststoff.

Ausbeute: 165 mg (98 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{OCo}]$ [374.41 g/mol]: Ber. (gef.) C 64.16 (62.28), H 8.35 (8.25), N 7.48 (7.40).

IR (KBr $[\text{cm}^{-1}]$): 3163 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3126 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3101 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2979 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2938 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2903 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1877 (vs, ν_{CO}), 1656 (w), 1611 (m), 1457 (m), 1418 (s), 1396 (s), 1371 (s), 1261 (w), 1215 (vs, NHC- γ =C-H,*oop*), 1131 (m), 1108 (m), 1076 (m), 1024 (m), 991 (w), 877 (w), 802 (w), 727 (w), 632 (w), 567 (w), 488 (w), 383 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 1.16 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.17 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.92 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.69 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.41 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 12.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 23.7 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.6 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.7 ($^i\text{Pr-CH}$), 91.7 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 117.5 (NCCN), 190.1 (NCN), 211.8 (CO).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 15

Es werden 4.80 g (25.4 mmol) Kobaltocen in einem Doppelwandkolben in 60 mL THF gelöst, auf -30 °C abgekühlt und anderthalb Äquivalente (5.15 g, 38.1 mmol) KC_8 zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgefäß für 20 h unter eine Ethengas-Atmosphäre gesetzt (ca. 1 bar). Nach Ablauf der Reaktion werden 3.88 g (25.4 mmol) 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden in 50 mL Toluol zugetropft und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt (ungefähr 10 °C/h). Nach weiteren 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung über Celite filtriert, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 200 ml Hexan aufgenommen und erneut über Celite abfiltriert. Es wird so lange mit je 20 mL Hexan nachgewaschen bis die Waschlösung farblos wird. Das Lösungsmittel wird anschließend *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 4.81 g (62 %) eines rotbraunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Co}]$ [374.45 g/mol]: Ber. (gef.) C 63.15 (62.78), H 8.28 (8.15), N 9.21 (9.26).

IR (ATR [cm^{-1}]): 3160 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3128 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3096 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3032 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3006 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2973 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 2933 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2869 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1803 (vw), 1645 (vw, $\nu_{\text{C=C}}$), 1602 (vw), 1546 (w), 1517 (vw), 1456 (m), 1415 (s), 1398 (s), 1369 (s), 1347 (w), 1334 (w), 1290 (vs), 1251 (w), 1210 (vs, $\text{NHC-}\gamma\text{-C-H}_{\text{oop}}$), 1156 (s), 1132 (w), 1107 (w), 1080 (w), 1056 (w), 1022 (m), 1007 (m), 989 (m), 902 (w), 878 (w), 833 (w), 817 (w), 783 (s), 724 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 1.04 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.11 (m, 2 H, C_2H_4), 2.57 (m, 2 H, C_2H_4), 4.67 (s, 5 H, C_5H_5), 6.22 (s, 2 H, CHCH), 6.61 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 23.1 (C_2H_4), 24.1 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.8 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.7 ($^i\text{Pr-CH}$), 81.3 (C_5H_5), 117.4 (NCCN), 189.4 (NCN).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 16

Es werden 5.00 g (26.4 mmol) Kobaltocen in einem Doppelwandkolben in 60 mL THF gelöst, auf -30 °C abgekühlt und anderthalb Äquivalente (5.35 g, 39.6 mmol) KC_8 zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgefäß für 20 h unter eine Ethengas-Atmosphäre gesetzt (ca. 1 bar). Nach Ablauf der Reaktion werden 2.53 g (26.4 mmol) 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden in 50 mL Toluol zugetropft und die Reaktion langsam auf Raumtemperatur erwärmt (ungefähr 10 °C/h). Nach weiteren 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung über Celite filtriert, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 200 ml Hexan aufgenommen und erneut über Celite abfiltriert. Es wird so lange mit 20 mL Hexan nachgewaschen bis die Waschlösung farblos wird. Das Lösungsmittel wird anschließend *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 2.15 g (33 %) eines rotbraunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Co}]$ [248.21 g/mol]: Ber. (gef.) C 58.07 (57.61), H 6.90 (6.90), N 11.29 (10.80).

IR (ATR [cm^{-1}]): 3162 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3124 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3105 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3088 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3011 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2947 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2857 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1795 (vw), 1657 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 1570 (w), 1549 (w), 1532 (w), 1443 (vs), 1392 (m), 1363 (s), 1345 (s), 1310 (w), 1261 (m), 1215 (vs, NHC- $\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1149 (vs), 1106 (s), 1080 (s), 1009 (s), 983 (s), 882 (m), 792 (vs), 748 (s), 717 (vs).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{H} / ppm = 0.91 (m, 2 H, C_2H_4), 2.53 (m, 2 H, C_2H_4), 3.64 (s, 6 H, NCH_3), 4.58 (s, 5 H, C_5H_5), 5.92 (s, 2H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 23.1 (C_2H_4), 38.0 (NCH_3), 80.6 (C_5H_5), 120.9 (NCCN). Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ 17

Es werden 5.00 g (26.4 mmol) Kobaltocen in einem Doppelwandkolben in 180 mL THF gelöst und auf -30 °C abgekühlt. Anschließend werden zweieinhalb Äquivalente (9.57 mL, 66.1 mmol) Trimethylvinylsilan und anderthalb Äquivalente (5.30 g, 39.6 mmol) KC_8 zugegeben. Nach 20 h Rühren werden der Lösung 4.03 g (26.4 mmol) 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden in 50 mL Toluol zugetropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt (ungefähr 10 °C/h). Nach weiteren 12 h Rühren wird die Lösung über Celite filtriert, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand in 200 ml Hexan aufgenommen und erneut über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird erneut *in vacuo* entfernt. Es wird so lange mit 20 mL Hexan nachgewaschen bis die Waschlösung farblos wird. Das Lösungsmittel wird anschließend *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 6.98 g (70 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{SiCo}]$ [376.50 g/mol]: Ber. (gef.) C 60.61 (60.70), H 8.83 (8.47), N 7.44 (7.54).

IR (ATR [cm^{-1}]): 3163 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3132 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3098 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2974 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2940 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2911 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1665 (vw, $\nu_{\text{C=C}}$), 1564 (vw), 1547 (vw), 1514 (vw), 1464 (m), 1448 (w), 1417 (s), 1401 (s), 1370 (s), 1336 (w), 1292 (vs), 1239 (s), 1212 (vs, $\text{NHC-}\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1164 (s), 1134 (w), 1109 (w), 1082 (vw), 1024 (w), 1010 (m), 990 (m), 912 (vw), 885 (m), 848 (vs), 829 (vs), 786 (vs), 757 (m), 737 (w), 723 (w).

^1H -NMR (500 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 0.06 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH,cis}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{HH,trans}} = 12.7$, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), 0.35 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.98 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{iPr-CH}_3$), 0.99 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{iPr-CH}_3$), 1.05 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{iPr-CH}_3$), 1.10 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{iPr-CH}_3$), 1.51 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH,cis}} = 10.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), 2.50 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH,trans}} = 12.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), 4.72 (s, 5 H, C_5H_5), 6.16 (d, 1 H,

$^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, CHCH), 6.20 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, CHCH), 6.45 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$), 6.76 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): $\delta_{\text{C}} / \text{ppm} = 1.1$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 23.1 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.4 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.0 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 25.0 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 27.0 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 51.8 ($^i\text{Pr-CH}$), 52.1 ($^i\text{Pr-CH}$), 80.1 (C_5H_5), 116.7 (NCCN), 116.8 (NCCN), 187.2 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, 23 °C, C_6D_6) $\delta_{\text{Si}} / \text{ppm} = 0.93$.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ 18

Es werden 5.00 g (26.4 mmol) Kobaltocen in einem Doppelwandkolben in 180 mL THF gelöst und auf -30 °C abgekühlt. Anschließend werden zweieinhalb Äquivalente (9.57 mL, 66.1 mmol) Trimethylvinylsilan und anderthalb Äquivalente (5.30 g, 39.6 mmol) KC_8 zugegeben. Nach 20 h Rühren werden der Lösung 4.03 g (26.4 mmol) 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden in 50 mL Toluol zugetropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt (ungefähr 10 °C/h). Nach weiteren 12 h Rühren wird die Lösung über Celite filtriert, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 200 ml Hexan aufgenommen und erneut über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird erneut *in vacuo* entfernt. Es wird so lange mit 20 mL Hexan nachgewaschen bis die Waschlösung farblos wird. Das Lösungsmittel wird anschließend *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 3.01 g (35 %) eines roten hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Öls.

^1H -NMR (400 MHz, 23 °C, C_6D_6) $\delta_{\text{H}} / \text{ppm} = -0.14$ (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH,cis}} = 10.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH,trans}} = 12.8$, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), 0.35 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.35 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH,trans}} = 10.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), 2.50 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH,trans}} = 12.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$), 3.55 (s, 3H, NCH_3), 3.66 (s, 3H, NCH_3), 4.61 (s, 5 H, C_5H_5), 5.90 (s, 1 H, CHCH), 5.93 (s, 1 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6) $\delta_{\text{C}} / \text{ppm} = 1.28$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 22.7 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 28.2 ($\text{H}_2\text{CCHSiMe}_3$), 37.7 (CH_3), 38.2 (CH_3), 80.2 (C_5H_5), 120.9 (NCCN), 121.1 (NCCN). Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{Si} / ppm = 1.01.

4.5 Darstellung der Verbindungen mit koordiniertem Phosphor

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-P}_4)]$ **19**

Es werden 1.05 g (2.80 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** und 0.35 g (2.80 mmol) weißer Phosphor in 20 mL Toluol suspensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt wobei ein Farbumschlag von tiefrot nach braun erkennbar ist. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rote Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 1.03 g (78 %) eines roten hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{P}_4\text{Co}]$ [470.28 g/mol]: Ber. (gef.) C 48.52 (48.32), H 6.64 (6.73), N 5.96 (5.89).

MS (EI) m/z (%): 470.4 (6) $[\text{M}]^+$, 346.3 (19) $[\text{M} - \text{P}_4]^+$, 304.3 (21) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$, 94.2 (13) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]^+$, 152.2 (54) $[(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})]^+$.

IR (KBr $[\text{cm}^{-1}]$): 3100 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2970 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2926 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2867 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1631 (w), 1459 (w), 1416 (w), 1397 (m), 1367 (m), 1289 (m), 1207 (vs, $\text{NHC-}\gamma\text{-C-H}_{\text{oop}}$), 1131 (w), 1106 (w), 1078 (w), 1055 (w), 1023 (w), 879 (w), 798 (m), 727 (w), 689 (m), 627 (w), 589 (w), 558 (w), 398 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 23 °C, C_6D_6) $\delta_{\text{H}} / \text{ppm} = 1.04$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.44 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.53 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.20 (m, 2 H, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.40 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6) $\delta_{\text{C}} / \text{ppm} = 9.6$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 24.5 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 26.3 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 51.6 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 92.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 118.7 (NCCN), 183.6 (NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, 23 °C, C_6D_6) $\delta_{\text{P}} / \text{ppm} = -165.9$ (dd, P_4 , $^1J_{\text{PP}} = 149$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 160$ Hz), -296.9 (dt, P_4 , $^1J_{\text{PP}} = 149$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 160$ Hz), -347.6 (q, P_4 , $^1J_{\text{PP}} = 149$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 160$ Hz).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)$ **20**

Es werden 749 mg (2.00 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** und 124 mg (1.00 mmol) weißer Phosphor in 10 mL Toluol suspensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei 50 °C gerührt wobei ein Farbumschlag von tiefrot nach braun erkennbar ist. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der dunkle Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Alternativ kann die Verbindung **20** durch Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-P}_4)]$ **19** und einer äquimolaren Menge an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** bei 50 °C für 6 h dargestellt werden.

Ausbeute: 670 mg (82 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{P}_4\text{Co}_2]$ [816.69 g/mol]: Ber. (gef.) C 55.89 (54.34), H 7.65 (7.57), N 6.86 (5.91).

MS (EI) *m/z* (%): 663.0 (98) $[\text{M} - (\textit{iPr}_2\text{Im})]^+$, 511.0 (99) $[\text{M} - 2(\textit{iPr}_2\text{Im})]^+$, 481.0 (89) $[\text{M} - 2(\textit{iPr}_2\text{Im}) - \text{P}]^+$, 376.0 (79) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{P})]^+$, 346.0 (95) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})]^+$, 256.0 (91) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{P}_2)]^+$, 194.0 (98) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]^+$, 152.0 (79) $[\textit{iPr}_2\text{Im}]^+$.

IR (KBr $[\text{cm}^{-1}]$): 2972 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2901 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1638 (w), 1458 (w), 1393 (m), 1365 (m), 1319 (w), 1276 (s), 1211 (vs, $\text{NHC-}\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1099 (s), 1021 (vs), 933 (w), 873 (w), 804 (s), 729 (w), 688 (m), 631 (w), 574 (w), 535 (w), 506 (w), 486 (w), 470 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{H} / ppm = 1.12 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{iPr-CH}_3$), 1.19 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, $\textit{iPr-CH}_3$), 1.20 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\textit{iPr-CH}_3$), 1.61 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{iPr-CH}_3$), 1.81 (s, 30 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.64 (m, 2 H, $\textit{iPr-CH}$), 5.99 (m, 2 H, $\textit{iPr-CH}$), 6.44 (s, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 9.7 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.2 ($\textit{iPr-CH}_3$), 24.5 ($\textit{iPr-CH}_3$), 25.4 ($\textit{iPr-CH}_3$), 25.7 ($\textit{iPr-CH}_3$), 50.4 ($\textit{iPr-CH}$), 50.5 ($\textit{iPr-CH}$), 50.6 ($\textit{iPr-CH}$), 50.8 ($\textit{iPr-CH}$), 50.9 ($\textit{iPr-CH}$), 51.1 ($\textit{iPr-CH}$), 91.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 117.3 (NCCN), 118.1 (NCCN), 186.7 (NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{P} / ppm = -58.16 (m, P_4 , $J = 126$ Hz, $J' = -23$ Hz, $J_{\text{A}} = 258$ Hz, $J_{\text{X}} = 0$ Hz), -107.06 (m, P_4 , $J = 126$ Hz, $J' = -23$ Hz, $J_{\text{A}} = 258$ Hz, $J_{\text{X}} = 0$ Hz).

Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})\}(\eta^2,\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}]$ **21**

Es werden 1.00 g (2.88 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** und 178 mg (1.44 mmol) weißer Phosphor in 10 mL Toluol suspensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 3 d bei 80 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der dunkle Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Alternativ kann Verbindung **21** durch Erwärmen einer Toluollösung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2,\eta^2\text{-P}_4)]$ **20** auf 80 °C für 2 d dargestellt werden.

Ausbeute: 915 mg (96 %) eines schwarzen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_4\text{Co}_2]$ [664.45 g/mol]: Ber. (gef.) C 52.42 (52.32), H 6.98 (7.00), N 4.22 (4.26).

MS (EI) m/z (%): $[\text{M}]^+$, 512.0 (100) $[\text{M} - (\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})]^+$, 304.1 (25) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$, 256.0 (24) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{P}_2)]^+$, 194.0 (27) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]^+$, 152.0 (22) $[\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}]^+$, 110.1 (31) $[(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}) - (\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$, 68.1 (76) $[(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}) - 2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^+$.

IR (KBr $[\text{cm}^{-1}]$): 2977 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2902 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 1635 (w), 1578 (w), 1561 (w), 1464 (m), 1415 (m), 1393 (s), 1369 (vs), 1316 (w), 1278 (s), 1244 (w), 1208 (vs, $\text{NHC-}\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1160 (w), 1123 (w), 1101 (w), 1075 (w), 1021 (s), 980 (w), 939 (w), 878 (w), 800 (w), 732 (m), 691 (s), 633 (w), 609 (w), 570 (w), 539 (w), 505 (w), 470 (w), 420 (w), 384 (w), 356 (m), 323 (m).

^1H -NMR (400 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{H} / ppm = 1.02 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.62 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.74 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 2.02 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.57 (m, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.44 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 10.1 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 11.1 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 23.9 ($i\text{Pr-CH}_3$), 26.3 ($i\text{Pr-CH}_3$), 52.0 ($i\text{Pr-CH}$), 93.8 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 95.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 117.8 (NCCN), 186.7 (NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{P} / ppm = 142.2 (m, P_4 , $J = 324$ Hz, $J' = 12$ Hz, $J_{\text{A}} = 387$ Hz, $J_{\text{X}} = 16$ Hz), 252.3 (m, P_4 , $J = 324$ Hz, $J' = 12$ Hz, $J_{\text{A}} = 387$ Hz, $J_{\text{X}} = 16$ Hz).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu^2\text{-P}_2)]_2$ **22**

Es werden 375 mg (1.00 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** und 62 mg (0.50 mmol) weißer Phosphor in 10 mL Xylol suspensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 7 d bei 135 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der dunkle Rückstand mehrere Male mit Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 241 mg (94 %) eines schwarzen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

MS (EI) m/z (%): 511.8 (95) $[\text{M}]^+$, 450.1 (7) $[\text{M} - \text{P}_2]^+$, 377.0 (22) $[\text{M} - (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$, 329.3 (47) $[(\eta^5 - \text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}]^+$, 314.0 (48) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co} - \text{CH}_3]^+$, 256.1 (90) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{P}_2)]^+$.

IR (KBr $[\text{cm}^{-1}]$): 2968 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2902 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 1656 (w), 1633 (w), 1618 (w), 1566 (w), 1469 (s), 1428 (m), 1373 (vs), 1255 (w), 1210 (m), 1109 (vs, br), 1023 (vs), 879 (w), 798 (m), 613 (w), 575 (w), 474 (m), 434 (m), 356 (s), 301 (vs).

^1H -NMR (400 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{H} / ppm = 1.65 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{C} / ppm = 10.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 94.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, 23 °C, C_6D_6) δ_{P} / ppm = -15.1 (s, P_2).

4.6 Darstellung der Hydridosilylverbindungen

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$ **23**

Zu einer Lösung von 200 mg (0.45 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** in 10 mL Hexan werden 117 mg (0.45 mmol) Ph_3SiH gegeben. Die Reaktionslösung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstehende gelbe Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 127 mg (81 %) eines gelben hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{SiCo}]$ [606.80 g/mol]: Ber. (gef.) C 73.24 (71.72), H 7.81 (7.43), N 4.62 (4.52).

IR (ATR $[\text{cm}^{-1}]$): 3173 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3066 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3048 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2982 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2955 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2902 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2032 (vw), 1964 (vw), 1894 (vs, ν_{CoH}), 1564 (w), 1534 (w), 1473 (m), 1465 (m), 1457 (m), 1437 (m), 1425 (s), 1395 (s), 1367 (m), 1275 (s), 1237 (w), 1209 (vs, $\text{NHC-}\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1118 (m), 1087 (s), 1020 (m), 982 (w), 875 (vw), 764 (w), 740 (m), 703 (s, $\text{Ph-}\delta_{\text{C-H,oop}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = -18.63 (s, 1 H, CoH), 0.29 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, iPr-CH_3), 0.57 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, iPr-CH_3), 1.05 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, iPr-CH_3), 1.08 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, iPr-CH_3), 1.62 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.17 (sept, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, iPr-CH), 5.94 (sept, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, iPr-CH), 6.28 (s, 1 H, CHCH), 6.31 (s, 1 H, CHCH), 6.81-8.04 (m, 15 H, Aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 11.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.2 (iPr-CH_3), 23.1 (iPr-CH_3), 25.2 (iPr-CH_3), 25.4 (iPr-CH_3), 50.9 (iPr-CH), 51.3 (iPr-CH), 91.3 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 117.5 (NCCN), 118.6 (NCCN), 127.0 (Aryl-C), 137.1 (Aryl-C), 186.2 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{Si} / ppm = 23.1.

^{29}Si -NMR (59.6 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{Si} / ppm = 23.1 (d, $^2\text{J}_{\text{SiH}} = 25.9$ Hz).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ **24**

Zu einer Lösung von 200 mg (0.45 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** in 5 mL Hexan werden 82.5 mg (0.45 mmol, 83.1 μL) Ph_2SiH_2 gegeben. Die Reaktionslösung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstehende gelbe Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 134 mg (56 %) eines gelben hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{SiCo}]$ [530.71 g/mol]: Ber. (gef.) C 70.16 (69.17), H 8.17 (8.20), N 5.28 (5.20).

IR (ATR [cm^{-1}]): 3053 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2970 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2902 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1965 (s, $\nu_{\text{Co-H}}$), 1902 (m, $\nu_{\text{Si-H}}$), 1473 (m), 1457 (m), 1437 (m), 1424 (s), 1395 (s), 1368 (s), 1279 (s), 1209 (vs, $\text{NHC-}\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1094 (s), 1023 (s), 986 (m), 817 (m), 769 (vs, $\delta_{\text{Si-H}}$), 744 (m), 730 (s, $\text{Ph-}\delta_{\text{C-H,oop}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 °C, C_6D_6): $\delta_{\text{H}} / \text{ppm} = -18.23$ (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, CoH), 0.71 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 0.99 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.19 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.19 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.66 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.12 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 5.76 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, SiH), 6.14 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, CHCH), 6.19 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.38 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, CHCH), 7.00 (m, 3 H, Aryl-CH), 7.28 (m, 5 H, Aryl-CH), 8.05 (m, 2 H, Aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): $\delta_{\text{C}} / \text{ppm} = 11.0$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 22.5 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 23.4 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 24.9 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 25.7 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 50.8 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 51.3 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 90.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 117.5 (NCCN), 117.6 (NCCN), 126.6 (Aryl-C), 126.9 (Aryl-C), 127.1 (Aryl-C), 127.2 (Aryl-C), 135.7 (Aryl-C), 136.2 (Aryl-C), 147.5 (Aryl-C), 147.6 (Aryl-C), 187.1 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, 23 °C, C_6D_6): $\delta_{\text{Si}} / \text{ppm} = 29.0$.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, 23 °C, C_6D_6): $\delta_{\text{Si}} / \text{ppm} = 29.0$ (dd, $^2J_{\text{SiH}} = 24.7$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 153.9$ Hz).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})]$ **25**

Zu einer Lösung von 200 mg (0.45 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** in 5 mL Hexan werden 48.5 mg (0.45 mmol, 55.3 μL) PhSiH_3 gegeben. Die Reaktionslösung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstehende gelbe Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 108 mg (53 %) eines gelben hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{SiCo}]$ [454.61 g/mol]: Ber. (gef.) C 66.05 (62.66), H 8.65 (8.95), N 6.16 (4.47).

IR (ATR [cm^{-1}]): 3159 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3138 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3110 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3097 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3066 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3047 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2974 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2934 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2905 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2056 (m, $\nu_{\text{Si-H}}$), 1978 (s, $\nu_{\text{Co-H}}$), 1919 (w, $\nu_{\text{Si-H}}$), 1674 (vw), 1645 (vw), 1566 (vw), 1538 (vw), 1508 (vw), 1459 (w), 1428 (w), 1417 (m), 1395 (m), 1369 (m), 1326 (vw), 1283 (s), 1261 (m), 1246 (w), 1212 (vs, NHC- $\gamma=\text{C-H}_{\text{oop}}$), 1099 (m), 1068 (m), 1022 (s), 987 (w), 937 (s), 911 (vw), 854 (w), 824 (vs, $\delta_{\text{Si-H}}$), 765 (m), 722 (m, Ph- $\delta_{\text{C-H}_{\text{oop}}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = -18.43 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, CoH), 1.01 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.09 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.17 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.29 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.71 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 4.59 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 5.7$, SiH), 5.10 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 5.7$, SiH), 5.13 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.03 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.28 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, CHCH), 6.38 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, CHCH), 7.18 (m, 1 H, Aryl-CH), 7.26 (m, 2 H, Aryl-CH), 7.89 (m, 2 H, Aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 10.8 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 23.0 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 23.5 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 24.7 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 25.1 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 51.0 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 51.5 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 90.1 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 117.3 (NCCN), 117.4 (NCCN), 127.2 (Aryl-C), 127.3 (Aryl-C), 136.1 (Aryl-C), 144.9 (Aryl-C), 188.6 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{Si} / ppm = -2.4.

^{29}Si -NMR (99.4 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{Si} / ppm = 29.0 (dt, $^2J_{\text{SiH}} = 22.9$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 156.7$ Hz).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMePh}_2)]$ **26**

Zu einer Lösung von 200 mg (0.45 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** in 10 mL Hexan werden 88.8 mg (0.45 mmol, 89.3 μL) Ph_2MeSiH gegeben. Die Reaktionslösung wird für 16 h refluxiert. Der dabei entstehende gelbe Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 120 mg (49 %) eines gelben hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{SiCo}]$ [544.73 g/mol]: Ber. (gef.) C 70.56 (69.55), H 8.33 (8.16), N 5.14 (5.13).

IR (ATR [cm^{-1}]): 3133 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3057 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2960 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2902 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1929 (s, $\nu_{\text{Co-H}}$), 1473 (m), 1465 (m), 1457 (s), 1437 (m), 1425 (s), 1418 (s), 1396 (s), 1367 (s), 1277 (s), 1240 (m), 1212 (vs, $\text{NHC-}\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1122 (w), 1087 (m), 1065 (m), 1020 (m), 984 (w), 878 (w), 785 (s), 740 (s), 718 (m, $\text{Ph-}\delta_{\text{C-H,oop}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = -18.86 (s, 1 H, CoH), 0.29 (s, 3 H, SiCH_3), 0.57 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.03 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.15 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.16 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.64 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.27 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.17 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.20 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, CHCH), 6.38 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, CHCH), 7.15 (m, 3 H, Aryl-CH), 7.30 (m, 1 H, Aryl-CH), 7.40 (m, 2 H, Aryl-CH), 7.52 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, Aryl-CH), 8.15 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, Aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 7.4 (SiCH_3), 11.3 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 22.6 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 23.6 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 25.1 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 25.2 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 50.7 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 51.1 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 90.7 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 117.2 (NCCN), 117.7 (NCCN), 126.5 (Aryl-C), 126.9 (Aryl-C), 127.0 (Aryl-C), 127.1 (Aryl-C), 135.5 (Aryl-C), 137.0 (Aryl-C), 147.4 (Aryl-C), 150.6 (Aryl-C), 188.2 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99.4 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{Si} / ppm = 22.1.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{Si} / ppm = 22.1 (d, $^2J_{\text{SiH}} = 26.4$ Hz).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$ **27**

Zu einer Lösung von 300 mg (0.67 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** in 10 mL Hexan werden 91.3 mg (0.67 mmol, 102 μL) PhMe_2SiH gegeben. Die Reaktionslösung wird für 16 h refluxiert. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der braune Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 162 mg (50 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{SiCo}]$ [482.66 g/mol]: Ber. (gef.) C 67.19 (66.04), H 8.98 (9.16), N 5.80 (5.62).

IR (ATR [cm^{-1}]): 3169 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3135 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3112 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3063 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2954 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2899 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1936 (m, $\nu_{\text{Co-H}}$), 1473 (m), 1459 (m), 1448 (m), 1417 (s), 1396 (s), 1369 (s), 1280 (s), 1260 (s), 1215 (vs, $\text{NHC-}\gamma=\text{C-H,oop}$), 1095 (s), 1022 (s), 794 (vs), 726 (s, $\text{Ph-}\delta_{\text{C-H,oop}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 $^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{H} / ppm = -19.03 (s, 1 H, CoH), -0.24 (s, 3 H, SiCH_3), 0.28 (s, 3 H, SiCH_3), 1.11 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.16 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.63 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.14 (sept, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.23 (sept, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.28 (d, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, CHCH), 6.39 (d, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, CHCH), 7.24 (t, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, Aryl-CH), 7.40 (t, 2 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, Aryl-CH), 7.99 (d, 2 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, Aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 23 $^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 4.1 (SiCH_3), 11.2 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 22.8 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 24.5 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 24.6 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 25.3 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 50.1 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 51.3 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 90.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 116.8 (NCCN), 117.3 (NCCN), 126.6 (Aryl-C), 127.1 (Aryl-C), 134.8 (Aryl-C), 151.6 (Aryl-C), 190.4 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99.4 MHz, 23 $^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{Si} / ppm = 21.1.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMeCl}_2)]$ **28**

Eine Lösung von 300 mg (0.67 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** in 5 mL Hexan wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 77.1 mg (0.67 mmol, 69.7 μL) MeCl_2SiH zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Der dabei entstehende gelbbraune Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 171 mg (55 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{SiCo}]$ [461.43 g/mol]: Ber. (gef.) C 52.06 (52.49), H 7.65 (7.91), N 6.07 (6.10).

IR (ATR [cm^{-1}]): 3174 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3139 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3115 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2979 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2907 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1887 (vs, $\nu_{\text{Co-H}}$), 1567 (w), 1457 (m), 1437 (w), 1416 (m), 1399 (s), 1387 (m), 1377 (s), 1366 (s), 1326 (w), 1285 (s), 1240 (s), 1211 (vs, $\text{NHC-}\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1132 (w), 1072 (w), 1024 (m), 988 (w), 879 (w), 793 (s), 764 (m), 729 (m), 704 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{H} / ppm = -18.67 (s, 1 H, CoH), 0.78 (s, 3 H, SiCH_3), 0.98 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.07 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.07 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.41 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.73 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.15 (sept, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 5.68 (sept, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.33 (s, 1 H, CHCH), 6.37 (s, 1 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 10.7 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 19.3 (SiCH_3), 22.8 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 24.3 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 25.1 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 25.3 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 50.8 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 51.6 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 92.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 118.3 (NCCN), 182.6 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99.4 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{Si} / ppm = 66.5.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{Si} / ppm = 66.5 (d, $^2\text{J}_{\text{SiH}} = 45.0\text{ Hz}$).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Cl})]$ 29

Eine Lösung von 300 mg (0.67 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** in 5 mL Hexan wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 86.5 mg (0.67 mmol, 80.8 μL) Me_2ClSiH zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der braune Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 192 mg (65 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{ClSiCo}]$ [441.01 g/mol]: Ber. (gef.) C 57.19 (57.28), H 8.68 (8.62), N 6.35 (6.93).

IR (ATR [cm^{-1}]): 3170 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3124 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3108 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3092 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2975 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2906 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2027 (w), 1885 (m), 1873 (m, $\nu_{\text{Co-H}}$), 1460 (m), 1418 (m), 1406 (m), 1397 (m), 1369 (s), 1329 (w), 1298 (m), 1283 (m), 1259 (w), 1239 (m), 1214 (vs, $\text{NHC-}\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1132 (m), 1080 (m), 1024 (s), 827 (m), 789 (m), 749 (w), 739 (w), 727 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{H} / ppm = -20.09 (s, 1 H, CoH), 0.09 (s, 3 H, SiCH_3), 0.91 (s, 3 H, SiCH_3), 0.92 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.10 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.42 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.78 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.29 (m, 1 H, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 5.84 (m, 1 H, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.34 (s, 1 H, CHCH), 6.36 (s, 1 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 11.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 13.7 (SiCH_3), 14.5 (SiCH_3), 22.7 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 24.4 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 25.1 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 25.6 ($\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 50.5 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 51.2 ($\textit{i}\text{Pr-CH}$), 92.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 117.6 (NCCN), 117.9 (NCCN), 184.4 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99.4 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{Si} / ppm = 61.7.

Allgemeine Durchführung zur dehydrogenativen Kupplung von Silanen und zur Hydrosilylierung von Acetophenon, 2-Butin und Norbornen

Es werden 5 bis 10 mol-% $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** in 10 mL Toluol gelöst. Anschließend wird ein Äquivalent Silan (Ph_2SiH_2 bzw. PhSiH_3) und im Falle der Hydrosilylierungs-Experimente zusätzlich ein Überschuss an Acetophenon, 2-Butin bzw. Norbornen zugegeben. Die Reaktionslösungen werden anschließend auf 100 °C erhitzt und der Fortschritt der Reaktion in regelmäßigen Abständen mit Hilfe von GC-MS-Messungen verfolgt.

4.7 Darstellung der Kobaltborylkomplexe

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$ **31**

Es werden 150 mg (0.34 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** und 61.1 mg (0.51 mmol, 54.4 μL) Catecholboran in 5 mL Hexan suspensiert. Die Reaktionslösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der rote Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 190 mg (91 %) eines roten hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{BCo}]$ [466.31 g/mol]: Ber. (gef.) C 64.39 (63.30), H 7.78 (7.58), N 6.01 (5.31).

IR (KBr [cm^{-1}]): 3169 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3052 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2974 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2905 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1904 (w, $\nu_{\text{Co-H}}$), 1601 (w), 1477 (vs), 1418 (m), 1389 (m), 1368 (m), 1326 (w), 1289 (m), 1236 (vs, NHC- $\gamma\text{-C-H}_{\text{oop}}$), 1211 (s), 1127 (m), 1099 (s), 1048 (vs), 1021 (vs), 967 (m), 908 (m), 860 (w), 806 (w), 739 (s), 688 (m), 596 (vw), 428 (vw).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = -20.09 (s, 1 H, CoH), 0.97 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, iPr-CH_3), 1.08 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH_3), 1.10 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH_3), 1.22 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.95 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.18 (sept, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, iPr-CH), 6.04 (sept, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH), 6.42 (s, 1 H, CHCH), 6.44 (s, 1 H, CHCH), 6.75 (m, 2 H, Ar-CH), 6.96 (m, 2 H, Ar-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 11.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 23.0 (iPr-CH_3), 23.3 (iPr-CH_3), 24.9 (iPr-CH_3), 51.3 (iPr-CH), 51.8 (iPr-CH), 90.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 110.2 (Ar-C), 117.0 (NCCN), 117.1 (NCCN), 120.3 (Ar-C), 152.0 (Ar-C), 189.2 (NCN).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{B} / ppm = 44.0.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$ **32**

Es werden 200 mg (0.66 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** und 74.9 mg (0.59 mmol, 84.9 μL) Catecholboran in 10 mL Hexan suspensiert. Die Reaktionslösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und über einen Zeitraum von 24 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der rote Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 198 mg (76 %) eines rotbraunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{BCo}]$ [396.18 g/mol]: Ber. (gef.) C 60.63 (60.39), H 6.61 (6.21), N 7.07 (6.61).

IR (KBr [cm^{-1}]): 3167 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3102 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3047 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2974 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2931 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2872 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1900 (w, $\nu_{\text{Co-H}}$), 1599, (w), 1512 (w), 1483 (vs), 1419 (m), 1403 (m), 1370 (s), 1296 (m), 1235 (vs, $\text{NHC-}\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1214 (s), 1096 (s), 1059 (vs), 1027 (s), 1008 (m), 984 (m), 912 (m), 803 (m), 738 (s), 691 (m), 629 (w), 571 (vw).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{H} / ppm = -20.44 (s, 1 H, CoH), 0.61 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $\textit{iPr-CH}_3$), 0.69 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $\textit{iPr-CH}_3$), 0.80 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $\textit{iPr-CH}_3$), 0.84 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $\textit{iPr-CH}_3$), 4.69 (s, 5 H, C_5H_5), 5.31 (m, 1 H, $\textit{iPr-CH}$), 6.14 (s, 2 H, CHCH), 6.04 (m, 1 H, $\textit{iPr-CH}$), 6.52 (m, 2 H, Ar-CH), 6.75 (m, 2 H, Ar-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 20.2 ($\textit{iPr-CH}_3$), 21.1 ($\textit{iPr-CH}_3$), 21.3 ($\textit{iPr-CH}_3$), 22.0 ($\textit{iPr-CH}_3$), 50.4 ($\textit{iPr-CH}$), 54.0 ($\textit{iPr-CH}$), 79.1 (C_5H_5), 108.4 (Ar-C), 114.7 (NCCN), 115.3 (NCCN), 118.6 (Ar-C), 150.0 (Ar-C), 184.0 (NCN).

$^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{B} / ppm = 47.4.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$ **33**

Es werden 150 mg (0.34 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** und 89 mg (0.37 mmol) Biscatecholdiboran in 5 mL Hexan suspensiert. Die Reaktionslösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstehende braune Niederschlag wird abfiltriert und mit 3 mL Hexan gewaschen.

Ausbeute: 134 mg (67 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_4\text{B}_2\text{Co}]$ [584.21 g/mol]: Ber. (gef.) C 63.73 (63.90), H 6.73 (6.87), N 4.80 (4.66).

IR (ATR $[\text{cm}^{-1}]$): 2968 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2936 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2911 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2875 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1472 (vs), 1416 (w), 1394 (w), 1354 (w), 1317 (w), 1276 (m), 1231 (s), 1208 (s, NHC- γ -C-H_{oop}), 1117 (s), 1085 (s), 1070 (s), 1024 (vs), 982 (s), 916 (w), 867 (m), 808 (w), 767 (w), 734 (s, Ph- δ -C-H_{oop}).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 1.08 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $\textit{iPr-CH}_3$), 1.21 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $\textit{iPr-CH}_3$), 1.90 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.35 (m, 2 H, $\textit{iPr-CH}$), 6.50 (s, 2 H, CHCH), 6.64 (m, 4 H, Ar-CH), 6.85 (m, 4 H, Ar-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 11.3 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 24.3 ($\textit{iPr-CH}_3$), 26.2 ($\textit{iPr-CH}_3$), 51.8 ($\textit{iPr-CH}$), 94.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 110.5 (Ar-C), 118.4 (NCCN), 120.6 (Ar-C), 151.3 (Ar-C), 185.6 (NCN).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{B} / ppm = 49.4.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$ **34**

Es werden 200 mg (0.66 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** und 157 mg (0.66 mmol) Biscatecholdiboran in 10 mL Hexan suspensiert. Die Reaktionslösung wird auf -78 °C abgekühlt und über einen Zeitraum von 24 h auf Raumtemperatur erwärmt. Der dabei entstehende hellbraune Niederschlag wird abfiltriert und mit 5 mL Hexan gewaschen.

Ausbeute: 240 (70 %) eines hellbraunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[C_{26}H_{29}N_2O_4B_2Co]$ [514.07 g/mol]: Ber. (gef.) C 60.75 (60.64), H 5.69 (5.85), N 5.45 (5.51).

IR (ATR $[cm^{-1}]$): 2983 (w, ν_{C-H}), 2924 (w, ν_{C-H}), 1580 (vw), 1472 (m), 1416 (w), 1395 (w), 1362 (w), 1291 (w), 1233 (s, $NHC-\gamma=C-H_{oop}$), 1209 (m), 1148 (w), 1124 (w), 1090 (s), 1073 (m), 1034 (s), 1010 (m), 982 (m), 908 (w), 806 (m), 734 (s, $Ph-\delta_{C-H_{oop}}$), 702 (m).

1H -NMR (300 MHz, 23 °C, Aceton- d^6): $\delta_H / ppm = 1.31$ (d, 6 H, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, $iPr-CH_3$), 1.46 (d, 6 H, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, $iPr-CH_3$), 5.03 (s, 5 H, C_5H_5), 5.54 (sept, 2 H, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, $iPr-CH$), 6.77 (m, 4 H, Ar-CH), 6.91 (m, 4 H, Ar-CH), 7.48 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.5 MHz, 23 °C, Aceton- d^6): $\delta_C / ppm = 22.3$ ($iPr-CH_3$), 25.0 ($iPr-CH_3$), 53.6 ($iPr-CH$), 85.3 ($C_5(CH_3)_5$), 110.8 (Ar-C), 119.7 (NCCN), 121.2 (Ar-C), 151.4 (Ar-C). Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

^{11}B -NMR (96.3 MHz, 23 °C, Aceton- d^6): $\delta_B / ppm = 48.9$.

4.8 Darstellung der Komplexe mit perfluorierten Aromaten

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)$ **35**

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.66 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** in 10 mL Hexan vorgelegt. Anschließend wird ein Äquivalent (75.7 μL , 123 mg, 0.66 mmol) Hexafluorbenzol unter Rühren zugegeben. Die Lösung wird 24 h bei 50 °C gerührt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 3 mL Hexan nachgewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 137 mg (56 %) eines orangefarbenen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{F}_6\text{Co}_2]$ [738.58 g/mol]: Ber. (gef.) C 55.29 (53.54), H 5.73 (5.89), N 7.59 (7.46).

IR (ATR $[\text{cm}^{-1}]$): 3171 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3140 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3108 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 2977 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2933 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2876 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1699 (w), 1558 (vw), 1495 (vw), 1464 (w), 1445 (vw), 1421 (w), 1407 (w), 1390 (w), 1371 (w), 1329 (vw), 1301 (m), 1262 (m), 1211 (s, NHC- $\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1154 (vw), 1134 (vw), 1079 (vw), 1058 (vw), 1028 (w), 1018 (vw), 994 (vw), 970 (vw), 943 (vw), 882 (s), 838 (w), 802 (m), 783 (w), 723 (vw).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 0.97 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH_3), 1.12 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH_3), 1.20 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH_3), 1.57 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH_3), 4.81 (s, 10 H, C_5H_5), 5.91 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH), 6.31 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, CHCH), 6.44 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, CHCH), 6.46 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 22.4 (iPr-CH_3), 22.5 (iPr-CH_3), 22.8 (iPr-CH_3), 24.5 (iPr-CH_3), 24.7 (iPr-CH_3), 52.2 (iPr-CH), 52.4 (iPr-CH), 84.8 (C_5H_5), 117.4 (NCCN), 117.5 (NCCN), 178.3 (NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{F} / ppm = -142.4 (m, 2 F), -158.5 (m, 2 F), -192.7 (m, 2 F).

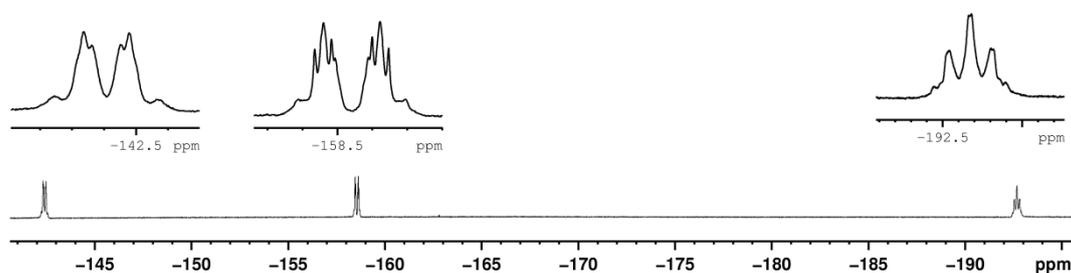


Abbildung 47: ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung 35.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)$ 36

In einem Schlenkrohr werden 100 mg (0.40 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **18** in 10 mL Hexan vorgelegt. Anschließend wird ein Äquivalent (71.4 μL , 115 mg, 0.62 mmol) Hexafluorbenzol unter Rühren zugegeben. Die Lösung wird 24 h bei 50 $^\circ\text{C}$ gerührt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 3 mL Hexan nachgewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 62 mg (49 %) eines orangefarbenen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{F}_6\text{Co}_2]$ [626.37 g/mol]: Ber. (gef.) C 49.86 (51.06), H 4.18 (4.20), N 8.94 (8.86).

IR (ATR [cm^{-1}]): 3174 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3143 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3118 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3097 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2948 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2869 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 1701 (w), 1675 (w), 1640 (w), 1573 (w), 1552 (w), 1504 (m), 1477 (m), 1457 (s), 1400 (m), 1387 (m), 1369 (m), 1352 (w), 1321 (m), 1265 (s), 1254 (s), 1223 (s, NHC- $\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1150 (m), 1124 (s), 1114 (s), 1082 (m), 1012 (m), 993 (m), 968 (m), 898 (m), 875 (vs), 836 (m), 807 (vs), 792 (s), 764 (m), 748 (m), 734 (w), 718 (s).

^1H -NMR (400 MHz, 23 $^\circ\text{C}$, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 3.57 (s, 3 H, NCH_3), 3.58 (s, 3 H, NCH_3), 3.89 (br, 6 H, NCH_3), 4.68 (s, 10 H, C_5H_5), 6.00 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CHCH), 6.08 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 38.4 (NCH₃), 38.5 (NCH₃), 84.9 (C₅H₅), 121.5 (NCCN), 121.7 (NCCN). Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

^{19}F -NMR (188.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{F} / ppm = -145.2 (m, 2 F), -159.2 (m, 2 F), -194.3 (m, 2 F).

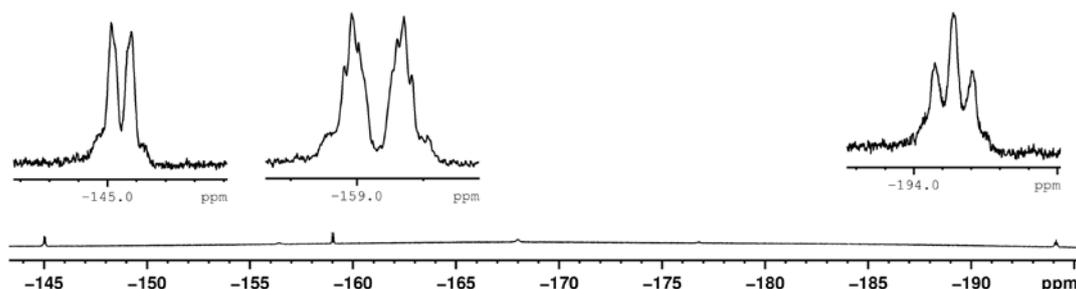


Abbildung 48: ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung 36.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)$ 37

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.66 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 15 in 10 mL Hexan vorgelegt. Anschließend wird ein Äquivalent (92.9 μL , 156 mg, 0.66 mmol) Octafluortoluol unter Rühren zugegeben. Die Lösung wird 24 h bei 50 °C gerührt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 3 mL Hexan nachgewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 124 mg (48 %) eines orangefarbenen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{F}_8\text{Co}_2]$ [788.59 g/mol]: Ber. (gef.) C 53.31 (51.37), H 5.37 (5.30), N 7.10 (6.50).

IR (ATR [cm^{-1}]): 3170 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3135 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3107 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 2976 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2935 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2874 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 1647 (w), 1493 (w), 1468 (w), 1446 (vw), 1422 (w), 1406 (w), 1390 (m), 1370 (m), 1299 (s), 1263 (m), 1211 (s, NHC- γ -C-H_{oop}), 1166 (w), 1124 (m), 1113 (m), 1079 (w), 1058 (w), 1028 (w), 1014 (w), 994 (w), 981 (w), 939 (vw), 890 (s), 859 (w), 837 (w), 826 (w), 803 (s), 749 (vw).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 0.95 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.06 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.08 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.09 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.17 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.26 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.55 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.56 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 4.79 (s, 5 H, C_5H_5), 4.79 (s, 5 H, C_5H_5), 5.79 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.03 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.31 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, CHCH), 6.32 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, CHCH), 6.39 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.40 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.42 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, CHCH), 6.43 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 22.3 ($i\text{Pr-CH}_3$), 22.4 ($i\text{Pr-CH}_3$), 22.5 ($i\text{Pr-CH}_3$), 22.7 ($i\text{Pr-CH}_3$), 22.8 ($i\text{Pr-CH}_3$), 24.5 ($i\text{Pr-CH}_3$), 24.6 ($i\text{Pr-CH}_3$), 24.7 ($i\text{Pr-CH}_3$), 52.1 ($i\text{Pr-CH}$), 52.2 ($i\text{Pr-CH}$), 52.3 ($i\text{Pr-CH}$), 52.4 ($i\text{Pr-CH}$), 84.8 (C_5H_5), 85.0 (C_5H_5), 117.3 (NCCN), 117.4 (NCCN), 117.5 (NCCN), 117.6 (NCCN), 177.1 (NCN), 178.0 (NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{F} / ppm = -55.6 (m, 3 F, CF_3), -118.4 (m, 1 F), -142.1 (m, 1 F), -142.9 (m, 1 F), -183.8 (m, 1 F), -198.8 (m, 1 F).

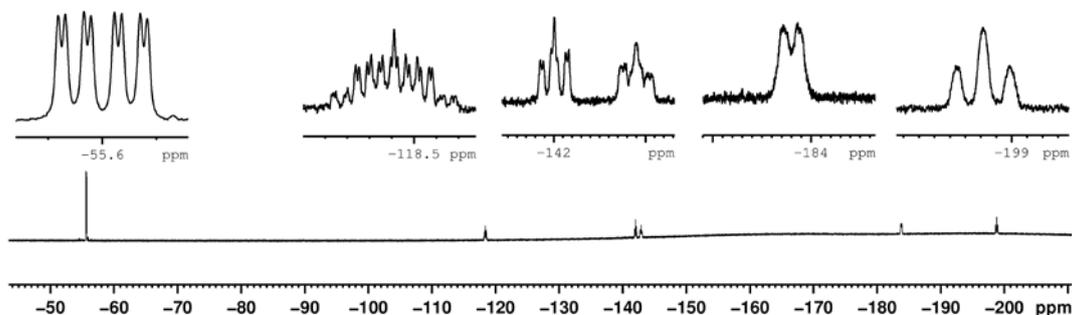


Abbildung 49: $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 37.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)$ **38**

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.62 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **18** in 10 mL Hexan vorgelegt. Anschließend wird ein Äquivalent (87.8 μL , 146 mg, 0.62 mmol) Octafluortoluol unter Rühren zugegeben. Die Lösung wird 24 h bei 50 °C gerührt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 3 mL Hexan nachgewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 89 mg (42 %) eines orangefarbenen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{F}_8\text{Co}_2]$ [676.38 g/mol]: Ber. (gef.) C 47.95 (47.63), H 3.87 (3.83), N 8.28 (8.20).

IR (ATR [cm^{-1}]): 3175 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3144 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3121 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3028 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 2950 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1643 (m), 1574 (w), 1458 (s), 1427 (w), 1384 (s), 1320 (m), 1296 (vs), 1266 (s), 1224 (s, NHC- $\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1202 (s), 1163 (s), 1124 (s), 1102 (vs), 1081 (s), 1069 (m), 1012 (w), 991 (w), 972 (m), 930 (w), 884 (vs), 836 (m), 826 (s), 807 (vs), 748 (m), 720 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 3.51 (d, 3 H, $J = 1.8$ Hz, NCH_3), 3.62 (d, 3 H, $J = 1.4$ Hz, NCH_3), 3.83 (d, 3 H, $J = 1.4$ Hz, NCH_3), 3.90 (d, 3 H, $J = 1.4$ Hz, NCH_3), 4.65 (s, 5 H, C_5H_5), 4.66 (s, 5 H, C_5H_5), 5.98 (br, 2 H, CHCH), 6.06 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, CHCH), 6.08 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 38.1 (NCH_3), 38.2 (NCH_3), 38.4 (NCH_3), 38.5 (NCH_3), 85.0 (C_5H_5), 85.3 (C_5H_5), 121.7 (NCCN). Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{F} / ppm = -55.1 (m, 3 F, CF_3), -119.2 (m, 1 F), -145.4 (m, 2 F), -185.2 (m, 1 F), -200.3 (m, 1 F).

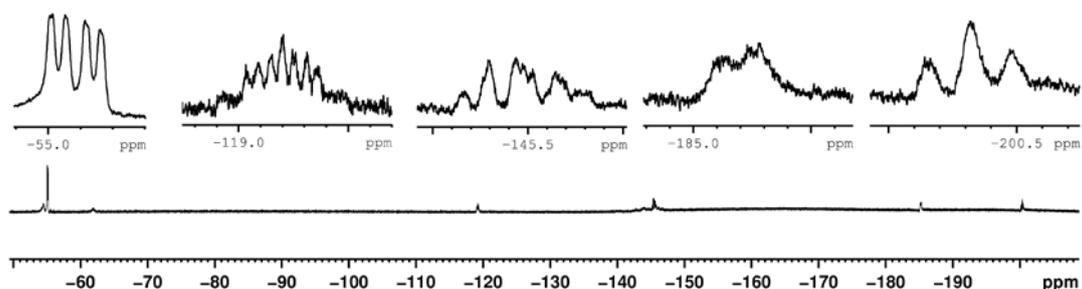


Abbildung 50: ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung 38.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)$ 39

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.66 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** in 10 mL Hexan vorgelegt. Anschließend wird ein halbes Äquivalent (89 mg, 0.33 mmol) Octafluornaphthalin unter Rühren zugegeben. Die Lösung wird 24 h bei 100 °C gerührt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 3 mL Hexan nachgewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 183 mg (67 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{F}_8\text{Co}_2]$ [824.62 g/mol]: Ber. (gef.) C 55.35 (55.60), H 5.13 (4.87), N 6.79 (6.74).

IR (ATR $[\text{cm}^{-1}]$): 3228 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3101 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2979 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1636 (w), 1571 (w), 1483 (vs), 1422 (s), 1375 (m), 1347 (w), 1302 (w), 1210 (s, NHC- γ -C-H_{oop}), 1142 (w), 1111 (w), 991 (m), 936 (m), 879 (w), 803 (m), 717 (m).

EI/MS m/z (%): 824.2 $[\text{M}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 1.09 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.11 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.38 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.58 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 4.51 (s, 10 H, C_5H_5), 6.16 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.38 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, CHCH), 6.40 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.47 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 20.7 ($i\text{Pr-CH}_3$), 20.8 ($i\text{Pr-CH}_3$), 22.6 ($i\text{Pr-CH}_3$), 22.8 ($i\text{Pr-CH}_3$), 50.2 ($i\text{Pr-CH}$), 50.4 ($i\text{Pr-CH}$), 82.9 (C_5H_5), 115.4 (NCCN), 115.5 (NCCN), 176.2 (NCN).

^{19}F -NMR (188.3 MHz, 25 °C, C_6D_6): δ_{F} / ppm = -143.3 (m, 2 F), -143.7 (m, 2 F), -162.0 (m, 2 F), -181.2 (m, 2 F).

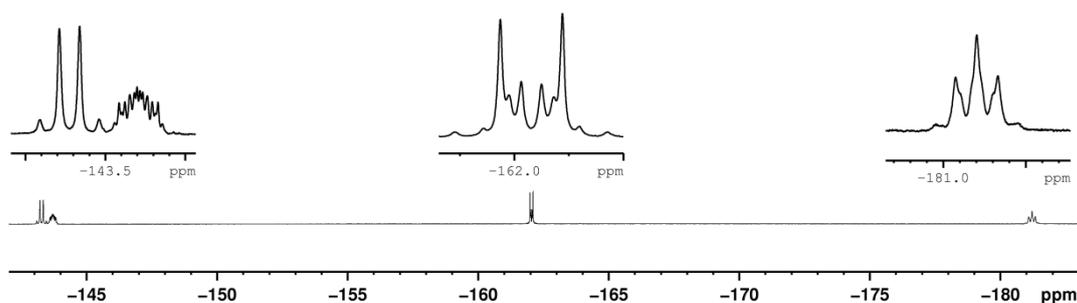


Abbildung 51: ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung 39.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ 40

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.66 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 15 in 5 mL Hexan vorgelegt. Die Lösung wird auf -78 °C gekühlt, vier Äquivalente (712 mg, 2.63 mmol) Octafluornaphthalin zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird der entstandene rot-braune Niederschlag abfiltriert und *in vacuo* getrocknet. Die Verbindung enthält Reste an freiem perfluoriertem Naphthalin. Aus der Mutterlauge konnten nach einigen Tagen bei Raumtemperatur geeignete Kristalle zur Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 380 mg (enthält freies Naphthalin) eines orangefarbenen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

IR (ATR [cm^{-1}]): 2987 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2943 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2880 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1717 (w), 1699 (w), 1660 (s), 1570 (w), 1556 (m), 1542 (m), 1506 (s), 1477 (vs), 1408 (vs), 1373 (m), 1325 (s), 1303 (m), 1268 (m), 1226 (m), 1211 (s, NHC- $\gamma=\text{C-H}_{\text{oop}}$), 1201 (m), 1161 (m), 1123 (s), 1073 (w), 1008 (w), 976 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 0.93 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.02 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.21 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.36 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$), 4.06 (s, 5 H, C_5H_5), 5.81 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.08 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $i\text{Pr-CH}$), 6.27 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, CHCH), 6.31 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 24.5 ($i\text{Pr-CH}_3$), 24.5 ($i\text{Pr-CH}_3$), 52.6 ($i\text{Pr-CH}$), 85.1 (C_5H_5), 118.1 (NCCN). Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{F} / ppm = -137.4 (m, 1 F), -143.1 (m, 1 F), -146.1 (m, 1 F), -158.1 (m, 1 F), -159.1 (m, 1 F), -164.6 (m, 1 F), -166.5 (m, 1 F), -181.0 (m, 1 F).

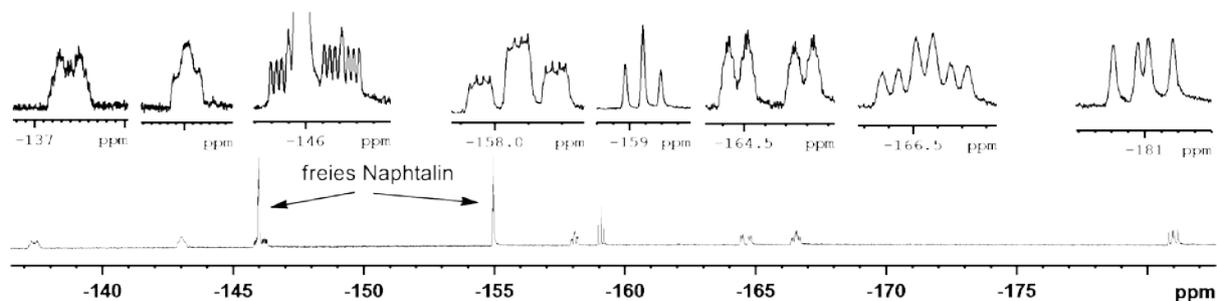


Abbildung 52: $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 40.

Zeitverlaufsmessung der Umlagerung von Verbindung 40 in Verbindung 39

In einem NMR-Rohr wurden 20 mg (0.04 mmol) der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40** eingewogen und in Toluol- d^8 gelöst. Anschließend wurde die Probe abgeschmolzen und umgehend in das NMR-Spektrometer gegeben. Der Probenkopf wurde auf 80 °C hochgeheizt und im Abstand von je 30 Minuten ein ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Nach ungefähr 3 h war keine weitere Abnahme des Signalsatzes für Verbindung **40** mehr zu beobachten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 23 °C, Toluol- d^8 , $t = 0$ min):

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$: $\delta_{\text{H}} / \text{ppm} = 0.97$ (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.04 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.20 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.34 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 4.03 (s, 5 H, C_5H_5), 5.79 (m, 1 H, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.05 (m, 1 H, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.31 (br, 1 H, CHCH), 6.34 (br, 1 H, CHCH).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, 23 °C, Toluol- d^8 , $t = 0$ min):

C_{10}F_8 : $\delta_{\text{F}} / \text{ppm} = -145.8$ (s, 4 F), -155.0 (s, 4 F).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$: $\delta_{\text{F}} / \text{ppm} = -136.9$ (m, 1 F), -142.9 (m, 1 F), -145.7 (m, 1 F), -157.9 (m, 1 F), -159.1 (m, 1 F), -164.5 (m, 1 F), -166.4 (m, 1 F), -180.8 (m, 1 F).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 23 °C, Toluol- d^8 , $t = 90$ min):

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$: $\delta_{\text{H}} / \text{ppm} = 0.97$ (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.04 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.20 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.34 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 4.03 (s, 5 H, C_5H_5), 5.79 (m, 1 H, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.05 (m, 1 H, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.31 (br, 1 H, CHCH), 6.34 (br, 1 H, CHCH).

$\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)\}$: $\delta_{\text{H}} / \text{ppm} = 1.15$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.20 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.36 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.55 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 4.39 (s, 10 H, C_5H_5), 6.14 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.36 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.50 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CHCH), 6.55 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CHCH).

Anhand der Intensitäten der Resonanzen für die Protonen des Cyclopentadienyl-Liganden, wurde der Fortschritt der Reaktion zu 80 % bestimmt.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, 23 °C, Toluol- d^8 , $t = 90$ min):

C_{10}F_8 : $\delta_{\text{F}} / \text{ppm} = -145.8$ (s, 4 F), -155.0 (s, 4 F).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$: $\delta_{\text{F}} / \text{ppm} = -136.9$ (m, 1 F), -142.9 (m, 1 F), -145.7 (m, 1 F), -157.9 (m, 1 F), -159.1 (m, 1 F), -164.5 (m, 1 F), -166.4 (m, 1 F), -180.8 (m, 1 F).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$: $\delta_F / \text{ppm} = -142.8$ (m, 1 F), -143.8 (m, 1 F), -162.3 (m, 1 F), -181.1 (m, 1 F).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 23 °C, Toluol- d^8 , $t = 180$ min):

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$: $\delta_H / \text{ppm} = 0.97$ (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, iPr-CH_3), 1.04 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, iPr-CH_3), 1.20 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, iPr-CH_3), 1.34 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, iPr-CH_3), 4.03 (s, 5 H, C_5H_5), 5.79 (m, 1 H, iPr-CH), 6.05 (m, 1 H, iPr-CH), 6.31 (br, 1 H, CHCH), 6.34 (br, 1 H, CHCH).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$: $\delta_H / \text{ppm} = 1.15$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH_3), 1.20 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH_3), 1.36 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH_3), 1.55 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH_3), 4.39 (s, 10 H, C_5H_5), 6.14 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH), 6.36 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, iPr-CH), 6.50 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CHCH), 6.55 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CHCH).

Anhand der Intensitäten der Resonanzen für die Protonen des Cyclopentadienyl-Liganden, wurde der Fortschritt der Reaktion zu 90 % bestimmt.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, 23 °C, Toluol- d^8 , $t = 180$ min):

C_{10}F_8 : $\delta_F / \text{ppm} = -145.8$ (s, 4 F), -155.0 (s, 4 F).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$: $\delta_F / \text{ppm} = -136.9$ (m, 1 F), -142.9 (m, 1 F), -145.7 (m, 1 F), -157.9 (m, 1 F), -159.1 (m, 1 F), -164.5 (m, 1 F), -166.4 (m, 1 F), -180.8 (m, 1 F).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$: $\delta_F / \text{ppm} = -142.8$ (m, 1 F), -143.8 (m, 1 F), -162.3 (m, 1 F), -181.1 (m, 1 F).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)$ **41**

In einem Schlenkrohr werden 220 mg (0.68 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **18** in 10 mL Hexan vorgelegt. Anschließend wird ein Äquivalent (186 mg, 0.68 mmol) Octafluornaphthalin unter Rühren zugegeben. Die Lösung wird 24 h bei 50 °C gerührt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 3 mL Hexan nachgewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 154 mg (63 %) eines orangefarbenen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{F}_8\text{Co}_2]$ [712.41 g/mol]: Ber. (gef.) C 50.58 (51.11), H 3.68 (3.75), N 7.86 (7.92).

IR (ATR $[\text{cm}^{-1}]$): 3178 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3146 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 3121 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 2987 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 2950 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2873 (vw, $\nu_{\text{C-H}}$), 1680 (m), 1643 (w), 1574 (vw), 1506 (vs), 1478 (vs), 1456 (s), 1427 (w), 1402 (m), 1388 (m), 1369 (m), 1354 (m), 1323 (vs), 1270 (vs), 1222 (s, NHC- $\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1152 (m), 1125 (s), 1084 (m), 1068 (m), 1019 (w), 998 (s), 972 (m), 898 (vs), 863 (w), 841 (w), 817 (s), 794 (w), 764 (vs), 750 (m), 735 (s), 722 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 3.75 (s, 6 H, NCH_3), 3.90 (s, 6 H, NCH_3), 4.39 (s, 10 H, C_5H_5), 6.05 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, CHCH), 6.13 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 38.3 (NCH_3), 38.5 (NCH_3), 85.1 (C_5H_5), 121.6 (NCCN), 121.8 (NCCN). Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{F} / ppm = -143.0 (m, 2 F), -146.6 (m, 2 F), -162.3 (m, 2 F), -182.8 (m, 2 F).

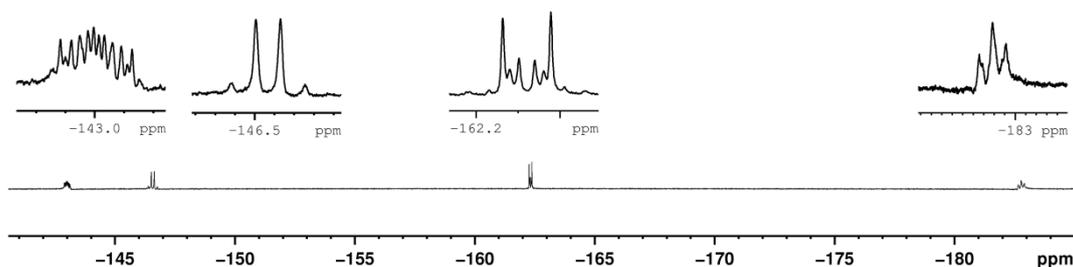


Abbildung 53: ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung 41.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ 42

Es werden 262 mg (0.59 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3)]$ **12** in 10 mL Hexan gelöst und ein Äquivalent (160 mg, 0.59 mmol) Octafluornaphthalin zugegeben. Nach sechs Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der entstandene braune Feststoff abfiltriert, dreimal mit je 3 mL Hexan gewaschen und der braune Rückstand *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 155 mg (41 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{F}_8\text{Co}_2]$ [618.49 g/mol]: Ber. (gef.) C 56.32 (56.39), H 5.05 (5.09), N 4.53 (4.44).

IR (ATR $[\text{cm}^{-1}]$): 2986 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2969 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2940 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2911 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2879 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2141 (w), 2058 (w), 2048 (w), 2029 (w), 2010 (w), 1698 (w), 1677 (w), 1657 (m), 1643 (w), 1638 (w), 1559 (m), 1542 (m), 1523 (m), 1504 (vs), 1478 (vs), 1453 (m), 1423 (w), 1406 (s), 1370 (m), 1358 (m), 1322 (s), 1302 (m), 1284 (m), 1267 (s), 1250 (w), 1224 (m), 1209 (s, $\text{NHC-}\gamma\text{-C-H}_{\text{oop}}$), 1149 (m), 1121 (s), 1065 (m), 1025 (w), 994 (m), 969 (w), 946 (m), 905 (vs), 880 (w), 799 (w), 782 (m), 768 (vs), 723 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{H} / ppm = 1.07 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.19 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.22 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.32 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.42 (d, 3 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 5.47 (sept, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 5.59 (sept, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.37 (d, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CHCH), 6.39 (d, 1 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{C} / ppm = 9.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 24.0 ($^i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 51.7 ($^i\text{Pr}-\text{CH}$), 93.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 118.5 (NCCN). Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, 23 °C, C_6D_6): δ_{F} / ppm = -132.4 (m, 1 F), -142.6 (m, 1 F), -147.5 (m, 1 F), -158.2 (m, 1 F), -159.4 (m, 1 F), -160.3 (m, 1 F), -167.4 (m, 1 F), -175.5 (m, 1 F).

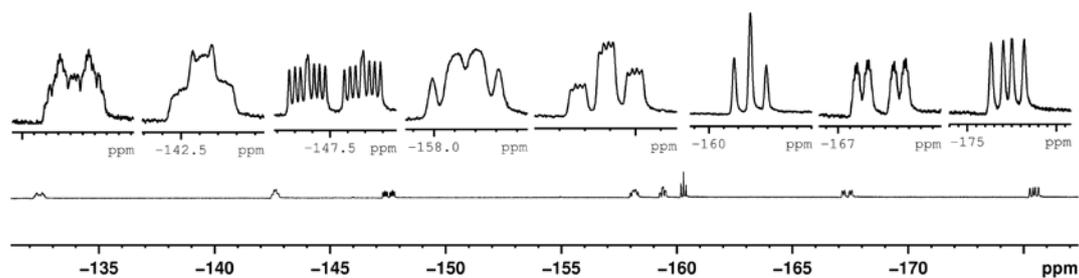


Abbildung 54: ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung 42.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ 43

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.66 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** in 7 mL Toluol vorgelegt. Die Lösung wird mit einem Äquivalent (75.7 μL , 123 mg, 0.66 mmol) Hexafluorbenzol versetzt und 20 h bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 mL Hexan aufgenommen, anschließend filtriert und dreimal mit je 3 mL Hexan gewaschen. Der Feststoff wird *in vacuo* von Lösemittelresten befreit. Aus einer gesättigten Lösung des Feststoffs in Toluol konnten durch Lagerung bei -30 °C geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 132 mg (45 %) eines gelben hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{F}_5\text{Co}]$ [443.32 g/mol]: Ber. (gef.) C 54.19 (54.34), H 4.77 (4.96), N 6.32 (6.29).

EI/MS m/z (%): 443.0 (64) $[\text{M}]^+$, 289.9 (21) $[\text{M} - (\textit{Pr}_2\text{Im-H})]^+$, 275.0 (46) $[\text{M} - (\text{C}_6\text{F}_5\text{H})]^+$, 211.0 (39) $[\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})]^+$, 153.1 (100) $[\textit{Pr}_2\text{Im-H}]^+$.

IR (ATR $[\text{cm}^{-1}]$): 3085 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2980 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2939 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2879 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2049 (w), 2030 (w), 2010 (w), 1630 (vs), 1574 (s), 1559 (s), 1542 (s), 1517 (s), 1476 (vs), 1420 (s), 1396 (m), 1372 (s), 1349 (vs), 1212 (s, $\text{NHC-}\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1179 (m), 1137 (m), 1080 (m), 1066 (m), 1040 (m), 1010 (w), 961 (s), 942 (s), 885 (w), 853 (m), 795 (m), 764 (s), 727 (s).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_7\text{F}_7)]$ 44

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.66 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** in 10 mL Toluol vorgelegt. Die Lösung wird mit einem Äquivalent (92.9 μL , 156 mg, 0.66 mmol) Octafluortoluol versetzt und 20 h bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 mL Hexan aufgenommen, anschließend filtriert und dreimal mit je 3 mL Hexan gewaschen. Der Feststoff wird *in vacuo* von Lösemittelresten befreit. Durch Lagerung der Mutterlauge für einige Tage bei -30 °C konnten geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 170 mg (49 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[C_{21}H_{21}N_2F_7Co]$ [493.33 g/mol]: Ber. (gef.) C 51.13 (49.09), H 4.29 (4.11), N 5.68 (6.15).

EI/MS m/z (%): 493.0 (24) $[M]^+$, 339.8 (3) $[M - ({}^iPr_2Im-H)]^+$, 275.0 (26) $[M - (C_7F_7H)]^+$, 153.0 (100) $[{}^iPr_2Im-H]^+$.

IR (ATR $[cm^{-1}]$): 3489 (w, ν_{C-H}), 3124 (m, ν_{C-H}), 2981 (m, ν_{C-H}), 2939 (m, ν_{C-H}), 2052 (w), 2033 (w), 2007 (w), 1630 (m), 1559 (s), 1542 (m), 1485 (vs), 1422 (vs), 1396 (m), 1374 (m), 1304 (vs), 1257 (m), 1210 (vs, NHC- $\gamma=C-H_{oop}$), 1132 (vs), 976 (m), 937 (s), 885 (w), 851 (w), 805 (m), 768 (w), 710 (s).

Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_5)Co({}^iPr_2Im)(C_{12}F_9)]$ 45

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.66 mmol) $[(\eta^5-C_5H_5)Co({}^iPr_2Im)(\eta^2-C_2H_4)]$ **15** in 10 mL Toluol vorgelegt. Die Lösung wird mit einem Äquivalent (220 mg, 0.66 mmol) Decafluorbiphenyl versetzt und 20 h bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 mL Hexan aufgenommen, anschließend filtriert und dreimal mit je 3 mL Hexan gewaschen. Der Feststoff wird *in vacuo* von Lösemittelresten befreit. Aus der Mutterlauge konnten nach einigen Tagen bei Raumtemperatur geeignete Kristalle zur Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 140 mg (36 %) eines rot-orangefarbenen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

Elementaranalyse für $[C_{26}H_{21}N_2F_9Co]$ [591.38 g/mol]: Ber. (gef.) C 52.81 (52.81), H 3.58 (3.91), N 4.74 (4.79).

EI/MS m/z (%): 591.0 (52) $[M]^+$.

IR (ATR $[cm^{-1}]$): 3174 (vw, ν_{C-H}), 3102 (w, ν_{C-H}), 2980 (m, ν_{C-H}), 2939 (w, ν_{C-H}), 2879 (vw, ν_{C-H}), 1630 (m), 1524 (s), 1492 (vs), 1448 (m), 1421 (s), 1394 (m), 1373 (s), 1351 (w), 1304 (m), 1262 (m), 1229 (m), 1212 (s, NHC- $\gamma=C-H_{oop}$), 1136 (w), 1111 (m),

1077 (m), 1028 (m), 1010 (m), 993 (s), 981 (s), 936 (s), 886 (m), 837 (w), 799 (s), 714 (s).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **46**

Es werden 328 mg (0.73 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3)]$ **12** in 10 mL Toluol gelöst und mit einem Äquivalent (84.6 μL , 136 mg, 0.73 mmol) Hexafluorbenzol versetzt. Nach 24 h Rühren bei 100 °C wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 4 mL Hexan aufgenommen, anschließend filtriert und das Lösungsmittel der Mutterlauge *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 150 mg (40 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

EI/MS m/z (%): 513.1 (57) $[\text{M}]^+$, 377.9 (10) $[\text{M} - \text{Cp}^*]^+$, 230.0 (28) $[\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{F})]^+$, 211.0 (20) $[\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})]^+$.

IR (ATR $[\text{cm}^{-1}]$): 3120 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3081 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3049 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2978 (vs, $\nu_{\text{C-H}}$), 2940 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2560 (m), 2045 (w), 2028 (m), 1999 (m), 1977 (m), 1660 (m), 1639 (w), 1583 (w), 1561 (m), 1493 (vs), 1421 (vs), 1374 (s), 1322 (w), 1299 (m), 1261 (m), 1213 (vs, NHC- $\gamma\text{-C-H}_{\text{oop}}$), 1188 (m), 1117 (s), 1074 (m), 1037 (s), 988 (m), 941 (vs), 880 (w), 768 (m), 723 (vs).

Darstellung von $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{C}_7\text{F}_7)]$ **47**

Es werden 304 mg (0.68 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSiMe}_3)]$ **12** in 10 mL Toluol gelöst und mit einem Äquivalent (96.3 μL , 161 mg, 0.68 mmol) Octafluortoluol versetzt. Es wird 24 h bei 100 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird in 4 mL Hexan aufgenommen, anschließend filtriert und die flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 146 mg (38 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

EI/MS m/z (%): 563.1 (16) [M]⁺, 153.1 (3) [ⁱPr₂Im-H]⁺, 69.0 (100) [ⁱPr₂Im-H - 2(H₂C=CHCH₃)]⁺.

IR (ATR [cm⁻¹]): 3124 (w, *ν*_{C-H}), 2979 (m, *ν*_{C-H}), 2936 (m, *ν*_{C-H}), 1613 (m), 1554 (m), 1509 (m), 1496 (m), 1469 (m), 1455 (m), 1421 (s), 1374 (m), 1302 (vs), 1254 (m), 1213 (s, NHC-*γ*=C-H_{oop}), 1183 (m), 1150 (s), 1130 (s), 1024 (m), 993 (w), 965 (m), 937 (s), 905 (w), 871 (w), 764 (w), 707 (s).

Darstellung von [(*η*⁵-C₅Me₅)Co(ⁱPr₂Im)(C₁₂F₉)] 48

Es werden 379 mg (0.85 mmol) [(*η*⁵-C₅Me₅)Co(ⁱPr₂Im)(*η*²-CH₂CHSiMe₃)] **12** in 10 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von einem Äquivalent (284 mg, 0.85 mmol) Decafluorbiphenyl wird auf 100 °C erhitzt und nach 24 h das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 10 mL Hexan aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel der Mutterlauge *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 154 mg (27 %) eines braunen hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffes.

EI/MS m/z (%): 661.1 (25) [M]⁺, 211.0 (8) [M - (ⁱPr₂Im)]⁺, 69.0 (100) [ⁱPr₂Im-H - 2((H₂C=CHCH₃)]⁺.

IR (ATR [cm⁻¹]): 3120 (w, *ν*_{C-H}), 3078 (w, *ν*_{C-H}), 3050 (w, *ν*_{C-H}), 2980 (w, *ν*_{C-H}), 2942 (w, *ν*_{C-H}), 2557 (w), 2025 (vw), 1632 (w), 1527 (s), 1476 (vs), 1421 (s), 1374 (m), 1299 (w), 1268 (m), 1213 (w), 1187 (w), 1140 (m), 1108 (w), 1074 (w), 1026 (m), 994 (s), 973 (s), 934 (m), 903 (w), 784 (w), 724 (vs).

5. Kristallographischer Teil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kristall-Strukturanalysen meist eigenständig angefertigt. Die durchgeführten röntgenographischen Einkristall-Strukturanalysen wurden auf verschiedenen Diffraktometern durchgeführt. Es standen zwei Diffraktometer, BRUKER Smart Apex-I CCD (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer nicht kommerziell erhältlichen Kühleinheit (173 K)) und STOE IPDS 1 (ausgestattet mit einem Flächendetektor und einer Oxford Cryosystems-Kühleinheit (150 K)), zur Verfügung. Als Strahlungsquelle dienten bei allen Geräten eine Röntgenröhre bzw. eine Drehanode mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 2θ -Bereich: $1.6\text{-}32.0^\circ$) und nachgeschaltetem Graphit- bzw. Multilayer- Spiegel-Monochromator (im Falle des BRUKER FR591 X8 Apex-II-Diffraktometers). Die Kristalle wurden mit wenig Perfluoretheröl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

5.2 Einkristall-Strukturanalysen

Die Einkristall-Strukturanalysen lassen sich in folgende Punkte unterteilen:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter
 - a) von 25-30 Reflexen mit $10^\circ < 2\theta < 25^\circ$
 - b) von 500-1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln ϕ
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion: Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentz- bzw. Polarisationskorrektur.
4. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programmpakets SHELXTL-97.^[396] Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese; Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix.

Die angegebenen Gütewerte R_1 (für die beobachteten Daten) und wR_2 (für alle Daten) lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} |F_0| - |F_C|}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_C^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_C^2)^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_C^2)^2}{(m-n)}}$$

mit m = Zahl der Reflexe und n = Zahl der Parameter.

Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomformfaktors f_0 wurde durch die Arbeiten von Debye^[397] und Waller^[398] eingeführt. Mit dem Debye- Waller-Korrekturfaktor B ergibt sich für den temperaturabhängigen Atomformfaktor f :

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

$$\text{mit } B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8 \pi^2 U$$

\bar{u} ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene. Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoids beschrieben, dessen räumliche Lage durch die sechs Koeffizienten U_{ij} des Schwingungstensors angegeben wird. Der äquivalente Temperaturfaktor U_{eq} bzw. U_{iso} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit a_{ij} = Gitterkonstanten und a_{ij}^* = reziproke Gitterkonstanten Die R_1 - und wR_2 -Werte beziehen sich jeweils auf beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) bzw. auf alle Daten. Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Sofern im Kapitel „Diskussion der Ergebnisse“ nicht anders vermerkt, wurden Wasserstoffatomen idealisierte Positionen zugewiesen.

5.3 Kristallographische Daten

Im Folgenden finden sich wichtige Daten und Parameter der Strukturbestimmungen der einzelnen Verbindungen in tabellarischer Form dargestellt.

[Co(Pr₂Im)₂(Cl)₂] 1

Summenformel	C ₁₈ H ₃₂ Cl ₂ N ₄ Co
Molare Masse [g/mol]	434.31
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 19.454(3) Å b = 16.117(3) Å c = 16.370(4) Å β = 114.747(2)°
Volumen [Å ³]	4661.3(16)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.238
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.973
F(000)	1832
Messbereich Φ [°]	1.71 bis 26.13
Gemessene Reflexe	9190
Unabhängige Reflexe	9190 [R _{int} = 0.0800]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	7669
Daten / restraints / Parameter	9190 / 0 / 467
GooF	1.256
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0702, wR ₂ = 0.1428
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0855, wR ₂ = 0.1508
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.697 und -0.326
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

[Co(^tBu₂Im)(Cl)₃] [(^tBu₂Im-H)] 2

Summenformel	C ₂₂ H ₄₁ Cl ₃ N ₄ Co
Molare Masse [g/mol]	526.87
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten	a = 14.2742(14) Å b = 10.6892(19) Å c = 19.403(3) Å β = 110.1420(15)°
Volumen [Å ³]	2779.5(7)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.259
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.921
F(000)	1116
Messbereich Φ [°]	2.17 bis 26.13
Gemessene Reflexe	10711
Unabhängige Reflexe	5525 [R _{int} = 0.0315]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	4824
Daten / restraints / Parameter	5525 / 0 / 283
GooF	1.146
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0489, wR ₂ = 0.1166
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0577, wR ₂ = 0.1212
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.647 und -0.291
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

[Co(ⁱPr₂Im)₂(η²,η²-C₈H₁₂)] 3

Summenformel	C ₂₆ H ₄₄ N ₄ Co
Molare Masse [g/mol]	471.58
Temperatur [K]	203(2)
Wellenlänge [Å]	0.56087
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnna
Gitterkonstanten	a = 16.939(3) Å b = 12.880(3) Å c = 12.0719(18) Å
Volumen [Å ³]	2633.8(8)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.189
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.355
F(000)	1020
Messbereich Φ [°]	2.27 bis 20.52
Gemessene Reflexe	7928
Unabhängige Reflexe	2480 [R _{int} = 0.1023]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	1417
Daten / restraints / Parameter	2480 / 0 / 145
GooF	0.953
Gütefaktoren R für R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0492, wR ₂ = 0.0969
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.1084, wR ₂ = 0.1161
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.341 und -0.443
Diffraktometer	STOE IPDS-I

[Co(*i*Pr₂Im)(η²-C₁₄H₁₀)₂] 6

Summenformel	C ₃₇ H ₃₆ N ₂ Co
Molare Masse [g/mol]	567.61
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P ₄ ₃ 2 ₁ 2
Gitterkonstanten	a = b = 11.4110(11) Å c = 23.385(2) Å
Volumen [Å ³]	3045.0(5)
Z	16
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.238
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.591
F(000)	1196
Messbereich Φ [°]	1.99 bis 26.13
Gemessene Reflexe	6351
Unabhängige Reflexe	3034 [R _{int} = 0.0160]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	2826
Daten / restraints / Parameter	3034 / 0 / 185
Goof	1.099
Gütefaktoren R für R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0371, wR ₂ = 0.0976
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0402, wR ₂ = 0.1004
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.342 und -0.144
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

[Co(Pr₂Im)₂(F)₂] 7

Summenformel	C ₁₈ H ₃₂ F ₂ N ₄ Co * 2 CH ₂ Cl ₂
Molare Masse [g/mol]	571.26
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Ccc2
Gitterkonstanten	a = 11.125(2) Å b = 22.480(4) Å c = 11.349(2) Å
Volumen [Å ³]	2838.5(9)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.337
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	1.008
F(000)	1188
Messbereich Φ [°]	1.81 bis 26.10
Gemessene Reflexe	1490
Unabhängige Reflexe	1490 [R _{int} = 0.0715]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	1359
Daten / restraints / Parameter	1490 / 1 / 145
GooF	1.155
Gütefaktoren R für R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0643, wR ₂ = 0.1724
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0698, wR ₂ = 0.1771
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.709 und -0.702
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)] \cdot 12$

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{SiCo}$
Molare Masse [g/mol]	446.62
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/a$
Gitterkonstanten	$a = b = 17.2939(14) \text{ \AA}$ $c = 34.055(3) \text{ \AA}$
Volumen [Å ³]	10185.2(12)
Z	16
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.165
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.732
F(000)	3872
Messbereich Φ [°]	1.32 bis 26.10
Gemessene Reflexe	5045
Unabhängige Reflexe	5045 [$R_{\text{int}} = 0.0441$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	4343
Daten / restraints / Parameter	5045 / 0 / 265
Goof	1.071
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0324$, $wR_2 = 0.0816$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0401$, $wR_2 = 0.0857$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.332 und -0.186
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)] 15$

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Co}$
Molare Masse [g/mol]	304.31
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 8.7606(14) \text{ \AA}$ $b = 11.0347(18) \text{ \AA}$ $c = 16.628(3) \text{ \AA}$ $\beta = 99.623(2)^\circ$
Volumen [Å ³]	1584.9(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.275
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	1.072
F(000)	648
Messbereich Φ [°]	2.22 bis 28.09
Gemessene Reflexe	3860
Unabhängige Reflexe	3860 [$R_{\text{int}} = 0.0544$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	3239
Daten / restraints / Parameter	3860 / 0 / 176
GooF	1.085
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0375$, $wR_2 = 0.0898$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0479$, $wR_2 = 0.0974$
Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.723 und -0.205
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ 17

Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{SiCo}$
Molare Masse [g/mol]	376.50
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 9.8048(9)$ Å $b = 32.731(3)$ Å $c = 13.1870(12)$ Å $\beta = 105.4740(13)^\circ$
Volumen [Å ³]	4078.6(6)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.226
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.902
F(000)	1616
Messbereich Φ [°]	1.72 bis 26.18
Gemessene Reflexe	8161
Unabhängige Reflexe	8161 [$R_{\text{int}} = 0.0553$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	7343
Daten / restraints / Parameter	8161 / 0 / 429
Goof	1.104
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0358$, $wR_2 = 0.0823$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0416$, $wR_2 = 0.0865$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.382 und -0.239
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

[{(η⁵-C₅Me₅)Co(ⁱPr₂Im)}₂(η²,η²-P₄)] 20

Summenformel	C ₃₈ H ₆₂ N ₄ P ₄ Co ₂ * C ₆ H ₁₄
Molare Masse [g/mol]	817.41
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 10.507(7) Å b = 13.924(9) Å c = 17.651(12) Å α = 101.841(8)° β = 91.660(7)° γ = 105.228(7)°
Volumen [Å ³]	2429(3)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.234
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.847
F(000)	964
Messbereich Φ [°]	1.73 bis 26.44
Gemessene Reflexe	9617
Unabhängige Reflexe	9617 [R _{int} = 0.0547]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	7977
Daten / restraints / Parameter	9617 / 0 / 518
Goof	1.130
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0501, wR ₂ = 0.1182
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0632, wR ₂ = 0.1293
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.569 und -0.325
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

[{(η⁵-C₅Me₅)Co(Pr₂Im)}(η²,η⁴-P₄){Co(η⁵-C₅Me₅)}] 21

Summenformel	C ₂₉ H ₄₆ N ₂ P ₄ Co ₂
Molare Masse [g/mol]	664.46
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 16.568(3) Å b = 11.710(2) Å c = 17.317(4) Å β = 108.49(3)°
Volumen [Å ³]	3186.3(11)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.385
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	1.263
F(000)	1392
Messbereich Φ [°]	2.14 bis 26.10
Gemessene Reflexe	12185
Unabhängige Reflexe	6276 [R _{int} = 0.0592]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	5614
Daten / restraints / Parameter	6276 / 0 / 348
Goof	1.048
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0318, wR ₂ = 0.0846
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0361, wR ₂ = 0.0876
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.454 und -0.360
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ 24

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{SiCo}$
Molare Masse [g/mol]	530.69
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 10.5537(12)$ Å $b = 18.683(2)$ Å $c = 15.0055(17)$ Å $\beta = 98.1300(16)^\circ$
Volumen [Å ³]	2929.0(6)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.203
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.648
F(000)	1136
Messbereich Φ [°]	1.75 bis 26.11
Gemessene Reflexe	5812
Unabhängige Reflexe	5812 [$R_{\text{int}} = 0.0568$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	4778
Daten / restraints / Parameter	5812 / 1 / 310
GooF	1.035
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0835$, $wR_2 = 0.2157$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0974$, $wR_2 = 0.2303$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.974 und -0.964
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})]$ 25

Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{SiCo}$
Molare Masse [g/mol]	454.60
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 11.6572(11)$ Å $b = 12.0450(12)$ Å $c = 18.2840(17)$ Å $\beta = 95.4200(13)^\circ$
Volumen [Å ³]	2555.8(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.181
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.731
F(000)	976
Messbereich Φ [°]	2.03 bis 26.08
Gemessene Reflexe	5061
Unabhängige Reflexe	5061 [$R_{\text{int}} = 0.0426$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	4282
Daten / restraints / Parameter	5061 / 0 / 283
GooF	1.069
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0355$, $wR_2 = 0.0920$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0435$, $wR_2 = 0.0970$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.601 und -0.269
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMePh}_2)]$ 26

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{SiCo}$
Molare Masse [g/mol]	544.72
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 10.702(17)$ Å $b = 10.786(17)$ Å $c = 15.26(2)$ Å $\alpha = 74.59(2)^\circ$ $\beta = 82.35(2)^\circ$ $\gamma = 63.69(2)$
Volumen [Å ³]	1522(4)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.189
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.625
F(000)	584
Messbereich Φ [°]	1.38 bis 26.36
Gemessene Reflexe	6025
Unabhängige Reflexe	6025 [$R_{\text{int}} = 0.0757$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	4366
Daten / restraints / Parameter	6025 / 0 / 339
Goof	1.147
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0747$, $wR_2 = 0.2036$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.1003$, $wR_2 = 0.2347$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.725 und -1.104
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Cl})]$ 29

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{SiCo}$
Molare Masse [g/mol]	441.00
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Gitterkonstanten	$a = 8.6667(16)$ Å $b = 16.971(2)$ Å $c = 16.090(3)$ Å $\beta = 93.63(2)^\circ$
Volumen [Å ³]	2361.8(7)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.240
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.898
F(000)	944
Messbereich Φ [°]	2.40 bis 24.71
Gemessene Reflexe	21950
Unabhängige Reflexe	4021 [$R_{\text{int}} = 0.1524$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	2998
Daten / restraints / Parameter	4021 / 0 / 250
GooF	0.934
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0567$, $wR_2 = 0.1407$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0710$, $wR_2 = 0.1475$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.123 und -0.857
Diffraktometer	STOE IPDS-I

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{H})]$ 30

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Co}$
Molare Masse [g/mol]	642.85
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{n}$
Gitterkonstanten	$a = 18.998(3)$ Å $b = 10.059(2)$ Å $c = 20.130(3)$ Å $\beta = 116.419(16)^\circ$
Volumen [Å ³]	3444.9(11)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.239
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.596
F(000)	1360
Messbereich Φ [°]	2.35 bis 24.71
Gemessene Reflexe	31681
Unabhängige Reflexe	5779 [$R_{\text{int}} = 0.0674$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	3856
Daten / restraints / Parameter	5779 / 0 / 396
GooF	0.846
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0321$, $wR_2 = 0.0640$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0585$, $wR_2 = 0.0690$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.357 und -0.274
Diffraktometer	STOE IPDS-I

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$ 31

Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{BN}_2\text{O}_2\text{Co}$
Molare Masse [g/mol]	466.30
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 8.5794(7)$ Å $b = 16.4576(14)$ Å $c = 36.288(3)$ Å $\beta = 103.422(2)^\circ$
Volumen [Å ³]	4983.8(7)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.243
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.711
F(000)	1984
Messbereich Φ [°]	1.15 bis 26.05
Gemessene Reflexe	9827
Unabhängige Reflexe	9827 [$R_{\text{int}} = 0.0563$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	9199
Daten / restraints / Parameter	9827 / 0 / 585
GooF	1.156
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0752$, $wR_2 = 0.1628$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0794$, $wR_2 = 0.1654$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	2.782 und -1.527
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$ 32

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{BN}_2\text{O}_2\text{Co}$
Molare Masse [g/mol]	395.16
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 10.8332(11)$ Å $b = 13.9089(14)$ Å $c = 13.2759(13)$ Å $\beta = 104.2140(13)^\circ$
Volumen [Å ³]	1939.1(3)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.354
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.901
F(000)	828
Messbereich Φ [°]	2.16 bis 26.15
Gemessene Reflexe	3861
Unabhängige Reflexe	3861 [$R_{\text{int}} = 0.0466$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	3610
Daten / restraints / Parameter	3861 / 0 / 243
GooF	1.076
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0325$, $wR_2 = 0.0797$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0354$, $wR_2 = 0.0821$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.444 und -0.189
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

[{(η⁵-C₅H₅)Co(Me₂Im)}₂(η²,η²-C₆F₆)] 36

Summenformel	C ₂₆ H ₂₆ F ₆ N ₄ Co ₂
Molare Masse [g/mol]	626.37
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	a = 9.6744(19) Å b = 13.994(3) Å c = 18.907(4) Å β = 102.29(3)°
Volumen [Å ³]	2501.0(9)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.664
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	1.395
F(000)	1272
Messbereich Φ [°]	2.60 bis 26.11
Gemessene Reflexe	4847
Unabhängige Reflexe	2490 [R _{int} = 0.0157]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	2243
Daten / restraints / Parameter	2490 / 0 / 174
GooF	1.067
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0279, wR ₂ = 0.0719
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0314, wR ₂ = 0.0742
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.355 und -0.203
Diffraktometer	STOE IPDS-I

[{(η⁵-C₅H₅)Co(ⁱPr₂Im)}₂(η²,η²-C₁₀F₈)] 39

Summenformel	C ₃₈ H ₄₂ F ₈ N ₄ Co ₂
Molare Masse [g/mol]	824.62
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I $\bar{4}$ 2d
Gitterkonstanten	a = b = 14.4304(18) Å c = 34.979(4) Å
Volumen [Å ³]	7283.9(13)
Z	16
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.504
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.986
F(000)	3392
Messbereich Φ [°]	2.25 bis 26.05
Gemessene Reflexe	3558
Unabhängige Reflexe	3506 [R _{int} = 0.0120]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	3421
Daten / restraints / Parameter	3506 / 0 / 240
GooF	1.088
Gütefaktoren R für R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0271, wR ₂ = 0.0665
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0675
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.273 und -0.229
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ 40

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{F}_8\text{N}_2\text{Co}$
Molare Masse [g/mol]	548.36
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterkonstanten	$a = 10.537(2)$ Å $b = 12.969(3)$ Å $c = 16.378(4)$ Å
Volumen [Å ³]	2238.2(8)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.627
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.849
F(000)	1112
Messbereich Φ [°]	2.00 bis 26.15
Gemessene Reflexe	2520
Unabhängige Reflexe	2520 [$R_{\text{int}} = 0.0628$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	2358
Daten / restraints / Parameter	2520 / 0 / 321
GooF	1.086
Gütefaktoren R für R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0320$, $wR_2 = 0.0778$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0357$, $wR_2 = 0.0817$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.376 und -0.170
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ 43

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{F}_5\text{N}_2\text{Co}$
Molare Masse [g/mol]	443.32
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{n}$
Gitterkonstanten	$a = 9.1832(13)$ Å $b = 24.615(3)$ Å $c = 9.5495(13)$ Å $\beta = 116.2220(17)^\circ$
Volumen [Å ³]	1936.5(5)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.521
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.940
F(000)	908
Messbereich Φ [°]	1.65 bis 26.09
Gemessene Reflexe	3837
Unabhängige Reflexe	3837 [$R_{\text{int}} = 0.0400$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	3533
Daten / restraints / Parameter	3837 / 0 / 257
GooF	1.059
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0283$, $wR_2 = 0.0724$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0313$, $wR_2 = 0.0739$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.269 und -0.276
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_7\text{F}_7)]$ 44

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{F}_7\text{N}_2\text{Co}$
Molare Masse [g/mol]	493.33
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Gitterkonstanten	$a = 9.119(15)$ Å $b = 26.21(4)$ Å $c = 9.776(16)$ Å $\beta = 100.734(18)^\circ$
Volumen [Å ³]	2296(6)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.427
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.813
F(000)	1004
Messbereich Φ [°]	2.63 bis 27.18
Gemessene Reflexe	2535
Unabhängige Reflexe	2535 [$R_{\text{int}} = 0.0558$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	2420
Daten / restraints / Parameter	2535 / 2 / 284
GooF	1.052
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0340$, $wR_2 = 0.0880$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0356$, $wR_2 = 0.0894$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.565 und -0.242
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_{12}\text{F}_9)]$ 45

Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{F}_9\text{N}_2\text{Co}$
Molare Masse [g/mol]	591.38
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 10.113(4)$ Å $b = 12.440(5)$ Å $c = 19.847(8)$ Å $\alpha = 87.763(5)^\circ$ $\beta = 82.709(5)^\circ$ $\gamma = 83.674(5)^\circ$
Volumen [Å ³]	2460.8(16)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.596
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.784
F(000)	1196
Messbereich Φ [°]	1.03 bis 28.17
Gemessene Reflexe	12050
Unabhängige Reflexe	12050 [$R_{\text{int}} = 0.0437$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	10068
Daten / restraints / Parameter	12050 / 0 / 693
Goof	1.022
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0337$, $wR_2 = 0.0854$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0432$, $wR_2 = 0.0911$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.419 und -0.272
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ 46

Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{F}_5\text{N}_2\text{Co}$
Molare Masse [g/mol]	513.45
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 10.152(14)$ Å $b = 10.299(14)$ Å $c = 11.324(15)$ Å $\alpha = 88.611(16)^\circ$ $\beta = 80.883(18)^\circ$ $\gamma = 81.458(16)^\circ$
Volumen [Å ³]	1156(3)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.475
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.798
F(000)	534
Messbereich Φ [°]	2.52 bis 28.76
Gemessene Reflexe	5814
Unabhängige Reflexe	5814 [$R_{\text{int}} = 0.0396$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	4999
Daten / restraints / Parameter	5814 / 0 / 307
Goof	1.154
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0494$, $wR_2 = 0.1395$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0653$, $wR_2 = 0.1847$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	2.122 und -1.574
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

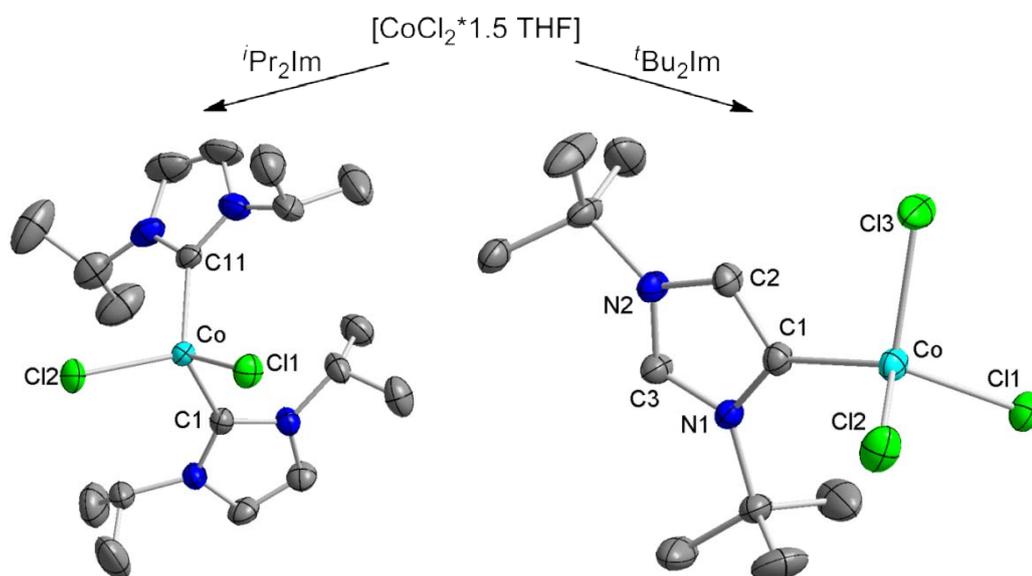
[Co(η^5 -C₅Me₅)(ⁱPr₂Im)(C₇F₇)] 47

Summenformel	C ₂₆ H ₃₁ F ₇ N ₂ Co
Molare Masse [g/mol]	563.46
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten	a = 10.0164(19) Å b = 18.981(4) Å c = 14.424(3) Å β = 106.075(3)°
Volumen [Å ³]	2635.2(9)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.420
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.718
F(000)	1164
Messbereich Φ [°]	1.82 bis 26.12
Gemessene Reflexe	5245
Unabhängige Reflexe	5245 [R _{int} = 0.0845]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	4225
Daten / restraints / Parameter	5245 / 0 / 334
GooF	1.043
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0617, wR ₂ = 0.1654
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0763, wR ₂ = 0.1804
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.928 und -0.397
Diffraktometer	Bruker Smart Apex 1

6. Zusammenfassung

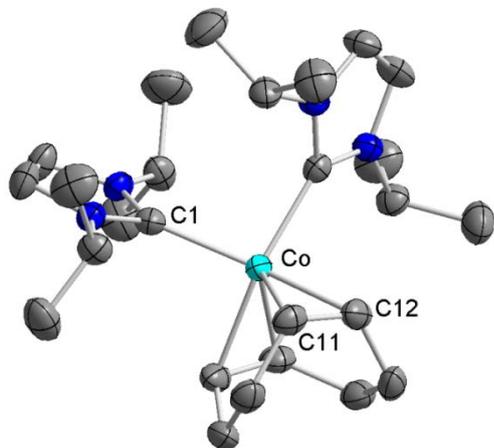
Das allgemeine Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung zur Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Kobaltkomplexe sowie deren Anwendung in katalytischen Umsetzungen. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf den synthetischen Zugang von NHC-substituierten Kobaltverbindungen der formalen Oxidationsstufe 0 bzw. entsprechenden Halbsandwichverbindungen der formalen Oxidationsstufe +1 gelegt.

Durch Umsetzung von $[\text{CoCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}]$ mit zwei Äquivalenten 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden wurde der entsprechende 15-Elektronenkomplex $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ **1** in sehr guten Ausbeuten erhalten. Die analoge Reaktion mit dem sterisch anspruchsvolleren Carben 1,3-Ditertbutylimidazolin-2-yliden führte nicht zum isostrukturellen Komplex $[\text{Co}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$, sondern es wurde ein Salz der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{Cl})_3][(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im-H})]$ **2** erhalten, in welchem der NHC-Ligand in einer sogenannten „abnormalen“ Koordination über ein Kohlenstoffatom des Rückgrats an das Kobaltatom gebunden wird.



Verbindung **1** wurde daraufhin unter reduktiven Bedingungen mit verschiedenen Olefinen (1,5-Cyclooctadien, Ethen, Trimethylvinylsilan) umgesetzt, um so NHC-stabilisierte Kobaltkomplexe der formalen Oxidationsstufe 0 zu erhalten. In allen drei Fällen wurden dabei grüne, extrem feuchtigkeits- und oxidationsempfindliche Feststoffe erhalten werden, die wie bereits Ausgangsverbindung **1** paramagnetische Eigenschaften aufweisen. Von Verbindung **3** wurden geeignete Kristalle für eine

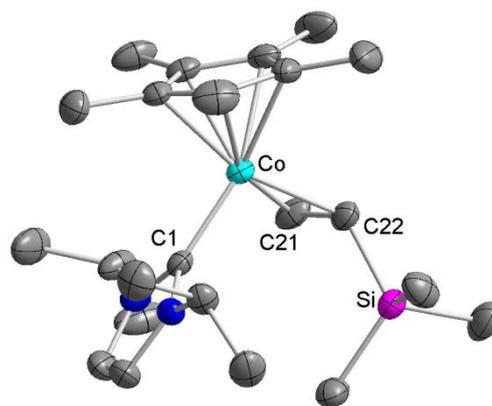
Einkristallstrukturanalyse erhalten, welche die Zusammensetzung des erhaltenen Feststoffes zu $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ **3** bestätigte. Die beiden postulierten Verbindungen $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **4** und $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **5** zeigten eine noch höhere Instabilität als Verbindung **3** auf und zersetzten sich in Lösung



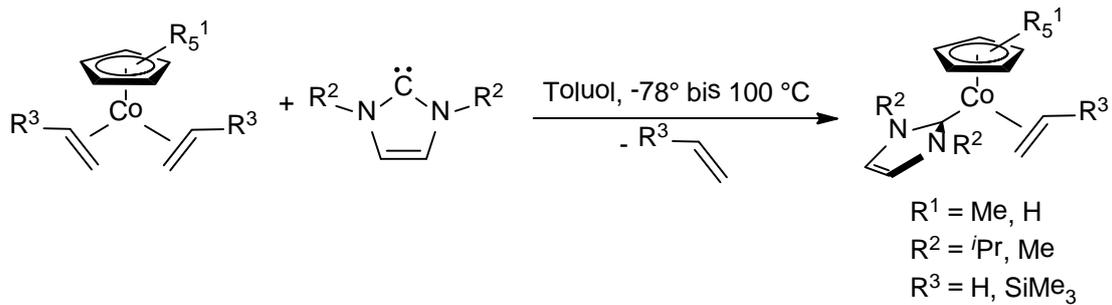
bereits bei Raumtemperatur. Durch Folgeumsetzungen konnte jedoch gezeigt werden, dass es sich hierbei wohl auch um Kobaltverbindungen der formalen Oxidationsstufe 0 analog zu Komplex **3** handelt. So wurde durch Umsetzung mit Tolan die alkin-substituierte Verbindung $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})_2]$ **6** durch Austausch der olefinischen Liganden

und unter Eliminierung eines NHC's erhalten. Desweiteren gelang es aus der Reaktion mit Hexafluorbenzol den Komplex $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ **7** strukturell zu charakterisieren, welcher als formales Nebenprodukt einer oxidativen Addition von C_6F_6 an das Komplexfragment $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ angesehen werden kann. Die Verbindungen **4** und **5** weisen eine enorme Reaktivität gegenüber vielen Substraten auf. Es konnten im Rahmen dieser Arbeit allerdings keine weiteren Produkte der Umsetzungen eindeutig charakterisiert werden, was vor allem auf den Paramagnetismus der Komplexe zurückzuführen ist.

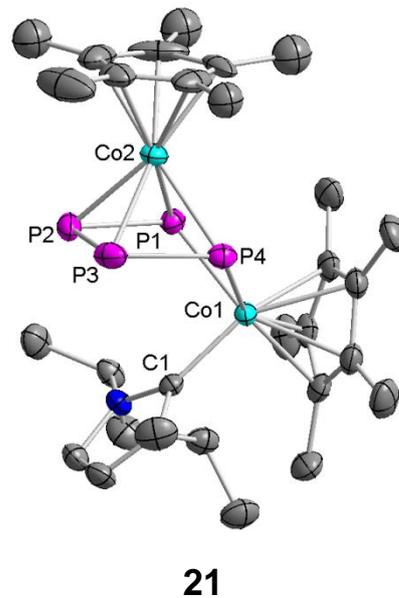
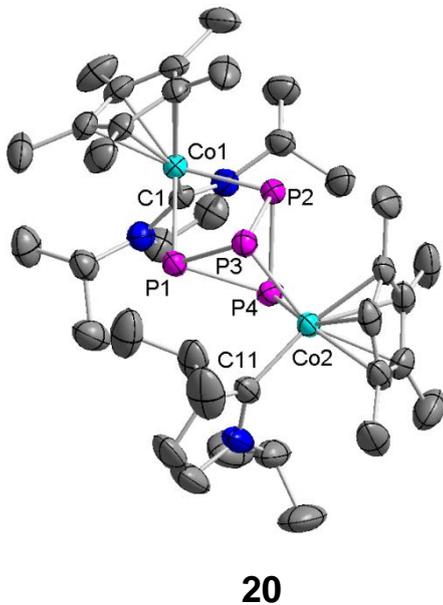
Ferner wurden verschiedene NMR-spektroskopisch zugängliche, NHC-substituierte Kobalt-Halbsandwichkomplexe der allgemeinen Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{Co}(\text{R}''_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{R}''')]]$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{H}$; $\text{R}'' = \text{}^i\text{Pr}, \text{Me}$; $\text{R}''' = \text{H}, \text{SiMe}_3$) dargestellt und vollständig charakterisiert. Im Anschluss wurde die Reaktivität der dargestellten Komplexe **10** bis **18** in

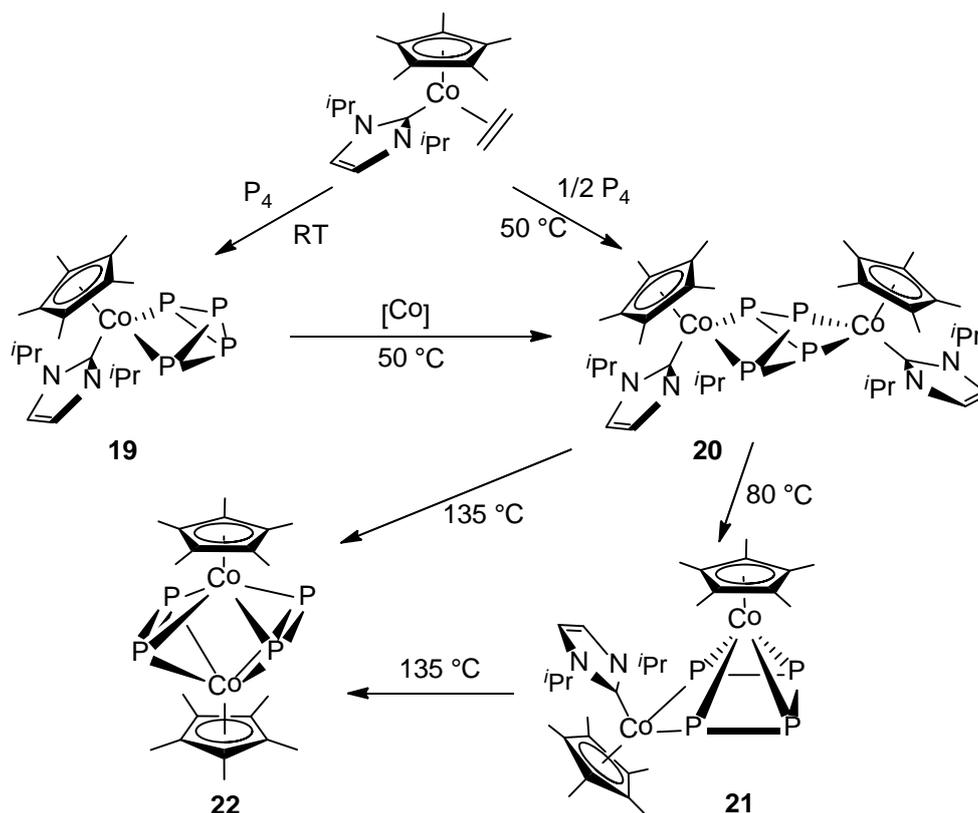


verschiedenen Element-Element-Bindungsaktivierungen getestet. Dabei sollte die verschiedenen Liganden um das Kobaltatom auf die jeweiligen Reaktionen angepasst werden, um so optimale Ergebnisse zu erhalten bzw. eventuelle Unterschiede in den Reaktivitäten der einzelnen Komplexfragmente aufzuzeigen.

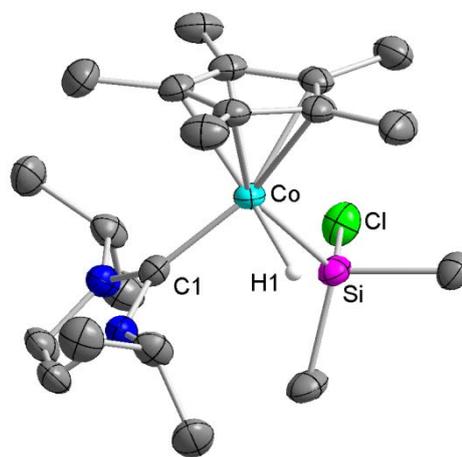


Dabei wurde in Umsetzungen mit weißem Phosphor zunächst gezeigt, dass der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** in der Lage ist je nach eingesetzter Stöchiometrie und den gewählten Reaktionsbedingungen in eine oder zwei Bindungen des P_4 -Tetraeders zu insertieren. Durch thermische Behandlung der dinuklearen Verbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$ **20** wurde die Transformation des P_4 -Tetraeders in der Koordinationssphäre des Kobaltatoms in eine viergliedrige cisoide Phosphorkette am Komplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})\}(\eta^2, \eta^4\text{-P}_4)\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}]$ **21** beobachtet, wobei ein NHC-Ligand an einem der beiden Komplexfragmente eliminiert wurde. Bei noch höheren Temperaturen wird auch der zweite NHC-Ligand abgespalten, wobei der literaturbekannte Komplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu^2\text{-P}_2)\}_2]$ **22** in guten Ausbeuten erhalten wurde.





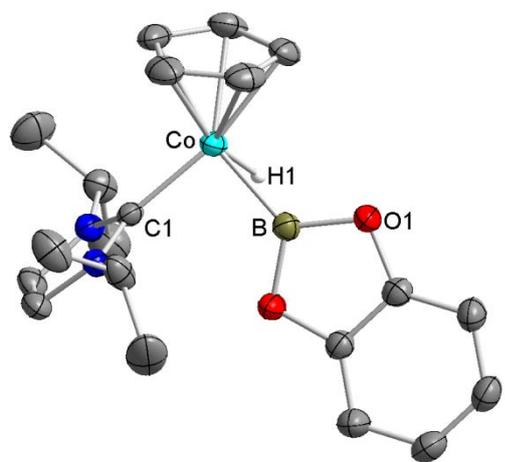
Darüber hinaus wurde die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** auf seine Reaktivität gegenüber unterschiedlich substituierten Silanen getestet. Hierbei war es möglich das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ in die Silizium-Wasserstoff-Bindung der jeweiligen Substrate zu insertieren, was in der Bildung von Hydridosilylkomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiR}_3)]$ ($R = \text{H, Ph, Me, Cl}$) resultierte. Auch bei der Umsetzung mit Chlorsilanen wurde dabei selektiv die Si-H-Funktion oxidativ an den Kobalt-Halbsandwichkomplex addiert. Es wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Aktivierung der Si-Cl-Bindung beobachtet.



Weiterhin wurden erste katalytische Umsetzungen zur dehydrogenativen Kupplung von primären und sekundären Silanen sowie zur Hydrosilylierung ungesättigter organischer Substrate durchgeführt. Bei den Kupplungsreaktionen von Phenylsilan und Diphenylsilan konnten jedoch lediglich neben den σ -Metathese-

Reaktionsprodukten (PhSiH_3 , Ph_2SiH_2 und Ph_3SiH) die dimerisierten Silane in GC-MS Untersuchungen detektiert werden. Es wurde außerdem gezeigt, dass das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) generell in der Lage ist Alkine, Olefine und Ketone zu hydrosilylieren. Die durchgeführten Katalyse-Experimente verliefen jedoch nicht quantitativ, so dass in weiterführenden Arbeiten an den Reaktionsbedingungen und den eingesetzten Substraten optimiert werden muss.

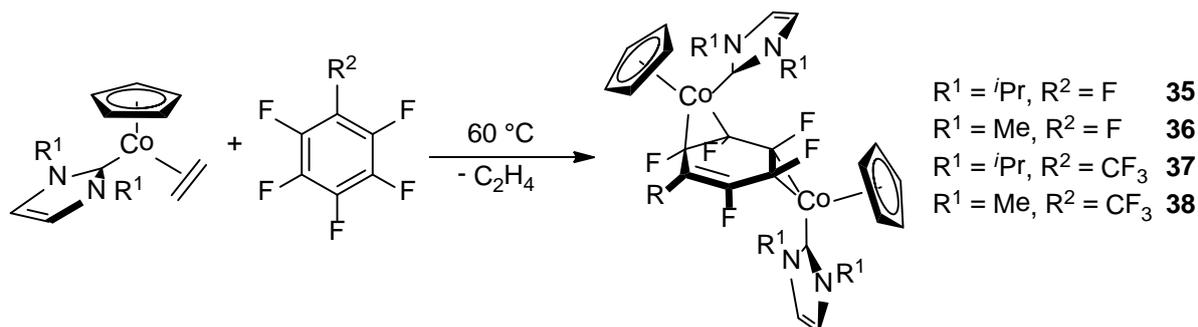
Analog zu den Reaktionen mit Silanen wurde auch Catecholboran mit den Komplexen **12** und **15** zu den entsprechenden Hydridoborylverbindungen



$[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{Bcat})]$ ($\text{R} = \text{Me}$ **31**, H **32**) umgesetzt. Die beiden Verbindungen **31** und **32** stellen die ersten Beispiele für Hydridoborylkomplexe des Kobalts überhaupt dar und sind desweiteren auch die ersten Borylverbindungen für Kobalt-Halbsandwichkomplexe. Durch Umsetzung mit Biscatecholdiboran wurde das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})]$

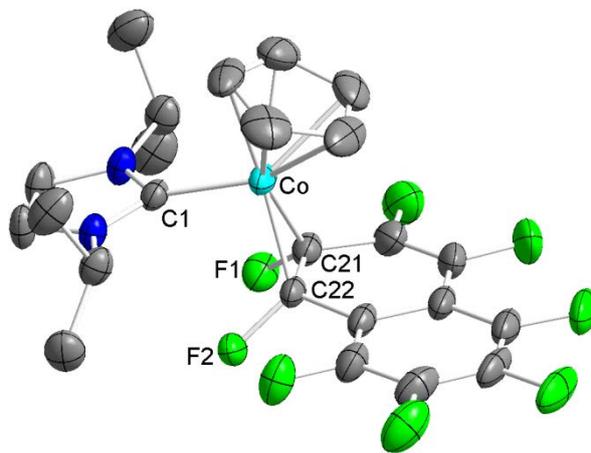
($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$) zusätzlich in die Bor-Bor-Bindung unter Bildung der Kobalt-Bis(boryl)komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$ **33**, H **34**) inseriert.

In weiteren Untersuchungen wurde das Reaktionsverhalten des Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}^1_5)\text{Co}(\text{R}^2_2\text{Im})]$ ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{Me}, \textit{i}\text{Pr}$) gegenüber per- und teilfluorierten Aromaten betrachtet. Dabei zeigte sich, dass durch Umsetzung der Cyclopentadienyl-substituierten Komplexe mit Hexafluorbenzol bzw. Octafluortoluol dinukleare *side-on* koordinierte Verbindungen der allgemeinen Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{R}_2\text{Im})(\eta^2, \eta^2\text{-Ar}_F)]$ ($\text{R} = \text{Me}, \textit{i}\text{Pr}$; $\text{Ar}_F = \text{C}_6\text{F}_6, \text{C}_7\text{F}_8$) erhalten werden.

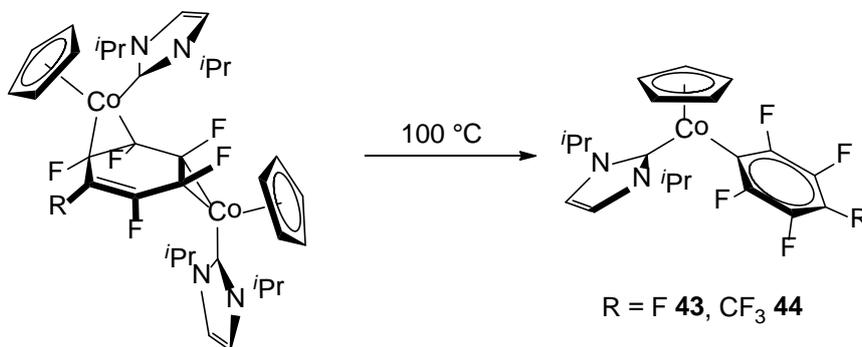


Abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen für die Umsetzungen mit perfluoriertem Naphthalin wurden sowohl die dinuklearen Komplexe $[(\eta^5-C_5H_5)Co(R_2Im)]_2(\eta^2, \eta^2-C_{10}F_8)$ ($R = iPr$ **39**, Me **41**) als auch die mononukleare Verbindung $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(\eta^2-C_{10}F_8)]$ **40** dargestellt, welche in Lösung langsam in den dinuklearen Komplex **39** umlagert.

Sämtliche Versuche zur Insertion des Komplexfragmentes $[(\eta^5-C_5H_5)Co(R_2Im)]$ in eine C–F-Bindung des fluorierten Aromaten unter photochemischen Bedingungen schlugen fehl. Bei thermischer Behandlung der *side-on* koordinierten Verbindungen konnte jedoch der Bindungsbruch der

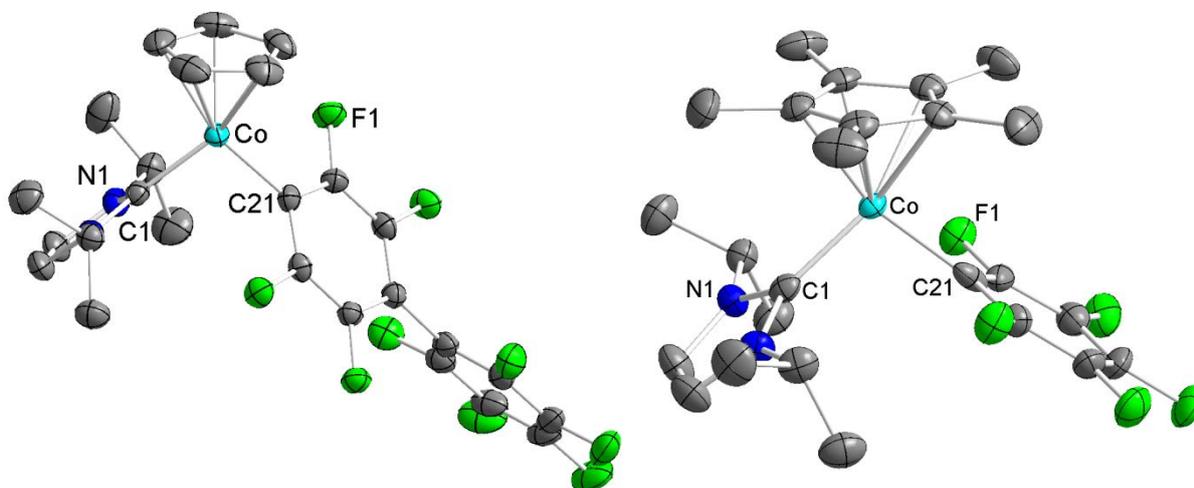


Kohlenstoff-Fluor-Bindung induziert werden und unter einer formalen Einelektronenoxidation des Kobaltatoms die Verbindungen $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)(Ar_F)]$ ($Ar_F = C_6F_5$ **43**, C_7F_7 **44**) erhalten werden.



Die Komplexe **43** und **44** konnten auch durch die direkten Umsetzungen der Ausgangsverbindungen bei hohen Temperaturen erhalten werden. Unter analogen Reaktionsbedingungen wurden die isostrukturellen Pentamethylcyclopentadienyl-

substituierten Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Ar}_F)]$ ($\text{Ar}_F = \text{C}_6\text{F}_5$ **46**, C_7F_7 **47**, C_{12}F_9 **48**) dargestellt, von denen jedoch keine *side-on* koordinierten Zwischenstufen isoliert werden konnten.

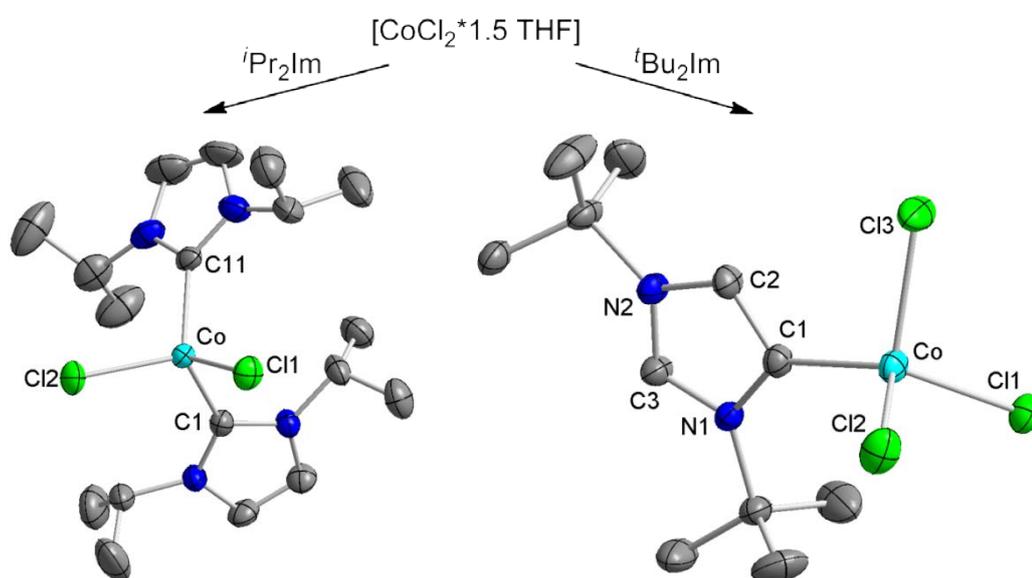


Im Rahmen dieser Arbeit wurden somit mehrere unterschiedlich substituierte NHC-stabilisierte Kobaltkomplexe der formalen Oxidationsstufen 0 und +1 dargestellt, sowie ihre Fähigkeit zur Aktivierung verschiedener Element-Element- und Element-Wasserstoff-Bindungen untersucht. Für die Kobalt-Halbsandwichkomplexe wurde dabei in den meisten Fällen eine Insertion des Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$) in die jeweiligen Bindungen beobachtet. Lediglich in den Umsetzungen mit perfluorierten Aromaten wurde die Bildung *side-on* koordinierter Verbindungen beobachtet, welche bei thermischer Behandlung zu Komplexen der allgemeinen Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Ar}_F)]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{Ar}_F = \text{C}_6\text{F}_5$, C_7F_7 , C_{12}F_9) reagieren.

7. Summary

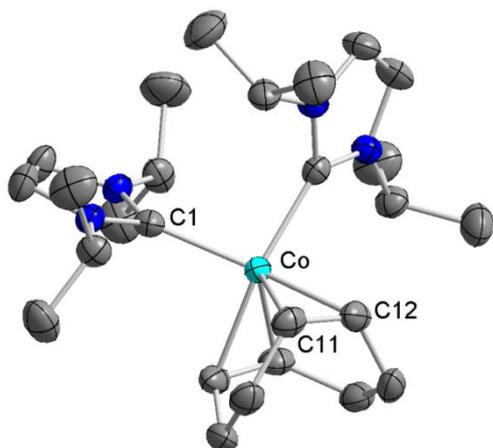
The present work is concerned with the investigation of the synthesis and reactivity of NHC stabilized cobalt complexes and their potential application in catalytic transformations. Particular attention is paid to the synthetic approach towards NHC-substituted cobalt complexes in the formal oxidation state of 0 and half-sandwich compounds in the formal oxidation state of +1 respectively.

When treating $[\text{CoCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}]$ with two equivalents of 1,3-di*i*sopropylimidazolin-2-ylidene the corresponding 15-electron complex $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$ **1** was isolated in very good yields. The analogous reaction with the sterically more demanding carbene 1,3-di*t*er*t*butylimidazolin-2-ylidene didn't proceed to the isostructural complex $[\text{Co}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$. Instead the formation of a salt $[\text{Co}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\text{Cl})_3][(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im-H})]$ **2** was observed, in which the NHC ligand was bound to the cobalt atom in a so called "abnormal" coordination via a carbon atom of the carbene backbone.



Compound **1** was then reduced with KC_8 in the presence of different olefins (1,5-cyclooctadiene, ethane, trimethylvinylsilane) in order to receive NHC-stabilized cobalt complexes in the formal oxidation state of 0. In all cases green solids exhibiting a remarkable sensitivity towards oxidation and moisture were obtained, which showed paramagnetic properties analogous to compound **1**. Suitable crystals

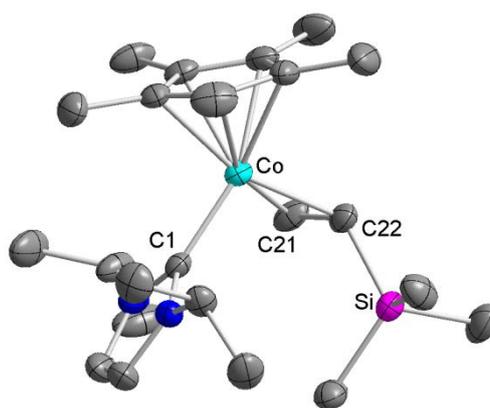
for X-ray-diffraction confirmed the formation of $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ **3**. The two postulated compounds $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **4** and $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **5** showed an even higher instability than complex **3** and decomposition in solution at

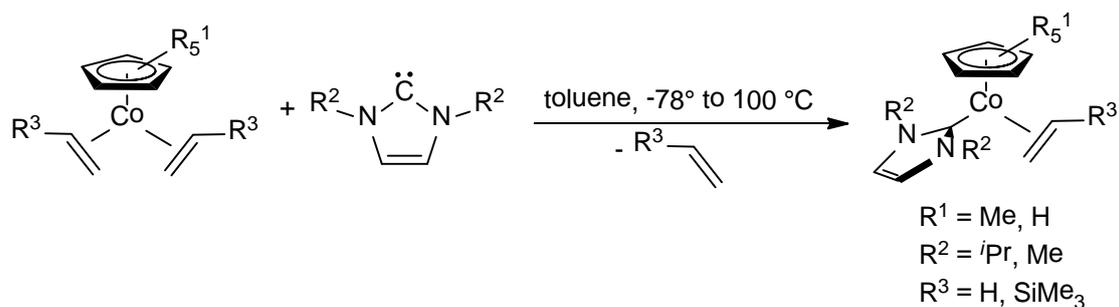


room temperature was observed. In further reactions it could be shown that the constitution of compounds **4** and **5** is closely related to zerovalent cobalt compounds analogous to that of complex **3**. In a substitution reaction of the olefinic ligands of **5** with diphenylacetylene an alkyne-substituted complex $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})_2]$ **6** was obtained with loss of one of the two NHCs.

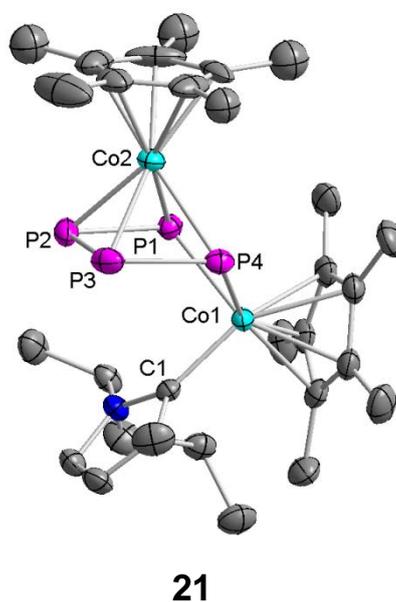
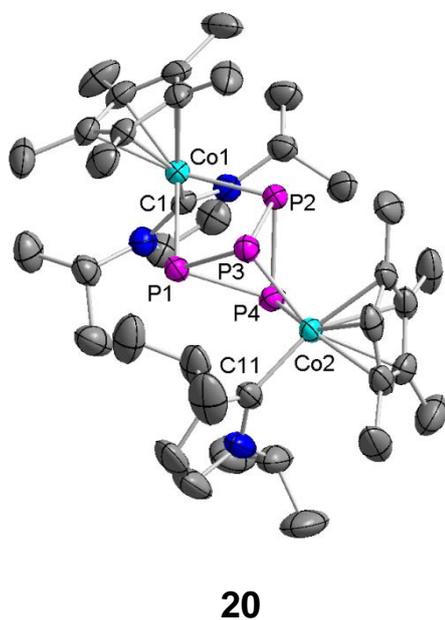
Furthermore a difluoro complex $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$ **7** could be structurally characterized by the reaction of **5** and hexafluorobenzene, which can be seen as a side product of the oxidative addition of C_6F_6 to the complex fragment $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$. Compounds **4** and **5** show a remarkable reactivity towards a multiplicity of substrates. The characterization of all the obtained reaction products failed due to the time-limit of this thesis, which was mainly attributed to the paramagnetic properties of the isolated compounds.

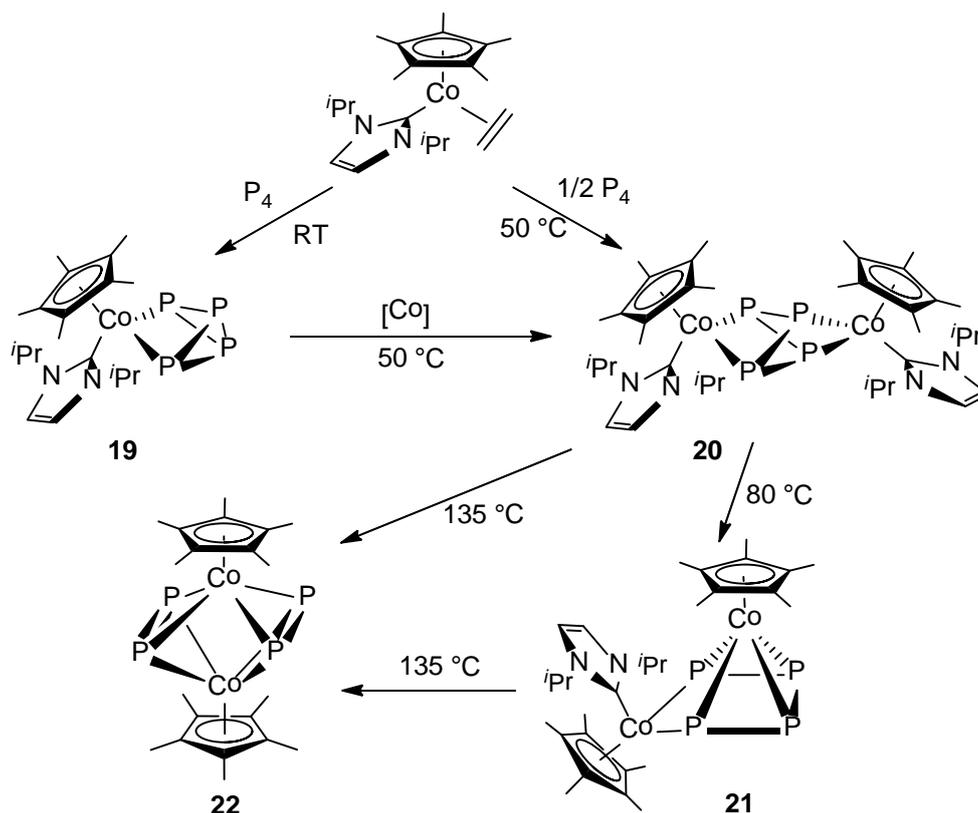
Furthermore a range of NMR spectroscopically active NHC-substituted cobalt half-sandwich complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{Co}(\text{R}''_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{R}''')]]$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{H}$; $\text{R}'' = \text{}^i\text{Pr}, \text{Me}$; $\text{R}''' = \text{H}, \text{SiMe}_3$) have been synthesized and fully characterized. The reactivity of the complexes **10** to **18** was subsequently determined in activation reactions of different element-element bonds. Hereby the substitution pattern of the cobalt half-sandwich complexes should be customized to the particular substrate to be activated in order to obtain optimized results and to show slight differences between the the individual complex fragments.



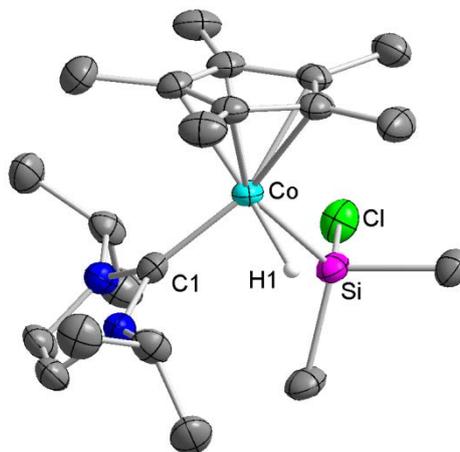


Thereby it was shown in reactions with white phosphorus that complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **10** is able to insert into one or two bonds of the P_4 tetrahedron, depending on the stoichiometry and the reaction conditions applied. By thermal treatment of the dinuclear compound $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)\}$ **20** a transformation of the former P_4 tetrahedron in the coordination sphere of the cobalt complex into a planar *cyclo*- P_4 chain coordinated in $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Im})](\eta^2, \eta^4\text{-P}_4)\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}\}$ **21** could be observed, in which one NHC ligand was eliminated. At even higher temperatures the second NHC ligand was removed resulting in the literature-known complex $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu^2\text{-P}_2)]_2\}$ **22** in good yields.





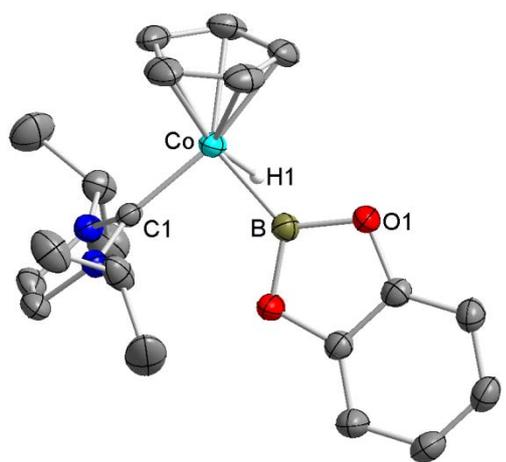
In addition the reactivity of compound $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** towards a range of substituted silanes was investigated. Hereby it was feasible to insert the complex fragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ into an silicon-hydrogen bond of the applied substrate resulting in the formation of hydrido silyl complexes of the type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiR}_3)]$ ($R = \text{H}, \text{Ph}, \text{Me}, \text{Cl}$). By treating compound **12** with chlorosilanes only activation of the Si-H unit was observable selectively and no insertion into the Si-Cl unit was observed under the analogous reaction conditions.



Initial investigations towards the use of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$ **12** and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **15** in catalytic transformations have been made, such as the dehydrogenative coupling of silanes and the hydrosilylation reactions of several organic substrates. In the case of the coupling reactions of phenyl- and diphenylsilane only dimeric silanes could be detected in GC-MS measurements besides σ -metathesis reaction products ($\text{PhSiH}_3, \text{Ph}_2\text{SiH}_2, \text{Ph}_3\text{SiH}$). In addition it was

possible to show that the complex fragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) is able to convert alkynes, olefins and ketones to the corresponding hydrosilylated molecules in general. However the hydrosilylation reactions carried out did not succeed quantitatively and so further optimizations of the applied reaction conditions and the choice of the established substrates are required.

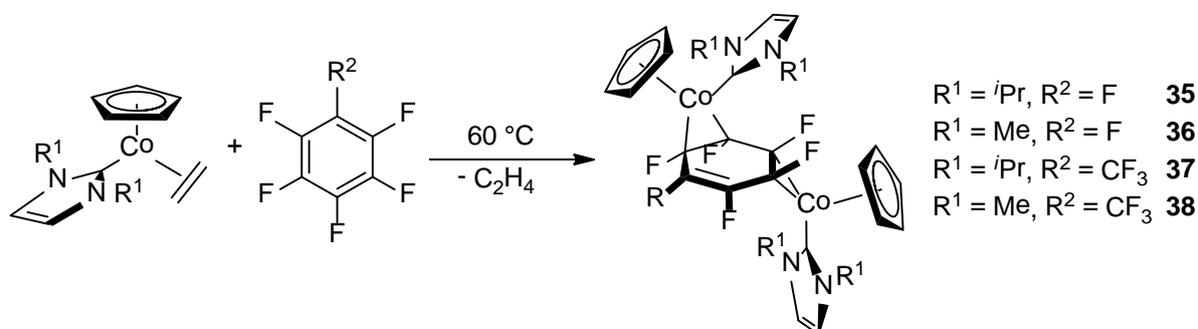
In analogy to the reactions with silanes, catecholborane was oxidatively added to complexes **12** and **15** in order to obtain hydrido boryl complexes of the type



$[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{Bcat})]$ ($\text{R} = \text{Me}$ **31**, H **32**) respectively. Both compounds **31** and **32** represent the first hydrido boryl complexes of cobalt and furthermore the first examples of boryl compounds of cobalt half-sandwich complexes. By treatment with biscatecholodiborane the complex fragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$) was also inserted into the B-B bond with formation of the

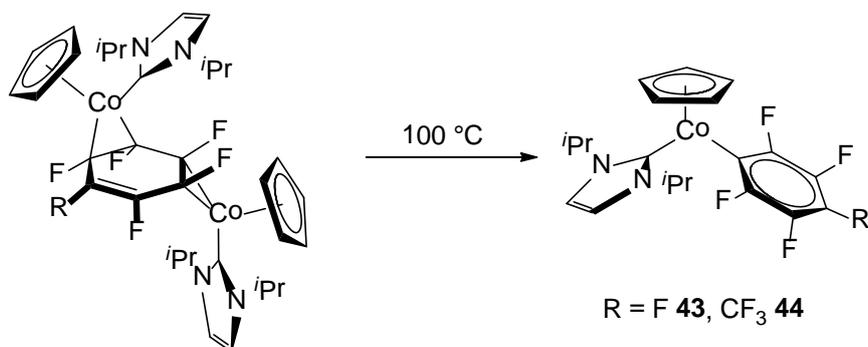
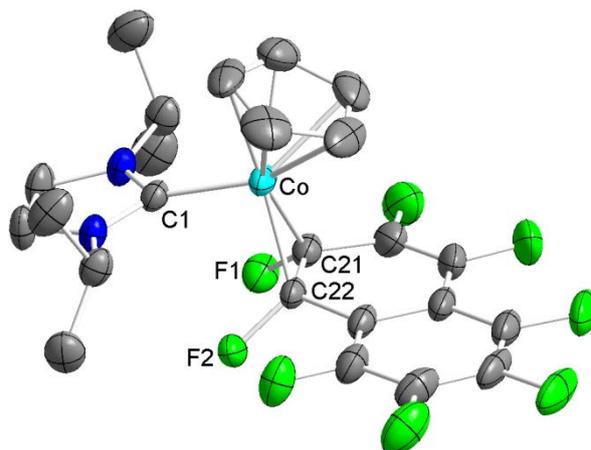
bisboryl complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$ **33**, H **34**).

In further experiments the reactivity of the complex fragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}^1_5)\text{Co}(\text{R}^2_2\text{Im})]$ ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Me}, \textit{Pr}$) towards per- and partially fluorinated arenes was investigated. Hereby it was shown that the reaction of the cyclopentadienyl-substituted compounds with hexafluorobenzene and octafluorotoluene affords *side-on* coordinated complexes of the type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{R}_2\text{Im})(\eta^2, \eta^2\text{-Ar}_F)]$ ($\text{R} = \text{Me}, \textit{Pr}; \text{Ar}_F = \text{C}_6\text{F}_6, \text{C}_7\text{F}_8$).

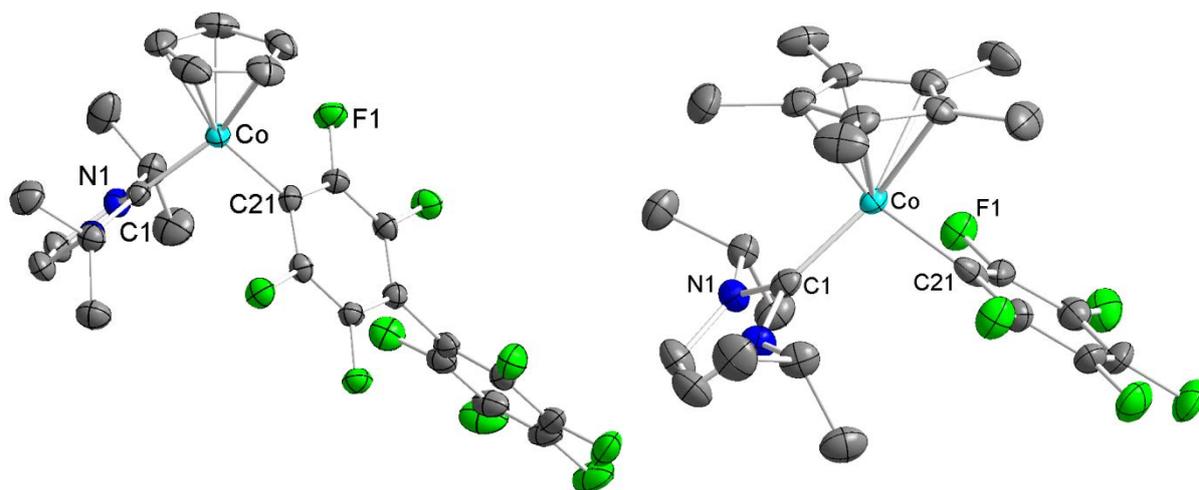


Depending on the reaction conditions applied, the treatment of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{R}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ afforded the dinuclear complexes

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{R}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ (R = *i*Pr **39**, Me **41**) as well as the mononuclear compound $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ **40**, which shows redistribution in solution, forming the dinuclear complex **39**. All attempts to insert the complex fragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{R}_2\text{Im})]$ into the C–F bond under photochemical conditions failed. Upon thermal treatment of the *side-on* coordinated compounds it was possible to induce the cleavage of the carbon-fluorine bond with formal one-electron reduction of the cobalt atom to complexes of the type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{Ar}_\text{F})]$ (Ar_F = C_6F_5 **43**, C_7F_7 **44**).



Complexes **43** and **44** also could be synthesized by reaction of the starting compounds at high temperatures. Under the analogous reaction conditions the isostructural Pentamethylcyclopentadienyl-substituted complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{Ar}_\text{F})]$ (Ar_F = C_6F_5 **46**, C_7F_7 **47**, C_{12}F_9 **48**) could be isolated, of which no *side-on* coordinated species have been observed before.



In summary the synthesis of several NHC-stabilized cobalt complexes in the formal oxidation states of 0 and +1 has been prepared, as well as their ability in diverse element-element and element-hydrogen activation reactions. In the case of the cobalt half-sandwich complexes an insertion of the complex fragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})]$ (R = Me, H) into the relative bonds has been observed. Solely for the reaction with fluorinated arenes the formation of *side-on* coordinated compounds has been observed, which transformed to σ -aryl-complexes of the type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{Ar}_\text{F})]$ (R = H, Me; Ar_F = C_6F_5 , C_7F_7 , C_{12}F_9) under thermal treatment.

8. Anhang

8.1 Liste der nummerierten Verbindungen

$[\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$	1
$[\text{Co}(\textit{Bu}_2\text{Im})(\text{Cl})_3][(\textit{Bu}_2\text{Im}-\text{H})]$	2
$[\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2, \eta^2-\text{C}_8\text{H}_{12})]$	3
$[\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	4
$[\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$	5
$[\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\eta^2-\text{C}_{14}\text{H}_{10})_2]$	6
$[\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})_2]$	7
$[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	8
$[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$	9
$[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$	10
$[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$	11
$[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$	12
$[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$	13
$[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]$	14
$[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$	15
$[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$	16
$[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$	17
$[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$	18
$[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})(\eta^2-\text{P}_4)]$	19
$\{[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{Pr}_2\text{Im})]_2(\eta^2, \eta^2-\text{P}_4)\}$	20

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})\}(\eta^2, \eta^4\text{-P}_4)\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}]$	21
$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu^2\text{-P}_2)\}_2]$	22
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$	23
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$	24
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})]$	25
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMePh}_2)]$	26
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$	27
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMeCl}_2)]$	28
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Cl})]$	29
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{H})]$	30
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$	31
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{BCat})]$	32
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$	33
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{BCat})_2]$	34
$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$	35
$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$	36
$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)]$	37
$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{F}_8)]$	38
$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$	39
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$	40
$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Me}_2\text{Im})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$	41
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$	42
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$	43

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_7\text{F}_7)]$	44
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_{12}\text{F}_9)]$	45
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_6\text{F}_5)]$	46
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_7\text{F}_7)]$	47
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{C}_{12}\text{F}_9)]$	48

8.2 Verwendete Abkürzungen

Me	Methyl
Et	Ethyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Bu	Butyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Cy	Cyclohexyl
Ph	Phenyl
Mes	Mesityl, 1,3,5-Trimethylphenyl
Dipp	1,3-Di <i>iso</i> propylphenyl
CAAC	Cycloalkylaminocarben
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
Im	Imidazolin-2-yliden
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen
Pin	Pinakol
Cat	Catechol
THF	Tetrahydrofuran
Tolan	Diphenylacetylen
COD	1,5- <i>cis</i> -Cyclooctadien
COE	1,5- <i>cis</i> -Cycloocten
R, R'	Organischer Rest
Ar	Organischer Arylrest
Ar _F	per- oder teilfluorierter Aromat

Anhang

M	Übergangsmetall
L	koordinierter Ligand
NaCp	Cyclopentadienyl-Natrium
RT	Raumtemperatur
h	Stunde
min	Minute
d	Tag
Kat	Katalysator

9. Danksagung

Zu allererst möchte ich meinem Chef Prof. Dr. Udo Radius für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis zu promovieren danken. Udo – Vielen Dank für deine Betreuung, dein in mich gesetztes Vertrauen und die damit verbundene Freiheit die du mir bei der Bearbeitung des Themas gelassen hast sowie die allzeitige Gesprächsbereitschaft bei diversen Problemstellungen während dieser Doktorarbeit. Ich weiss dies alles sehr zu schätzen. Die Zeit, die ich in deinem Arbeitskreis verbringen durfte, war die beste und lehrreichste Zeit meines gesamten Studiums. Vielen vielen Dank hierfür!

Ich danke allen meinen treuen Fans im Arbeitskreis: ULLLLLI, Schnurres, Huhn, Rumpel (wir werden keine Freunde aber waren gute Kollegen), Heidi die Hexe, Flötz und Tony (KAAAAANÜÜÜÜÜLIERN!!!) für die (zumeist) super entspannte Zeit im Laboralltag. Das Zusammenarbeiten und die Zeit außerhalb des Labors mit euch hat mir extrem viel Spass gemacht und ich möchte diese Zeit auf gar keinen Fall missen! Es war überragend!!! Natürlich nicht zu vergessen die ehemaligen Mitarbeiter Thomo „der Menschenfreund“ Zell, Peter „Bürostuhlklaus“ Fischer, Shorty (du bist und warst die schönste Frau im Arbeitskreis), Bartosz „Thiopole“ Zarzycki und meinen lieben Herrn Dr. MaXRay Würtemberger. Ich kann nur nochmal wiederholen, dass die letzten Jahre die beste Zeit des gesamten Studiums waren und daran habt sogar ihr einen kleinen Anteil...

Bei der Erwähnung des Arbeitskreises möchte ich nochmal zwei Leute ganz besonders hervorheben, die mich auf meinem Werdegang im Arbeitskreis über die gesamte Zeit begleitet haben (oder zumindest beinahe).

Zunächst möchte ich meinem ehemaligen und hochgeschätzten Laborkollegen, dem Herrn Doktor Max, für die vielen vielen Männerabende und die vielen Diskussionsrunden zu RTL2 und kalten Getränken danken. Ich bin sehr froh, dass wir uns kennenlernen durften und dass ich dich zu meinen engsten Freunden zählen darf. Ich hoffe doch sehr, auch wenn uns die Zukunft räumlich etwas voneinander trennt, dass wir noch das ein oder andere „UtzUtzUtz“-Event miteinander erleben werden! Ich wünsche dir auf diesem Weg noch einmal alles alles Gute für die Zukunft und deinen neuen Job im Pott...

Die zweite Person, die es hierbei zu erwähnen gilt ist Make-Up-Experte Boris, der streunende Catweazle, der Pfusches, der Schnurres! David ich muss dir für so vieles danken, das ich hier gar nicht alles erwähnen kann, weil die Danksagung sonst länger wird als diese Arbeit! Danke für die vielen produktiven Gespräche zu Themen rund um die Chemie (und mehr...) auf vielen vielen Heimwegen bei Temperaturen zwischen -20 und +30 °C. Danke für die letzten gemeinsamen Messungen zur Endphase meines Schreibens, trotz deines eigenen Stresses. Danke dafür, dass Wäsche-Waschen Spass machen kann (danke natürlich auch an Heidi in diesem Zusammenhang). Einfach Danke für die gemeinsame Zeit im und um den Arbeitskreis Radius herum! P.S.: Vergiss unseren Plan B nicht, ich fange jetzt demnächst mit den Planungen an...

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich bei Heidi, Marius, Flo, Tony (KAAAAANÜÜÜÜÜLIERN!!!), Uli, Sabrina, Rumpel, Max, David und Leni bedanken. Hervorzuheben sind hierbei nochmal der „Herrn Dr. Max“, der David und insbesondere der Flötz, die schon vor der endgültigen Korrektur-Session im „AK-Radius-Style“ viele viele Seiten begutachtet haben. Auch der guten alten Heidi sei noch ein ganz besonderer Dank für die vielen Hilfestellungen im „Krieg gegen Word“ ausgesprochen!

Ein weiterer Dank gilt einigen Studenten (Stelios, Thorsten, Schonung, Richie) die im Arbeitskreis diverse Praktika und Bachelor-Arbeiten durchgeführt haben (oder einfach nur so bei uns abgehängt sind) mit denen ich ebenfalls einige lustige Abende verbringen durfte. Ein besonderer Dank geht an meinen Bachelor of Science Dominik Heuler, der großen Anteil am Gelingen eines Kapitels in dieser Arbeit hatte. Natürlich möchte ich auch den Laboranten Nadja Behr und Kevin Erdle (und wenn auch nur für kurze Zeit Chrissi Werner) danken, die einen gewissen Zeitraum ihrer Ausbildung bei mir im Labor verbracht haben und mir eine unheimliche Hilfe im präparativen Alltag waren.

Nun muss natürlich auch einigen unserer „Stock-Kollegen“ aus dem Arbeitskreis Finze (Jimbo, Arke, Landmann, Immer-Wieder-Donnerstag-Drisch) für die angenehme Atmosphäre im „Brennpunkt dritter Stock“ gedankt werden. Besonderer Dank sei hierbei dem Hailmann, diesem absolut brillianten Virtuosen in allen Lebenslagen (vor allem in Sachen Luft-Klavier). Trotz all deiner Brillanz wirst du nie

wieder ein Match gewinnen... Auch dem ehemaligen Mitglied des AK Finze Marius ein Dank für die vielen netten Abende.

Ich danke selbstverständlich auch dem gesamten technischen sowie analytischen Personal des Hauses für verschiedenste Reparaturarbeiten, Spezialanfertigungen und Messungen die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich möchte hierbei nicht alle namentlich erwähnen (da ich sonst mit Sicherheit den ein oder anderen vergessen würde) außer vielleicht unseren guten Glasbläser, dem Herrn Berthold „Bördie“ Fertig mit dem ich das ein oder andere lustige aber auch ernsthafte Gespräch geführt habe und der meiner Meinung nach einfach ein Klasse-Typ ist.

Danken möchte ich auch mehreren Leidensgenossen, mit denen ich das intensive Studium der Chemie verbracht habe (Jürgen, Jo, Nadja, Gerry, David, Flo und Jojo... ich hoffe ich habe an dieser Stelle jetzt niemanden vergessen, ansonsten auch dir nochmal Danke). Es war eine schöne Zeit, vor allem in diversen Praktika. Das Lernen war mit euch dann auch gar nicht mehr so schlimm...

Nun möchte ich der Crew des Abends in der „Göttinger Uschi“ danken: Dr. „Papa“ Thomas Zell, Dr. Robert „Mein Gutster“ Langer, dem IR-Beauftragten der Uni Marburg Dr. Istemi Kuzu, Schnurres (fast Dr.), Michl Hailmann (noch lang kein Dr.) und zu guter letzt Achim (der eigentlich gar nicht Achim heisst). Bei genauer Abwägung aller Abende die ich in den letzten drei Jahren verbracht habe, ist mir diese Nacht doch in besonderer Erinnerung geblieben. Es war einfach überragend und Hannibal war kein Türke...

Nun möchte ich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und meiner Oma für einfach alles danken. Auch hier würde eine detaillierte Aufzählung für was ich mich alles bedanken möchte den Rahmen sprengen. Ich danke euch für die Unterstützung während meines gesamten Studiums in jeglicher Hinsicht, die schönen „erholsamen und ruhigen“ Wochenden, wenn ich denn mal zu Hause war (am schönsten wars bei Oma zum Kaffee) und natürlich dafür, dass ihr einfach so seid wie ihr seid. Danke!!!

Zuletzt möchte ich mich noch bei meiner Freundin Lena bedanken. Ich danke dir vor allem für die Geduld und die Ruhe, die du in der Endphase meiner Promotion für mich aufgebracht hast. Köpfchen-Streicheln hat doch sehr häufig zur Beruhigung

Danksagung

meiner Nerven beigetragen! Ich möchte dir hiermit einfach sagen: Ich find dich klasse und ich bin dein größter Fan!!!

10. Literatur

- [1] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1895**, 287, 265-359.
- [2] P. S. Skell, S. R. Sandler, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2024-2025.
- [3] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 580-581.
- [4] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618-620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, 12, 564-565.
- [5] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796-6797.
- [6] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361-363.
- [7] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256-2282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2162-2187.
- [8] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42-P43.
- [9] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 141-142.
- [10] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH Weinheim, **1996**.
- [11] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford, **1982**.
- [12] M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 411-432.
- [13] A. de Meijere, H. Dieck, *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1988**.

- [14] R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [15] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [16] T. Schaub, U. Radius, A. Brucks, M. P. Choules, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2011**, *35*, 78-83.
- [17] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627-1636.
- [18] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493.
- [19] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129-134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75-80.
- [20] H.-W. Wanzlick, F. Esser, H.-J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1208-1212.
- [21] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177-184.
- [22] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845-3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [23] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370-2375.
- [24] A. B. Charette, A. Beauchemin, in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, United States, **2004**.
- [25] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323-5324.
- [26] M. Yu, B. L. Pagenkopf, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 321-347.
- [27] P. W. Jolly, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5044-5045.

- [28] J. Markham, W. Tolman, K. Menard, A. Cutler, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 45-58.
- [29] V. Guerchais, D. Astruc, *Chem. Commun.* **1985**, 835-837.
- [30] V. Guerchais, C. Lapinte, *Chem. Commun.* **1986**, 894-896.
- [31] E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1273-1278.
- [32] E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966-3973.
- [33] B. Dorrer, E. O. Fischer, W. Kalbfus, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, C20-C22.
- [34] M. D. Cooke, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 279-284.
- [35] C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6097-6099.
- [36] M. Brookhart, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6099-6101.
- [37] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.
- [38] K. J. Cavell, D. S. McGuinness, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 671-681.
- [39] S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. Leonard, A. K. d. K. Lewis, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, *Organometallics* **2002**, *21*, 4318-4319.
- [40] N. D. Clement, K. J. Cavell, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3933-3935; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3845-3847.
- [41] A. T. Normand, K. J. Hawkes, N. D. Clement, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Organometallics* **2007**, *26*, 5352-5363.
- [42] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **1999**, *100*, 39-92.

- [43] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829-857.
- [44] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.
- [45] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [46] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634-9637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444-9447.
- [47] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. R. von Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069-1071.
- [48] T. Yamaguchi, A. Sekiguchi, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14061-14063.
- [49] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970-14971.
- [50] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, *29*, 4778-4780.
- [51] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180-14181.
- [52] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182-7185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052-7055.
- [53] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638-5641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *48*, 5530-5533.
- [54] B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3168-3169.

- [55] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. R. von Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432-435.
- [56] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [57] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298-3299.
- [58] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793-5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683-5686.
- [59] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 85-88.
- [60] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797-5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687-5690.
- [61] A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3368-3372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296-3300.
- [62] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562-7563.
- [63] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1281-1288.
- [64] Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 577-580.
- [65] H. Cui, Y. Shao, X. Li, L. Kong, C. Cui, *Organometallics* **2009**, *28*, 5191-5195.
- [66] G. G. Dubinina, H. Furutachi, D. A. Vicic, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8600-8601.

- [67] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50-81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76.
- [68] D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8526-8533.
- [69] D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129-3136.
- [70] D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535-1539.
- [71] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38-42; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38-41.
- [72] F. A. Cotton, G. Wilkinson, M. Bochmann, C. Murillo, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [73] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [74] D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9011-9015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8881-8885.
- [75] K.-S. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253-7255.
- [76] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874-883.
- [77] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407-5413.
- [78] T. Strassner, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *13*, 1-20.
- [79] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687-703.
- [80] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678-686.

- [81] G. Frenking, M. Solà, S. F. Vyboishchikov, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6178-6204.
- [82] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154-162.
- [83] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879-2932.
- [84] W. D. Jones, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 140-146.
- [85] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 373-431.
- [86] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283-316.
- [87] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448-468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428-447.
- [88] I. T. Horváth, P. T. Anastas, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2169-2173.
- [89] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 301-312.
- [90] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2172-2180.
- [91] A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, C9-C14.
- [92] A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 173-196.
- [93] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13464-13473.
- [94] X. Hu, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16322-16323.

- [95] H. van Rensburg, R. P. Tooze, D. F. Foster, S. Otto, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1963-1965.
- [96] I. H. Wasbotten, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7890-7898.
- [97] D. W. Macomber, R. D. Rogers, *Organometallics* **1985**, *4*, 1485-1487.
- [98] H. Werner, B. Juthani, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 211-218.
- [99] S. Delgado, C. Moreno, M. J. Macazaga, *Polyhedron* **1991**, *10*, 725-729.
- [100] J. Foerstner, A. Kakoschke, R. Goddard, J. Rust, R. Wartchow, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 412-422.
- [101] R. W. Simms, M. J. Drewitt, M. C. Baird, *Organometallics* **2002**, *21*, 2958-2963.
- [102] E. Fooladi, B. Dalhus, M. Tilset, *Dalton Trans.* **2004**, 3909-3917.
- [103] C. L. Vélez, P. R. L. Markwick, R. L. Holland, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, J. M. O'Connor, *Organometallics* **2010**, *29*, 6695-6702.
- [104] E. F. Penka, C. W. Schläpfer, M. Atanasov, M. Albrecht, C. Daul, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5709-5716.
- [105] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042-6049.
- [106] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [107] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631-2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490-2493.
- [108] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573-2576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416-2419.

- [109] M. Eckhardt, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13642-13643.
- [110] A. C. Frisch, F. Rataboul, A. Zapf, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 403-409.
- [111] S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423-1426.
- [112] M. S. Viciu, R. A. Kelly, E. D. Stevens, F. Naud, M. Studer, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1479-1482.
- [113] J. Cheng, M. L. Trudell, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1371-1374.
- [114] J. Huang, G. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307-1309.
- [115] B. Gradel, E. Brenner, R. Schneider, Y. Fort, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5689-5692.
- [116] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250.
- [117] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [118] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546-2558.
- [119] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543-6554.
- [120] J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103-10109.
- [121] T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225-3228.

- [122] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3500-3503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3387-3389.
- [123] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421-1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363-1365.
- [124] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- [125] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3818-3821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3690-3693.
- [126] C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804-3805.
- [127] A. Fürstner, A. Leitner, *Synlett* **2001**, *2*, 290-292.
- [128] E. R. Strieter, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13978-13980.
- [129] L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12905-12906.
- [130] J. Louie, F. Paul, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1996**, *15*, 2794-2805.
- [131] J. W. Wielandt, D. Ruckerbauer, T. Zell, U. Radius, *Inorg. Synth.* **2010**, *35*, 120-125.
- [132] T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030.
- [133] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [134] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964-15965.

- [135] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Chem. Commun.* **2007**, 2037-2039.
- [136] T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304-9317.
- [137] T. Schaub, M. Backes, O. Plietzsch, U. Radius, *Dalton Trans.* **2009**, 7071-7079.
- [138] T. Zell, T. Schaub, K. Radacki, U. Radius, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1852-1854.
- [139] T. Zell, U. Radius, *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, *637*, 1858-1862.
- [140] T. Zell, M. Feierabend, B. Halfter, U. Radius, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1380-1387.
- [141] P. Fischer, K. Götz, A. Eichhorn, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1374-1383.
- [142] T. Zell, P. Fischer, D. Schmidt, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 5065-5073.
- [143] T. Zell, U. Radius, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 334-339.
- [144] J. A. Przyojski, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Organometallics* **2013**, *32*, 723-732.
- [145] Z. Mo, Y. Li, H. K. Lee, L. Deng, *Organometallics* **2011**, *30*, 4687-4694.
- [146] R. L. Carlin, R. D. Chirico, E. Sinn, G. Mennenga, L. J. De Jongh, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2218-2222.
- [147] T. J. Park, S. Huh, Y. Kim, M. J. Jun, *Acta Cryst.* **1999**, *55*, 848-850.
- [148] P. Braunstein, D. G. Kelly, Y. Dusausoy, D. Bayeul, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 233-242.

- [149] S. Grundemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274-2275.
- [150] M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2008**, 3601-3610.
- [151] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445-3478.
- [152] M. Heckenroth, A. Neels, M. G. Garnier, P. Aebi, A. W. Ehlers, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9375-9386.
- [153] G. Ung, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8269-8272.
- [154] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556-559.
- [155] M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6409-6412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6293-6296.
- [156] A. Prades, M. n. Viciano, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* **2008**, *27*, 4254-4259.
- [157] S. C. Sau, S. Santra, T. K. Sen, S. K. Mandal, D. Koley, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 555-557.
- [158] S. Koda, A. Takenaka, T. Watanabe, *Chem. Commun.* **1969**, 1293-1294.
- [159] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71-C79.
- [160] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [161] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1-19.

- [162] G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, I. E. Markó, *Organometallics* **2006**, *25*, 1881-1890.
- [163] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525-541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 539-555.
- [164] E. Dunach, R. L. Halterman, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1664-1671.
- [165] J. K. Cammack, S. Jalisatgi, A. J. Matzger, A. Negrón, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4798-4800.
- [166] V. Gandon, C. Aubert, M. Malacria, *Chem. Commun.* **2006**, 2209-2217.
- [167] S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901-2916.
- [168] N. Agenet, O. Buisine, F. Slowinski, V. Gandon, C. Aubert, M. Malacria, *Organic Reactions, Vol. 68*, Hoboken, NJ, United States, **2007**.
- [169] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies : tables and charts*, 3rd ed., Wiley, Chichester, **2001**.
- [170] C. P. Lenges, M. Brookhart, B. E. Grant, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 199-203.
- [171] C. P. Lenges, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6965-6979.
- [172] L. Spencer, S. A. Frith, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 273-280.
- [173] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *22*, 1005-1016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 716-717.
- [174] S. Dürr, B. Zarzycki, D. Ertler, I. Ivanović-Burmazović, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1730-1742.

- [175] M. Hapke, N. Weding, A. Spannenberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 4298-4304.
- [176] N. Weding, R. Jackstell, H. Jiao, A. Spannenberg, M. Hapke, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3423-3433.
- [177] S. T. Belt, M. Helliwell, W. D. Jones, M. G. Partridge, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1429-1440.
- [178] E. H. Oelkers, E. Valsami-Jones, *Elements* **2008**, *4*, 83-87.
- [179] G. M. Filippelli, *Elements* **2008**, *4*, 89-95.
- [180] J. Emsley, *The 13th Element: The Sordid Tale of Murder, Fire, and Phosphorus*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2000**.
- [181] D. Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, Vol. 5th.*, Elsevier, New York, **1994**.
- [182] R. Engel, *Synthesis of Carbon Phosphorus Bonds, Vol. 2nd*, CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [183] M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236-4256.
- [184] B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164-4177.
- [185] M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178-4235.
- [186] J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2006**, 2161-2168.
- [187] C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 876-884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 862-870.

- [188] M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Romerosa, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038-1047.
- [189] M. Peruzzini, R. R. Abdreimova, Y. Budnikova, A. Romerosa, O. J. Scherer, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4319-4331.
- [190] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2082-2084.
- [191] G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2175-2183.
- [192] A. Bjarnason, R. E. DesEnfants, M. E. Barr, L. F. Dahl, *Organometallics* **1990**, *9*, 657-661.
- [193] M. E. Barr, L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, *10*, 3991-3996.
- [194] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1989**, *8*, 841-842.
- [195] M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman, M. H. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, C1-C3.
- [196] M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1395-1397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1377-1379.
- [197] M. Scheer, U. Becker, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, F. Lemoigno, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3117-3119.
- [198] M. Scheer, U. Becker, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 451-460.
- [199] O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 53-58.
- [200] F. Dielmann, M. Sierka, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7012-7016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6860-6864.
- [201] S. Dürr, D. Ertler, U. Radius, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3904-3909.

- [202] O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 738-739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 694-695
- [203] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589.
- [204] R. F. Winter, W. E. Geiger, *Organometallics* **2003**, *22*, 1948-1952.
- [205] B. Zarzycki, *Dissertation Julius-Maximilians-Universität Würzburg: Element-Element Bindungsaktivierung an [Ni(iPr₂Im)₂] und [(η⁵-C₅Me₅)Co(iPr₂Im)]*, 2013.
- [206] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1-51.
- [207] S. P. Thomas, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1928-1930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1896-1898.
- [208] I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 935-946.
- [209] P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4988-4991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4892-4894.
- [210] K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367-391.
- [211] D. S. Glueck, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7108-7117.
- [212] J.-L. Montchamp, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2388-2406.
- [213] W. Malisch, B. Klüpfel, D. Schumacher, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 95-110.
- [214] C. Scriban, D. S. Glueck, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. G. DiPasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2006**, *25*, 5757-5767.
- [215] B. Marciniak, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, Oxford, **1992**.

- [216] B. Marciniec, W. A. Herrmann, B. Cornils, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds 2nd ed.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [217] J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863-1071.
- [218] B. Marciniec, *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, *14*, 527-538.
- [219] M. Zhang, A. Zhang, *Appl. Organometal. Chem.* **2010**, *24*, 751-757.
- [220] D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440-1459.
- [221] A. K. Roy, *A Review of Recent Progress in Catalyzed Homogeneous Hydrosilation (Hydrosilylation)*, Vol. 55, Academic Press, **2007**.
- [222] K. A. Horn, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1317-1350.
- [223] I. Ojima, Z. Li, J. Zhu, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley and Sons, Chichester, **1998**.
- [224] H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1351-1374.
- [225] J. A. Reichl, D. H. Berry, *Recent Progress in Transition Metal-Catalyzed Reactions of Silicon, Germanium, and Tin*, Vol. 43, Academic Press, **1998**.
- [226] J. A. Reichl, D. H. Berry, *Recent Progress in Trans. Metal-Catalyzed Reaction on Silicon, Germanium and Tin*, Academic Press, New York, **1999**.
- [227] M. Suginome, Y. Ito, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3221-3256.
- [228] B. Marciniec, C. Pietraszuk, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [229] B. Marciniec, C. Pietraszuk, *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **2004**.

- [230] B.-H. Kim, H.-G. Woo, *Dehydrocoupling, Redistributive Coupling, and Addition of Main Group 4 Hydrides*, Vol. 52, Academic Press, **2004**.
- [231] B. Marciniec, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2374-2390.
- [232] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 349-358.
- [233] R. Malacea, R. Poli, E. Manoury, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 729-752.
- [234] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16-21.
- [235] A. Magistrato, T. K. Woo, A. Togni, U. Rothlisberger, *Organometallics* **2004**, 23, 3218-3227.
- [236] S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto, *Organometallics* **1998**, 17, 2510-2523.
- [237] T. D. Tilley, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, J. Wiley and Sons, Chichester, **1989**.
- [238] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 151-187.
- [239] T. D. Tilley, *The Silicon–Heteroatom Bond*, J. Wiley and Sons, New York, **1991**.
- [240] J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1132-1139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1068-1075.
- [241] M. S. Eisen, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, J. Wiley and Sons, New York, **1998**
- [242] H. Ogino, H. Tobita, *Bridged Silylene and Germylene Complexes*, Vol. 42, Academic Press, **1998**.
- [243] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 175-292.

- [244] M. Okazaki, S. Ohshitanai, M. Iwata, H. Tobita, H. Ogino, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 226, 167-178.
- [245] M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *Dalton Trans.* **2003**, 493-506.
- [246] X. Yu, L. A. Morton, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2004**, 23, 2210-2224.
- [247] G. I. Nikonov, *Recent Advances in Nonclassical Interligand Si-H Interactions*, Vol. 53, Academic Press, **2005**.
- [248] R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 712-719.
- [249] J. F. Harrod, A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1133-1133.
- [250] W. Jetz, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3375-3376.
- [251] L. Yong, E. Hofer, R. Wartchow, H. Butenschön, *Organometallics* **2003**, 22, 5463-5467.
- [252] L. Yong, K. Kirleis, H. Butenschön, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 833-836.
- [253] M. Brookhart, B. E. Grant, C. P. Lenges, M. H. Prosenc, P. S. White, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1742-1745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1676-1679.
- [254] M. Brookhart, B. E. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2151-2156.
- [255] P. T. Snee, C. K. Payne, K. T. Kotz, H. Yang, C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2255-2264.
- [256] K. A. M. Ampt, S. B. Duckett, R. N. Perutz, *Dalton Trans.* **2007**, 2993-2996.
- [257] V. Gandon, N. Agenet, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3007-3015.
- [258] S. Lachaize, S. Sabo-Etienne, *Eur J. Inorg. Chem.* **2006**, 2115-2127.

- [259] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2395-2409.
- [260] M. Grellier, L. Vendier, B. Chaudret, A. Albinati, S. Rizzato, S. Mason, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17592-17593.
- [261] W. H. Lam, S. Shimada, A. S. Batsanov, Z. Lin, T. B. Marder, J. A. Cowan, J. A. K. Howard, S. A. Mason, G. J. McIntyre, *Organometallics* **2003**, *22*, 4557-4568.
- [262] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- [263] R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2630-2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578-2592.
- [264] Z. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 239-245.
- [265] A. Hameau, F. Guyon, M. Knorr, C. Daschlein, C. Strohmam, N. Avarvari, *Dalton Trans.* **2008**, 4866-4876.
- [266] J. A. Shaw-Taberlet, J.-R. Hamon, T. Roisnel, C. Lapinte, M. Flock, T. Mitterfellner, H. Stueger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2046-2055.
- [267] C. Mamat, M. Mickoleit, H. Reinke, H. Oehme, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1739-1745.
- [268] H.-S. Oh, I. Imae, Y. Kawakami, S. S. S. Raj, T. Yamane, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 35-43.
- [269] T. Iida, J. Ohshita, N. Ohta, K. Komaguchi, Y. Itagaki, M. Shiotani, A. Kunai, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 192-199.
- [270] J. Ohshita, T. Iida, N. Ohta, K. Komaguchi, M. Shiotani, A. Kunai, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 403-406.

- [271] H. W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, 627, 1638-1642.
- [272] H. Li, D. R. Powell, T. K. Firman, R. West, *Macromolecules* **1998**, 31, 1093-1098.
- [273] M. Parkanyi, A. R. Bassindale, *Frontiers of Organosilicon Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [274] F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc.* **1921**, 119, 830-847.
- [275] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1924**, 125, 2291-2297.
- [276] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359-1410.
- [277] A. Feigl, A. Bockholt, J. Weis, B. Rieger, *Adv. Polym. Sci.* **2011**, 235, 1-31.
- [278] E. Hengge, *Top. Curr. Chem.* **1974**, 51, 1-127.
- [279] E. Hengge, H. G. Schuster, W. Peter, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, C45-C48.
- [280] R. West, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1041-1050.
- [281] R. West, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- [282] M. Kumada, K. Tamao, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, 6, 19-117.
- [283] J. Y. Corey, *Dehydrocoupling of Hydrosilanes to Polysilanes and Silicon Oligomers: A 30 Year Overview*, Vol. 51, Academic Press, **2004**.
- [284] T. Imori, T. D. Tilley, *Polyhedron* **1994**, 13, 2231-2243.

- [285] H. G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047-7055.
- [286] T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22-29.
- [287] F. Lunzer, C. Marschner, *Materials* **2010**, *3*, 1125-1137.
- [288] C. Peinado, A. Alonso, F. Catalina, W. Schnabel, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1156-1160.
- [289] Y. Matsuura, K. Matsukawa, R. Kawabata, N. Higashi, M. Niwa, H. Inoue, *Polymer* **2002**, *43*, 1549-1553.
- [290] J. Pyun, K. Matyjaszewski, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3436-3448.
- [291] J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, T. Skotheim, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 2760-2762.
- [292] H. Suzuki, H. Meyer, J. Simmerer, J. Yang, D. Haarer, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 743-746.
- [293] J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, *J. Alloys Compd.* **1993**, *192*, 30-33.
- [294] N. Kamata, R. Ishii, S. Tonsyo, D. Terunuma, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 4350-4352.
- [295] C. Seoul, J.-K. Park, J.-H. Lee, *Polymer Prepr.* **2003**, *44*, 435-436.
- [296] S. Hoshino, H. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 224-226.
- [297] J.-H. Lee, C. Seoul, J.-K. Park, J. H. Youk, *Synth. Metal.* **2004**, *145*, 11-14.
- [298] A. Rybak, J. Jung, W. Ciesielski, J. Ulanski, *Mater. Sci.* **2006**, *24*, 527-534.

- [299] J. Wang, Y. Gurevich, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9350-9351.
- [300] J. Wang, Y. Gurevich, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *Organometallics* **2008**, *27*, 4494-4504.
- [301] S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535-559.
- [302] H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882-1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786-1801.
- [303] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685-2722.
- [304] H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2547-2550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2441-2444.
- [305] K. S. Cook, C. D. Incarvito, C. E. Webster, Y. Fan, M. B. Hall, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5590-5593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5474-5477.
- [306] J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2538-2552.
- [307] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995-1997.
- [308] M. V. Câmpian, J. L. Harris, N. Jasim, R. N. Perutz, T. B. Marder, A. C. Whitwood, *Organometallics* **2006**, *25*, 5093-5104.
- [309] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7696-7697.
- [310] T. H. Peterson, J. T. Golden, R. G. Bergman, *Organometallics* **1999**, *18*, 2005-2020.

- [311] K. Kawamura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8422-8423.
- [312] G. Schmid, H. Noeth, *Z. Naturforsch., Teil B* **1965**, *20b*, 1008.
- [313] H. Noeth, G. Schmid, *Allg. Prakt. Chem.* **1966**, *17(9)*, 615-618.
- [314] G. Schmid, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2899-2907.
- [315] G. Schmid, W. Petz, W. Arloth, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 696-697.
- [316] G. Schmid, P. Powell, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1205-1214.
- [317] G. Schmid, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 191-195.
- [318] G. Schmid, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 920-930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 819-830.
- [319] C. Dai, G. Stringer, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. C. Norman, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 273-275.
- [320] C. J. Adams, R. A. Baber, A. S. Batsanov, G. Bramham, J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, J. A. K. Howard, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2006**, 1370-1373.
- [321] C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 272-273.
- [322] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 956-966.
- [323] K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881-1886.
- [324] A. M. Thayer, *Chem. Eng. News* **2006**, *84*, 15-24.
- [325] C. Isanbor, D. O'Hagan, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 303-319.

- [326] S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 320-330.
- [327] W. K. Hagmann, *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 4359-4369.
- [328] U. Mazurek, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2003**, 1321-1326.
- [329] H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1957-1985.
- [330] R. N. Perutz, T. Braun, *Transition Metal-mediated C–F Bond Activation*, Elsevier, Oxford, **2007**.
- [331] H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2119-2183.
- [332] G. Meier, T. Braun, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1575-1577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1546-1548.
- [333] R. P. Hughes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4591-4606.
- [334] A. D. Sun, J. A. Love, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10362-10374.
- [335] T. Braun, F. Wehmeier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 613-625.
- [336] E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 333-348.
- [337] F. Mongin, L. Mojovic, B. Guillamet, F. Trécourt, G. Quéguiner, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8991-8994.
- [338] L. Ackermann, R. Born, J. H. Spatz, D. Meyer, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7382-7386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7216-7219.
- [339] J. Liu, M. J. Robins, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1149-1151.
- [340] Y. Lu, E. Plocher, Q.-S. Hu, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 841-845.

- [341] D. A. Widdowson, R. Wilhelm, *Chem. Commun.* **2003**, 578-579.
- [342] D. A. Widdowson, R. Wilhelm, *Chem. Commun.* **1999**, 2211-2212.
- [343] R. Wilhelm, D. A. Widdowson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3808-3814.
- [344] K. Mikami, T. Miyamoto, M. Hatano, *Chem. Commun.* **2004**, 2082-2083.
- [345] Y. M. Kim, S. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1696-1697.
- [346] S. Bahmanyar, B. C. Borer, Y. M. Kim, D. M. Kurtz, S. Yu, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1011-1014.
- [347] J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, M. Mora, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 443-445.
- [348] G. Cahiez, F. Lepifre, P. Ramiandrasoa, *Synthesis* **1999**, 2138-2144.
- [349] M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359-361.
- [350] M. Aizenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674-8675.
- [351] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, *Chem. Commun.* **1996**, 1115-1116.
- [352] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1805-1806.
- [353] J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, C. J. Flaschenriem, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857-7870.
- [354] U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *261*, 184-189.
- [355] K. Fuchibe, Y. Ohshima, K. Mitomi, T. Akiyama, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1158-1167.

- [356] T. Braun, D. Noveski, M. Ahijado, F. Wehmeier, *Dalton Trans.* **2007**, 3820-3825.
- [357] D. Breyer, T. Braun, A. Penner, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7513-7520.
- [358] C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, 321, 1188-1190.
- [359] S. P. Reade, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1847-1861.
- [360] L. Cronin, C. L. Higgitt, R. Karch, R. N. Perutz, *Organometallics* **1997**, 16, 4920-4928.
- [361] S. A. Johnson, N. M. Mroz, R. Valdivon, S. Murray, *Organometallics* **2011**, 30, 441-457.
- [362] S. A. Johnson, E. T. Taylor, S. J. Cruise, *Organometallics* **2009**, 28, 3842-3855.
- [363] O. López, M. Crespo, M. Font-Bardía, X. Solans, *Organometallics* **1997**, 16, 1233-1240.
- [364] M. A. Bennett, E. Wenger, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1029-1042.
- [365] J. L. Kiplinger, M. A. King, A. M. Arif, T. G. Richmond, *Organometallics* **1993**, 12, 3382-3384.
- [366] R. M. Ceder, J. Granell, G. Muller, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics* **1995**, 14, 5544-5551.
- [367] A. L. Keen, M. Doster, S. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 810-819.
- [368] A. L. Keen, S. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1806-1807.

- [369] R. P. Hughes, S. J. Doig, R. C. Hemond, W. L. Smith, R. E. Davis, S. M. Gadol, K. D. Holland, *Organometallics* **1990**, *9*, 2745-2753.
- [370] S. J. Doig, R. P. Hughes, R. E. Davis, S. M. Gadol, K. D. Holland, *Organometallics* **1984**, *3*, 1921-1922.
- [371] B. K. Bennett, R. G. Harrison, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11165-11166.
- [372] X. Li, H. Sun, F. Yu, U. Flörke, H.-F. Klein, *Organometallics* **2006**, *25*, 4695-4697.
- [373] R. P. Hughes, D. C. Lindner, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, *15*, 5678-5686.
- [374] T. Zheng, H. Sun, Y. Chen, X. Li, S. Du□rr, U. Radius, K. Harms, *Organometallics* **2009**, *28*, 5771-5776.
- [375] T. R. Dugan, X. Sun, E. V. Rybak-Akimova, O. Olatunji-Ojo, T. R. Cundari, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12418-12421.
- [376] T. R. Dugan, J. M. Goldberg, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Organometallics* **2012**, *31*, 1349-1360.
- [377] T. W. Bell, M. Helliwell, M. G. Partridge, R. N. Perutz, *Organometallics* **1992**, *11*, 1911-1918.
- [378] M. Ballhorn, M. G. Partridge, R. N. Perutz, M. K. Whittlesey, *Chem. Commun.* **1996**, 961-962.
- [379] W. D. Jones, M. G. Partridge, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 264-266.
- [380] A. D. Selmechy, W. D. Jones, M. G. Partridge, R. N. Perutz, *Organometallics* **1994**, *13*, 522-532.

- [381] A. Almenningen, O. Bastiansen, R. Seip, H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 2115-2124.
- [382] L. J. Radonovich, K. J. Klabunde, C. B. Behrens, D. P. McCollor, B. B. Anderson, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1221-1226.
- [383] S. L. Gipson, L. A. Bryson, K. K. Klausmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *340*, 221-224.
- [384] W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemicals 6. Aufl.*, Butterworth Heinemann, Oxford, England, **2009**.
- [385] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung, 2. Aufl.*, Georg Thieme, Stuttgart, **1988**.
- [386] Z. Rappoport, *CRC Handbook of tables for Organic compound Identification, 3. Aufl.*, CRC press, Boca Raton, USA, **2000**.
- [387] G. Sokrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts, 3. Aufl.*, Wiley, New York, USA, **2001**.
- [388] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, 5. Aufl.*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **2010**.
- [389] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [390] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [391] A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 15-21.
- [392] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *516*, 147-154.

- [393] R. J. Kern, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1962**, 24, 1105-1109.
- [394] M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 242-253.
- [395] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3516-3526.
- [396] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.
- [397] P. Debye, *Ann. Phys.* **1914**, 43, 49-95.
- [398] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, 83, 153-183.