

# **Metallkomplexe chinoly substituerter Cyclopentadienyl-Liganden**

**Synthese und Katalyse sowie Bildung heterobimetallischer Komplexe**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT

DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

VORGELEGT VON

DIPLOM-CHEMIKER GERALD KOHL

AUS MANNHEIM

2002

# **Metallkomplexe chinoly substituerter Cyclopentadienyl-Liganden**

**Synthese und Katalyse sowie Bildung heterobimetallischer Komplexe**

Gutachter: Prof. Dr. Walter Siebert  
Prof. Dr. Gerald Linti

Tag der mündlichen Prüfung: 15.02.2002

Meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Walter Siebert, danke ich herzlich für die freundliche Aufnahme, die Überlassung des Arbeitsplatzes, sowie die bei der Bearbeitung des Themas gewährte Freiheit.

Meinem Betreuer, Herrn Dr. Markus Enders, möchte ich herzlich danken für die Überlassung des Themas, die gute Arbeitsatmosphäre, seine stets gewährte Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei allen fachlichen und nichtfachlichen Problemen und das mir entgegengebrachte große Vertrauen.

Meinen Eltern

Wissenschaftliche Forschung läuft immer darauf hinaus, daß es plötzlich mehrere Probleme gibt, wo es früher ein einziges gegeben hat.

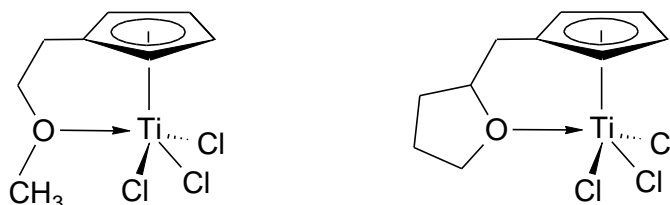
Norman Mailer

1. EINLEITUNG .....	1
2. AUFGABENSTELLUNG .....	5
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	6
3.1 DARSTELLUNG CHINOLYLSUBSTITUIERTER CYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE DURCH PALLADIUM-KATALYSIERTE KREUZKUPPLUNG .....	7
3.1.1 Chinoly substituierte Ferrocen- und Ruthenocen-Derivate.....	7
3.1.2 Chinoly substituierte Cyclopentadienyl-Mangan und Rhenium- Komplexe .....	14
3.2 AUFBAU VON (8-CHINOLYL)CYCLOPENTADIEN ( <b>2</b> ) DURCH ADDITIONS-REAKTION AN COBALTICINIUM-SALZEN.....	27
3.3 DEKOMPLEXIERUNGSREAKTIONEN UND SYNTHESE VON ALKALIMETALL-KOMPLEXEN ..	30
3.3.1 Versuch der reduktiven Demetallierung von Bis[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclo- pentadienyl]eisen(II) ( <b>3</b> ) .....	30
3.3.2 Oxidative Demetallierung von $\eta^4$ -(8-Chinoly)cyclopentadien)( $\eta^5$ -cyclo- pentadienyl)cobalt(I) ( <b>11</b> ).....	31
3.3.3 Darstellung und strukturelle Untersuchung chinoly substituiertes Cyclopentadienyl-Alkalimetall-Derivate .....	32
3.4 SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON HAUPTGRUPPEN- UND ÜBERGANGSMETALL- VERBINDUNGEN CHINOLYLSUBSTITUIERTER CP-LIGANDEN .....	39
3.4.1 Titan-, Chrom- und Aluminium-Komplexe .....	39
3.4.2 Rhodium(I)- und Iridium(I)-bisethen-Komplexe .....	46
3.4.3 Rhodium(III)halogen-Komplexe .....	50
3.4.4 Rhodium(III)acetat-Komplexe .....	54
3.4.5 Rhodiumcarbonyl-Komplexe .....	57

3.5 PHOTOCHEMISCH INDUZIERTER C-H-AKTIVIERUNG MIT RHODIUM- UND IRIDIUM-BISETHEN-KOMPLEXEN .....	64
3.6 HOMOGENKATALYTISCHE OLEFINPOLYMERISATION MIT DEN TITAN-, CHROM- UND ALUMINIUM-KOMPLEXEN <b>18 - 20</b> .....	71
3.7 EINSATZ DER RHODIUM-KOMPLEXE <b>28 - 33</b> UND <b>35</b> ALS HOMOGENKATALYSATOREN ZUR HYDRIERUNG TERMINALER ALKENE .....	73
3.8 CHINOLYLSUBSTITUIERTE METALLOCENE ALS LIGANDEN .....	75
3.8.1 Bildung heterobimetallischer Komplexe durch Reaktion der Metallocenderivate <b>3, 4</b> und <b>5</b> mit Lewis-Säuren.....	75
3.8.2 Umsetzung von <b>3</b> und <b>4</b> mit Brønsted-Säuren .....	88
4. ZUSAMMENFASSUNG .....	93
5. EXPERIMENTELLER TEIL.....	100
5.1. ALLGEMEINES .....	100
5.2 AUSGANGSVERBINDUNGEN .....	102
5.3 BESCHREIBUNG DER VERSUCHE .....	103
6. LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN.....	144
7. LITERATUR .....	146
8. ANHANG.....	156
8.1 KRISTALLSTRUKTURDATEN.....	156
8.2 VERBINDUNGSVERZEICHNIS .....	169

## 1. Einleitung

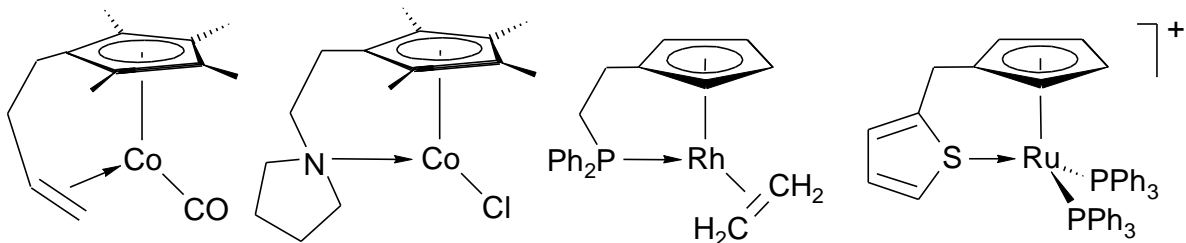
Der Cyclopentadienyl-Ligand (Cp) ist ein wichtiger Ligand in der Organometallchemie. Seine große Bedeutung und Vielseitigkeit zeigt sich an der großen Zahl von Cp-Komplexen mit fast allen Metallen des Periodensystems. Durch Verwendung derivatisierter Cp-Liganden, von denen eine Vielzahl synthetisiert wurden, lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der entsprechenden Komplexe in großem Maße variieren. Die teilweise oder vollständige Substitution der Wasserstoffatome am Fünfring durch andere Gruppen führt sowohl zu elektronischen als auch sterischen Effekten.<sup>[1]</sup> Wird ein Donor-Ligand über eine Brücke geeigneter Länge kovalent an einen Cyclopentadienyl-Ring fixiert, gelangt man zu zweizähligen Chelat-Liganden. Meist bindet der Cp-Ring fest an das Komplexzentrum, was sich darin zeigt, daß er bei vielen Reaktionen an Cp-Komplexen nur als Zuschauerligand fungiert und nicht aktiv an der Reaktion beteiligt ist.<sup>[2]</sup> Bindet die zusätzliche Donorgruppe nur schwach an das Zentralmetall, spricht man von hemilabilen Liganden.<sup>[3]</sup> In solchen Komplexen kann die labile Gruppe leicht durch andere Moleküle verdrängt werden, die dann an einer metallvermittelten Reaktion teilhaben können. Andererseits kann sie auch eine freie Koordinationsstelle am Metall besetzen und somit einen reaktiven Komplex vor Desaktivierung, beispielsweise durch Dimerisierung, schützen. Man kann somit die kovalent gebundene Donorgruppe als intramolekulares Solvensmolekül betrachten und tatsächlich gibt es einige Beispiele, in denen sie direkt von Lösungsmittelmolekülen abgeleitet ist.<sup>[4]</sup>



*Titankomplexe Ether-funktionalisierter Cyclopentadienyl-Liganden<sup>[4]</sup>*



Die Art der Donorfunktion kann dabei in großem Maße variiert werden. Es wurden beispielsweise so unterschiedliche Liganden wie Alken,<sup>[3c,5]</sup> Amino,<sup>[1,6]</sup> Phosphan<sup>[7]</sup> oder Thiophen<sup>[7]</sup> über eine Seitenkette kovalent mit dem Cyclopentadienyl-Ring verknüpft.

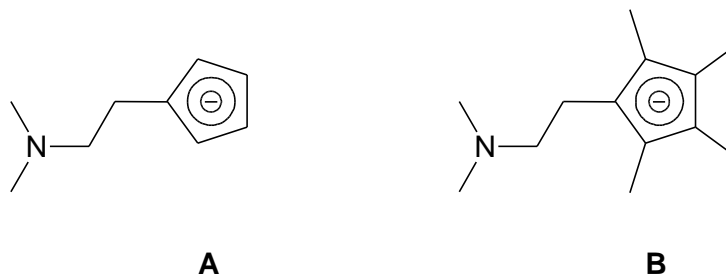


*Beispiele für Komplexe mit donorfunktionalisierten Cyclopentadienyl-Liganden<sup>[8]</sup>*

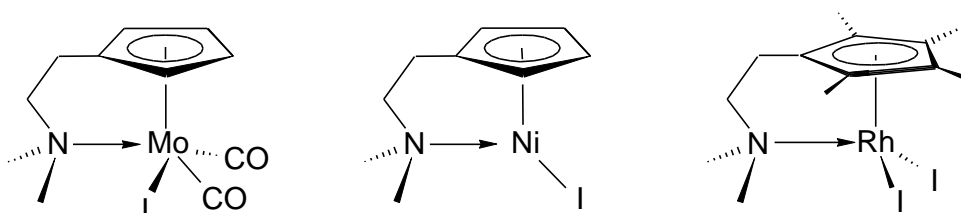
Besonderes Interesse gilt dabei den Cp-Liganden, die ein Stickstoffatom als Donorfunktion in der Seitenkette tragen.<sup>[1,6]</sup> Nach dem Pearson-Konzept<sup>[9]</sup> besitzen diese Chelat-Liganden mit der Cp-Einheit einen weichen und mit der Aminoeinheit einen harten Liganden, was einen großen Einfluß auf die Struktur und Reaktivität ihrer Metallkomplexe haben kann. Während der Cyclopentadienyl-Ligand Übergangsmetalle sowohl in hoher als auch niedriger Oxidationszahl stabilisiert, bevorzugt die Aminofunktion eine Koordination an hochgeladene harte Metallionen. Zu Metallen in niedriger Oxidationszahl wird hingegen nur eine schwache Wechselwirkung erwartet, die durch den Chelat-Effekt leicht verstärkt sein kann.

Als Spacer zwischen Fünfring und Donorgruppe erweisen sich Ketten aus zwei bis vier Kohlenstoffatomen als günstig, da sich hier der Donor optimal an das Komplexzentrum annähern kann.<sup>[10]</sup>

Die erste Synthese eines aminofunktionalisierten Cyclopentadiens wurde 1991 von Wang und Mitarbeitern beschrieben, die den [2-(Dimethylamino)ethyl]cyclopentadienyl-Liganden (**A**) in die Komplexchemie einführten.<sup>[11]</sup> Das von **A** abgeleitete Tetramethylderivat **B** wurde erstmals 1993 von Jutzi et al. dargestellt.<sup>[12]</sup>

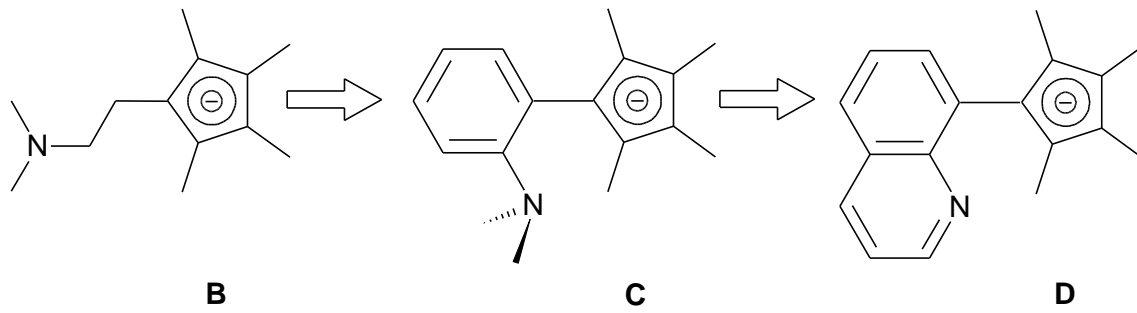


Mit den Liganden **A** und **B** konnte eine Vielzahl von Komplexen synthetisiert werden.<sup>[1,6]</sup> Bei nicht koordinierter Seitenkette können diese Komplexe aufgrund der nahezu freien Drehbarkeit um alle drei C-C-Einfachbindungen in vielen Konformationen vorliegen, weshalb sie oftmals als schwer zu reinigende Öle anfallen.<sup>[13]</sup> Bei einer Koordination der Donoreinheit an das Komplexzentrum wird die Konformation der Seitenkette weitgehend fixiert, was einen Verlust an Entropie bedeutet. Dies vermindert den Gewinn an freier Enthalpie bei eintretender Koordination des vormals ungebundenen Seitenarms.

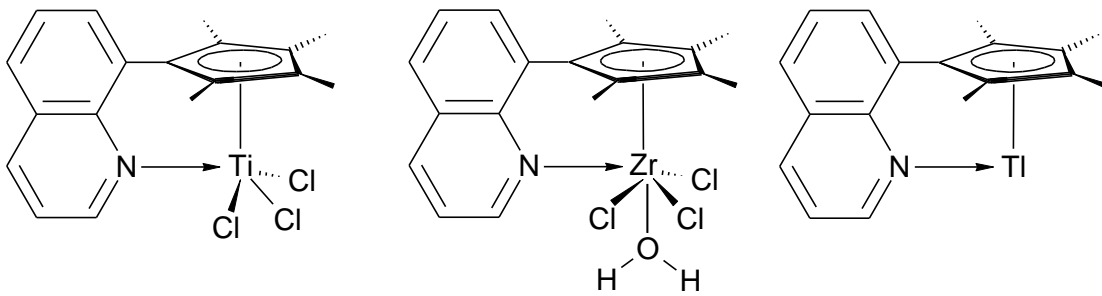


*Beispiele für Übergangsmetallkomplexe mit den Liganden **A** und **B***<sup>[11,14,13b]</sup>

Zur Verminderung der Flexibilität kann der C<sub>2</sub>-Spacer durch Einbindung in ein aromatisches System fixiert werden. Ist auch noch die Donorgruppierung in ein Ringsystem integriert, so ist im Liganden die zur Koordination erforderliche Geometrie schon vorgebildet. Bei einer Rotation um die noch frei drehbare C-C-Bindung kommt der Heterocyclus automatisch in eine Position, bei der das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms direkt auf das an den Fünfring koordinierte Metall gerichtet ist. Wendet man dieses Konzept auf aminosubstituierte Cp-Liganden an, so kommt man über anilylsubstituierte<sup>[15,16]</sup> zu chinolylysubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden (**B** → **D**).<sup>[17]</sup>



Der Ligand **D** wurde erstmals von M. Enders in Form seines Kaliumsalzes synthetisiert und in die Komplexchemie eingeführt.<sup>[17]</sup> Durch die starre, vorgeformte Geometrie des Chinolingerüsts wird die Stickstoffkoordination in Übergangs- und Hauptgruppenmetallkomplexen verbessert.<sup>[17,18]</sup>



*Beispiele für Übergangs- und Hauptgruppenmetallkomplexe mit **D***<sup>[17-19]</sup>

## 2. Aufgabenstellung

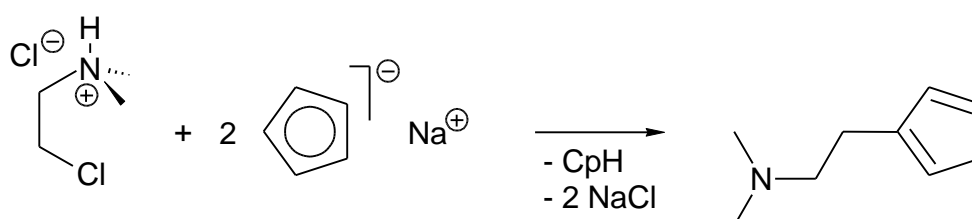
Der Cyclopentadienyl-Ligand ( $C_5H_5$ ) ist im Vergleich zum Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ( $C_5Me_5$ ) sterisch wesentlich weniger anspruchsvoll und aufgrund des fehlenden +I-Effektes der Methylgruppen ein schwächerer Elektronendonator. Daher unterscheiden sich  $C_5Me_5$ -Komplexe in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften häufig von ihren unsubstituierten Analoga.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher eine Syntheseroute für den bislang nicht bekannten (8-Chinoly)cyclopentadienyl-Liganden ausgearbeitet werden. Durch den geringeren Platzbedarf und die veränderten Donoreigenschaften im Vergleich zum bekannten 1-(8-Chinoly)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-Liganden sollte dieser eine veränderte Reaktivität aufweisen. Nachfolgend sollen Komplexe des Liganden mit den Metallen Titan, Chrom und Aluminium dargestellt werden, die auf ihre Eignung als Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen untersucht werden sollen. Weiter sollen Rhodium(I)- und Iridium(I)-bisethen-Komplexe synthetisiert werden und auf ihre photochemische Reaktivität getestet werden. Damit soll die Fähigkeit zur C-H-Aktivierung im Vergleich zu analogen, höher substituierten Komplexen untersucht werden. Die durch Oxidation aus den Rhodium(I)-Komplexen erhältlichen Rhodium(III)-Komplexe könnten als Homogenkatalysatoren zur Hydrierung dienen. Des weiteren sollte ein gezielter Syntheseweg für den in der Diplomarbeit erhaltenen Cluster  $[\eta^5-1-(8\text{-Chinoly})-2,3,4,5\text{-tetramethylcyclopentadienyl}]rhodium\text{-di-}\mu\text{-carbonyl-hexarhodiumtetradekacarbonyl}$  erarbeitet werden.

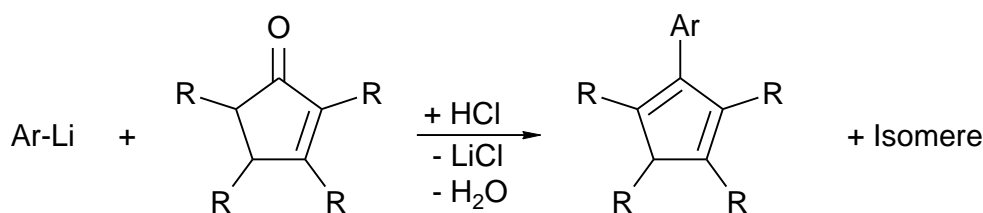
Bei elektronisch gesättigten chinoly-substituierten Cp-Komplexen tritt keine Wechselwirkung der Donorgruppe mit dem Zentralmetall auf. Solche Verbindungen besitzen daher noch freie Koordinationsstellen, an die Lewis-saure Metallionen binden können. Somit sollen chinoly-substituierte Metallocene der Elemente Eisen bzw. Ruthenium mit Metallsalzen zu heterobimetallischen Verbindungen umgesetzt werden. Solche Komplexe sind zur Untersuchung intramolekularer Metall-Metall-Wechselwirkungen interessant.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Donorfunktionalisierte Cyclopentadiene, bei denen die Donorgruppe über ein aliphatisches C-Atom an den Fünfring gebunden ist, können leicht durch Umsetzung des entsprechenden Alkylhalogenids mit dem Cyclopentadienid-Anion dargestellt werden. So gelingt beispielsweise die Synthese von [2-(Dimethylamino)ethyl]-cyclopentadien durch die Reaktion von 2-Chloroethyl-dimethylammoniumchlorid mit zwei Äquivalenten Cyclopentadienylnatrium.<sup>[11]</sup>

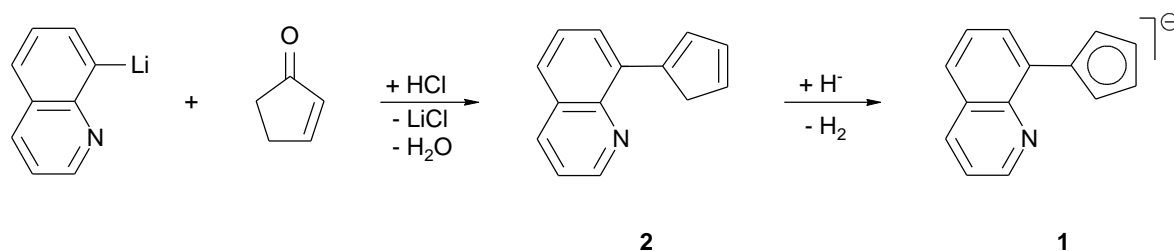


Die Synthese arylsubstituierter Cyclopentadiene gelingt nur in speziellen Fällen nach diesem Syntheschema.<sup>[20]</sup> Einen allgemeinen Zugang zu dieser Verbindungsklasse bietet die Umsetzung metallierter Aromaten mit Cyclopentenonen, die nach Wassereliminierung die entsprechend arylierten Cyclopentadiene liefert.



In analoger Weise gelingt die Synthese von 1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien<sup>[17]</sup> und 1-(8-Chinolyl)-2,3-dimethylcyclopentadien<sup>[21]</sup> in guten Ausbeuten.

Entsprechend sollte auch die Synthese von (8-Chinolyl)cyclopentadien (**2**) durch Umsetzung von Cyclopent-2-enon mit 8-Lithiochinolin, das durch Halogen-Metall-Austausch mittels *n*-Butyllithium aus 8-Bromchinolin bei Temperaturen zwischen  $-95$  und  $-80^{\circ}\text{C}$  erhalten wird, erfolgen. Anschließende Deprotonierung von **2** mit Natrium- oder Kaliumhydrid sollte dann zum gewünschten (8-Chinolyl)cyclopentadienyl-Liganden (**1**) führen.



Wie die GC/MS-Analyse der Reaktionsmischung nach der Hydrolyse zeigt, enthält sie bis zu 50% an **2**. Jedoch führt weder die destillative noch die säulenchromatographische Reinigung zu reinem **2** in akzeptablen Ausbeuten, so daß sich dieser Reaktionsweg nicht zur Darstellung des gewünschten Liganden **1** eignet.

Daher mußte nach einer alternativen Darstellungsweise für **1** gesucht werden.

### 3.1 Darstellung chinolyssubstituierter Cyclopentadienyl-Komplexe durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung

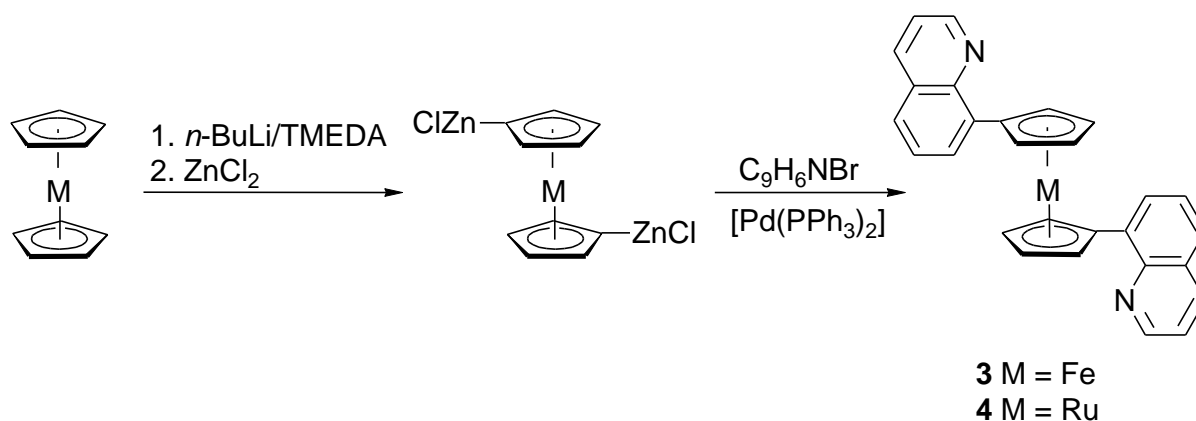
Die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung wird als sehr effektive Methode zur Synthese ringsubstituierter Cyclopentadienyl-Metallkomplexe beschrieben.<sup>[22]</sup> Daher sollte sie sich auch zum direkten Aufbau von **1** im Metallkomplex eignen.

#### 3.1.1 Chinolyssubstituierte Ferrocen- und Ruthenocen-Derivate

Zur Einführung in Kupplungsreaktionen müssen die entsprechenden Cyclopentadienylkomplexe zuerst funktionalisiert werden. Dies ist im Falle der Metallocene Ferrocen und Ruthenocen durch Deprotonierung am Cp-Ring mittels starker Basen leicht möglich. Je nach den gewählten Bedingungen können dabei ein oder beide Fünfringe metalliert werden. Bei Verwendung einer Mischung aus *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium erhält man zweifache Ringlithiierung. Das entstandene 1,1'-Dilithiometalocen-TMEDA Addukt kann in sehr guten Ausbeuten als pyrophores Pulver isoliert werden.<sup>[22c,23]</sup> Für den Einsatz in einer Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion ist es günstig, die Lithiumverbindung zuvor in die entsprechende Zinkverbindung umzuwandeln, da Organozinkhalogenide in der Transmetallierung zum Palladium-Katalysator zu den

### 3. Ergebnisse und Diskussion

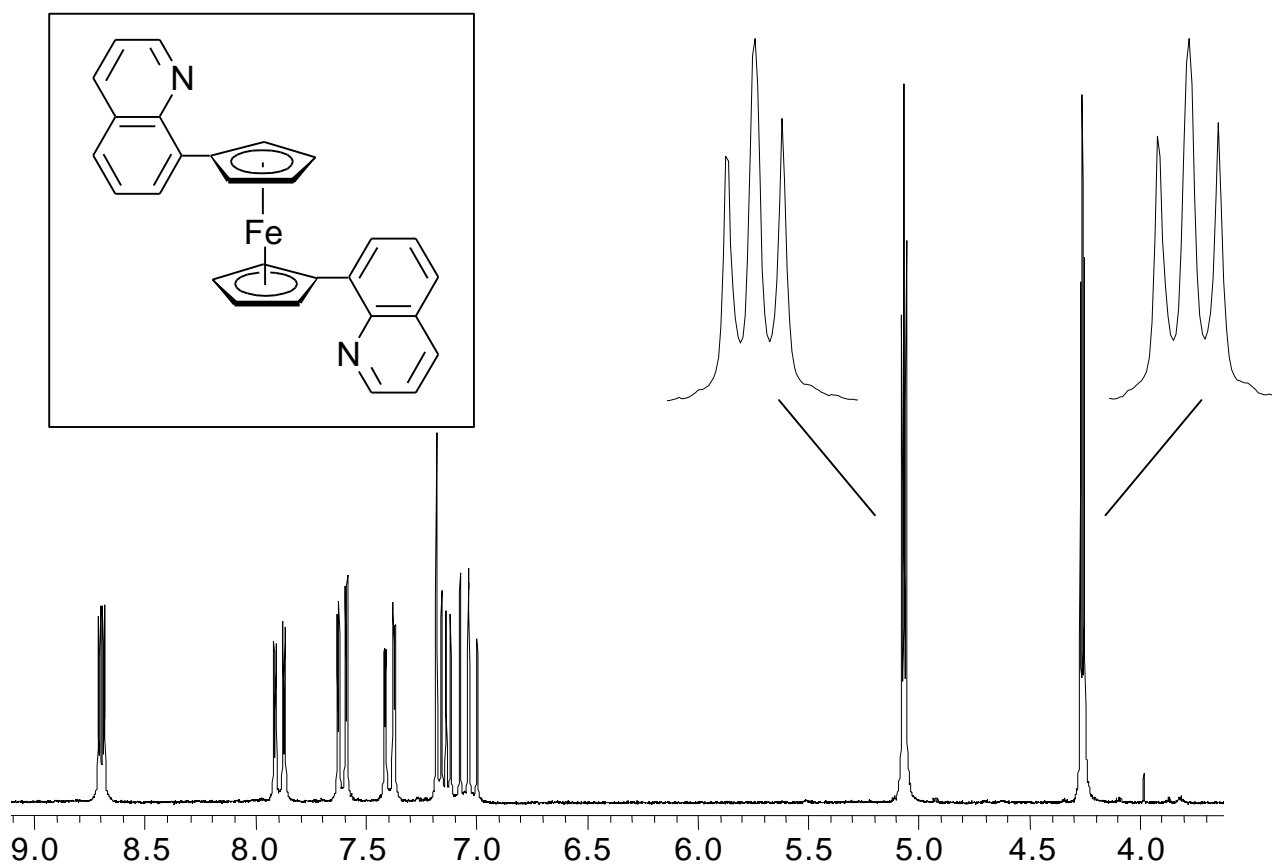
reaktivsten Metallorganyle gehören, während Lithiumorganyle zu den unreaktivsten zählen.<sup>[24]</sup> Das für die doppelte Kreuzkupplung entsprechend den Bedingungen einer Negishi-Kupplung benötigte 1,1'-Bis(chlorozink)metallocen läßt sich leicht durch Umsetzung der Dilithioverbindung mit zwei Äquivalenten wasserfreiem Zinkchlorid darstellen und kann ohne vorherige Isolierung direkt in die weitere Reaktion mit 8-Bromchinolin eingesetzt werden. Als Katalysator dient Bis(triphenylphosphin)-palladium(0), das durch Reduktion von Dichloro-bis(triphenylphosphin)palladium(II) mit zwei Äquivalenten Di(*iso*-butyl)aluminiumhydrid (Dibal-H) erhalten wird.<sup>[22]</sup> Nach wäßriger Aufarbeitung mit Natronlauge kann das Ferrocenderivat **3** in 62%iger Ausbeuten als rotes, kristallines Pulver erhalten werden, während das Ruthenocenderivat **4** als gelbes, kristallines Pulver in einer Ausbeute von 59% anfällt.



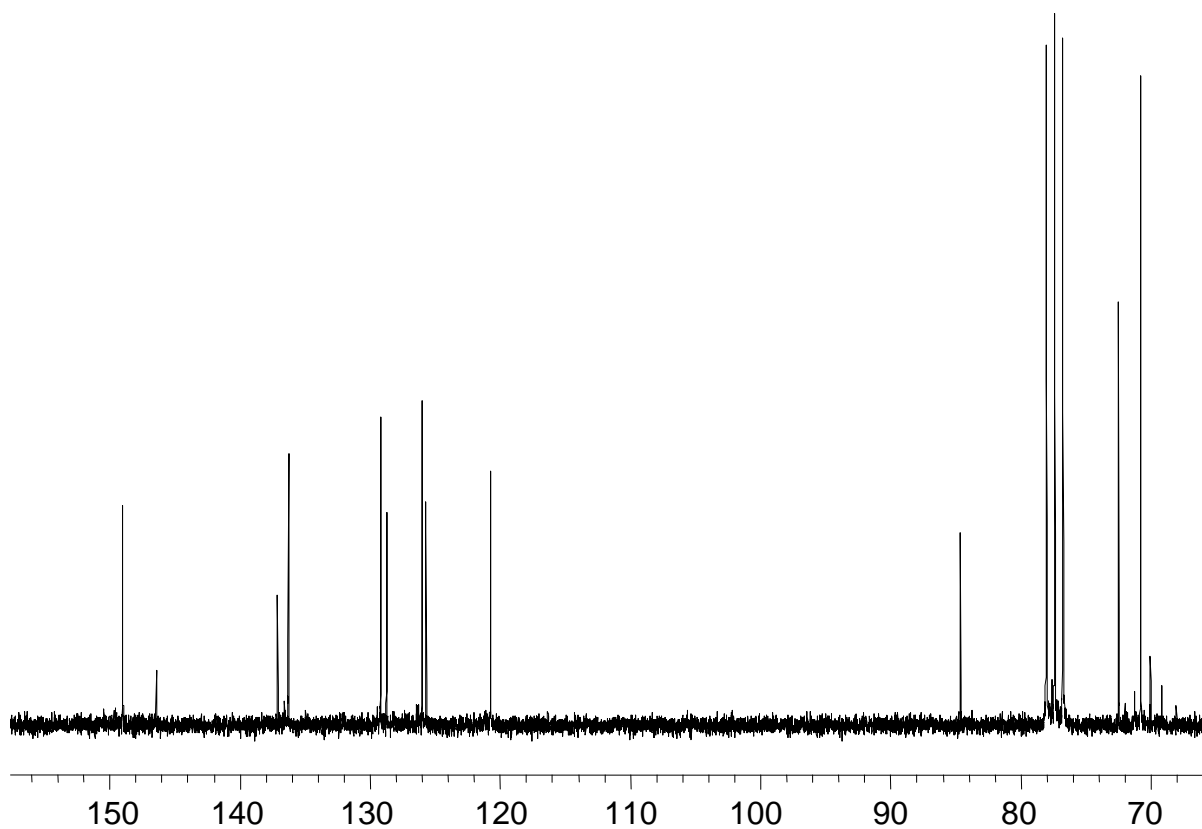
In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3** bzw. **4** findet man für die Protonen am Cp-Ring je zwei Pseudotriplets bei  $\delta = 4.32$  und  $5.12$  (für **3**) bzw. bei  $\delta = 4.73$  und  $5.43$  (für **4**), was charakteristisch für ein AA'BB'-Spinsystem in monosubstituierten Cyclopentadienylderivaten ist. Dies zeigt, daß die beiden Chinolyrings sehr schnell um die Cp-Chinoly-Bindungsachse rotieren können, so daß sie im zeitlichen Mittel in einer Spiegelebene orthogonal zu den Fünfringen liegen. Dies würde  $C_{2v}$ - oder  $C_{2h}$ -Symmetrie für **3** bzw. **4** bedeuten. Die Signale der sechs aromatischen Protonen des Chinolyrestes erscheinen im normalen Bereich zwischen  $\delta = 6.87$  und  $8.76$  und können durch Analyse der Kopplungsmuster den einzelnen H-Atomen zugeordnet werden.

In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ergeben die CH-Gruppen des Cyclopentadienyl-Rings jeweils zwei Signale bei  $\delta = 70.4$  und  $72.1$  (**3**) bzw.  $\delta = 71.8$  und  $74.7$  (**4**), während

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 1:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** in  $\text{CDCl}_3$



**Abbildung 2:**  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **3** in  $\text{CDCl}_3$



das quartäre C-Atom bei  $\delta = 84.3$  (**3**) bzw.  $89.0$  (**4**) detektiert wird. Für die Chinoly-C-Atome findet man die erwarteten neun Resonanzen zwischen  $\delta = 120.3$  und  $148.8$ .

Im EI-Massenspektrum tritt der Molekülionenpeak bei  $m/z = 440$  (für **3**) bzw.  $m/z = 486$  (für **4**) auch als Basispeak auf. Durch Abspaltung eines 8-Chinolylcyclopentadienyl-Liganden (bei **3**) bzw. von 8-Chinolylcyclopentadien (bei **4**), entsteht der Peak bei  $m/z = 248$  bzw. bei  $m/z = 293$ .

Im Unterschied zu den NMR-Spektren von **3** und **4**, die das Vorliegen einer Spiegelebene durch die Chinolyringe in Lösung zeigen, findet man im Festkörper eine andere Anordnung der beiden Heterocyclen. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten bei Raumtemperatur aus einer Lösung von **3** in Dichlormethan bzw. aus einer Lösung von **4** in Chloroform erhalten werden. Beide Komplexe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Fünfringe stehen nahezu ekliptisch zueinander; die Abweichung beträgt  $3.4^\circ$  bei **3** bzw.  $1.5^\circ$  bei **4**. Die beiden Chinolyringe liegen auf der selben Seite des Moleküls und bilden zu den Cyclopentadienyl-Ringen Winkel von  $21.0^\circ$  und  $24.8^\circ$  (bei **3**) bzw.  $20.1^\circ$  und  $22.8^\circ$  (bei **4**) aus. Der Abstand der beiden Heterocyclen, die zueinander einen Winkel von  $4.8^\circ$  (bei **3**) bzw.  $3.0^\circ$  (bei **4**) einnehmen, reicht von  $3.14$  bis  $3.66$  Å (bei **3**) bzw. von  $3.43$  bis  $3.62$  Å (bei **4**). Eine parallele Anordnung der aromatischen Substituenten wird auch in  $1,1',3,3'$ -Tetraphenylferrocen<sup>[25]</sup> und in  $1,1'$ -Bis-( $\eta^6$ -tricarbonylchromphenyl)ferrocen<sup>[26]</sup> gefunden, jedoch nicht in  $1,1'$ -(9-Anthracenyl)ferrocen.<sup>[27]</sup> Da die Festkörpersymmetrie von **3** und **4** in den NMR-Spektren nicht beobachtet wird, muß in Lösung eine schnelle Rotation der Chinolygruppen um die C-C-Einfachbindung stattfinden, die sich selbst bei  $-110^\circ\text{C}$  in einem  $500$  MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht einfrieren läßt.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungsabstände von **3** und **4**  
( $\text{Cp}_{(A)} = \text{C}10 - \text{C}14$ ,  $\text{Cp}_{(B)} = \text{C}24 - \text{C}28$ )

Abstände [Å]	<b>3</b> (M = Fe)	<b>4</b> (M = Ru)	Abstände [Å]	<b>3</b> (M = Fe)	<b>4</b> (M = Ru)
M-C10	2.073(2)	2.198(1)	M-C14	2.050(3)	2.174(2)
M-C11	2.041(3)	2.181(2)	M-Cp <sub>(A)</sub>	1.656	1.813
M-C12	2.044(3)	2.180(2)	M-Cp <sub>(B)</sub>	1.653	1.809
M-C13	2.046(3)	2.181(2)	Cp <sub>(A)</sub> -Cp <sub>(B)</sub>	3.309	3.622

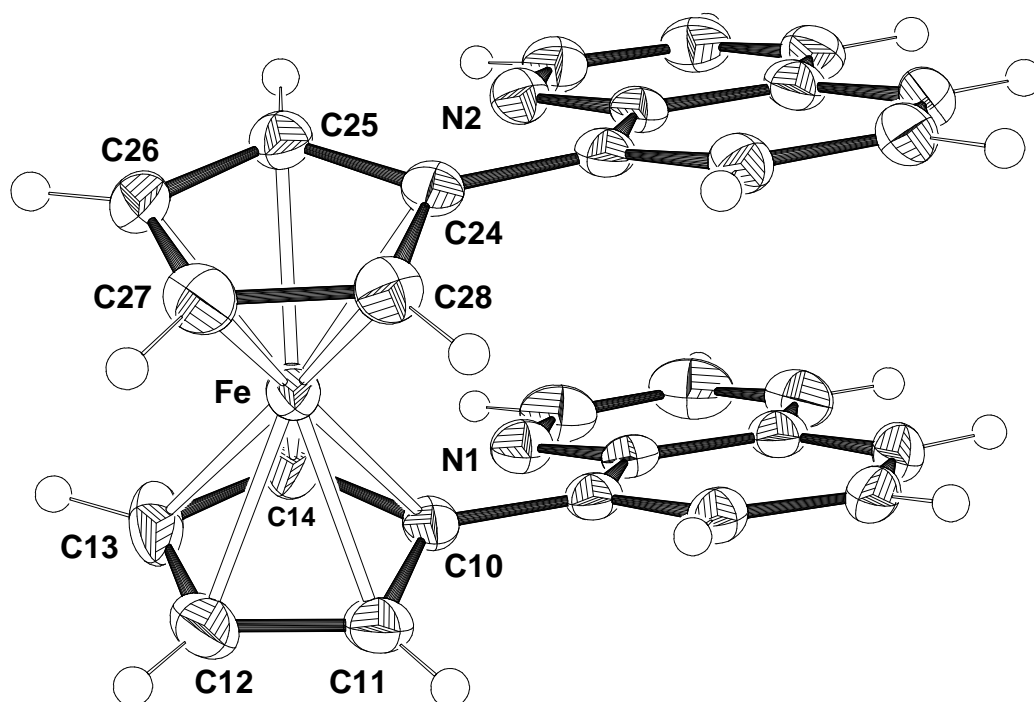


Abbildung 3: Molekülstruktur von **3** im Kristall

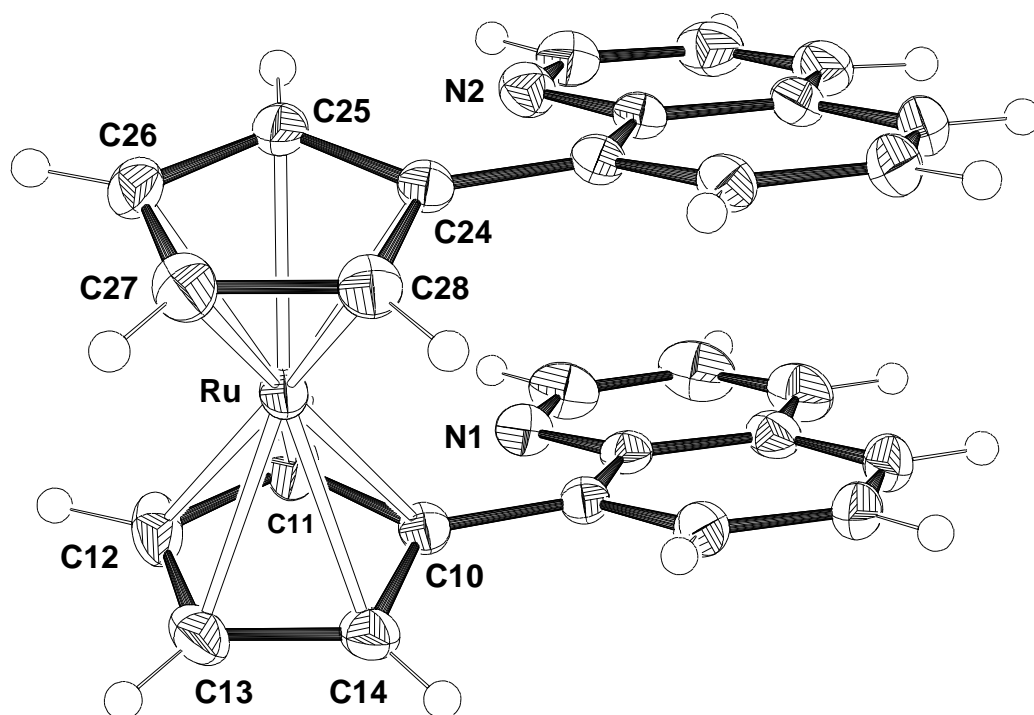
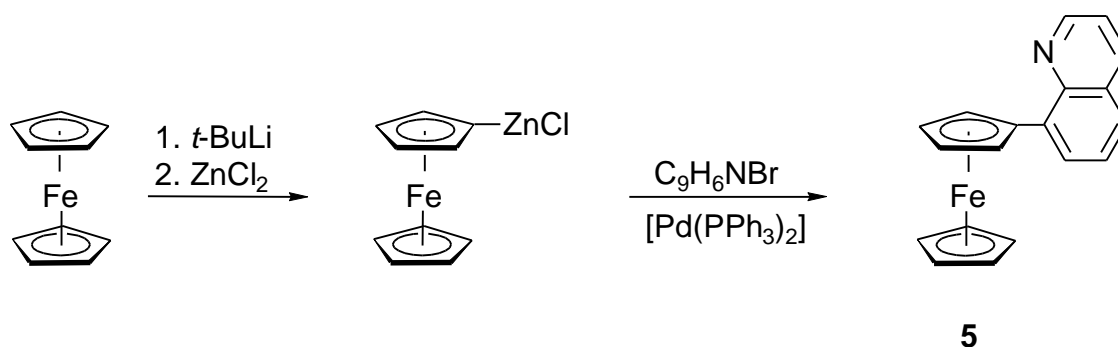


Abbildung 4: Molekülstruktur von **4** im Kristall

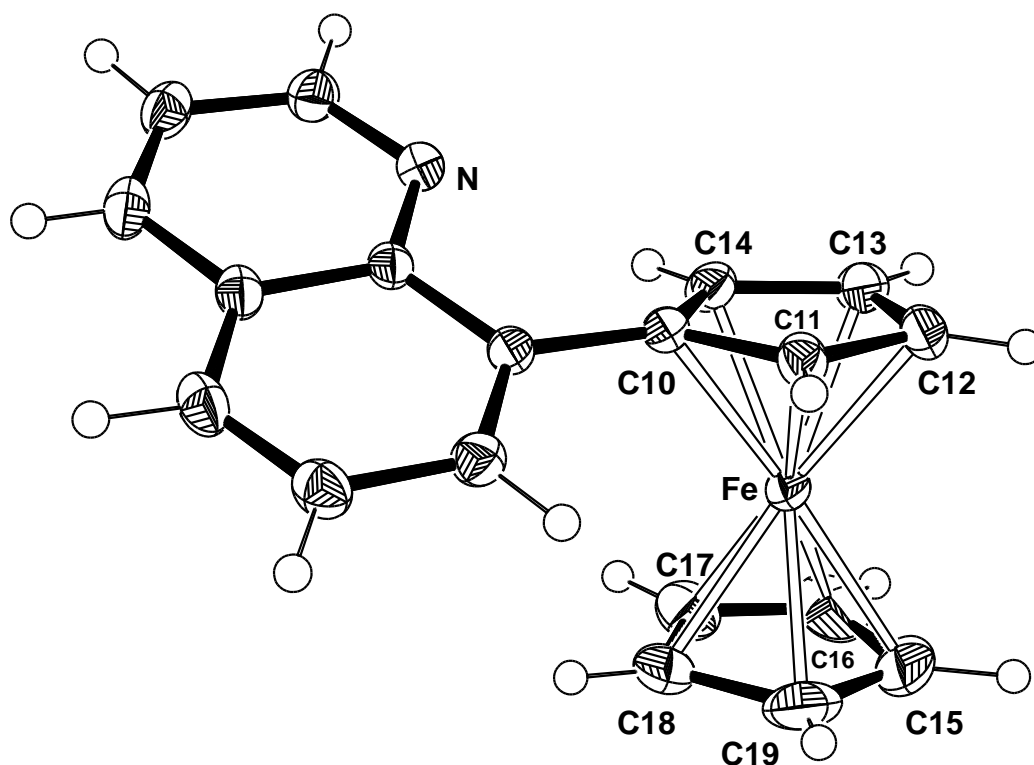
In analoger Weise wie die Darstellung von **3** gelingt auch die Synthese des monosubstituierten Komplexes **5**. Um die Bildung von dilithiertem Ferrocen zu vermeiden, setzt man einen Überschuß Ferrocen (1.2 Äquivalente) mit *tert*-Butyllithium um.<sup>[28]</sup> Das erhaltene monolithiierte Ferrocen ergibt nach Überführung in die Chlorozink-Verbindung in einer Palladium-katalysierten Negishi-Kreuzkupplung mit 8-Bromchinolin den Komplex **5** in 77% Ausbeute. Nach säulenchromatographischer Reinigung fällt **5** als rotes, viskoses Öl an, das nach einigen Wochen bei Raumtemperatur erstarrt. Die Synthese eines Derivates von **5** wurde 1983 von V.I. Boev und M.S. Lyubich beschrieben. Sie erhielten (4-Methyl-8-chinolyl)ferrocen durch Umsetzung von 8-Chinolindiazoniumchlorid mit Ferrocen in einer Ausbeute von 28%.<sup>[29]</sup>



Die NMR-Spektren von **5** zeigen die erwarteten Signale (siehe Spektren von **3**).

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 313$  detektiert. Durch die Abspaltung eines 8-Chinolylylcyclopentadienyl-Fragments, welches ein Signal bei  $m/z = 192$  ergibt, entsteht der Basispeak bei  $m/z = 248$ . Bei  $m/z = 121$  erscheint das Fragment  $\text{CpFe}^+$ .

Aus einer Hexanlösung von **5** konnten bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die beiden Cyclopentadienyl-Ringe sind mit einer Abweichung von  $2.1^\circ$  nahezu parallel angeordnet und um etwa  $7.1^\circ$  gegeneinander verdreht. Der Chinolylylring bildet mit dem angebundenen Fünfring einen Winkel von  $28.8^\circ$  aus.

Abbildung 5: Molekülstruktur von **5** im KristallTabelle 2: Ausgewählte Bindungsabstände von **5**

Abstände [Å]		Abstände [Å]	
Fe-C10	2.059(1)	Fe-C15	2.054(2)
Fe-C11	2.046(1)	Fe-C16	2.050(2)
Fe-C12	2.044(1)	Fe-C17	2.046(1)
Fe-C13	2.046(1)	Fe-C18	2.038(1)
Fe-C14	2.044(1)	Fe-C19	2.041(2)

Das Redoxverhalten von Ferrocen und Ruthenocen ist gut untersucht worden. Während die Oxidation von Ferrocen das stabile Kation  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$  ergibt, führt sie im Falle von Ruthenocen zu einem reaktiven Intermediat, welches nur in Anwesenheit eines nichtkoordinierenden Leitsalzes stabil ist, bei Verwendung von  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  erhält man daher nur eine irreversible Oxidationswelle.<sup>[30]</sup>

Die Chinoly substituenten in den Ferrocenderivaten **3** und **5** führen zu einer kathodischen Verschiebung der Halbstufenpotentiale um 0.14 V (**3** gegen Cp<sub>2</sub>Fe) bzw. 0.07 V (**5** gegen Cp<sub>2</sub>Fe). Im Falle des Ruthenocenderivats **4** verschiebt sich das Oxidationspotential um 0.48 V gegenüber Cp<sub>2</sub>Ru. Diese Beobachtung kann gut mit dem +I-Effekt der Substituenten erklärt werden, durch den die positiv geladenen Komplexkationen stabilisiert werden.

**Tabelle 3:** Elektrochemische Daten der Metallocenderivate **3 - 5**.

	<b>E<sub>p</sub>a [V]</b>	<b>E<sub>p</sub>c [V]</b>	<b>E<sub>1/2</sub> (rev.) [V]</b>
Cp <sub>2</sub> Fe	+0.51	+0.43	+0.47
Cp <sub>2</sub> Ru	+1.18	–	irrev. <sup>a)</sup>
<b>3</b>	+0.36	+0.29	+0.33
<b>4</b>	+0.70	+0.40	<sup>b)</sup>
<b>5</b>	+0.45	+0.35	+0.40

a) mit Tetrabutylammoniumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat als Leitsalz reversible Oxidation mit E<sub>1/2</sub> = +1.03 V<sup>[30]</sup>

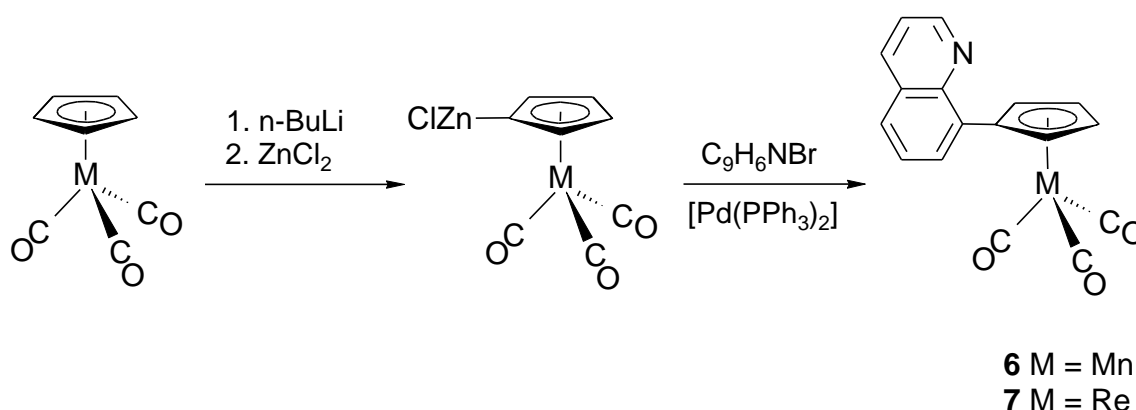
b) nur teilweise reversibel, I<sub>p</sub>a > I<sub>p</sub>c

#### 3.1.2 Chinoly substituierte Cyclopentadienyl-Mangan und Rhenium-Komplexe

Cyclopentadienyl-Mangan- und Rheniumtricarbonylkomplexe können durch Umsetzung mit *n*-BuLi am Fünfring metalliert werden. Bei diesen Verbindungen kann der Angriff des Kohlenstoffnukleophils sowohl an einem Carbonyl-Liganden als auch am Cp-Ring erfolgen. Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen kann jedoch ausschließliche Ringmetallierung erreicht werden.<sup>[31]</sup> Halogenierte Cyclopentadienyl-Mangan- und Rheniumtricarbonylkomplexe wurden bereits mit Erfolg in Palladium-katalysierten Stille-Kupplungen eingesetzt.<sup>[32]</sup> Daher sollte es auch möglich sein, die ringlithiierten Komplexe nach Überführung in die Chlorozink-Verbindungen mit 8-Bromchinolin in einer Negishi-Kupplung zu verknüpfen.

Die Ringlithiierung von CpMn(CO)<sub>3</sub> und CpRe(CO)<sub>3</sub> erfolgt durch Zugabe von *n*-Butyllithium zu einer Lösung des entsprechenden Metallkomplexes in THF bei

–78°C. Durch anschließende Reaktion mit einem Äquivalent wasserfreiem Zinkchlorid entstehen die reaktiven Zinkderivate, welche mit 8-Bromchinolin gekuppelt werden. Als Katalysator dient wie im Falle der Synthese der Verbindungen **3**, **4** und **5** Bis(triphenylphosphin)palladium(0). Nach wässriger Aufarbeitung mit Natronlauge und säulenchromatographischer Reinigung erhält man die Verbindungen **6** und **7** als gelbe Feststoffe in einer Ausbeute von 92 bzw. 78%. Da der Mangankomplex **6** sehr empfindlich gegenüber sichtbarem Licht ist, müssen bei seiner Synthese die verwendeten Apparaturen gegen Lichteinwirkung geschützt werden.



Von J. Fink wurden die zu **6** und **7** analogen Komplexe mit zwei Methylgruppen am Cp-Ring (**6a** und **7a**) sowie die Tetramethylderivate **6b** und **7b** dargestellt, indem die entsprechenden Cyclopentadienyl-Kaliumsalze mit Mangan- bzw. Rhenium-pentacarbonylbromid in THF erhitzt wurden. Der Dimethylkomplex **6a** entsteht dabei nur als Gemisch, das nicht getrennt werden konnte.<sup>[33]</sup>

**Tabelle 4:** CO-Valenzschwingungen der Tricarbonylkomplexe **6** - **7b**

	CpMn(CO) <sub>3</sub>	<b>6</b>	<b>6b</b>	CpRe(CO) <sub>3</sub>	<b>7</b>	<b>7b</b>
$\tilde{\nu}$ (CO) [cm <sup>-1</sup> ]	1939	1934	1917	1939	1926	1923
$\tilde{\nu}$ (CO) [cm <sup>-1</sup> ]	2023	2018	2004	2041	2021	2013

Die Lage der Banden der CO-Valenzschwingungen gibt Auskunft über die Stärke der Metall-Ligand-Rückbindung und somit über die Elektronendichte am Metallatom. Durch den +I-Effekt der Chinolylgruppe ist die Wellenzahl der CO-Schwingungen in

den Komplexen **6** und **7** im Vergleich zu  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ <sup>[34]</sup> bzw.  $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ <sup>[35]</sup> zu kleineren Werten verschoben. Durch weitere Substitution am Cp-Ring mit Methylgruppen wird die Donorfähigkeit des Liganden weiter erhöht, so daß die Wellenzahlen der CO-Valenzschwingungen weiter abnehmen.

Im EI-Massenspektrum von **6** ergibt das Molekülion einen Peak bei  $m/z = 331$  mit einer Intensität von nur 0.4%, wohingegen er im Spektrum von **7** bei  $m/z = 463$  mit einer Intensität von 10% erscheint. Dies zeigt deutlich, daß die Carbonyl-Liganden im Mangankomplex **6** wesentlich schwächer an das Zentralmetall gebunden sind als im Rheniumkomplex **7**. Durch schrittweise Carbonylabspaltung ergeben sich weitere Peaks, wobei das Fragment bei  $m/z = 247$  (für **6**) bzw.  $m/z = 379$  (für **7**), das durch dreifache Carbonylabspaltung entsteht, auch doppelt geladen bei  $m/z = 123.5$  (für **6**) bzw.  $m/z = 189.5$  (für **7**) auftritt.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **6** konnten aus einer Lösung in Toluol, solche von **7** aus einer 1:1 Mischung aus Toluol und Hexan bei  $-28^\circ\text{C}$  erhalten werden. Der Komplex **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Verbindung **7** dagegen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Wie erwartet wird keine Koordination des Stickstoffatoms an das Zentralmetall gefunden. Der nahezu planare Chinolytring (maximale Abweichung von der Planarität 0.013 Å bei **6** bzw. 0.016 Å bei **7**) bildet mit dem Cyclopentadienyl-Ring einen Winkel von  $22.6^\circ$  (**6**) bzw.  $16.7^\circ$  (**7**) aus, was eine gute Überlappung der beiden  $\pi$ -Systeme erlaubt. Die Abstände zwischen Metall und Cyclopentadienyl-Ring betragen 1.77 Å (Mn-C<sub>Cp</sub> 2.14 - 2.17 Å) (**6**) bzw. 1.97 Å (Re-C<sub>Cp</sub> 2.30 - 2.33 Å) (**7**), die zwischen Metall und Carbonyl-Liganden reichen von 1.79 bis 1.80 Å (**6**) bzw. von 1.91 bis 1.92 Å (**7**) und unterscheiden sich damit fast nicht von den Werten in den Verbindungen  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  (Mn-C<sub>Cp</sub> 2.13 - 2.18 Å, Mn-C<sub>CO</sub> 1.79 - 1.81 Å)<sup>[36]</sup> bzw.  $\text{CpRe}(\text{CO})_3$  (Re-C<sub>Cp</sub> 2.30 - 2.31 Å, Re-C<sub>CO</sub> 1.90 - 1.91 Å).<sup>[37]</sup>

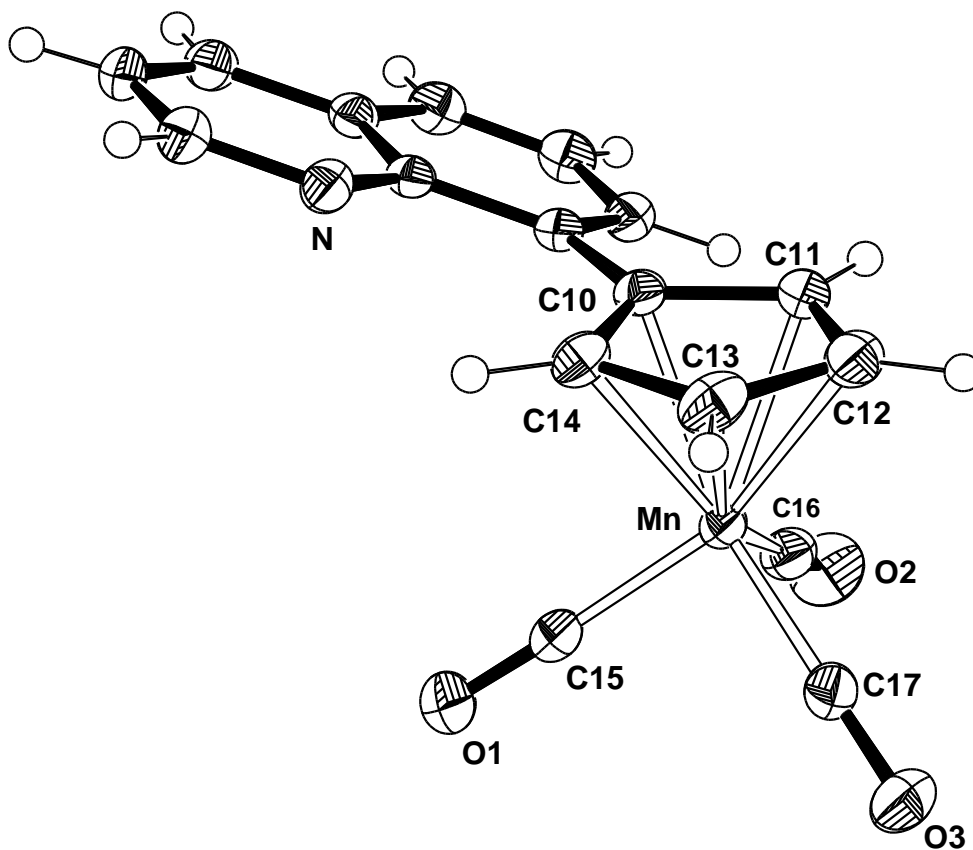


Abbildung 6: Molekülstruktur von 6 im Kristall

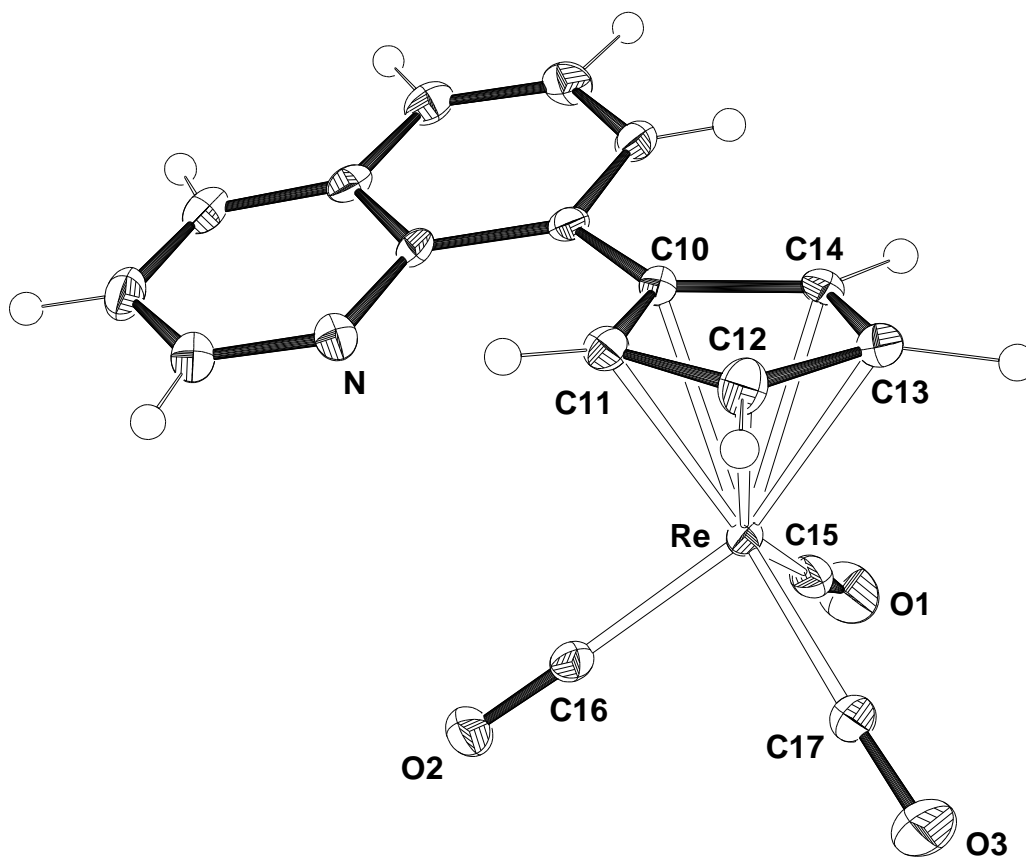


Abbildung 7: Molekülstruktur von 7 im Kristall



**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungsabstände von **6** und **7**

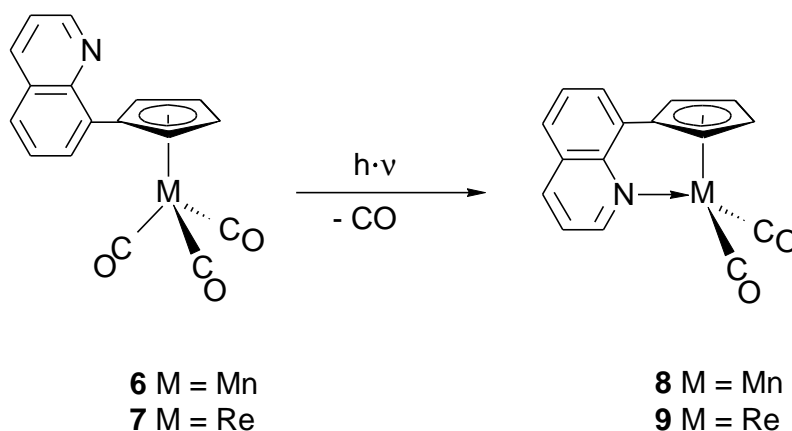
Abstände [Å]	6 (M = Mn)	7 (M = Re)	Abstände [Å]	6 (M = Mn)	7 (M = Re)
M-C10	2.169(1)	2.332(4)	M-C16	1.800(2)	1.922(4)
M-C11	2.143(1)	2.311(4)	M-C17	1.799(2)	1.915(5)
M-C12	2.137(2)	2.312(4)	C15-O1	1.148(2)	1.144(6)
M-C13	2.138(2)	2.301(4)	C16-O2	1.144(2)	1.141(5)
M-C14	2.145(1)	2.295(4)	C17-O3	1.148(2)	1.143(6)
M-C15	1.790(2)	1.912(4)			

Die photochemische Substitution an Metallcarbonylen ist die am längsten bekannte und am häufigsten angewandte Photoreaktion in der Metallorganik. Auch aus Cymantren,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$  und Cyrhetren,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ , läßt sich leicht ein CO-Ligand photochemisch abspalten. Die Absättigung der resultierenden 16-Valenzelektronen Fragmente erfolgt durch Koordination von Donormolekülen wie z.B. THF<sup>[38]</sup> oder bei ihrer Abwesenheit im Falle des Rheniums durch Dimerisierung.<sup>[39]</sup>

So sollte auch die CO-Eliminierung aus den Tricarbonylkomplexen **6** und **7** durch Bestrahlung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht möglich sein. Die entstehenden 16 Valenzelektronen-Komplexfragmente könnten sich nachfolgend durch intramolekulare Koordination der Chinolyeinheit stabilisieren. Tatsächlich muß die Synthese des Mangankomplexes **6** unter Lichtausschluß stattfinden, da bereits schwache Lichteinwirkung zur Abspaltung eines Carbonyl-Liganden führt. Dementsprechend gelingt die Synthese der Dicarbonyl-Verbindung **8** in nahezu quantitativer Ausbeute durch vierstündiges Bestrahlen einer Lösung von **6** in Toluol mit sichtbarem Licht. Nach säulenchromatographischer Reinigung fällt **8** als braunroter Feststoff an.

Rheniumcarbonylkomplexe eliminieren im allgemeinen weniger leicht CO als ihre analogen Mangan-Komplexe.<sup>[40]</sup> So ist auch der Tricarbonylkomplex **7** bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht stabil. Führt man jedoch die Bestrahlung in einem Quarzschlenkrohr mit einer 150 W Quecksilberlampe durch, so ist auch die Darstellung der Rheniumdicarbonyl-Verbindung **9** möglich. Wird die Bestrahlung in einer 30:1 Mischung aus Hexan und Toluol durchgeführt, so scheiden sich nach

mehreren Tagen rote Kristalle an der Glaswand ab. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man **9** in guter Ausbeute als roten Feststoff.



In analogen Reaktionen wurden von J. Fink die Verbindungen Dicarbonyl- $\eta^5$ -[1-(8-chinolylyl)-2,3-dimethylcyclopentadienyl]mangan(I) (**8a**), Dicarbonyl- $\eta^5$ -[1-(8-chinolylyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]mangan(I) (**8b**), Dicarbonyl- $\eta^5$ -[1-(8-chinolylyl)-2,3-dimethylcyclopentadienyl]rhenium(I) (**9a**) und Dicarbonyl- $\eta^5$ -[1-(8-chinolylyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]rhenium(I) (**9b**) durch Bestrahlung der entsprechenden Tricarbonylkomplexe dargestellt.<sup>[33]</sup> Die Synthese der Tetramethylverbindung **9b** gelingt dabei nur in einer Ausbeute von 15%, da diese sich wesentlich besser in Hexan löst als **9** und **9a**. Dies bedingt eine stark farbige Reaktionslösung, die vom UV-Licht nicht mehr durchdrungen werden kann, so daß keine weitere CO-Abspaltung aus **7b** mehr erfolgt. Die höhere Reaktivität der Dimethylverbindungen zeigt sich auch darin, daß es nicht gelang, den Mangantricarbonylkomplex **6a** in reiner Form zu isolieren, da dieser unter den Reaktionsbedingungen (12h refluxieren in THF) schon teilweise zum Dicarbonylkomplex **8a** weiterreagiert. Dahingegen ist die Synthese der nichtmethylsubstituierten Verbindung **6** durch die milderen Reaktionsbedingungen der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung (fünf Tage Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß) möglich.

Vergleicht man die IR-Spektren der Dicarbonylkomplexe mit denen der entsprechenden Tricarbonyl-Verbindungen, so fällt eine signifikante Verschiebung der beiden CO-Valenzschwingungsbanden zu niedrigeren Wellenzahlen auf. Dies liegt an der guten Donorfähigkeit des koordinierenden Chinolylyl-Stickstoffatoms, durch die die Elektronendichte am Metall vergrößert wird. Hierdurch wird die Metall-

Ligand-Rückbindung verstärkt, was letztendlich zu einer Schwächung der C-O-Bindung führt. Mit zunehmender Methyl-Substitution am Cp-Ring verschieben sich die CO-Banden, wie schon in den Tricarbonylverbindungen beobachtet, zu niedrigeren Wellenzahlen. Der unerwartete Anstieg der Wellenzahl, der beim Übergang von **8** zum Dimethylkomplex **8a** beobachtet wird, lässt sich durch die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel bei der Aufnahme der IR-Spektren erklären.

**Tabelle 6:** CO-Valenzschwingungen der Komplexe **8 - 9b**

	<b>8</b>	<b>8a</b>	<b>8b</b>	<b>9</b>	<b>9a</b>	<b>9b</b>
$\tilde{\nu}$ (CO) [cm <sup>-1</sup> ]	1864	1873	1866	1849	1825	1818
$\tilde{\nu}$ (CO) [cm <sup>-1</sup> ]	1928	1931	1922	1913	1897	1890

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **8** und **9** zeigen die zwei erwarteten Pseudotriplets für die Cyclopentadienyl-Protonen bei  $\delta = 3.95$  und  $5.56$  (**8**) bzw.  $\delta = 5.16$  und  $5.68$  (**9**). Die Signallagen der Chinolylprotonen in den Dicarbonylverbindungen **8** und **9** unterscheiden sich nur geringfügig von denen in den Tricarbonylkomplexen **6** und **7**. Die Analyse der NMR-Spektren liefert daher keinen Nachweis für das Vorliegen einer Wechselwirkung des Stickstoffatoms mit dem Zentralmetall.

Die Koordination der Chinolyeinheit in den Komplexen **8** und **9** bedingt einen deutlichen Farbwechsel im Vergleich zu den Tricarbonylkomplexen **6** und **7**. Während Lösungen von **6** und **7** nur schwach gelb sind, zeigen solche von **8** und **9** intensive Farben, die von der Polarität der verwendeten Lösungsmittel abhängen. So ist z. B. eine Lösung von **8** in Hexan oder Tetrachlormethan blau, während in Dichlormethan eine purpurrote Farbe auftritt.

**Tabelle 7:** Sichtbare Absorptionsbanden von **8** und **9** in Abhängigkeit der verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	$\{\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}])\}$	
	<b>8</b>	<b>9</b>
CCl <sub>4</sub>	596 (5421)	563 (4421); 515 (4054)
Toluol	575 (4657)	538 (5052); Schulter bei 500 (4759)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	549 (4283)	498 (4758)
Aceton	544 (4145)	494 (4541)
CH <sub>3</sub> CN	535 (3835)	484 (4221)

Die Komplexe **8** und **9** zeigen beide hohe Extinktionskoeffizienten in allen verwendeten Lösungsmitteln und eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums bei steigender Solvenspolarität. Da es sich bei der photochemischen Anregung von Elektronen um einen sehr schnellen Prozeß handelt (ca.  $10^{-15}$  s), bleibt die räumliche Anordnung der Moleküle während des Anregungsvorgangs praktisch unbeeinflusst. Unterscheidet sich nun die Richtung des Dipolmoments des Grundzustandes von der des angeregten Zustandes, so erhöht sich die Anregungsenergie in polaren Lösungsmitteln, da diese die Energie des Grundzustands durch günstige Dipol-Dipol-Wechselwirkungen absenken. Gleichzeitig wird die Energie des angeregten Zustands erhöht, da sich die Solvensmoleküle nicht schnell genug nach der neuen Richtung des Dipolmoments ausrichten können und somit der angeregte Zustand destabilisiert wird. Dieser Effekt führt zu der beobachteten Solvatochromie.<sup>[41]</sup> Dieses Verhalten ist typisch für Metall-Ligand-Charge-Transfer  $d \rightarrow \pi^*$  Anregungen. Für unspezifische Wechselwirkungen wird das Verhältnis der Anregungsenergie zur Lösungsmittelpolarität durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta\chi = S'P + W$$

Hierbei ist  $\Delta\chi$  die Anregungsenergie,  $S'$  ist ein Maß für die Lösungsmittelpolarität,  $P$  beschreibt die Größe der solvatochromen Verschiebung und  $W$  ist der Wert von  $\Delta\chi$  für  $S' = 0$ .<sup>[42]</sup> Werte für  $S'$  wurden von Drago und Mitarbeitern bestimmt.<sup>[42b]</sup> Hiermit

lassen sich die Parameter  $P = 1.16$ ,  $W = 15.4 \text{ cm}^{-1}$  (entspricht 650 nm) für **8** und  $P = 1.79$ ,  $W = 15.6 \text{ cm}^{-1}$  (entspricht 641 nm) für **9** durch Annäherung der experimentellen Werte mittels linearer Regression bestimmen, indem  $\Delta\chi$  gegen  $S'$  aufgetragen wird. Die gefundenen Werte für  $P$  stimmen mit denen überein, die für  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Pyridin})$  und  $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{Pyridin})$  gefunden wurden, während die ermittelten Werte für  $W$  niedriger sind als die der entsprechenden Pyridin-Komplexe, was eine niedrigere Anregungsenergie für die Verbindungen **8** und **9** bedeutet.<sup>[42c,43]</sup>

Die Koordination der Chinolyeinheit in den Komplexen **8** und **9** wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. Geeignete Kristalle von **8** konnten aus einer gesättigten Hexanlösung bei Raumtemperatur erhalten werden, solche von **9** entstanden während der Bestrahlung einer Lösung von **7** in Toluol. Der Mangankomplex **8** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , die Rheniumverbindung **9** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Der Metall-Stickstoff-Abstand ist mit  $2.014(1) \text{ \AA}$  (für **8**) und  $2.123(3) \text{ \AA}$  (für **9**) um etwa  $0.1 \text{ \AA}$  kürzer als bei den verwandten Komplexen mit Alkylamino-Donoren und flexiblen  $\text{C}_2$ -Spacern.<sup>[44]</sup> Das Zentralmetall liegt  $1.759 \text{ \AA}$  (für **8**) bzw.  $1.932 \text{ \AA}$  (für **9**) unter dem Fünfring, womit der Cp-Metall-Abstand etwas kleiner ist als in den Tricarbonylkomplexen **6** bzw. **7**. Ebenso sind die Abstände der Metallatome zu den C-Atomen der Carbonyl-Liganden in den Dicarbonylkomplexen kürzer als in den entsprechenden Tricarbonylkomplexen. Dies läßt sich damit erklären, daß die Elektronendichte an den Metallatomen durch die Koordination des Stickstoffatoms erhöht und somit die Metall-Ligand-Rückbindung in leere  $\pi^*$ -Ligandorbitale verstärkt wird, was zu einer Verkürzung der entsprechenden Bindungen führt. Gleichzeitig wird dadurch aber die C-O-Bindungsstärke in den CO-Liganden verringert, was zu längeren Bindungsabständen in den Komplexen **8** und **9** verglichen mit **6** und **7** führt. Die nahezu planare Chinolyeinheit (maximale Abweichung von der Planarität  $0.033 \text{ \AA}$  für **8** und  $0.043 \text{ \AA}$  für **9**) bildet mit dem Cyclopentadienyl-Ring einen Winkel von  $84.6^\circ$  (für **8**) bzw.  $83.6^\circ$  (für **9**) aus. Das C1-Atom liegt nicht in der Cyclopentadienyl-Ebene sondern ist in beiden Komplexen um  $0.34 \text{ \AA}$  zum Metall hin verschoben. Die Winkelsumme um das Stickstoffatom beträgt bei beiden Verbindungen  $360^\circ$ , so daß es genau in der Ebene liegt, die von C2, C3 und dem Zentralmetall aufgespannt wird. Da sich die Winkel C2-N-Mn und C3-N-Mn nur wenig unterscheiden, ist das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom genau auf das Metallzentrum gerichtet.

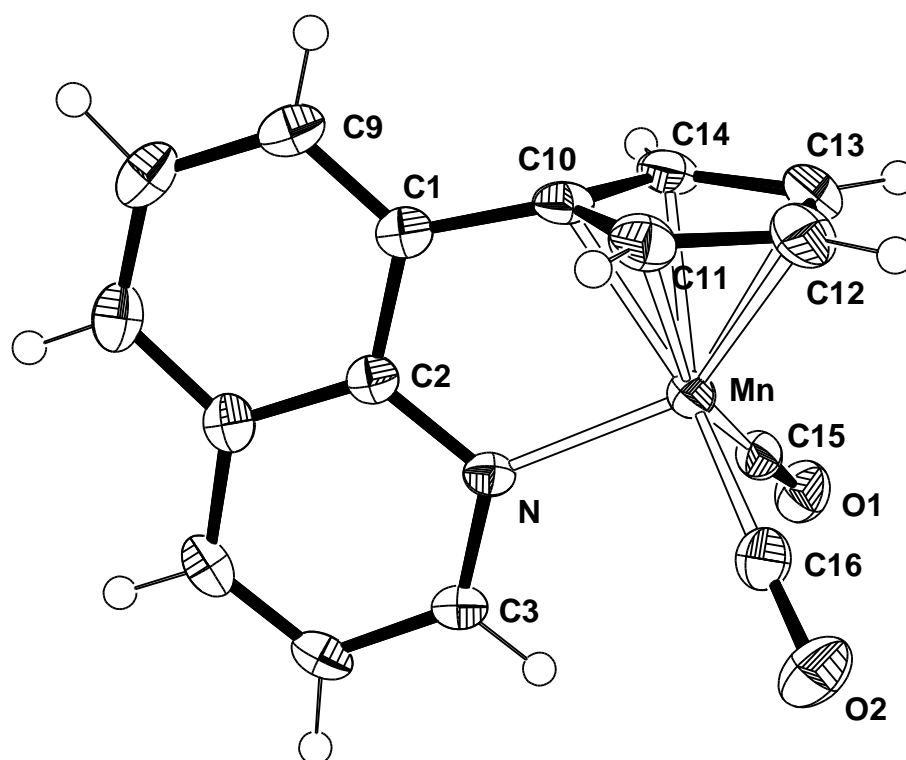


Abbildung 8: Molekülstruktur von 8 im Kristall

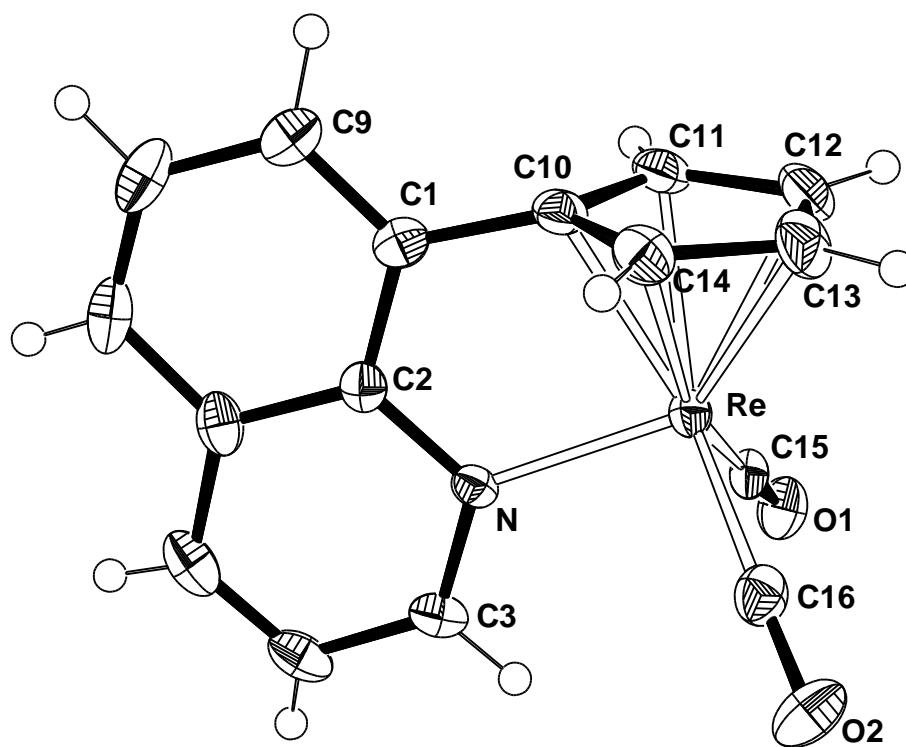


Abbildung 9: Molekülstruktur von 9 im Kristall

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **8** und **9**

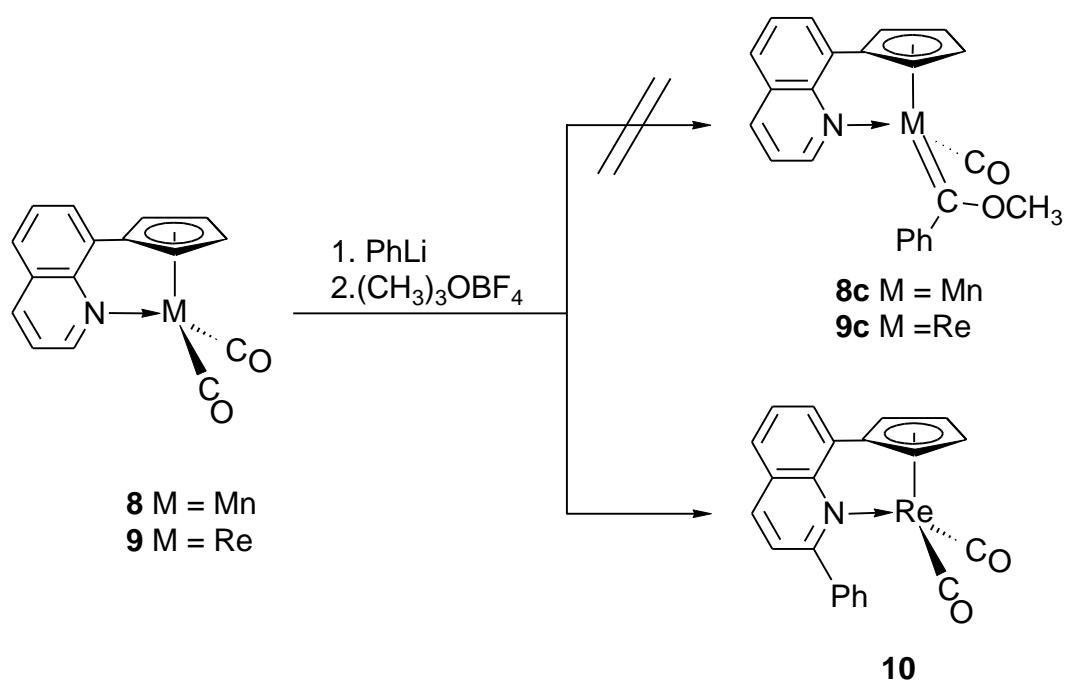
Abstände [Å]	<b>8</b> (M = Mn)	<b>9</b> (M = Re)	Winkel [°]	<b>8</b> (M = Mn)	<b>9</b> (M = Re)
M-N	2.014(1)	2.123(3)	C2-N-M	117.0(1)	116.7(2)
M-C10	2.120(2)	2.258(4)	C3-N-M	125.8(1)	125.5(3)
M-C11	2.135(2)	2.300(4)	C2-N-C3	117.2(2)	117.7(3)
M-C12	2.136(2)	2.286(4)	C2-C1-C10	114.7(2)	117.5(3)
M-C13	2.142(2)	2.283(4)	C2-C1-C9	119.1(2)	119.0(4)
M-C14	2.139(2)	2.279(4)	C9-C1-C10	126.2(2)	123.4(4)
M-C15	1.774(2)	1.904(4)	C15-M-C16	89.9(1)	88.7(2)
M-C16	1.778(2)	1.885(4)	M-C15-O1	178.6(2)	179.4(4)
C15-O1	1.159(2)	1.153(5)	M-C16-O2	178.2(2)	179.1(4)
C16-O2	1.157(2)	1.176(5)	Cp-Chinolin	84.6	83.6

Zur Untersuchung des Redoxverhaltens von **8** und **9** wurden cyclovoltammetrische Messungen in Dichlormethan vorgenommen. Die CV-Daten zeigen im Falle des Mangankomplexes **8** eine reversible Redoxwelle bei  $E_{1/2} = +0.37$  V, sowie eine irreversible Oxidationswelle bei +1.37 V. Der Rheniumkomplex **9** zeigt eine irreversible Oxidation bei +0.89 V, die ein Folgeprodukt liefert, das bei -1.11 V irreversibel reduziert wird.

Die Komplexe **8** und **9** enthalten prochirale Metallzentren. Durch Substitution oder Derivatisierung eines CO-Liganden würden chirale Komplexe entstehen, bei denen das Metallatom das Chiralitätszentrum darstellt. Zum Aufbau solcher Verbindungen sollten **8** bzw. **9** durch Umsetzung mit Phenyllithium in die Carbenkomplexe **8c** bzw. **9c** überführt werden. Einen Angriff des Kohlenstoff-Nukleophils am Cp-Ring kann durch Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel verhindert werden.

Die Reaktion des Mangankomplexes **8** mit PhLi und nachfolgend mit  $[(CH_3)_3O]BF_4$  ergibt einen violetten Feststoff, dessen Konstitution weder durch IR- und NMR-spektroskopische noch durch massenspektrometrische Methoden aufgeklärt werden konnte. Die analoge Umsetzung des Rheniumkomplexes **9** liefert neben geringen Mengen eines nicht charakterisierten blauen Produkts einen rotvioletten Feststoff. Es zeigt sich jedoch, daß hierbei der Angriff des Phenylanions nicht an einem Carbonyl-Liganden, sondern nach Art der Tschitschibabin-Reaktion am aromatischen C-Atom

erfolgt, welches dem Stickstoffatom benachbart ist. Nachfolgende Hydridabstraktion durch Zugabe von  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  liefert den Komplex **10** in einer Ausbeute von 92%.



Das IR-Spektrum von **10** zeigt zwei intensive Banden im Carbonylbereich bei  $\tilde{\nu} = 1850$  und  $1914 \text{ cm}^{-1}$ . Beide Banden erscheinen fast bei der selben Wellenzahl wie im Eduktkomplex **9** ( $\tilde{\nu} = 1849$  und  $1913 \text{ cm}^{-1}$ ), was für nahezu unveränderte elektronische Verhältnisse am Zentralmetall spricht.

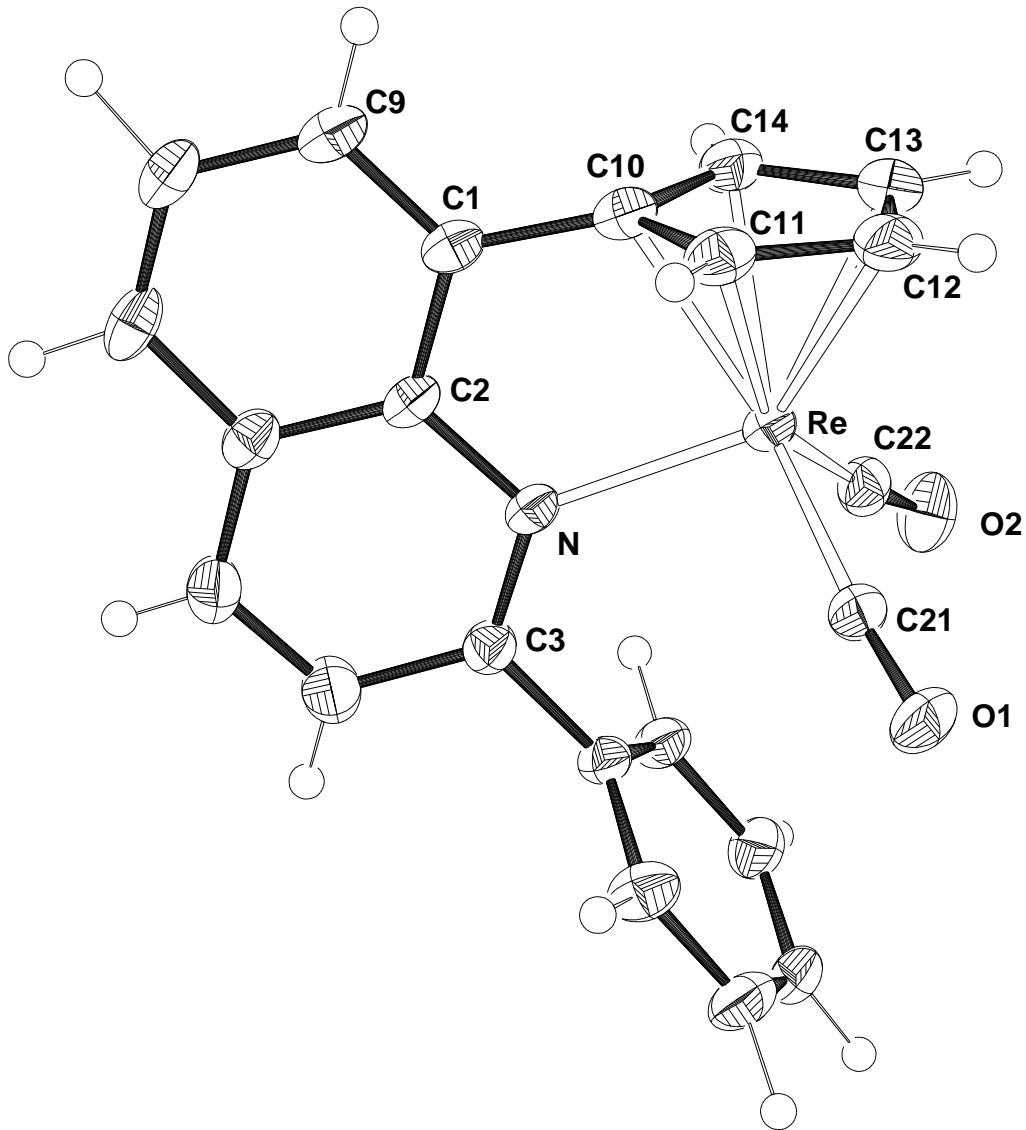
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man für die H-Atome des Cp-Rings zwei Pseudotriplets bei  $\delta = 4.93$  und  $5.63$ . Zwischen  $\delta = 7.18$  und  $7.94$  erscheinen die Signale der aromatischen Protonen, die sich teilweise überlagern, weshalb nicht alle Resonanzen eindeutig zugeordnet werden können.

Im EI-Massenspektrum findet man den Molekülionenpeak bei  $m/z = 511$ . Die Abspaltung zweier Moleküle CO ergibt den Peak bei  $m/z = 455$ .

Zur genauen Ermittlung des Aufbaus von **10** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Hierfür geeignete Kristalle konnten bei Raumtemperatur aus einer Toluollösung erhalten werden. Der Komplex kristallisiert wie der Rheniumkomplex **9** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Der Metall-Stickstoff-Abstand ist mit  $2.170(4) \text{ \AA}$  länger als in Verbindung **9**, was auf eine repulsive Wechselwirkung der Phenylgruppe mit den Carbonyl-Liganden zurückzuführen ist. Diese bewirkt auch eine Abweichung der Re-C-O-Bindungswinkel von der Linearität ( $173.7(5)$  bzw.



174.7(5)°. Die anderen Abstände und Winkel unterscheiden sich nicht stark von denen im Komplex **9**. Der Chinolylyring bildet mit dem Cp-Ring einen Winkel von 88.0° aus. Zu dem Phenylring nimmt er einen Winkel von 82.3° ein.



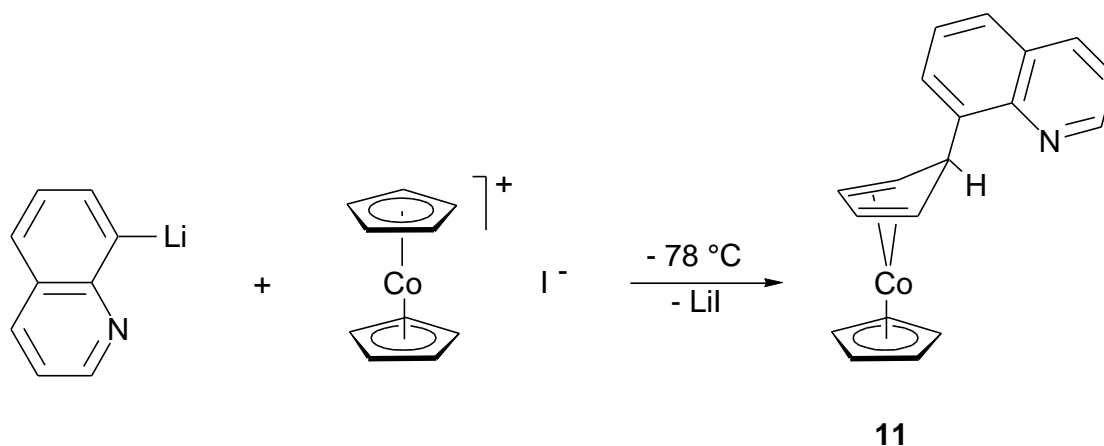
**Abbildung 10:** Molekülstruktur von **10** im Kristall

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **10**

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Re-N	2.170(4)	C2-N-Re	114.7(3)
Re-C10	2.246(4)	C3-N-Re	128.0(3)
Re-C11	2.285(5)	C2-N-C3	117.3(4)
Re-C12	2.267(5)	C2-C1-C10	117.4(4)
Re-C13	2.272(5)	C2-C1-C9	119.2(5)
Re-C14	2.285(5)	C9-C1-C10	123.4(4)
Re-C21	1.903(5)	C21-Re-C22	89.1(2)
Re-C22	1.885(5)	Re-C21-O1	173.7(5)
C21-O1	1.164(6)	Re-C22-O2	174.7(5)
C22-O2	1.171(6)	Cp-Chinolin	88.0
		Chinolin-Phenyl	82.3

### 3.2 Aufbau von (8-Chinolyl)cyclopentadien (2) durch Additionsreaktion an Cobalticinium-Salzen

Das Cobalticinium-Kation ist isoelektronisch zu Ferrocen, zeigt aber bedingt durch die positive Ladung des Komplexes eine andere Reaktivität gegenüber Nukleophilen. Während Ferrocen durch Lithiumorganyle am Ring metalliert wird, reagieren diese mit Cobalticinium-Ionen unter exo-Addition. Dadurch wird der  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Ligand in einen  $\eta^4$ -Cyclopentadien-Liganden überführt und gleichzeitig das zentrale Cobalt(III)-Ion zu Cobalt(I) reduziert.<sup>[45]</sup> In analoger Reaktion reagiert auch 8-Lithiochinolin mit Cobalticinium-Salzen, wie  $\text{Cp}_2\text{CoPF}_6$  oder  $\text{Cp}_2\text{CoI}$ . Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man den Komplex  $\eta^4$ -(8-Chinolyl)cyclopentadien)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt(I) (**11**) als dunkelroten Feststoff in 81%iger Ausbeute.

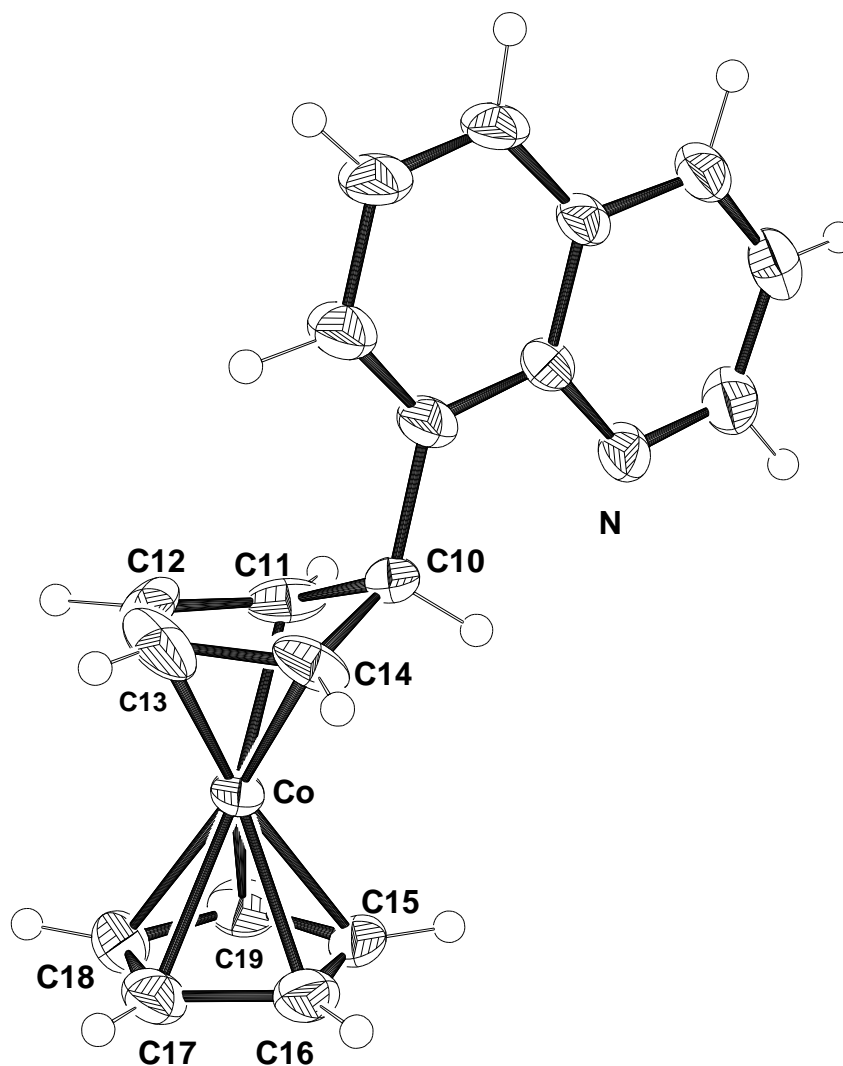


Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** findet man für die olefinischen Protonen des  $\eta^4$ -gebundenen Cyclopentadien-Rings ein Pseudoquartett bei  $\delta = 3.13$  sowie ein Pseudotriplett bei  $\delta = 5.26$  ( $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$ -Spinsystem). Das Signal für das Proton am  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atom wird vom Singulett der Protonen des Cp-Rings bei  $\delta = 4.87$  überlagert. Es kann aber eindeutig durch Vergleich der Integralverhältnisse und durch das Auftreten eines Kreuzpeaks im H,H-COSY-Spektrum, der das Vorhandensein einer Kopplung zu dem Pseudoquartett bei  $\delta = 3.13$  zeigt, nachgewiesen werden.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum liegen die Signale der Kohlenstoffatome des  $\eta^4$ -gebundenen Cyclopentadien-Rings bei  $\delta = 44.3$ ,  $50.8$  und  $74.8$ , während das der fünf äquivalenten C-Atome des Cyclopentadienyl-Rings bei  $\delta = 79.3$  auftritt. Die Signale der C-Atome des Chinolyrings erscheinen im Bereich von  $\delta = 120.6$  bis  $149.1$ .

Im EI-Massenspektrum findet man den Molekülionenpeak bei  $m/z = 317$ . Durch Abspaltung von Cyclopentadien entsteht der Basispeak bei  $m/z = 251$ .

Aus einer Toluollösung von **11** konnten bei  $-28^\circ\text{C}$  Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex **11** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{P}2_12_12_1$ . Die Strukturanalyse zeigt, daß im Kristall zwei verschiedene Konformationen von **11** im Verhältnis 4:1 vorliegen, die sich in der Anordnung der Cyclopentadien-Ringe unterscheiden. Aus diesem Grund lassen sich über die Bindungsabstände in diesem Teil des Moleküls nur begrenzte Aussagen machen. Der Abstand des Cobaltatoms zum Cp-Ring liegt bei  $1.67 \text{ \AA}$ , während er zum Cyclopentadien-Ring  $1.62 \text{ \AA}$  beträgt. Das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatom C10 liegt  $0.55 \text{ \AA}$  über der Ebene der Butadien-Einheit, was einer Faltung des Cyclopentadien-Rings von  $32.5^\circ$  entspricht.

Abbildung 11: Molekülstruktur von **11** im KristallTabelle 10: Ausgewählte Bindungsabstände von **11**

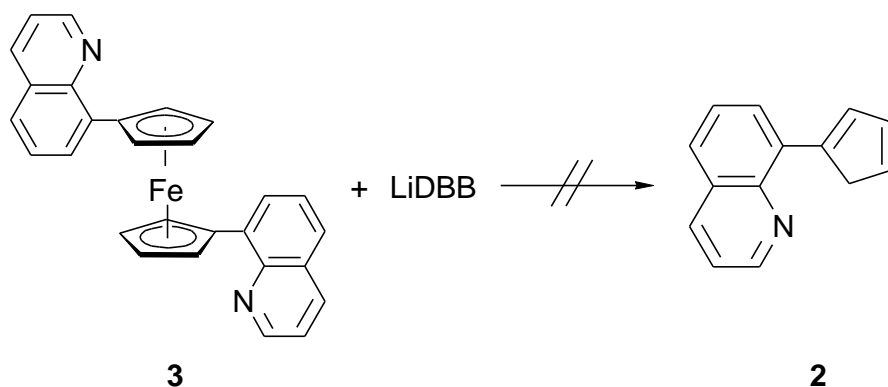
Abstände [Å]		Abstände [Å]	
Co-C11	2.029(4)	Co-C16	2.047(3)
Co-C12	1.970(4)	Co-C17	2.086(3)
Co-C13	1.973(8)	Co-C18	2.086(3)
Co-C14	1.996(4)	Co-C19	2.044(3)
Co-C15	2.041(3)		

### 3.3 Dekomplexierungsreaktionen und Synthese von Alkalimetall-Komplexen

Zur Einführung des (8-Chinolyl)cyclopentadienyl-Liganden (**1**) in beliebige Metallkomplexe eignen sich besonders gut die Alkalimetall-Derivate. Deshalb wurde getestet, inwieweit der Ligand **1** aus den zuvor dargestellten Komplexen entfernt und in die Alkalimetall-Derivate überführt werden kann.

#### 3.3.1 Versuch der reduktiven Demetallierung von Bis[h<sup>5</sup>-(8-chinolyl)cyclopentadienyl]eisen(II) (**3**)

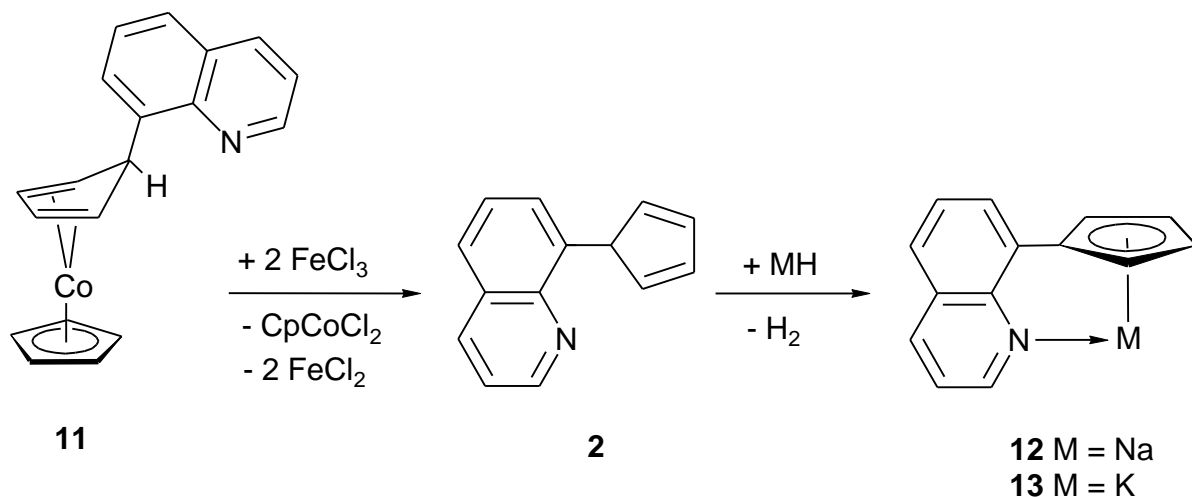
Es ist lange bekannt, daß Ferrocen durch Umsetzung mit einem Überschuß an elementarem Lithium in Ethylamin als Lösungsmittel reduktiv zu Lithiumcyclopentadienid und Eisen(0) reagiert.<sup>[46]</sup> Brintzinger und Mitarbeiter fanden jedoch, daß das aromatisch substituierte Ferrocenderivat 2,2-Diferrocenylbiphenyl unter diesen Bedingungen nicht reduziert wird. Dahingegen führt die Umsetzung mit Lithium-di-*tert*-butylbiphenylid (LiDBB) zur gewünschten reduktiven Spaltung.<sup>[22b]</sup> Da es sich bei **3** ebenfalls um ein aromatisch substituiertes Ferrocenderivat handelt, sollte die Reduktion mit LiDBB zum Abbau der Ferroceneinheit führen und so das gewünschte Cyclopentadienylderivat **1** erhalten werden. Der Komplex **3** wurde unter verschiedenen Bedingungen mit LiDBB umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend hydrolysiert. Durch Protonierung von **1** sollte das Cyclopentadienylderivat **2** entstehen. Es konnten jedoch keine Hinweise auf die Bildung von **2** gefunden werden, so daß dieser Reaktionsweg nicht den gewünschten Zugang zu dem (8-Chinolyl)cyclopentadienyl-Liganden (**1**) bietet.



### 3.3.2 Oxidative Demetallierung von $\eta^4$ -(8-Chinolylcyclopentadienyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt(I) (**11**)

Da Cyclopentadienylcobalt-bisolefin-Komplexe leicht unter Freisetzung der Olefin-Liganden oxidiert werden können,<sup>[47]</sup> sollte auch bei der Oxidation von **11** das Diolefin **2** dekomplexiert werden. Die cyclovoltammetrische Untersuchung des Komplexes  $\eta^4$ -(8-Chinolylcyclopentadienyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt(I) (**11**) zeigt zwei irreversible Oxidationspeaks bei +0.18 und +0.46V. Der Oxidationsprozeß bei +0.18V liefert ein Produkt, das bei -0.90V einen irreversiblen Reduktionspeak ergibt. Die beiden Oxidationspeaks zeigen, daß die Cobaltverbindung **11** schon durch milde Oxidationsmittel gespalten wird.

Die Umsetzung von **11** mit zwei Äquivalenten wasserfreiem Eisen(III)chlorid in einer Toluol-THF-Mischung bei -78°C führt zur oxidativen Spaltung des Komplexes unter Freisetzung des Cyclopentadienderivats **2**. Das gleichzeitig entstandene Cyclopentadienylcobalt(III)dichlorid und das reduzierte Eisensalz  $\text{FeCl}_2$  werden durch Filtration über Aluminiumoxid (neutral) bei -30°C mit Toluol als Eluent abgetrennt.



Um eine unerwünschte Dimerisierung von **2** bei seiner Lagerung zu vermeiden, ist es günstig, das Cyclopentadienderivat durch Umsetzung mit starken Alkalimetall-Basen in die entsprechenden Salze des Liganden **1** zu überführen, die dann direkt zur Synthese weiterer (8-Chinolyl)cyclopentadienyl-Komplexe eingesetzt werden können.

#### 3.3.3 Darstellung und strukturelle Untersuchung chinoly substituerter Cyclopentadienyl-Alkalimetall-Derivate

Die Reaktion von (8-Chinoly)cyclopentadien (**2**) mit Natrium- bzw. Kaliumhydrid ergibt die Salze (8-Chinoly)cyclopentadienylnatrium(I) (**12**) bzw. (8-Chinoly)cyclopentadienylkalium(I) (**13**).

Lösungen von **12** und **13** in THF sind intensiv rot. Die UV/VIS-Spektren zeigen im sichtbaren Bereich eine Absorptionsbande bei  $\lambda = 472$  (**12**) bzw. 482 nm (**13**) mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 3200$  (**12**) bzw.  $\epsilon = 3050$  (**13**). Destilliert man das THF im HV ab, so fallen die beiden Alkalicyclopentadienide als gelbbraune (**12**) bzw. gelbgrüne (**13**) pulvrige Feststoffe an.

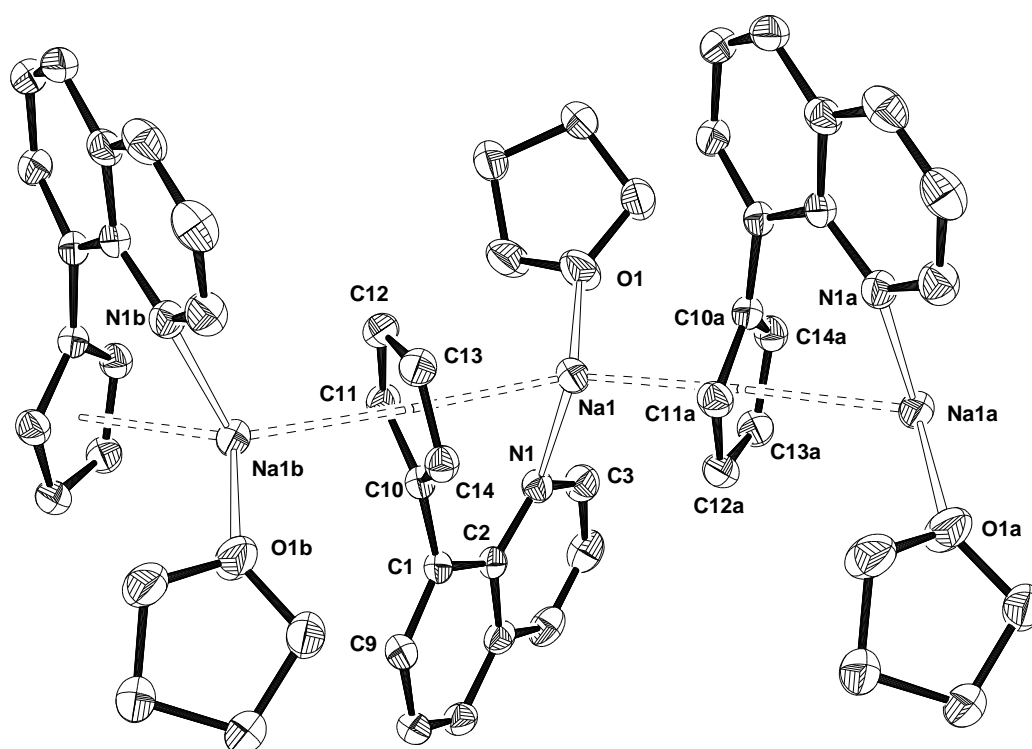
In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigt sich durch das Auftreten zweier Pseudotriplets für die Protonen des Cyclopentadienyl-Rings bei  $\delta = 5.85$  und 6.18 (für **12**) bzw.  $\delta = 5.70$  und 6.03 (für **13**) das Vorliegen einer Spiegelebene durch den Chinolyring orthogonal zum Fünfring. Zwischen  $\delta = 7.12$  und 8.57 findet man die Signale der Protonen des Heterocyclus. Aus den Integralverhältnissen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in  $d^8\text{-THF}$  geht hervor, daß sich das THF im HV komplett entfernen läßt. Somit liegt im gelbbraunen bzw. gelbgrünen Festkörper keine Koordination von THF an das Zentralmetall vor. Die dramatische Farbänderung von gelbbraun bzw. gelbgrün nach intensiv rot, die beim Lösen von **12** bzw. **13** in THF auftritt, deutet auf eine große Änderung der chemischen Umgebung der Moleküle hin. Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß in Lösung ein Koordination von Lösungsmittelmolekülen an das Alkalimetallatom eintritt. In der Literatur werden Cp-Natrium-Verbindungen beschrieben, die sich durch die Koordination dreier weiterer Liganden an das Metallatom absättigen. Daher ist anzunehmen, daß in Lösung von **12** neben dem Chinoly-Stickstoffatom noch zwei Moleküle THF an das Natriumatom koordiniert sind. Dies wird durch die Aufnahme eines  $^{23}\text{Na-NMR}$ -Spektrums bestätigt, in dem ein Signal bei  $\delta = -22$  auftritt. Der gleiche Verschiebungswert wird auch im Falle von  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Na}(\text{Pyridin})_3$  gefunden, bei dem die Koordination von drei Molekülen Pyridin durch Kristallstrukturanalyse bewiesen wurde.<sup>[48]</sup> Da die gefundenen Verschiebungen in den  $^1\text{H-}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der beiden Alkalimetallverbindungen recht ähnlich sind, ist auch für den Kaliumkomplex **13** eine Koordination des Chinoly-N-Atoms und zweier Moleküle THF in Lösung sehr wahrscheinlich.

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren findet man für die Methin-Kohlenstoffatome des Cp-Rings zwei Resonanzen bei  $\delta = 107.0$  und  $107.9$  (für **12**) bzw.  $\delta = 107.6$  und  $109.4$  (für **13**). Das Signal des quartären C-Atoms des Fünfrings liegt bei  $\delta = 117.3$  (für **12**) bzw.  $\delta = 119.3$  (für **13**). Die Resonanzen der Chinolylkohlenstoffatome unterscheiden sich in beiden Verbindungen kaum, sie erscheinen im Bereich von  $\delta = 120.7$  bis  $149.0$ . Aus einer THF-Lösung von **12** konnten bei  $-28^\circ\text{C}$  rote Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex **12** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Die Strukturanalyse zeigt das Vorliegen paralleler polymerer Ketten. Solche Kettenstrukturen sind von verschiedenen Cyclopentadienid-Alkalimetallsalzen bekannt.<sup>[48,49]</sup> Jedes Natriumatom ist von zwei Cp-Ringen, einer Chinolylgruppe und einem THF-Molekül koordiniert. Der Na-Na-Na-Winkel beträgt  $131.5^\circ$  und ist damit etwas größer als CpNa·TMEDA ( $128$  bzw.  $119^\circ$ ).<sup>[49b]</sup>

**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **12**  
(C10-C14 = Cp1, C10a-C14a = Cp2)

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Na1-N1	2.545(1)	C2-N1-Na1	117.6(1)
Na1-O1	2.380(1)	C3-N1-Na1	121.0(1)
Na1-C10	2.722(1)	C2-N1-C3	118.2(1)
Na1-C11	2.795(1)	N1-Na1-O1	84.9(1)
Na1-C12	2.939(1)	C2-C1-C10	112.0(1)
Na1-C13	2.953(1)	C2-C1-C9	117.7(1)
Na1-C14	2.831(1)	C9-C1-C10	122.4(1)
Na1-C10a	3.052(1)	Na1a-Na1-Na1b	131.5
Na1-C11a	2.941(1)	Cp1-Na1-N1	88.1
Na1-C12a	2.757(1)	Cp1-Na1-O1	116.8
Na1-C13a	2.757(1)	Cp2-Na1-N1	115.6
Na1-C14a	2.935(1)	Cp2-Na1-O1	107.5
Na1-Cp1	2.584	Cp-Chinolin	58.2
Na1-Cp2	2.629		





**Abbildung 12:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **12** im Kristall  
(Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.)

Der Abstand des Metallatoms zu dem Zentrum des Cp-Rings des chelatisierenden (8-Chinolyl)cyclopentadienyl-Liganden beträgt 2.584 Å. Zu dem anderen Cp-Ring wird ein etwas längerer Abstand von 2.629 Å gefunden. Weit größere Unterschiede weisen die Abstände des Alkalimetallatoms Na1 zu den einzelnen C-Atomen der Fünfringe untereinander auf. So treten zu den C-Atomen C10 (2.722(1) Å), C11 (2.795(1) Å) und C14 (2.831(1) Å) relativ kurze Abstände auf, während zu C12 (2.939(1) Å) und C13 (2.953(1) Å) längere Abstände gefunden werden. Die Abstände zu den Kohlenstoffatomen C12a und C13a sind mit jeweils 2.757(1) Å wieder relativ kurz. Ein ähnlich großer Bindungslängenbereich wird auch in CpNa-TMEDA gefunden (2.829(14) - 3.033(12) Å),<sup>[49b]</sup> wobei die Abstände um etwa 0.1 Å länger sind als in **12**. Die Na-O-Distanz ist mit 2.380(1) Å etwas länger als in Acetylcyclopentadienylnatrium-THF (2.354(8) Å)<sup>[50]</sup> und Tetraphenylcyclopentadienylnatrium-(THF)<sub>3</sub> (2.319(3) - 2.335 Å).<sup>[51]</sup> Der Na-N-Abstand liegt mit 2.545(1) Å zwischen den Abständen, die in (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Na-(Pyridin)<sub>3</sub> (2.45 - 2.49 Å)<sup>[48]</sup> und

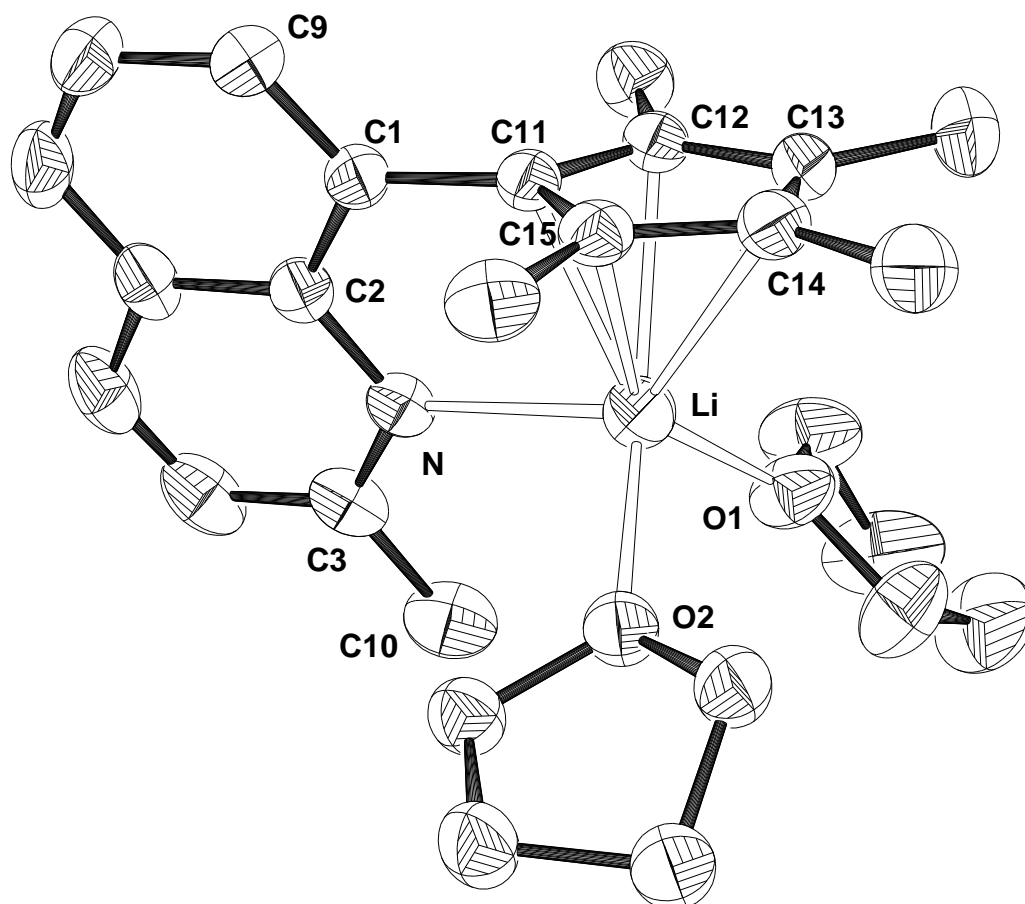
CpNa-TMEDA (2.62 - 2.63 Å)<sup>[49b]</sup> gefunden werden. Die Winkelsumme um das Stickstoffatom beträgt jedoch nur 356.8° statt der idealen 360°, so daß das freie Elektronenpaar nicht optimal mit dem Metall wechselwirken kann. Die Ebene des Chinolyrings nimmt einen kleinen Winkel von 58.2° gegenüber der Cyclopentadienyl-ebene ein. Hierdurch befindet sich das Stickstoffatom in einer Position, die zur Koordination an das Metallzentrum nicht ideal ist.

Die Darstellung des zu **12** und **13** analogen Lithiumkomplexes gelingt nicht durch Umsetzung des Cyclopentadienderivats **2** mit Lithiumhydrid, da dieses zu wenig reaktiv für die Deprotonierung von **2** ist. Alkylolithiumverbindungen wie z.B. *n*-BuLi oder *t*-BuLi sind dagegen viel stärker basisch und werden häufig zur Synthese von Cyclopentadienyllithium-Verbindungen genutzt. Bei der Deprotonierung chinolyl-substituierter Cp-Derivate besteht jedoch die Möglichkeit eines Angriffs der Alkylbase auf das dem Stickstoffatom benachbarte C-Atom in einer Art Tschitschibabin-Reaktion.

Bei der Umsetzung von **2** mit *t*-BuLi in THF entsteht wie im Falle der Natrium- und Kalium- Verbindungen **12** und **13** eine intensiv rote Lösung, was auf die Bildung von (8-Chinolyl)cyclopentadienyllithium(I) (**14**) schließen läßt. Die NMR-Spektren zeigen jedoch, daß die Verbindung noch verunreinigt ist. Alle Versuche zur Reinigung durch Waschen mit Hexan und Toluol oder durch Umkristallisieren aus THF führen nicht zu reinem **14**.

Bei dem vor R. Rudolph synthetisierten Cyclopentadienderivat 1-(2-Methyl-8-chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien (**16**)<sup>[17,18]</sup> ist dagegen das dem N-Atom benachbarte C-Atom durch eine Methylgruppe geschützt. So gelingt die Darstellung von 1-(2-Methyl-8-chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyllithium(I) (**15**) durch Umsetzung von **16** mit MeLi oder *n*-BuLi in quantitativer Ausbeute.<sup>[16,52]</sup> Aus einer THF-Lösung von **15** konnten bei +4°C Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Die Strukturanalyse zeigt, daß **15** als Monomer vorliegt. Das Lithiumatom ist von dem Cp-Ring, dem Chinolyl-Stickstoffatom und zusätzlich von zwei Molekülen THF koordiniert. Dabei fällt auf, daß die Bindungsabstände zu den Cp-Kohlenstoffatomen recht unterschiedlich sind. Während zu den Atomen C13 (2.509(4) Å), C14 (2.600(4) Å) und C15 (2.468(3) Å) recht lange Abstände gefunden werden, sind die Distanzen zu C11 (2.257(4) Å) und C12 (2.292(3) Å) vergleichsweise kurz. Dies liegt daran, daß das kleine Lithiumion für eine gute

Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom nicht unter dem Zentrum des Fünfrings liegen kann, sondern zum N-Atom hin verschoben sein muß. Dementsprechend steht der Heterocyclus auch nicht senkrecht zum Cyclopentadienyl-Ring, sondern bildet mit diesem einen Winkel von  $73.2^\circ$  aus. Trotzdem ist der Li-N-Abstand mit  $2.308(3) \text{ \AA}$  verglichen mit TMEDA-Addukten verschieden substituierter Lithium-Cyclopentadieniden ( $2.12 - 2.27 \text{ \AA}$ )<sup>[53]</sup> relativ lang. Die C-C-Abstände im Fünfring weichen nicht stark voneinander ab ( $1.409(3) - 1.417(2) \text{ \AA}$ ). Die Distanzen des Zentralmetalls zu den Sauerstoffatomen der beiden THF Moleküle betragen  $2.047(3)$  und  $2.040(3) \text{ \AA}$ . Damit liegen sie zwischen den Werten in  $\{9\text{-}[2\text{-(Dimethylamino)ethyl}]\text{fluorenyl}\}$ -lithium $\cdot(\text{THF})_2$  ( $1.909(9)$  und  $1.947(9) \text{ \AA}$ )<sup>[54]</sup> und Cyclopentadienyllithium-(12-Krone-4) ( $2.135(4) - 2.426(4) \text{ \AA}$ )<sup>[55]</sup>

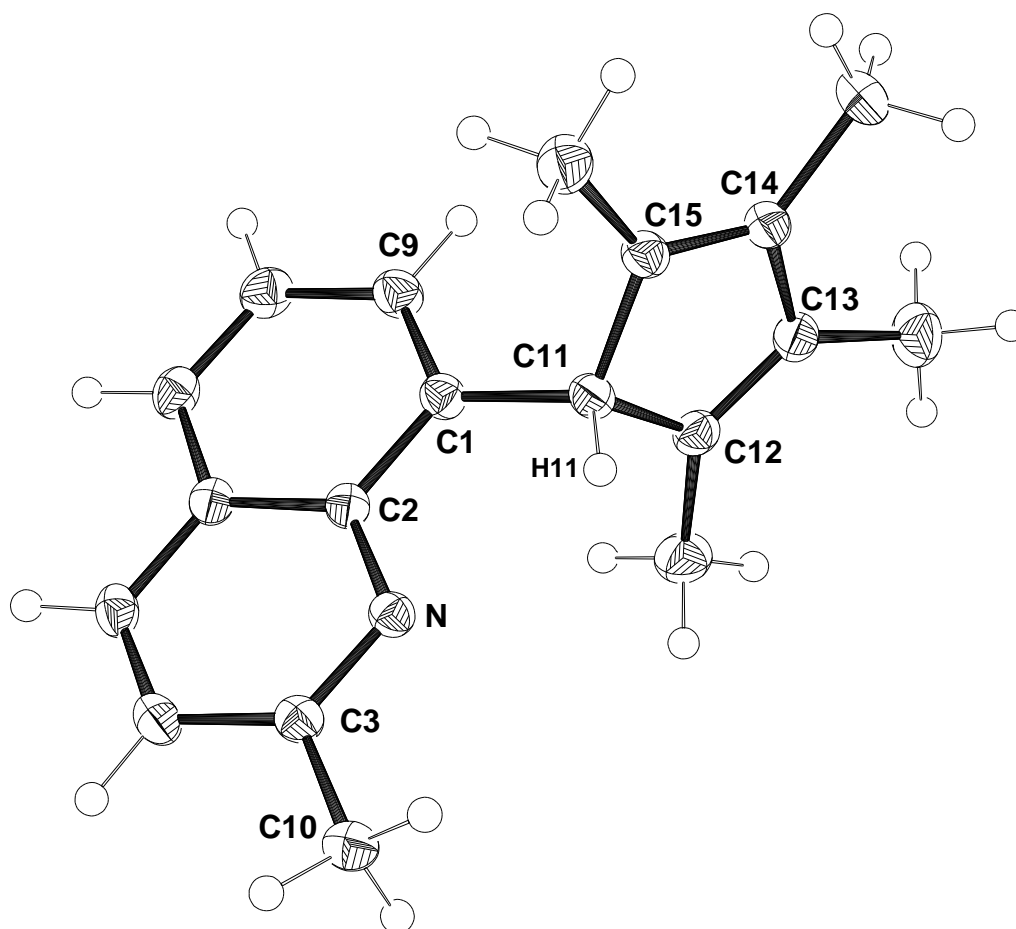


**Abbildung 13:** Molekülstruktur von **15** im Kristall  
(Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.)

**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **15**

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Li-N	2.308(3)	C2-N-Li	113.4 (1)
Li-O1	2.047(3)	C3-N-Li	127.9 (2)
Li-O2	2.040(3)	C2-N-C3	118.1 (2)
Li-C11	2.257(4)	N-Li-O1	108.1 (1)
Li-C12	2.292(3)	N-Li-O2	100.1 (1)
Li-C13	2.509(4)	O1-Li-O2	95.4 (1)
Li-C14	2.600(4)	C9-C1-C11	121.9 (2)
Li-C15	2.468(3)	C2-C1-C11	120.2 (2)
C11-C12	1.415(2)	C2-C1-C9	118.0 (2)
C12-C13	1.409(3)	Cp-Li-N	107.3
C13-C14	1.411(3)	Cp-Chinolin	73.2
C14-C15	1.411(3)		
C15-C11	1.417(2)		

Von dem Cyclopentadienderivat **16** können bei +4°C Kristalle aus einer Hexanlösung erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung **16** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Es handelt sich um das Isomere, bei dem sich das acide Wasserstoffatom in 1-Position des Cp-Rings befindet. Der Fünfring bildet mit dem Chinolyring einen Winkel von 81.2° aus und ist so angeordnet, daß das H-Atom H11 in Richtung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom orientiert ist. Der Abstand des aciden Protons zum N-Atom beträgt 2.37 Å. Dies ist wesentlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (2.75 Å),<sup>[56]</sup> so daß diese Anordnung als eine C-H...N-Wasserstoffbrücke gedeutet werden kann.



**Abbildung 14:** Molekülstruktur von **16** im Kristall

Im Falle von 1-(8-Chinoly)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien (**17**) liegt von dem Isomeren, bei dem sich das acide Wasserstoffatom in 2-Position des Fünfrings befindet, ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse vor.<sup>[15,16]</sup> Der Abstand des aciden Wasserstoffatoms zum Chinoly-Stickstoffatom ist hier mit 2.59 Å deutlich länger als in **16**. Dies läßt auf das Vorliegen einer stärkeren C-H...N-Wasserstoffbrücke in **16** schließen, was auch durch die Verschiebungen des aciden H-Atoms in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Verbindungen ( $\delta = 4.00$  für **17**;  $\delta = 5.53$  für **16**) belegt wird.<sup>[17]</sup>

**Tabelle 13:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **16**

Abstände [Å]		Winkel [°]	
C1-C11	1.517(1)	C9-C1-C2	118.6(1)
C11-C12	1.516(1)	C9-C1-C11	120.8(1)
C12-C13	1.349(1)	C2-C1-C11	120.6(1)
C13-C14	1.479(1)	C12-C11-C15	103.4(1)
C14-C15	1.350(1)	C11-C12-C13	108.8(1)
C15-C11	1.514(1)	C12-C13-C14	109.4(1)
N-C11	2.857	C13-C14-C15	109.4(1)
N-H11	2.365	C14-C15-C11	108.8(1)
		Cp-Chinolin	81.2

### 3.4 Synthese und Eigenschaften von Hauptgruppen- und Übergangsmetall-Verbindungen chinoly substituierter Cp-Liganden

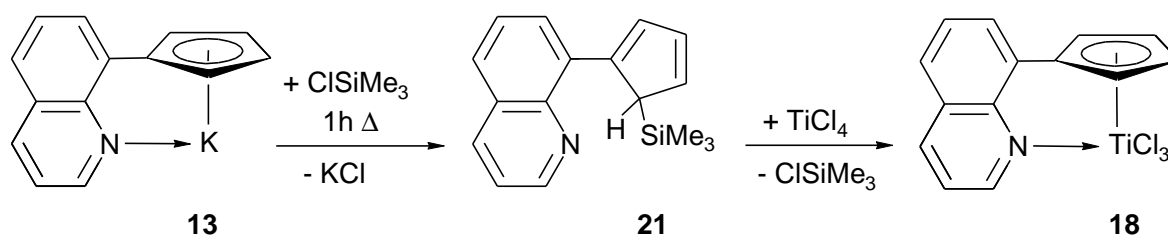
#### 3.4.1 Titan-, Chrom- und Aluminium-Komplexe

Einige wichtige Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen basieren auf den Metallen Titan, Chrom oder Aluminium. Daher sollten auch Komplexe dieser Metalle mit dem (8-Chinoly)cyclopentadienyl-Liganden (**1**) dargestellt und auf ihre Eignung als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation getestet werden.

#### $[\eta^5\text{-(8-Chinoly)cyclopentadienyl}]$ trichlorotitan(IV) (**18**)

Bei der Synthese von Titan(IV)-Halbsandwich-Verbindungen kann es bei der Verwendung von Alkalimetall-Cyclopentadieniden leicht zu einer Reduktion des Metalls kommen, weshalb hier besser die entsprechenden Trimethylsilyl-Cyclopentadienderivate eingesetzt werden.<sup>[57]</sup> (8-Chinoly)trimethylsilylcyclopentadien (**21**) erhält man durch Umsetzung von Trimethylsilylchlorid mit  $[\eta^5\text{-(8-Chinoly)cyclopentadienyl}]$ kalium (**13**). Die Reaktion von **21** mit Titan(IV)chlorid liefert

$[\eta^5\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl}]$ trichlorotitan(IV) (**18**) in einer Ausbeute von 65% als gelborangefarbenen Feststoff.



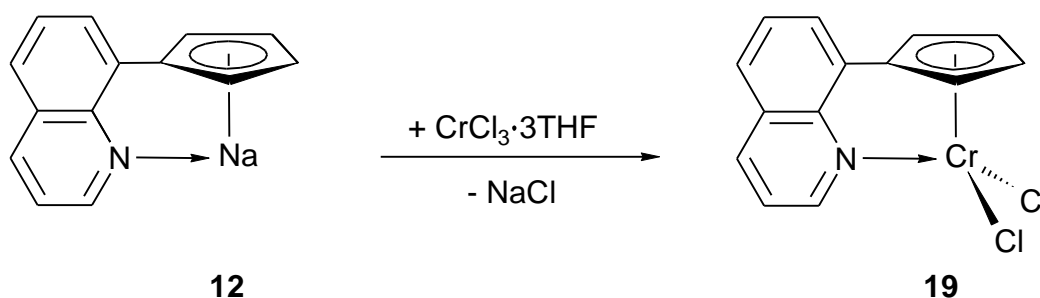
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** findet man für die Cp-Protonen ein Multipllett bei  $\delta = 7.10 - 7.21$ . Die Signale der Chinolyl-H-Atome liegen zwischen  $\delta = 7.63$  und  $9.31$ .

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ergeben die Methingruppen des Cp-Rings zwei Signale bei  $\delta = 124.1$  und  $124.5$ . Die Resonanzen des Chinolylrings findet man zwischen  $\delta = 122.1$  und  $151.9$ .

Im EI-Massenspektrum läßt sich der Molekülionenpeak, wie im Falle ähnlicher Verbindungen,<sup>[17,18,21]</sup> nicht detektieren. Stattdessen findet man als massenhöchsten Peak bei  $m/z = 310$  den Basispeak, der aus **18** durch  $\text{Cl}$ -Abspaltung entsteht. Weitere Chlorabspaltung führt zu dem Fragment bei  $m/z = 275$ . Bei  $m/z = 192$  tritt das Molekülion des freien Liganden **1** auf.

### $[\eta^5\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl}]$ dichlorochrom(III) (**19**)

Die Synthese von  $[\eta^5\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl}]$ dichlorochrom(III) (**19**) erfolgt durch Umsetzung von  $[\eta^5\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl}]$ natrium (**12**) mit  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ , wobei **19** in einer Ausbeute von 76% als blauer Feststoff anfällt.



Im EI-Massenspektrum von **19** kann der Molekülionenpeak bei  $m/z = 314$  detektiert werden. Die Abspaltung eines Chlor-Liganden ergibt den Basispeak bei  $m/z = 279$ . Wie im Falle von **18** tritt bei  $m/z = 192$  das Molekülion des freien Liganden **1** auf.

Die Verbindung **19** weist bei Raumtemperatur ein magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}}(\text{RT}) = 3.2$  Bohrschen Magnetonen (B.M.) auf. Für drei ungepaarte Elektronen errechnet sich nach der Spin-only-Formel  $\mu_{\text{eff}}(\text{RT}) = [n \cdot (n+2)]^{-1/2}$ , wobei  $n$  die Zahl der ungepaarten Elektronen bedeutet, ein magnetisches Moment von 3.87 B.M. Im Verhältnis hierzu und auch verglichen mit ähnlichen Cp-Chromkomplexen, die ein  $\mu_{\text{eff}}(\text{RT})$  von 3.5 - 3.6 B.M. aufweisen,<sup>[58,61]</sup> ist der für den Chromkomplex **19** gefundene Wert recht niedrig. Dies könnte am Vorliegen diamagnetischer Verunreinigungen liegen, die auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden.

Da es sich bei **19** um einen paramagnetischen Komplex handelt, liegen die Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht im üblichen Verschiebungsbereich zwischen etwa 0 und 10 ppm, sondern erstrecken sich über 350 ppm. Dies liegt an der Wechselwirkung der H-Atome mit den ungepaarten Elektronen, deren magnetisches Moment viel größer ist als das der Protonen. Diese Wechselwirkung kann entweder durch Bindungen (Fermi-Kontakt) oder durch den Raum (Dipol-Dipol-Wechselwirkung) vermittelt werden. Beide Beiträge sind für die Signalverschiebungen verantwortlich, wobei sie sich gegenseitig verstärken oder abschwächen können. Die Größe des Fermi-Kontakts nimmt normalerweise mit der Anzahl der die Kopplung vermittelnden Bindungen ab. Gleichzeitig wechselt das Vorzeichen des Kontaktshifts mit jeder zusätzlichen Bindung, wodurch einige Signale zugeordnet werden können. Eine weitere Information ist die Linienbreite der Signale. Die Kerne, die sich in räumlicher Nähe zum paramagnetischen Komplexzentrum befinden, relaxieren schneller und ergeben daher sehr breite Signale. Der Einfluß dieser dipolaren Relaxation nimmt mit  $r^{-6}$  ab, wobei  $r$  den Abstand zwischen dem beobachteten Kern und dem Spinzentrum bezeichnet. Daher ergibt das dem Stickstoffatom benachbarte  $\text{H}^2$ -Atom, das sich wegen der Koordination des Stickstoffatoms an das Zentralmetall in dessen Nähe befindet, ein stark verbreitertes Signal bei  $-80$  ppm ( $\nu_{1/2} = 2000$  Hz). F.H. Köhler et al. beschreiben im Falle von  $\text{CpCrCl}_2(\text{Pyridin})$  für das *ortho*-Wasserstoffatom des Heterocyclus ebenfalls ein verbreitertes Signal bei  $\delta = -36$ , was die obige Zuordnung bestätigt.<sup>[59]</sup> Im Spektrum von **19** wird bei  $\delta = 49.0$  das Signal für  $\text{H}^3$  detektiert, während die Resonanz von  $\text{H}^4$  bei  $\delta = -53.8$  erscheint. Bei  $\delta = 14.6$  und  $-17.5$  findet man weitere Signale für zwei Chinolylprotonen. Das Signal für das letzte noch



fehlende H-Atom liegt im diamagnetischen Bereich und kann aufgrund noch vorliegender Verunreinigungen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Für die Protonen des Cp-Rings findet man zwei breite Signale bei  $\delta = 208$  ( $\nu_{1/2} = 3000$  Hz) und  $248$  ( $\nu_{1/2} = 3800$  Hz). Ein ähnlicher Wert wird auch für das Signal der Cp-H-Atome in  $\text{CpCrCl}_2(\text{Pyridin})$  beschrieben ( $\delta = 247$ ).<sup>[59]</sup>

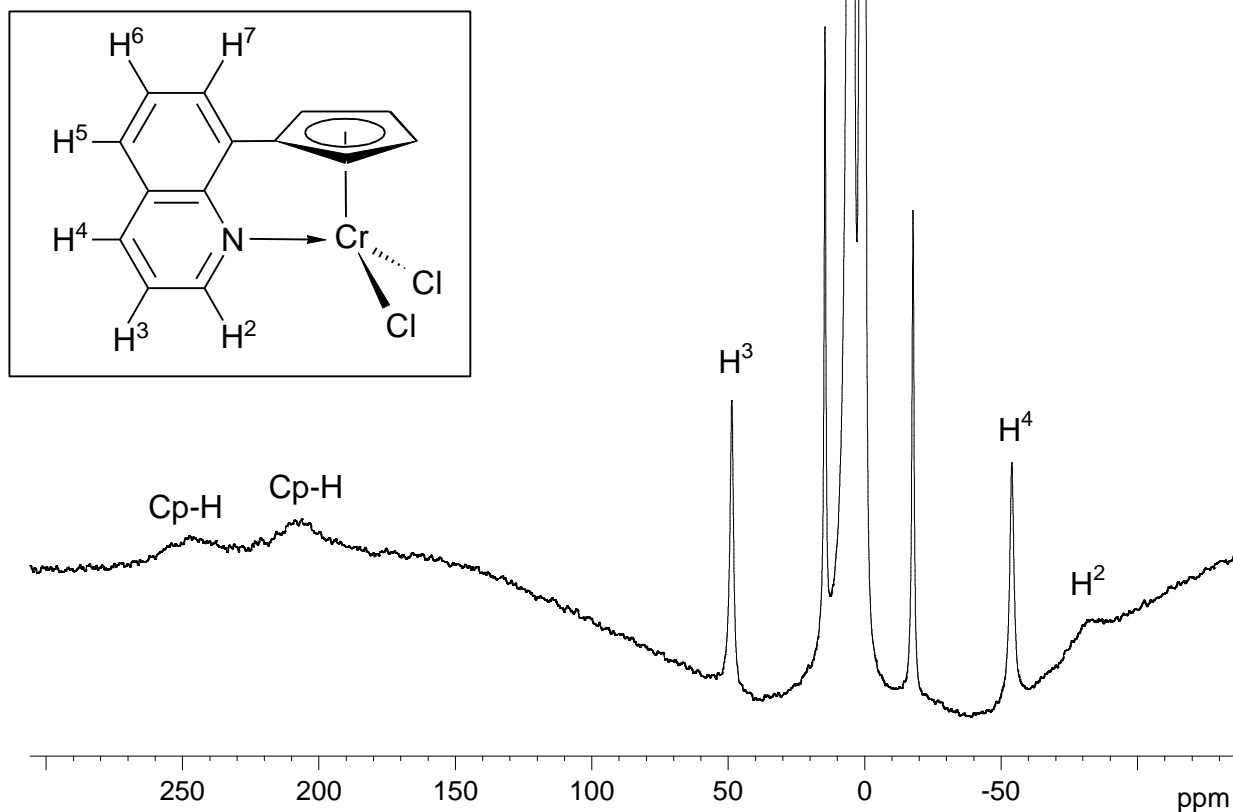


Abbildung 15:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** in  $\text{CDCl}_3$

Aus einer Lösung von **19** in Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur blaue Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex **19** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Chromatom ist von den beiden Chloridionen, dem Chinolyl-N-Atom und dem Cp-Ring verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Cr-N-Abstand ist mit  $2.073(1)$  Å etwas kürzer als in ähnlichen Komplexen.<sup>[60,61]</sup> Der Chinolylring ist leicht zum Chromatom hin gebogen. Dies zeigt sich daran, daß man statt der idealen  $120^\circ$  für den Winkel C2-C1-C10 einen Wert von  $115.5(1)^\circ$  findet. Demzufolge erfährt der Winkel C9-C1-C10 eine Aufweitung auf  $125.6(1)^\circ$ . Die Winkelsumme um das Stickstoffatom beträgt  $359.8^\circ$ , was eine optimale Wechselwirkung des freien Elektronenpaars des Heteroatoms mit einem

leeren Orbital am Zentralmetall erlaubt. Der nahezu planare Fünfring bildet mit dem leicht verzerrten Heterocyclus (maximale Abweichung von der Planarität 0.03 Å) einen Winkel von 79.8° aus.

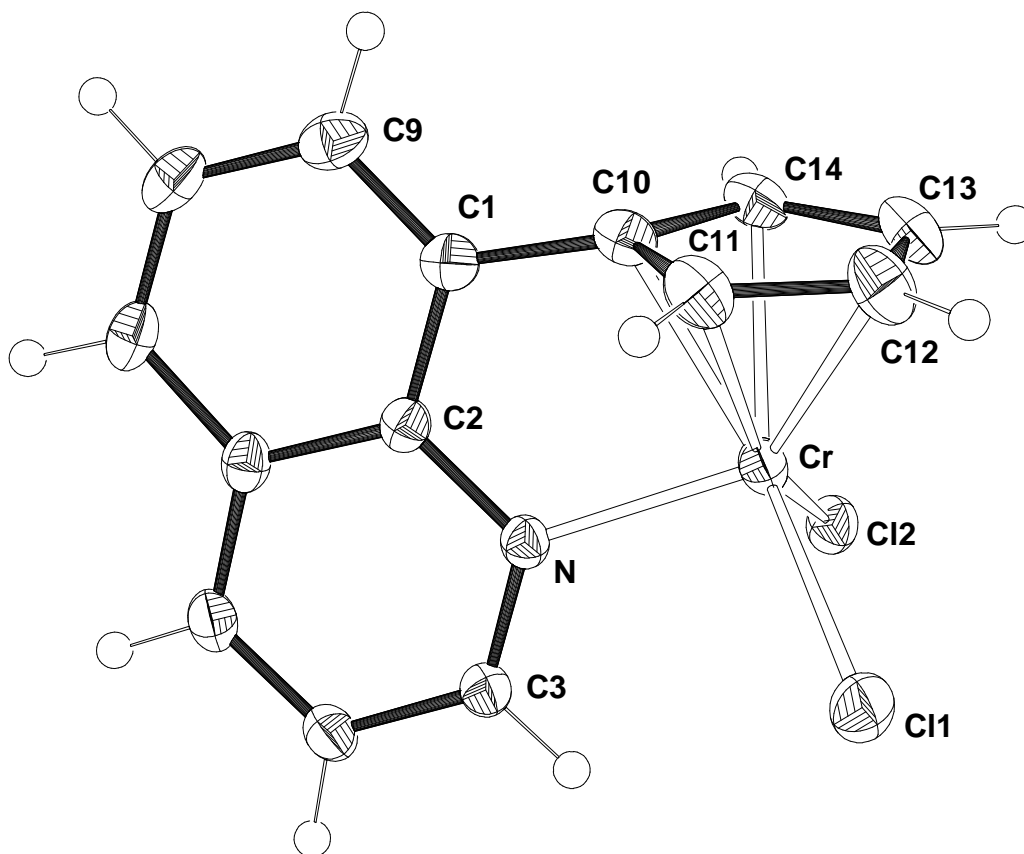


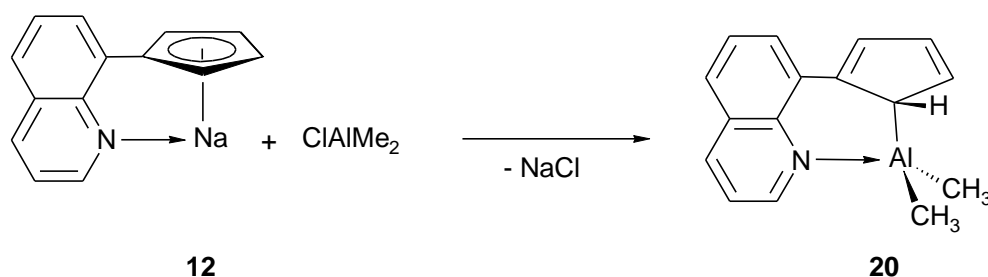
Abbildung 16: Molekülstruktur von 19 im Kristall

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von 19

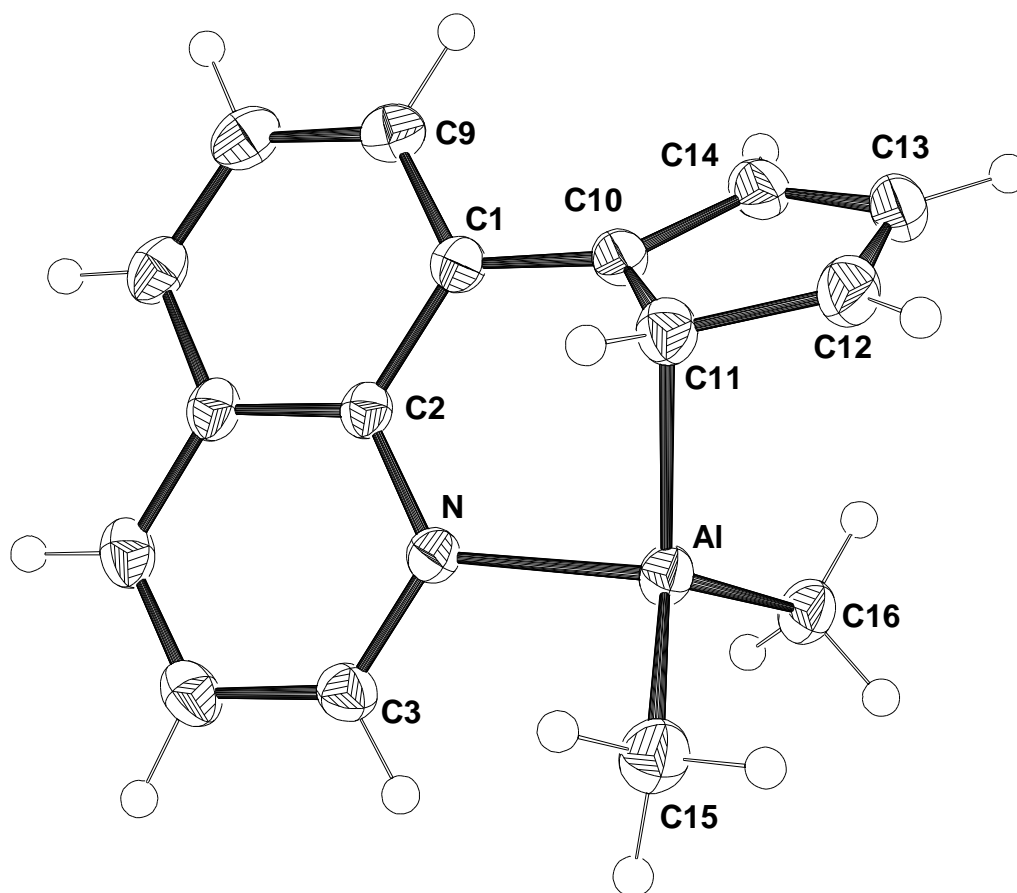
Abstände [Å]		Winkel [°]	
Cr-N	2.073(1)	N-Cr-Cl1	97.0(1)
Cr-Cl1	2.287(1)	N-Cr-Cl2	94.0(1)
Cr-Cl2	2.304(1)	Cl1-Cr-Cl2	98.8(1)
Cr-C10	2.196(1)	C2-N-Cr	117.0(1)
Cr-C11	2.213(1)	C3-N-Cr	124.0(1)
Cr-C12	2.261(1)	C2-N-C3	118.8(1)
Cr-C13	2.252(1)	C2-C1-C10	115.5(1)
Cr-C14	2.223(1)	C9-C1-C10	125.6(1)

**[h<sup>1</sup>-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl]dimethylaluminium(III) (20)**

Die Synthese des Aluminiumkomplexes **20** gelingt durch Reaktion von **12** mit Chlorodimethylaluminium in 84% Ausbeute. Das Produkt wird als orangefarbener Feststoff erhalten, der kurzzeitig an Luft stabil ist.



Zur Aufklärung der Festkörperstruktur des Aluminiumkomplexes **20** wurde eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall durchgeführt. Geeignete Kristalle bilden sich aus einer Lösung von **20** in Dichlormethan bei  $-28^\circ\text{C}$ . Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Aluminiumatom ist von zwei Methylgruppen, dem Chinolyl-N-Atom und einem C-Atom des Cp-Rings verzerrt tetraedrisch koordiniert. Es liegt eine  $\eta^1$ -Koordination des Fünfrings an das Zentralmetall vor. Dementsprechend findet man im Cyclopentadienyl-Ring kürzere und längere C-C-Abstände, wie man es für alternierende Einfach- und Doppelbindungen, die bei  $\eta^1$ -Koordination des Cp-Rings auftreten, erwartet. Diese Koordinationsart ist für Cp-Al-Verbindungen durchaus nicht ungewöhnlich, sondern wird auch in anderen Verbindungen dieser Art gefunden.<sup>[16,62]</sup> Der Al-N-Abstand ist mit 2.010(1) Å etwas kürzer als in anderen Trialkylaluminium-Amin-Addukten.<sup>[62,63]</sup> Die Winkelsumme um das Chinolyl-Stickstoffatom beträgt  $360^\circ$ , was eine optimale N-Al-Wechselwirkung ermöglicht. Der Winkel zwischen dem Fünfring und dem Heterocyclus beträgt  $46.6^\circ$ . Die niedrige Symmetrie, die man im Festkörper von **20** beobachtet, wird nicht in den NMR-Spektren gefunden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **20** ergeben die Protonen der aluminiumgebundenen Methylgruppen ein Singulett bei  $\delta = -0.99$ . Für die Methinwasserstoffatome des Fünfrings erhält man zwei Multipletts bei  $\delta = 5.81$  und  $6.75$ . Dies zeigt, daß **20** in Lösung bei Raumtemperatur im Rahmen der NMR-Zeitskala eine Spiegelebene besitzt, was sich durch schnelle metallotrope Verschiebungen der Dimethylaluminium-Gruppe erklären läßt. Eine analoge

Abbildung 17: Molekülstruktur von **20** im KristallTabelle 15: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **20**

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Al-N	2.010(1)	N-Al-C11	93.7(1)
Al-C11	2.080(1)	N-Al-C15	103.6(1)
Al-C15	1.966(1)	N-Al-C16	109.6(1)
Al-C16	1.959(1)	C11-Al-C15	108.9(1)
C10-C11	1.452(1)	C11-Al-C16	118.1(1)
C11-C12	1.441(1)	C15-Al-C16	118.9(1)
C12-C13	1.378(2)	C2-N-Al	123.3(1)
C13-C14	1.420(2)	C3-N-Al	117.4(1)
C14-C10	1.391(1)	C2-N-C3	119.3(1)

haptotrope Umlagerung wird auch bei  $[\eta^1-1-(2-(\text{Dimethylamino})\text{ethyl})-2,3,4,5\text{-tetramethylcyclopentadienyl}]\text{dimethylaluminum(III)}$  beschrieben.<sup>[62]</sup> Anders als in dieser Verbindung, die diese Dynamik auch bei tiefen Temperaturen zeigt, spalten die Signale der Methyl- und Cp-Protonen von **20** beim Abkühlen auf. Unterhalb der Koaleszenztemperatur von  $-83^\circ\text{C}$  (200 MHz  $^1\text{H-NMR}$ ) findet man für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen am Aluminiumatom zwei Signale bei  $\delta = -0.55$  und  $-1.72$ . Drei H-Atome des Fünfrings ergeben ein Signal bei  $\delta = 7.01$ , das vierte Proton liefert eine Resonanz bei  $\delta = 5.00$ . Die Signale der Chinolyl-H-Atome, die zwischen  $\delta = 7.61$  und  $8.81$  liegen, zeigen bei Temperaturniedrigung nur eine leichte Verbreiterung.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ergeben die direkt an das Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen ein breites Signal bei  $\delta = -11.2$ . Für die tertiären C-Atome des Cyclopentadienyl-Rings und des Heterocyclus findet man insgesamt acht Signale zwischen  $\delta = 97.4$  und  $147.9$ . Die Resonanzen der quartären C-Atome liegen zwischen  $\delta = 129.3$  und  $137.0$ , wobei ein quartäres Kohlenstoffatom nicht detektiert werden konnte.

NMR-Verschiebungen im  $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektrum lassen direkt Schlüsse auf die Anzahl der an das Aluminiumatom gebundenen Liganden zu. Je niedriger die Koordinationszahl, desto größer ist die chemische Verschiebung.<sup>[64]</sup> Im  $^{27}\text{Al-NMR}$  von **20** erkennt man ein breites Signal bei  $\delta = 150$ , was auf das Vorliegen einer Koordinationszahl von vier deutet. Die gefundene Verschiebung stimmt gut mit Literaturwerten ähnlicher Verbindungen überein.<sup>[62]</sup> Somit liegt auch in Lösung eine Koordination des Chinolyl-Stickstoffatoms an das Zentralmetall vor.

Im EI-Massenspektrum wird bei  $m/z = 234$  der Basispeak detektiert, der durch Abspaltung einer Methylgruppe aus **20** entsteht. Die Abspaltung einer weiteren Methylgruppe liefert das Signal bei  $m/z = 218$ . Bei  $m/z = 192$  findet man schließlich noch den Peak für den freien Liganden **1**.

#### 3.4.2 Rhodium(I)- und Iridium(I)-bisethen-Komplexe

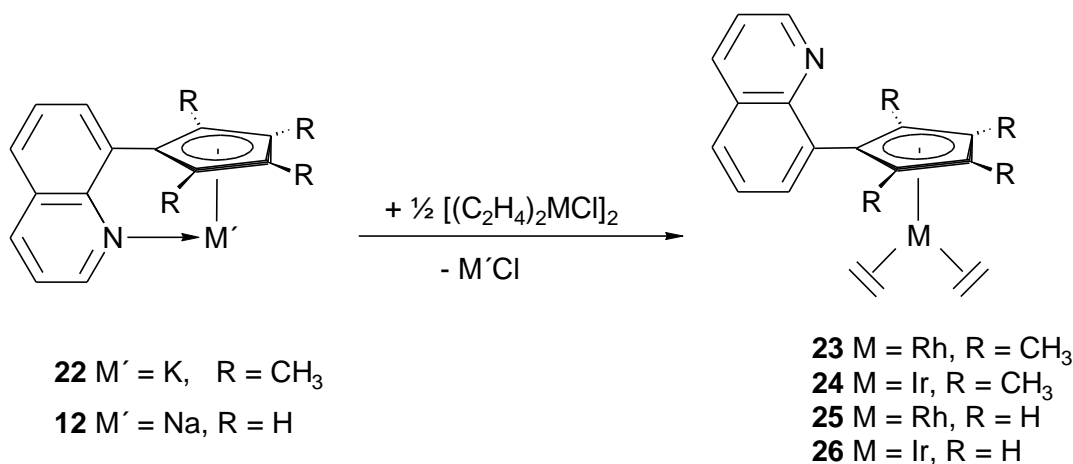
Ebenso wie Carbonyl-Liganden kann auch Ethen photochemisch aus Metallkomplexen abgespalten werden. Führt man die Bestrahlung in Gegenwart von Donormolekülen wie z.B. DMSO oder Triphenylphosphin durch, so wird die nach

Abspaltung des Alkenliganden freiwerdende Koordinationsstelle durch diese wieder besetzt.<sup>[65]</sup>

Die Bestrahlung des von R. Rudolph dargestellten Komplexes  $[\eta^5\text{-1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})\text{]rhodium(I)}$  (**23**) mit sichtbarem Licht in aromatischen Solventien wie z.B. Benzol ergibt eine sehr luftempfindliche, grüne Verbindung, deren genaue Konstitution bislang nicht aufgeklärt werden konnte. Läßt man die zunächst dunkelgrüne Lösung mehrere Stunden im Dunkeln unter Ethenatmosphäre stehen, hellt sie sich wieder auf. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , welches zwölf Stunden nach Bestrahlung aufgenommen wurde, zeigt die gleichen Signale wie das Ausgangsspektrum von **23**, die Ethensignale können jedoch nicht mehr beobachtet werden,<sup>[18,52]</sup> da die Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt wurden.

Iridiumverbindungen sind oftmals stabiler als ihre analogen Rhodiumkomplexe. Daher sollte der zu **23** analoge Iridiumkomplex  $[\eta^5\text{-1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})\text{]iridium(I)}$  (**24**) dargestellt und auf seine photochemische Reaktivität untersucht werden. Des weiteren sollten die zu **23** und **24** analogen Komplexe  $[\eta^5\text{-1-(8-Chinolyl)cyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})\text{]rhodium(I)}$  (**25**) und  $[\eta^5\text{-1-(8-Chinolyl)cyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})\text{]iridium(I)}$  (**26**) synthetisiert und der Einfluß der fehlenden Methylsubstituenten auf die photochemische Reaktivität der Komplexe getestet werden.

Die Synthese von **23** gelingt durch Reaktion von  $[\eta^5\text{-1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl}]$ kalium (**22**) mit Di- $\mu$ -chlorotetrakis(ethen)dirhodium(I).<sup>[18,52]</sup> In analoger Reaktion gelingt auch die Darstellung von  $[\eta^5\text{-1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})\text{]iridium(I)}$  (**24**) aus **22** und Di- $\mu$ -chlorotetrakis(ethen)diiridium(I).

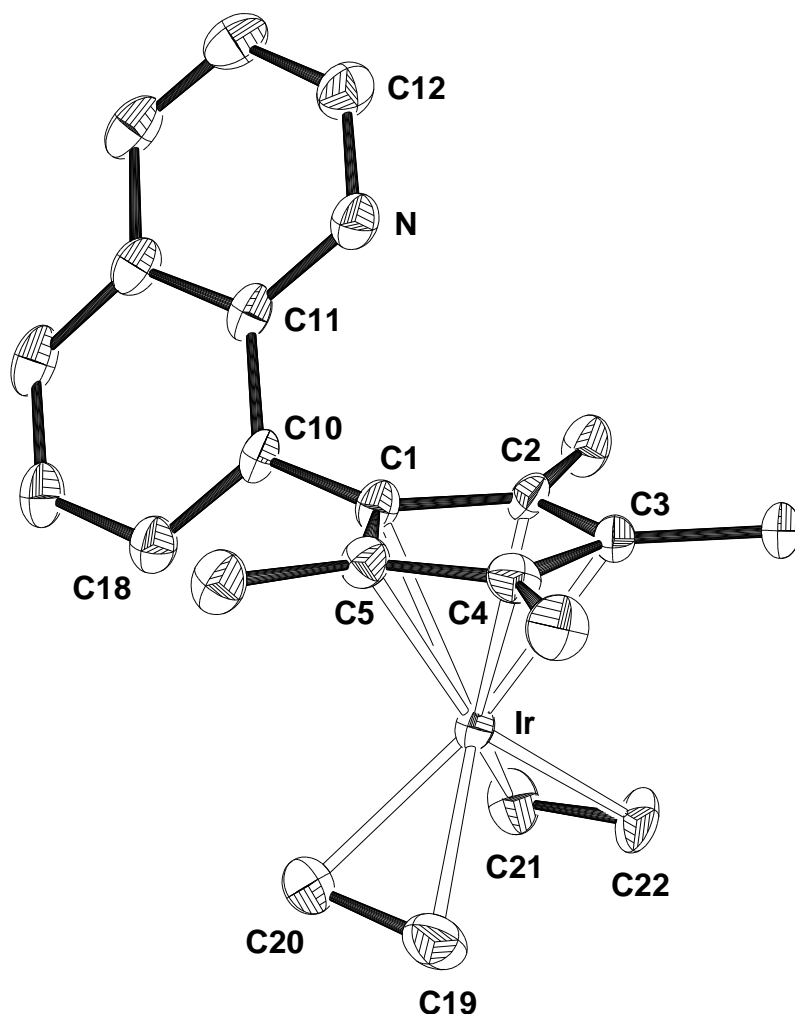


Die Umsetzung von  $[\eta^5\text{-}(8\text{-Chinolyl})\text{cyclopentadienyl}]\text{natrium}$  (**12**) mit Di- $\mu$ -chlorotetra-kis(ethen)dirhodium(I) bzw. mit Di- $\mu$ -chlorotetrakis(ethen)diiridium(I) liefert die Komplexe  $[\eta^5\text{-}(8\text{-Chinolyl})\text{cyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})]\text{rhodium(I)}$  (**25**) bzw.  $[\eta^5\text{-}(8\text{-Chinolyl})\text{cyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})]\text{iridium(I)}$  (**26**). Nach säulenchromatographischer Reinigung können die Komplexe **23** - **26** als gelbe Feststoffe in guten Ausbeuten erhalten werden.

Vom Iridiumkomplex **24** konnten bei Raumtemperatur aus einer Lösung in Toluol Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **24** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Abstände des Iridiumatoms zu den Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienyl-Rings liegen zwischen 2.214(5) und 2.295(5) Å, die Abstände zu den Kohlenstoffatomen der Ethenliganden sind etwas kürzer [2.110(5) und 2.118(5) Å]. Die Ebene des Cyclopentadienyl-Rings ist gegenüber der des Chinolylrests um 63.3° gedreht. Die Doppelbindungen der Ethenliganden sind gegenüber freiem Ethen (Bindungslänge 1.314 Å)<sup>[66]</sup> aufgeweitet und liegen bei 1.421(8) bzw. 1.428(9) Å. Damit ist der C-C-Abstand in den beiden Alkenliganden um etwa 0.02 Å länger als im analogen Rhodiumkomplex **23** [1.401(9) bzw. 1.404(9) Å]<sup>[52]</sup> was das Vorliegen einer stärkeren Metall-Ligand-Rückbindung in antibindende  $\pi^*$ -Orbitale der Ethenmoleküle im Falle des Iridiumkomplexes **24** zeigt. Dies entspricht genau der Erwartung, die sich nach Analyse der Protonen-NMR-Spektren der Verbindungen **25** und **26** ergibt (siehe Seite 49).

**Tabelle 16:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **24**

Abstände [Å]		Abstände [Å] / Winkel [°]		Winkel [°]	
Ir-C1	2.228(4)	Ir-C21	2.110(5)	C20-Ir-C21	86.9(2)
Ir-C2	2.221(5)	Ir-C22	2.117(5)	C18-C10-C1	121.7(4)
Ir-C3	2.269(4)	C19-C20	1.428(9)	C18-C10-C11	118.1(4)
Ir-C4	2.295(5)	C21-C22	1.421(8)	C11-C10-C1	120.0(4)
Ir-C5	2.214(5)	C19-Ir-C20	39.4(2)	C10-C11-N	117.7(4)
Ir-C19	2.117(6)	C21-Ir-C22	39.3(2)	C11-N-C12	117.7(5)
Ir-C20	2.118(5)	C19-Ir-C22	87.1(3)		



**Abbildung 18:** Molekülstruktur von **24** im Kristall  
(Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.)

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **25** ergeben die Protonen der Ethenliganden zwei breite Signale bei  $\delta = 1.16$  und  $2.66$ , während man diese Signale im Falle von **26** als die beiden Multipletts eines  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spektrums bei  $\delta = 0.67 - 0.77$  und  $2.35 - 2.45$  finden kann. Die Verbreiterung der Signale in **25** ist auf eine Rotation der Ethenliganden um die Metall-Ethen-Bindungsachse zurückzuführen, welche beim Iridiumkomplex **26** langsamer verläuft. Dies wird auch in den entsprechenden Cp-Komplexen gefunden.<sup>[67]</sup> Die chemischen Verschiebungen der Pseudotriplets der Cyclopentadienylprotonen unterscheiden sich bei beiden Komplexen kaum und liegen bei  $\delta = 5.31$  und  $6.34$  (**25**) bzw.  $\delta = 5.32$  und  $6.35$  (**26**). Dementsprechend ist auch die Lage der Signale der Chinolylwasserstoffatome bei beiden Verbindungen sehr ähnlich ( $\delta = 7.35$  bis  $8.92$ ).

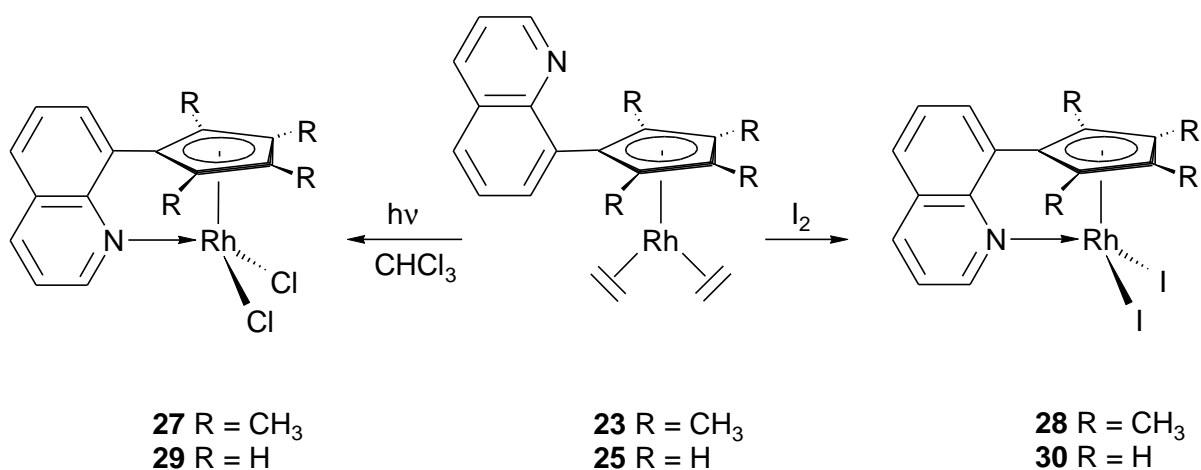


Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **25** ergeben die äquivalenten Ethen-C-Atome ein Dublett bei  $\delta = 39.3$  mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 13.3$  Hz, was gut mit in der Literatur beschriebenen Werten ähnlicher Komplexe übereinstimmt.<sup>[68]</sup> Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **26** findet man das entsprechende Signal als Singulett bei  $\delta = 20.1$ . Für die C-Atome des Cyclopentadienyl-Rings erhält man im Falle von **25** drei Dubletts bei  $\delta = 86.9$  ( $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 4.4$  Hz),  $89.4$  ( $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 3.9$  Hz) und  $104.5$  ( $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 3.9$  Hz), im Falle von **26** drei Singuletts bei  $\delta = 81.9$ ,  $84.6$  und  $100.3$ . Die Signale der Chinolyl-C-Atome liegen bei beiden Komplexen im normalen Bereich aromatischer C-Atome ( $\delta = 120.9$  bis  $145.9$ ).

Im EI-Massenspektrum von **25** wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 351$  mit einer Intensität von 1% detektiert. Schrittweise Ethenabspaltung liefert den Peak bei  $m/z = 323$  sowie den Basispeak bei  $m/z = 295$ . Im Falle von **26** wird der Molekülionenpeak nicht detektiert, der massenhöchste Peak bei  $m/z = 413$  entsteht durch Ethenabspaltung aus **26**, weitere Ethenabspaltung liefert den Basispeak bei  $m/z = 385$ .

### 3.4.3 Rhodium(III)halogen-Komplexe

Der Rhodium(I)-Komplex  $[\eta^5\text{-1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})\text{]rhodium(I)}$  (**23**) reagiert bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Chloroform oder durch Umsetzung mit elementarem Iod zu den entsprechenden Dihalogenkomplexen **27** bzw. **28**.<sup>[18,52]</sup> In ähnlicher Weise erhält man aus  $[\eta^5\text{-1-(8-Chinolyl)cyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})\text{]rhodium(I)}$  (**25**) die Komplexe **29** und **30**.



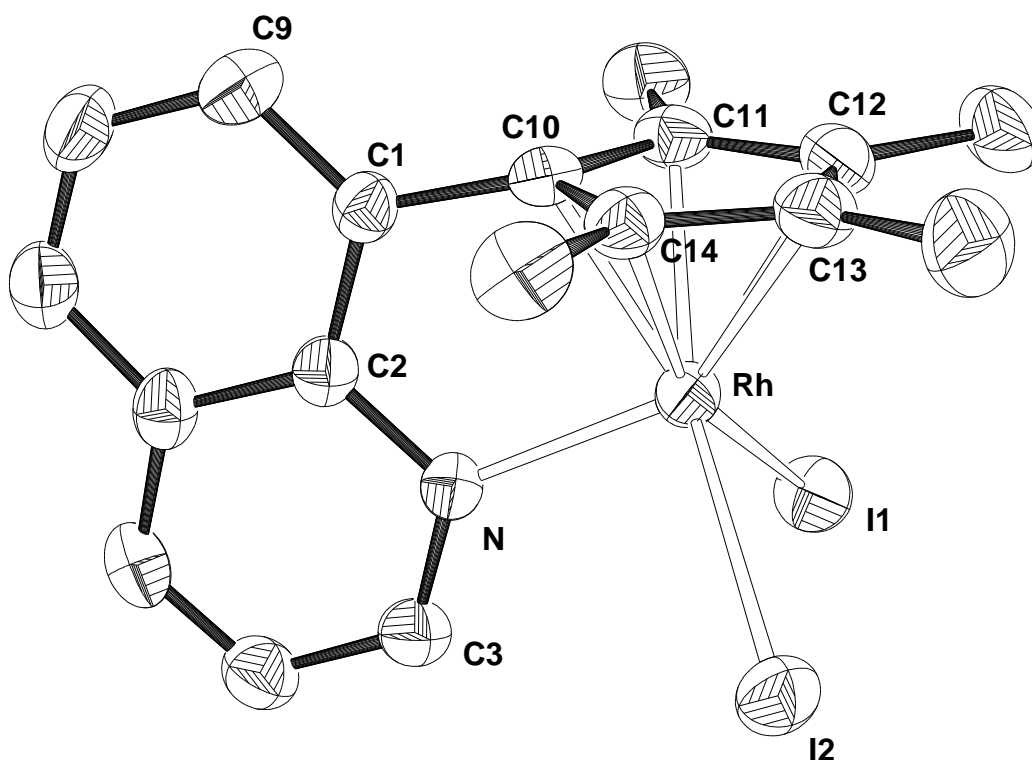
Im Gegensatz zu den tetramethylsubstituierten Derivaten **27** und **28**, die sich gut in polaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Dichlormethan lösen, zeichnen sich **29** und **30** durch eine sehr schlechte Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln aus, so daß von ihnen keine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erhalten werden konnten. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren findet man für die Cp-Protonen ein Pseudotriplett bei  $\delta = 5.92$  (für **29**) bzw.  $\delta = 5.84$  (für **30**). Das zweite erwartete Pseudotriplett zeigt eine weitere Aufspaltung durch die Kopplung mit dem Rhodiumatom ( $J(\text{Rh},\text{H}) \approx 0.5$  Hz) und wird bei  $\delta = 5.77$  (**29**) bzw.  $\delta = 5.97$  (**30**) gefunden. Zwischen  $\delta = 7.61$  und  $9.26$  liegen die Signale der Chinolylwasserstoffatome. Das dem Stickstoffatom benachbarte H-Atom zeigt eine Kopplung zum Rhodium von  $^3J(\text{Rh},\text{H}) = 1.7$  Hz, was die Koordination des N-Donors beweist.

In den EI-Massenspektren findet man den Molekülionenpeak nur im Falle der Iodverbindung **30**. Einfache Halogenabspaltung liefert bei beiden Komplexen den Basispeak bei  $m/z = 330$  (**29**) bzw.  $m/z = 549$  (**30**). Die weitere Abspaltung eines Halogenatoms liefert den Peak bei  $m/z = 295$ . In den Massenspektren der tetramethylsubstituierten Komplexe wird dagegen aus den Monohalogenfragmenten kein weiterer Halogenligand eliminiert sondern der entsprechende Halogenwasserstoff.<sup>[18,52]</sup>

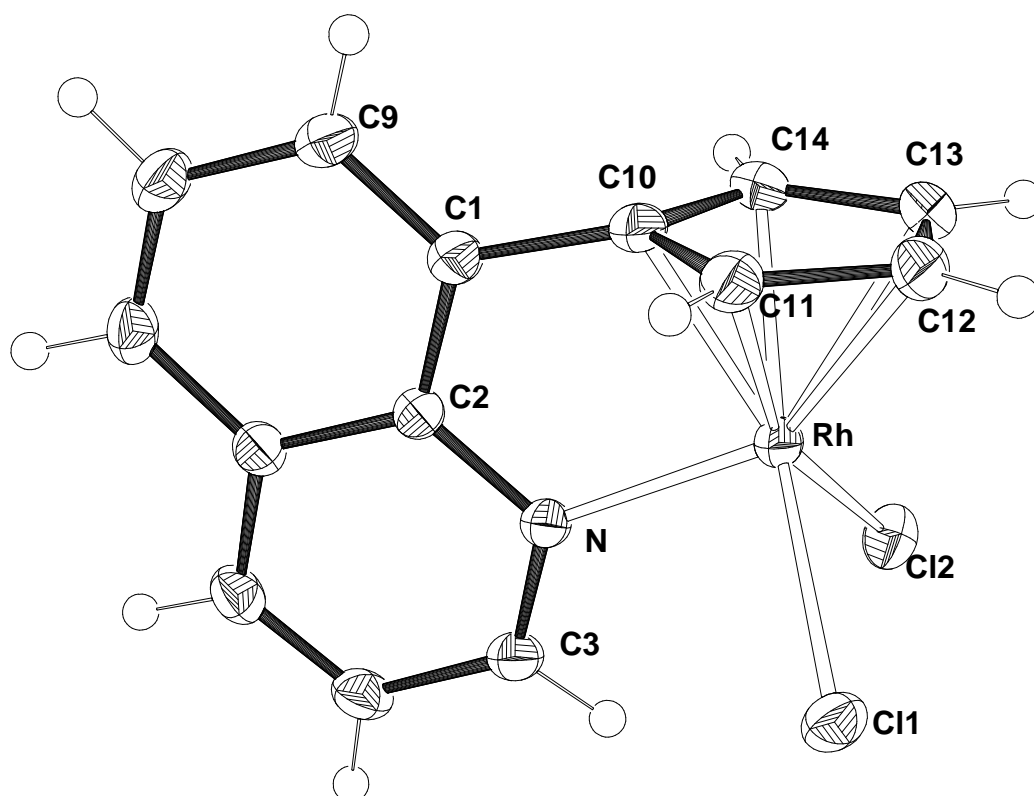
Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung **29** werden erhalten, indem **25** in Chloroform gelöst und mehrere Wochen unter Lichteinwirkung (Sonnenlicht) belassen wird. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte der Komplex **30** nicht kristallisiert werden. Hingegen werden vom Tetramethylderivat **28** leicht Kristalle aus einer Lösung in Chloroform bei Raumtemperatur erhalten. Die Komplexe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (**28**) bzw.  $P2_1/n$  (**29**). Die Röntgenstrukturanalyse beweist die Koordination des Stickstoffatoms an das Zentralmetall. Der Rhodium-Stickstoff-Abstand in **28** beträgt  $2.111(3)$  Å und ist damit ähnlich wie im entsprechenden Dichlorokomplex **27**.<sup>[52]</sup> In **29** wird eine Rh-N-Distanz von  $2.089(1)$  Å gefunden, die etwas kürzer als in ähnlichen Komplexen ist.<sup>[69]</sup> Die Abstände des Rhodiumatoms zu den Halogenid-Liganden betragen  $2.705(1)$  und  $2.704(1)$  Å (**28**) bzw.  $2.396(1)$  und  $2.377(1)$  Å (**29**). Die Bindungslängen des Metallatoms zu den Cp-C-Atomen liegen zwischen  $2.079(4)$  und  $2.207(4)$  Å (**31**) bzw.  $2.084(2)$  und  $2.190(2)$  Å. Hierbei zeigt die deutlich kürzere Bindungslänge Rh-C10, daß das Zentralmetall nicht genau unter dem Fünfring zentriert, sondern leicht zum Heterocyclus hin verschoben ist.

Vergleicht man die gefundenen Abstände in **29** mit denen im tetramethylsubstituierten Komplex **27**,<sup>[52]</sup> so fällt auf, daß sich die Abstände des Rhodiumatoms zu den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen in beiden Verbindungen nur wenig unterscheiden. Dagegen sind in **29** der Rh-N-Abstand um 0.02 Å und die Rh-Cl-Abstände um 0.02 und 0.03 Å kürzer als in **27**. Dies läßt sich damit erklären, daß die Methylgruppen in **27** eine höhere Elektronendichte am Zentralmetall ergeben und dadurch die übrigen Liganden schwächer gebunden werden.

Der Chinolylrest steht mit einem Winkel von 87.1° (**28**) bzw. 86.2° (**29**) nahezu senkrecht zur Ebene des Cyclopentadienyl-Rings. Er ist leicht zum Metall hin abgewinkelt, was durch die Winkel am C1-Atom gezeigt wird. So ist der Winkel C10-C1-C2 gegenüber dem Idealwert von 120° auf 116.7(3)° (**28**) bzw. 116.3(2)° (**29**) verringert und der Winkel C10-C1-C9 in beiden Verbindungen auf 124.3° aufgeweitet. Die Winkelsumme von 360° am Stickstoffatom zeigt, daß dieses genau in der Ebene liegt, die von C2, C3 und Rh aufgespannt wird und somit optimal an das Metall binden kann.



**Abbildung 19:** Molekülstruktur von **28** im Kristall  
(Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.)

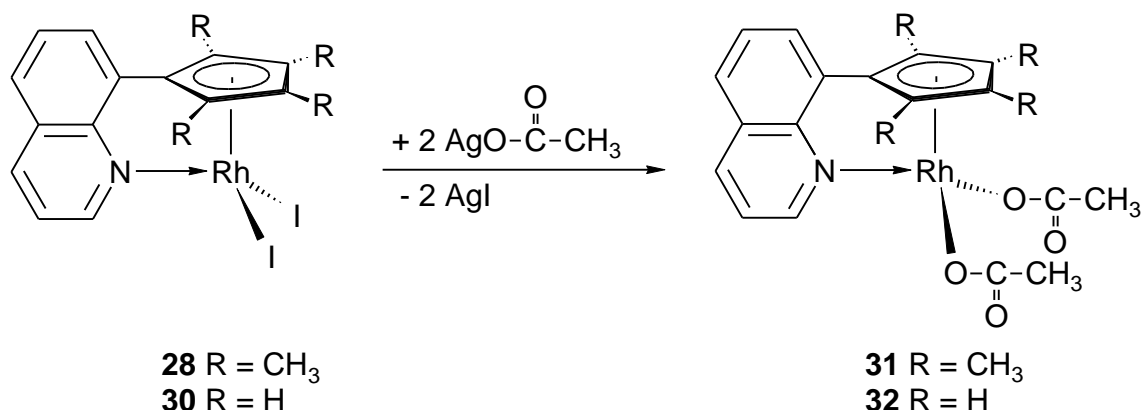
Abbildung 20: Molekülstruktur von **29** im KristallTabelle 17: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **28** und **29**

Abstände [Å]	28 (X = I)	29 (X = Cl)	Winkel [°]	28 (X = I)	29 (X = Cl)
Rh-N	2.111(3)	2.089(1)	N-Rh-X1	92.6(1)	89.7(1)
Rh-X1	2.705(1)	2.396(1)	N-Rh-X2	92.8(1)	91.3(1)
Rh-X2	2.704(1)	2.377(1)	X1-Rh-X2	93.7(1)	89.4(1)
Rh-C10	2.079(4)	2.084(2)	C2-N-Rh	113.1(3)	113.3(1)
Rh-C11	2.152(4)	2.128(2)	C3-N-Rh	128.8(3)	127.3(1)
Rh-C12	2.197(4)	2.190(2)	C2-N-C3	118.1(3)	119.5(2)
Rh-C13	2.207(4)	2.177(2)	C2-C1-C10	116.7(3)	116.3(2)
Rh-C14	2.138(4)	2.117(2)	C9-C1-C10	124.3(4)	124.3(2)
			C9-C1-C2	119.0(4)	119.4(2)

### 3.4.4 Rhodium(III)acetat-Komplexe

Die Umsetzung der Iodkomplexe **28** bzw. **30** mit zwei Äquivalenten Silberacetat führt zu den beiden Acetatkomplexen Diacetato[ $\eta^5$ -1-(8-chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]rhodium(III) (**31**) und Diacetato[ $\eta^5$ -(8-chinolyl)cyclopentadienyl]rhodium(III) (**32**) in guten bis sehr guten Ausbeuten. Die Substitution der Iodid-Liganden gegen die Acetat-Liganden erfolgt hierbei unter Erhalt der Stickstoffkoordination an das Rhodiumatom.

Die Einführung der organischen Liganden wirkt sich in großem Maße auf die Eigenschaften der Komplexe aus, was sich besonders im Vergleich von **32** mit **30** zeigt. So ist **32** wesentlich besser in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Chloroform, Dichlormethan oder sogar Toluol, löslich als **30**. Die Komplexe **31** und **32** sind jedoch nicht nur gut in organischen Solventien, sondern auch in Wasser löslich.



Die IR-Spektren der beiden Acetatkomplexe **31** und **32** treten intensive Banden bei 1624 (**31**) bzw. 1616 (**32**)  $\text{cm}^{-1}$  für die asymmetrische Valenzschwingung der Carboxylgruppen auf. Zwischen 1309 und 1366  $\text{cm}^{-1}$  findet man die  $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ -Banden. Das erhaltene Bandenmuster ist charakteristisch für monodentate Carboxylat-Liganden.<sup>[70]</sup>

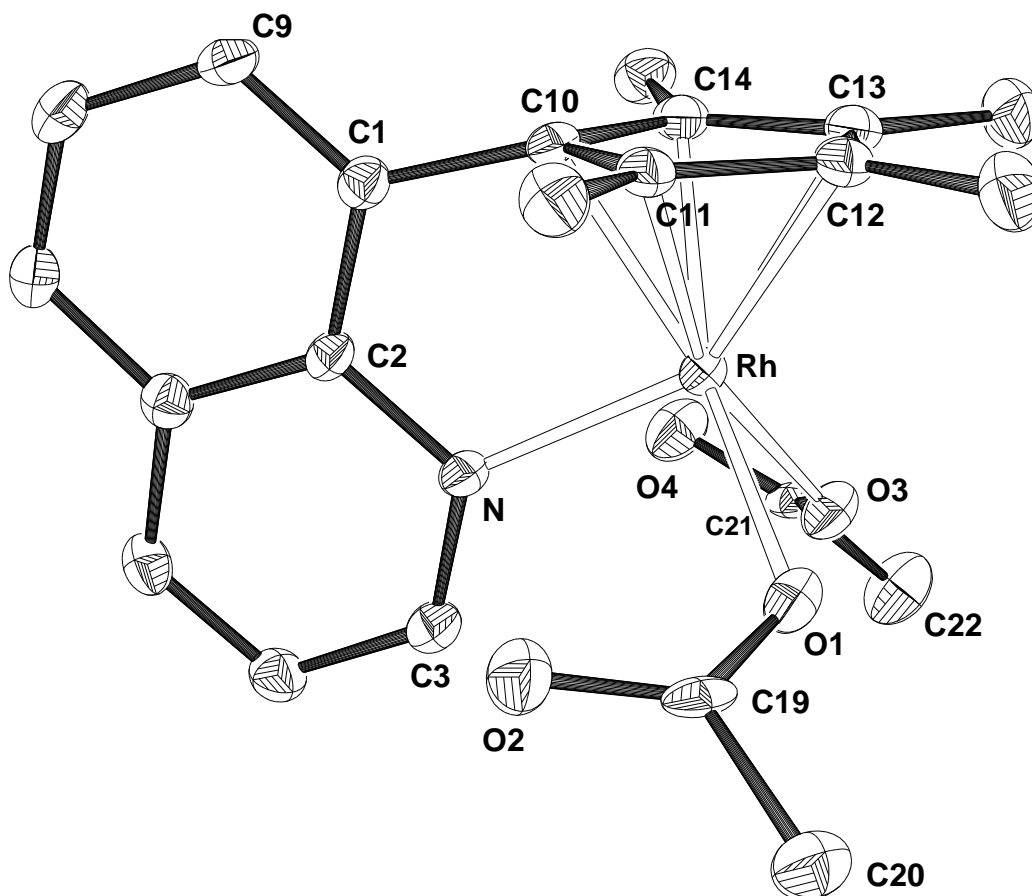
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **31** ergeben die Methylgruppen am Fünfring zwei Singulett bei  $\delta = 1.60$  und  $1.75$ . Das Singulett bei  $\delta = 2.04$  kann den  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Acetat-Liganden zugeordnet werden. Die Signale der Chinolylprotonen erscheinen im für aromatische Wasserstoffatome normalen Bereich zwischen

$\delta = 7.45$  und  $8.26$ . Das Signal bei  $\delta = 8.12$  zeigt zusätzlich zu den H,H-Kopplungen noch eine H,Rh-Kopplung mit einer Kopplungskonstanten von  $1.5$  Hz, die das Vorliegen einer N-Rh-Wechselwirkung belegt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **32** findet man für die CH-Gruppen des Cp-Rings zwei Multipletts bei  $\delta = 5.89 - 5.95$  und  $6.02 - 6.08$ . Die übrigen Signale unterscheiden sich nicht stark von denen in **31**.

Von Verbindung **31** konnten beim Einengen einer Dichlormethanolösung Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Der Rh-N-Abstand ist mit  $2.079(2)$  Å um  $0.03$  Å kürzer als im Iodkomplex **28**. Ebenso sind die Abstände des Zentralmetalls zu den entsprechenden C-Atomen des Cp-Rings kürzer als in **28**. Die Rh-O-Abstände betragen  $2.104(2)$  bzw.  $2.098(2)$  Å und unterscheiden sich damit nicht wesentlich von denen in  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .<sup>[70]</sup> Das Zentralmetall ist wie in den Komplexen **28** und **29** nicht genau unter dem Cp-Ring zentriert, sondern etwas zum Heterocyclus verschoben, der seinerseits leicht zum Metall hin abgewinkelt ist. Dies kommt durch den kurzen Bindungsabstand Rh-C10 ( $2.067(2)$  Å) zum Ausdruck. Der Chinolytring nimmt einen Winkel von  $86.3^\circ$  zum Fünfring ein. Die Winkelsumme um das Stickstoffatom beträgt genau  $360^\circ$ , so daß eine optimale Wechselwirkung seines freien Elektronenpaars mit dem Zentralmetall möglich ist.

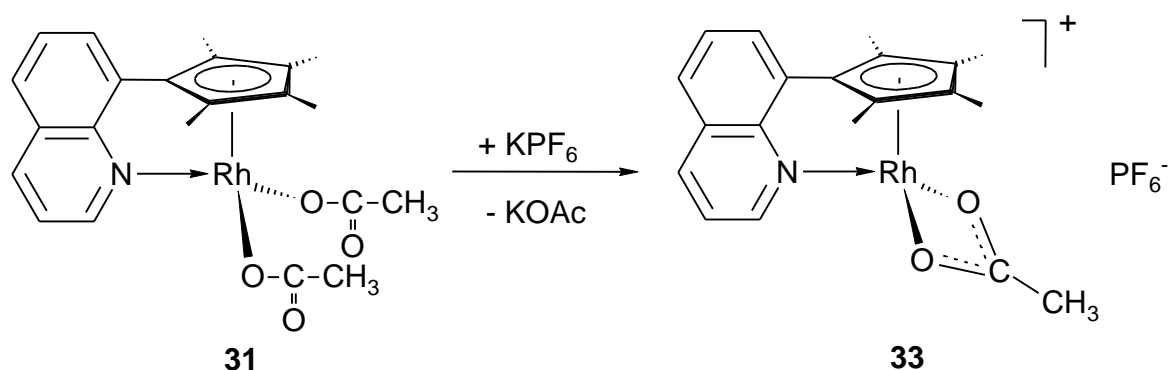
**Tabelle 18:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **31**

Abstände [Å]		Abstände [Å] / Winkel [°]		Winkel [°]	
Rh-N	2.079(2)	Rh-C13	2.177(2)	C3-N-Rh	127.8(2)
Rh-O1	2.104(2)	Rh-C14	2.123(2)	C2-N-C3	119.1(2)
Rh-O3	2.098(2)	N-Rh-O1	96.1(1)	C2-C1-C10	115.9(2)
Rh-C10	2.067(2)	N-Rh-O3	93.4(1)	C9-C1-C10	125.0(2)
Rh-C11	2.114(2)	O1-Rh-O3	79.2(1)	C9-C1-C2	119.1(2)
Rh-C12	2.177(2)	C2-N-Rh	113.1(1)		



**Abbildung 21:** Molekülstruktur von **31** im Kristall  
(Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.)

Ebenso wie der (8-Chinolyl)cyclopentadienyl-Ligand (**1**) enthält auch der Acetatligand eine zweite Donorfunktion, die bei Bedarf an ein Metallzentrum koordinieren kann. Rhodiumkomplexe dieser beiden bidentaten Liganden könnten gute Homogenkatalysatoren für die Hydrierung von Olefinen darstellen, da zwei potentielle freie Koordinationsstellen, die durch die chelatisierenden Liganden geschützt sind, zur Verfügung stehen (siehe Seite 73, Kap. 3.7). Wie für ähnliche Komplexe beschrieben<sup>[70]</sup> gelingt die Darstellung von  $\eta^2$ -Acetato[ $\eta^5$ -(8-chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]rhodium(III) (**33**) durch Umsetzung von **31** mit Kaliumhexafluorophosphat in 96% Ausbeute. Die entsprechende Reaktion mit **32** und  $\text{KPF}_6$  gelingt dagegen nicht.



Die chelatisierende  $\eta^2$ -Koordination der Carboxylatgruppe in **33** wird eindeutig durch das IR-Spektrum bewiesen, da die intensiven Banden der monodentaten Carboxyl-Liganden nicht mehr beobachtet werden. Dagegen treten weniger intensive Banden bei 1379, 1412, 1466 und 1507  $\text{cm}^{-1}$  auf.<sup>[70]</sup>

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man für die paarweise äquivalenten Methylgruppen am Cp-Ring zwei Singulets bei  $\delta = 1.50$  und 1.86. Die Methylgruppe des Acetat-Liganden ergibt ein Singulett bei  $\delta = 2.15$ . Die Signale der Chinolyl-H-Atome liegen zwischen  $\delta = 7.66$  und 8.62.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ergeben die Methylgruppen am Fünfrings zwei Signale bei  $\delta = 9.2$  und 9.3. Die Resonanz der  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Acetat-Liganden erscheint bei  $\delta = 23.8$ . Die Signale der quartären C-Atome des Cp-Rings ( $\delta = 90.6, 100.7, 106.2$ ) sind durch die Kopplung mit dem Rhodiumatom zu Dubletts aufgespalten. Für die Chinolyl-C-Atome findet man die erwarteten neun Resonanzen zwischen  $\delta = 123.5$  und 157.3. Bei  $\delta = 189.4$  wird das Signal der Carboxylfunktion detektiert.

Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum findet man bei  $m/z = 410$  den Peak für das Kation von **33** mit einer Intensität von 31%. Die Abspaltung des Acetat-Liganden ergibt den Basispeak bei  $m/z = 350$ .

### 3.4.5 Rhodiumcarbonyl-Komplexe

Die Synthese von Dicarbonyl[ $\eta^5$ -1-(8-chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]-rhodium(I) (**34**) gelang bereits während der Diplomarbeit durch Umsetzung von [1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]kalium mit Tetracarboxyldi- $\mu$ -chlorodihydridorhodium(I).<sup>[52]</sup> Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **34** konnten



bei Raumtemperatur aus einer Toluollösung erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Wie erwartet, tritt in **34** keine Koordination des Stickstoffatoms an das Zentralmetall auf. Die Ebene des Heterocyclus ist gegenüber dem Fünfring um  $75.4^\circ$  gedreht. Die Abstände der Carbonyl-C-Atome zum Rhodiumatom betragen  $1.85 \text{ \AA}$  und zum Sauerstoffatom  $1.15 \text{ \AA}$ . Letztere sind damit etwas länger als in Dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(I).<sup>[71]</sup>

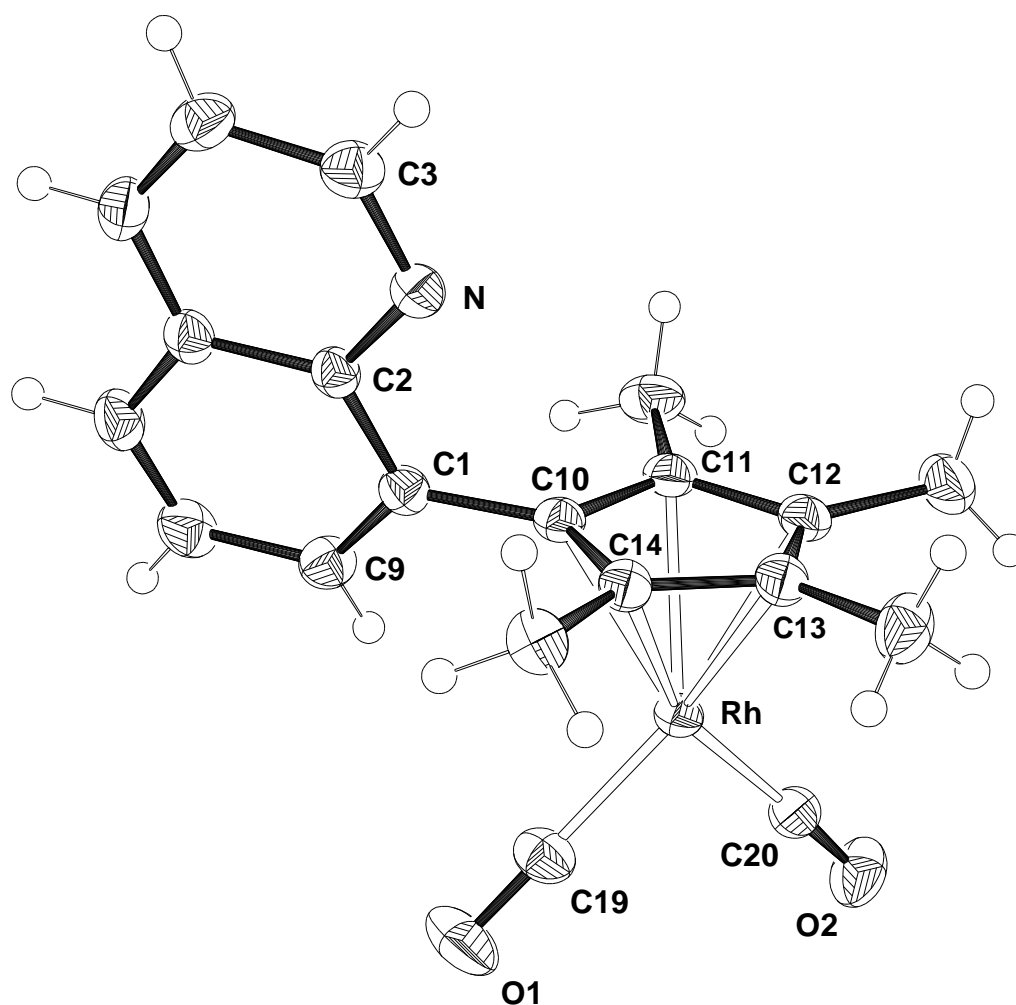


Abbildung 22: Molekülstruktur von **34** im Kristall

**Tabelle 19:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **34**

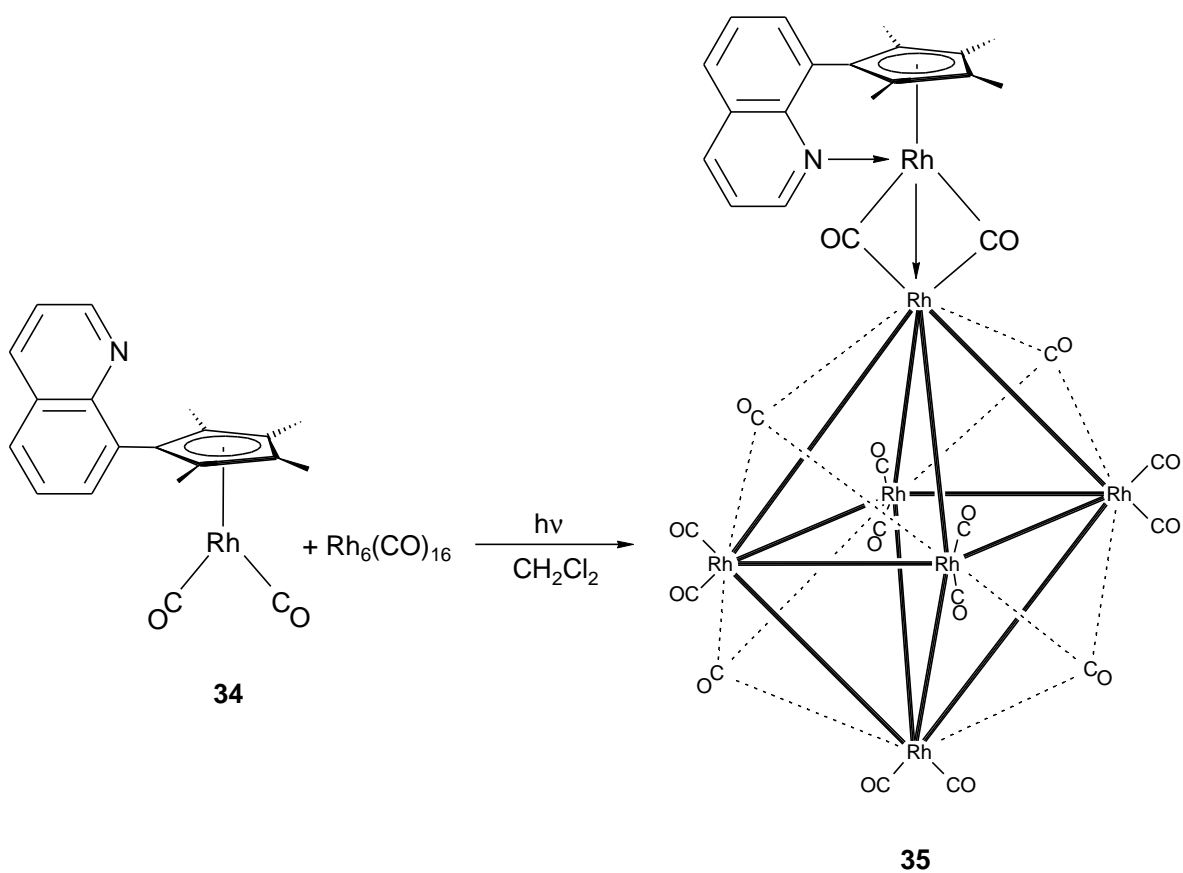
Abstände [Å]		Winkel [°]	
Rh-C10	2.245(2)	C19-Rh-C20	89.1(1)
Rh-C11	2.277(2)	O1-C19-Rh	177.8(2)
Rh-C12	2.227(2)	O2-C20-Rh	176.9(2)
Rh-C13	2.308(2)	C2-N-C3	117.3(2)
Rh-C14	2.279(2)	N-C2-C1	118.2(1)
Rh-C19	1.852(2)	C2-C1-C9	118.6(2)
Rh-C20	1.854(2)	C2-C1-C10	118.3(1)
O1-C19	1.147(2)	C9-C1-C10	123.0(2)
O2-C20	1.152(2)	Cp-Chinolin	75.4

Im Verlauf der Diplomarbeit wurde  $[\eta^5\text{-1-(8-Chinoly)}\text{-}2,3,4,5\text{-tetramethylcyclopentadienyl}]\text{rhodium-di-}\mu\text{-carbonyl-hexarhodiumtetradekacarbonyl}$  (**35**) als Nebenprodukt erhalten, jedoch gelang weder die gezielte Synthese noch die vollständige Charakterisierung. Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher eine Syntheseroute zur gezielten Darstellung des Clusters **35** erarbeitet werden.

Bestrahlt man eine Lösung von Dicarbonyl $[\eta^5\text{-1-(8-chinoly)}\text{-}2,3,4,5\text{-tetramethylcyclopentadienyl}]\text{rhodium(I)}$  (**34**) in Dichlormethan in Gegenwart von  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  mit sichtbarem Licht, so kann **35** in 65% Ausbeute als dunkelroter Feststoff isoliert werden.

Im IR-Spektrum von **35** findet man im Carbonylbereich neben einem sehr intensiven Signal bei  $\tilde{\nu} = 2055 \text{ cm}^{-1}$  drei weniger intensive Absorptionen bei  $\tilde{\nu} = 2089, 2077$  und  $2023 \text{ cm}^{-1}$  für die terminalen CO-Liganden. Bei  $\tilde{\nu} = 1804$  und  $1777 \text{ cm}^{-1}$  erscheinen zwei Banden für die  $\mu^2$ - und  $\mu^3$ -verbrückenden Carbonyle. Aufgrund der niedrigen Symmetrie von **35** konnten die Banden nicht weiter zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **35** ergeben die vier Methylgruppen am Cp-Ring zwei Signale bei  $\delta = 1.68$  und  $1.81$ . Die Signale der sechs aromatischen Chinolylprotonen liegen im Bereich von  $\delta = 7.47$  bis  $8.23$ . Das Signal bei  $\delta = 8.15$ , welches vom  $\text{H}^2$ -Atom stammt, weist eine Kopplung zum Rhodiumatom auf [ $^3J(\text{H}^2, \text{Rh}) = 1.9 \text{ Hz}$ ], die das Vorliegen einer Koordination des N-Atoms an das Metallatom zeigt.



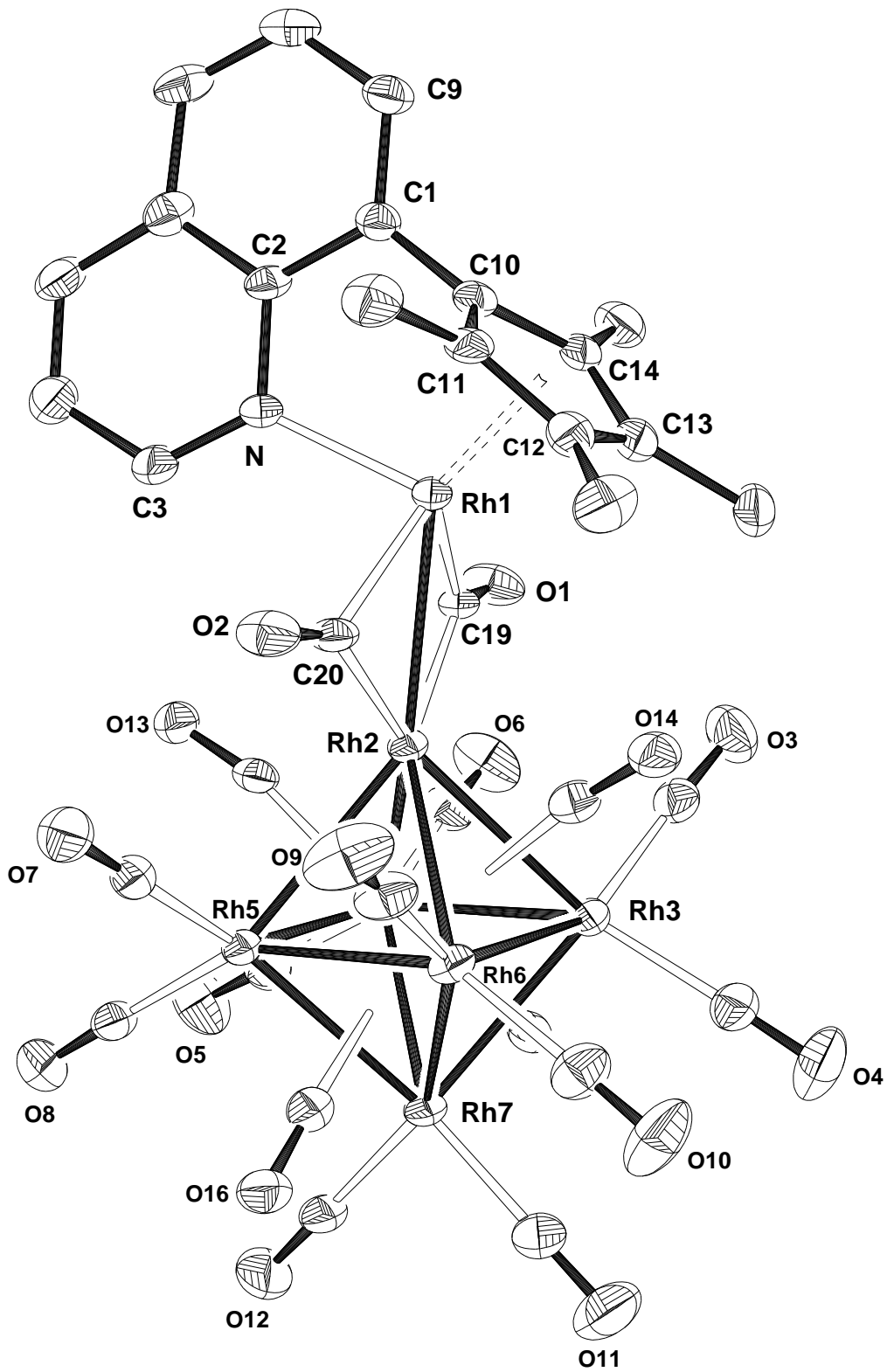
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR findet man für die Cp-Methylgruppen zwei intensive Signale bei  $\delta = 8.3$  und  $8.9$ . Für die quartären C-Atome des Fünfrings werden drei Dubletts bei  $\delta = 102.9$ ,  $106.3$  und  $121.1$  mit Kopplungskonstanten von  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 5.4$ ,  $4.4$  und  $6.9$  Hz detektiert. Die Signale der Chinolyl-C-Atome liegen im für aromatische Verbindungen erwarteten Bereich zwischen  $\delta = 123.4$  und  $158.9$ . Zwischen  $\delta = 180.1$  und  $186.5$  findet man die Resonanzen der terminalen CO-Liganden. Das bei  $\delta = 221.5$  auftretende Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 42.8$  und  $36.9$  Hz kann den beiden  $\mu^2$ -CO-Liganden zugeordnet werden, während die flächenverbrückenden Carbonyle ein Multiplett bei  $\delta = 235.0 - 237.0$  ergeben.

Im FD-Massenspektrum findet man als Basispeak den Molekülionenpeak bei  $m/z = 1416$ .

**Tabelle 20:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **35**

Abstände [Å]				Winkel [°]	
Rh1-N	2.155(4)	Rh2-Rh3	2.819(1)	C2-N-Rh1	113.4(3)
Rh1-C10	2.123(4)	Rh2-Rh4	2.827(1)	C3-N-Rh1	129.0(3)
Rh1-C11	2.227(4)	Rh2-Rh5	2.812(1)	C2-N-C3	117.6(4)
Rh1-C12	2.309(4)	Rh2-Rh6	2.832(1)	C9-C1-C2	119.6(4)
Rh1-C13	2.280(4)	Rh3-Rh4	2.704(1)	C9-C1-C10	123.8(4)
Rh1-C14	2.255(4)	Rh3-Rh6	2.806(1)	C2-C1-C10	116.4(4)
Rh1-C19	2.042(4)	Rh4-Rh5	2.792(1)	Rh1-C19-Rh2	85.5(2)
Rh1-C20	2.063(4)	Rh5-Rh6	2.701(1)	Rh1-C19-O1	133.5(3)
Rh1-Rh2	2.761(1)	Rh7-Rh3	2.757(1)	Rh2-C19-O1	140.9(3)
Rh2-C19	2.024(4)	Rh7-Rh4	2.753(1)	Rh1-C20-Rh2	85.3(2)
Rh2-C20	2.010(4)	Rh7-Rh5	2.752(1)	Rh1-C20-O2	131.0(3)
C19-O1	1.156(5)	Rh7-Rh6	2.751(1)	Rh2-C20-O2	143.7(4)
C20-O2	1.150(5)				

Aus einer Toluollösung konnten bei  $-28^{\circ}\text{C}$  Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex **35** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei fehlgeordneten Molekülen Toluol in der asymmetrischen Einheit. Die Abstände des Rh1-Atoms zu den Cyclopentadienyl-C-Atomen reichen von 2.123(4) bis 2.309(4) Å und liegen damit fast alle im Bereich, der auch in **34** gefunden wird. Der besonders kurze Abstand zum Atom C10 kommt durch zwei Effekte zustande. Zum einen liegt das C10 Atom 0.06 Å unter der Ebene des Fünfrings und zum anderen ist das Rh1-Atom nicht genau unter dem Fünfring zentriert ist, sondern zum Heterocyclus hin verschoben ist. Der Rh1-N-Abstand beträgt 2.155(4) Å und ist damit um 0.044 Å länger als im Iodkomplex **28**. Dies deutet auf eine schwächere Metall-Stickstoff-Wechselwirkung in **35** hin. Dies wird auch erwartet, da das entsprechende Rhodiumatom in **35** in der Oxidationsstufe +I vorliegt, während es in **28** die Oxidationsstufe +III besitzt. Stickstoff als harte Lewis-Base bildet nach dem Pearson-Konzept eine stärkere Wechselwirkung zu dem harten Rh(III)- als zu dem weicheren Rh(I)-Zentrum.<sup>[9]</sup>



**Abbildung 23:** Molekülstruktur von **35** im Kristall  
(Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.)

Der Abstand von Rh1 zu dem zum Cluster gehörenden Rh2-Atom liegt mit 2.761(1) Å im oberen Bereich der für carbonylverbrückte Rh-Rh-Einfachbindungen gefundenen Bindungslängen (2.544 - 2.822 Å).<sup>[72]</sup> Betrachtet man die Zahl der Valenzelektronen von Rh1, so stellt man fest, daß dieses schon ohne die Berücksichtigung der Metall-Metall-Bindung 18 Elektronen aufweist. Das oktaedrische Clustergerüst verliert jedoch durch die Verbrückung der beiden Carbonyl-Liganden zwei Elektronen, so daß es nicht mehr die nach den Wade'schen Regeln erforderlichen 14 Gerüstbindungselektronen (GE) aufweist.<sup>[73]</sup> Dieser Elektronenmangel kann durch eine Rh1→Rh2-Donorbindung, wie sie auch in der Literatur diskutiert wird, ausgeglichen werden.<sup>[74-76]</sup> Somit erhält der Cluster wieder die nach den Wade'schen Regeln für eine closo-Struktur erforderliche Elektronenzahl:

5	Rh(CO) <sub>2</sub>	5 GE
1	Rh(μ <sub>2</sub> -CO) <sub>2</sub>	-1 GE
4	μ <sub>3</sub> -CO	8 GE
1	Rh→Rh (2 Elektronen-Donorbindung)	2 GE
		14 GE

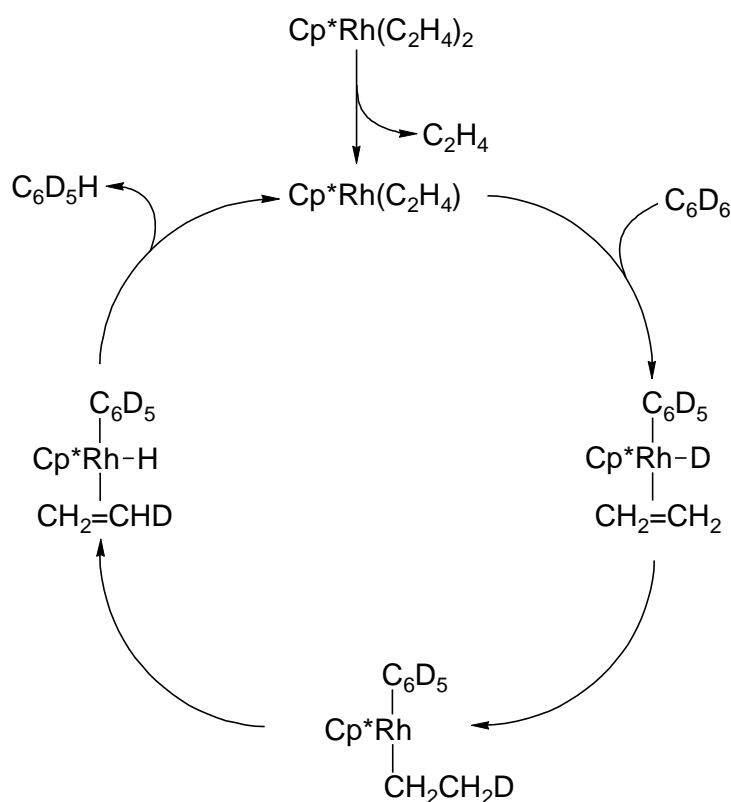
Weiterhin sehr auffallend ist die asymmetrische Anordnung der Carbonyl-Brückenliganden. Die Abstände der Brücken-Kohlenstoffatome C19 und C20 zu Rh2 sind mit 2.024(4) bzw. 2.010(4) Å deutlich kürzer als zu Rh1 (2.042(4) bzw. 2.063(4) Å). Dies bedingt auch Unterschiede in den Rh-C-O-Winkeln. Die Werte für Rh1-C-O (133.5(3) bzw. 131.0(3)°) und Rh2-C-O (140.9(3) bzw. 143.7(4)°) differieren um durchschnittlich 10.1° und verdeutlichen damit die Abwinkelung der CO-Gruppen in Richtung auf Rh1. Vergleichbare Anordnungen der M<sub>2</sub>(μ-CO)<sub>2</sub>-Einheit findet man auch in Cp(PPh<sub>3</sub>)Rh(μ-CO)<sub>2</sub>RhCp<sup>[75]</sup> und in Cp\*(P(OMe)<sub>3</sub>)Rh(μ-CO)<sub>2</sub>RhCp\*.<sup>[76]</sup> Durch das zusätzliche Rhodiumatom besitzt das Rh<sub>6</sub>-Clustergerüst in **35** nicht mehr die ideale oktaedrische Geometrie wie der verwandte Cluster Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> mit Metall-Metall-Abständen von 2.776(1) Å.<sup>[77]</sup> Die Rh-Rh-Bindungsabstände in **35** reichen von 2.701(1) bis 2.832(1) Å, wobei die Distanzen der vier Rhodiumatome zu Rh7 mit durchschnittlich 2.753 Å deutlich kürzer sind als zu Rh2 (2.823 Å). Ebenso weisen die Bindungen der Atome Rh3 bis Rh6 untereinander verschiedene Längen auf,

wobei die Abstände Rh3-Rh4 (2.704(1) Å) und Rh5-Rh6 (2.701(1) Å) gegenüber Rh4-Rh5 (2.792(1) Å) und Rh3-Rh6 (2.806(1) Å) recht kurz sind.

### 3.5 Photochemisch induzierte C-H-Aktivierung mit Rhodium- und Iridium-bisethen-Komplexen

Wie bereits erwähnt ergibt die Bestrahlung des Komplexes **23** mit sichtbarem Licht in deuteriertem Benzol unter Luftausschluß einen Farbwechsel der Lösung von gelb nach grün. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man einen kompletten Satz neuer Signale. Eine vollständige Umsetzung des Bisethenkomplexes **23** zu der grünen Verbindung **36** gelingt nur in sehr verdünnten Lösungen, da durch die intensive Farbe der Lösung zuviel Licht der zur Reaktion nötigen Wellenlänge absorbiert wird, so daß keine weitere Reaktion mehr stattfinden kann. Unter Lichtausschluß hellt sich die dunkelgrüne Lösung nach mehreren Stunden wieder auf. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt dann wieder die gleichen Signale wie das Ausgangsspektrum von **23** mit Ausnahme der Signale der Ethenprotonen, die nicht mehr detektiert werden können.<sup>[18]</sup> Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, daß ein vollständiger Austausch der Wasserstoffatome an den beiden Ethenliganden durch Deuterium stattgefunden hat. Des weiteren muß aber auch eine teilweise Substitution der aromatischen H-Atome stattgefunden haben, denn als Basispeak tritt nicht das  $[\eta^5\text{-1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl}]$ rhodium-Fragment bei  $m/z = 351$  auf, sondern ein um drei Massenzahlen höherer Peak bei  $m/z = 354$ . Solche H/D-Austauschreaktionen des Lösungsmittels  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit dem koordinativ gebundenen Olefin sind auch bei  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  und  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  bekannt, die Reaktion wird hierbei jedoch thermisch induziert.<sup>[78]</sup> Bei photochemischer Reaktionsführung kann dagegen kein einheitliches Reaktionsprodukt identifiziert werden.<sup>[79,80]</sup> Der Mechanismus des H/D-Austauschs wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht und läßt sich wie folgt beschreiben.<sup>[78]</sup> Die Dissoziation eines Ethenliganden stellt den ersten Schritt dar. Danach erfolgt die oxidative Addition eines Benzolmoleküls an den elektronisch ungesättigten  $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)$ -Komplex. Die Insertion des Alkenliganden in die Rh-D-Bindung ergibt eine Ethyl-Rhodium-Spezies. Durch anschließende Übertragung eines H-Atoms auf das Rh-Atom entsteht ein Phenylrhodiumhydrid-Komplex, aus dem reaktiv Benzol abgespalten wird. Analog

zu diesem Schema verlaufen die weiteren H/D-Austauschreaktionen. Ein Einbau von Deuterium in die Methylgruppen am Fünfring wird dagegen nicht beobachtet.<sup>[78]</sup> In **23** findet auch ein teilweiser H/D-Austausch am Chinolytring statt. Der Heterocyclus kann somit wie Benzol oxidativ an das Rhodiumatom addiert werden. Anschließend erfolgt eine Deuterium-Übertragung von koordiniertem  $C_2D_4$  und die reduktive Eliminierung des Chinolytrings. Solche ein Deuteriumeinbau in ein aromatisches Ringsystem wird auch bei der thermischen Reaktion von  $CpRh(C_2H_4)_2$  mit Deuterobenzol beobachtet, bei der auch ein H/D-Austausch am Cyclopentadienyl-Ring stattfindet.<sup>[78]</sup>

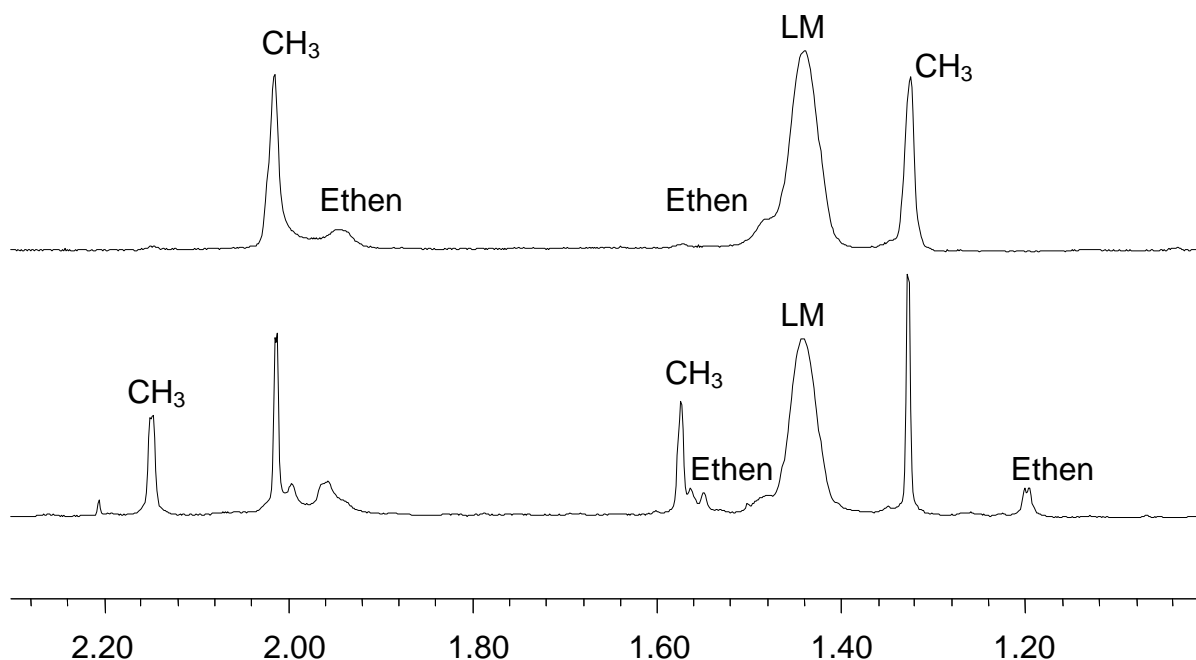


**Schema 1:** Mechanismus für den H/D-Austausch zwischen  $C_6D_6$  und  $Cp^*Rh(C_2H_4)_2$ <sup>[78a]</sup>

Führt man die Bestrahlung von **23** nicht in  $C_6D_6$  sondern in deuteriertem Cyclohexan durch, so entsteht ebenfalls die grüne Verbindung **36**, die unter Ethenatmosphäre bei Abwesenheit von Licht zum Edukt zurück reagiert. Dies kann beliebig oft wiederholt werden und auch nach mehreren Bestrahlungszyklen bleiben in den NMR-Spektren des zurückgebildeten Bisethenkomplexes **23** alle Signale erhalten. Demzufolge findet

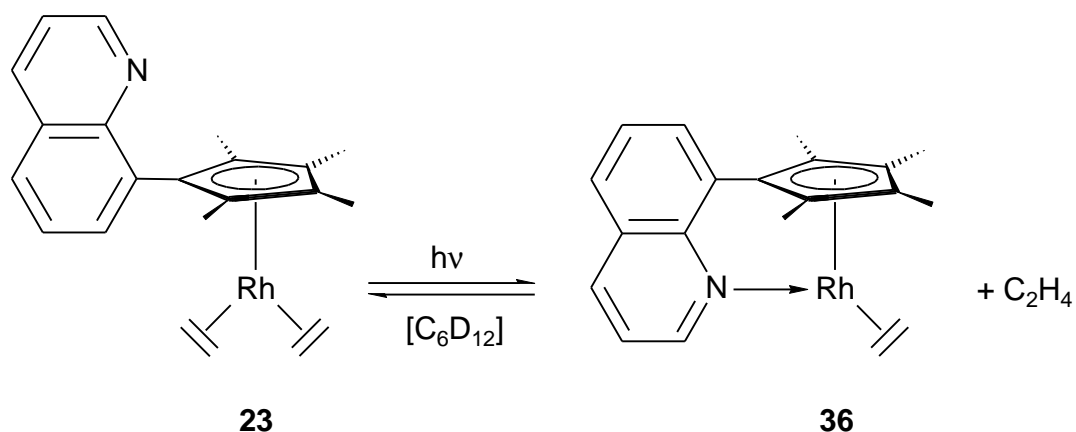


der H/D-Austausch nur im Falle der reaktiveren aromatischen C-D-Bindungen statt. Gleiches Reaktionsverhalten zeigt auch  $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  beim Erhitzen in  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ .<sup>[78a]</sup>



**Abbildung 24:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23** in  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  (oben)  
Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Mischung von **23** und **36** in  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  (unten)

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  sind nach der Bestrahlung neben den Signalen der Verbindung **23** noch weitere Resonanzen zu erkennen, die von dem grünen Bestrahlungsprodukt **36** stammen. Neben den beiden Signalen der Methylgruppen bei  $\delta = 1.57$  und  $2.15$  werden noch zwei weniger intensive Multipletts bei  $\delta = 1.19 - 1.21$  und  $1.54 - 1.57$  detektiert, die aufgrund der Integralverhältnisse den Protonen eines Ethenliganden zugeordnet werden. Zwischen  $\delta = 6.67$  und  $8.82$  liegen die Signale der Chinolyl-H-Atome der Verbindungen **23** und **36**. Da sich diese teilweise überlagern ist keine genaue Zuordnung der einzelnen Resonanzen möglich. Daraus folgt, daß es sich bei **36** um einen Monoethenkomplex handelt. Die Koordinationssphäre des Metallatoms wird wahrscheinlich durch den Chinolyl-liganden abgesättigt.



Bestrahlt man eine Lösung des zu **23** analogen Iridiumkomplexes **24** in Hexadeuterobenzol, so beobachtet man bereits nach 15 Minuten eine Farbänderung von schwach gelb nach rot. Die Konzentration der neuen roten Verbindung ist aber nach dieser Zeit so gering, daß im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Veränderungen zu erkennen sind. Wird die Lösung weitere zwei Tage bestrahlt, so sind nur noch die Signale der Methylgruppen in geringer Intensität vorhanden. Alle anderen  $^1\text{H}$ -Resonanzen sind nahezu verschwunden. Das Massenspektrum belegt, daß das Produkt mehrfach deuteriert vorliegt, wodurch eine breite Isotopenverteilung resultiert. Der Iridiumkomplex **24** ist demnach ebenso wie der Rhodiumkomplex **23** in der Lage, die C-H-Bindungen im Benzol und im Komplex zu aktivieren, wobei der Komplex **24** eine höhere Reaktivität zeigt als **23**. Dies zeigt sich auch daran, daß der Iridiumkomplex **24** im Gegensatz zu seinem Rhodiumanalogon **23** auch bei der Bestrahlung in  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  deuteriert wird. Die Aktivierung aliphatischer C-H-Bindungen, die zur direkten Beobachtung von Alkyl-Hydrid-Komplexen führt, gelang erstmals anfangs der 1980er Jahre den Arbeitsgruppen von Bergman, Graham und Jones mit Hilfe von  $\text{Cp}^*\text{Ir-Carbonyl}$  und  $\text{Cp}^*\text{Ir-}$  bzw.  $\text{Cp}^*\text{Rh-Phosphin-Komplexen}$ .<sup>[81]</sup> Die erhaltenen Alkyl-Hydrid-Komplexe sind relativ stabil und katalysieren nicht den H/D-Austausch. Die durch photochemisch induzierte Wasserstoffeliminierung aus  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)_2\text{H}_2$  entstehende 16-VE Spezies  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)$  reagiert dabei leichter mit den C-H-Bindungen in anderen Molekülen als mit denen in den eigenen Liganden.<sup>[81a]</sup> Dagegen ist der Komplex **24** auch zur Aktivierung von C-H-Bindungen im 1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-Liganden in der Lage und katalysiert den H/D-Austausch sogar in den Methylgruppen am Fünfring. Wegen der

hohen Reaktivität von **24** kann im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein photochemisch gebildetes Produkt identifiziert werden.

Nachfolgend sollte untersucht werden, wie sich die Substitution der Methylgruppen in **23** und **24** durch Wasserstoffatome auf die photochemische Reaktivität der entsprechenden Komplexe **25** und **26** auswirkt. Bestrahlt man eine Lösung des Rhodiumkomplexes **25** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit sichtbarem Licht, so färbt sich die ursprünglich gelbe Lösung nach wenigen Stunden intensiv blau. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt ein kompletter Satz neuer Signale auf. Im Gegensatz zu den Bestrahlungsexperimenten an **23** wird in diesem Fall der vollständige Umsatz zur neuen Verbindung **37** erreicht. Zwischen  $\delta = 1.86 - 2.03$  und  $3.49 - 3.67$  treten zwei breite Resonanzen auf, die aufgrund der Integralverhältnisse den Protonen eines Ethenliganden zugeordnet werden. Bei  $\delta = 5.24$  findet man ein Singulett für die H-Atome des freien Ethens. Die Protonen des Cyclopentadienyl-Rings ergeben zwei Multipletts bei  $\delta = 4.65 - 4.70$  und  $\delta = 6.33 - 6.38$ . Das Signalmuster der Chinolylwasserstoffatome ist recht kompliziert, da einige Signale sehr dicht beieinander liegen. Es unterscheidet sich damit stark von der Signalanordnung in anderen Komplexen des Liganden **1**. Mit Hilfe eines H,H-COSY-NMR-Spektrums und durch Analyse der Kopplungskonstanten können die einzelnen Signale jedoch zweifelsfrei zugeordnet werden. So findet man bei  $\delta = 6.04$  das Dublett von Dublett für  $\text{H}^3$  [ $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.3 \text{ Hz}$ ]. Zwischen  $\delta = 6.86$  und  $6.90$  liegen die zwei sich teilweise überlagernden Dubletts der Atome  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^7$  [ $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.4 \text{ Hz}$  bzw.  $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.2 \text{ Hz}$ ]. Bei  $\delta = 6.94$  wird ein Dublett von Dublett für  $\text{H}^4$  [ $^3J(\text{H}^4,\text{H}^3) = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^4,\text{H}^2) = 1.4 \text{ Hz}$ ] detektiert. Das Signal für  $\text{H}^2$  bei  $\delta = 6.99$  spaltet zu einem Dublett von Dublett von Dublett auf mit  $^3J(\text{H}^2,\text{H}^3) = 5.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^2,\text{H}^4) = 1.4 \text{ Hz}$  und einer weiteren Kopplung von  $J = 2.5 \text{ Hz}$ . Bei dieser Kopplung muß es sich offensichtlich um eine H,Rh-Kopplung handeln, da sonst keine weiteren Kopplungspartner vorhanden sind. Dies beweist das Vorliegen einer Stickstoff-Rhodium-Wechselwirkung im Monoethenkomplex **37**. Bei  $\delta = 7.48$  liegt das Dublett von Dublett von  $\text{H}^6$  mit Kopplungskonstanten von  $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.4 \text{ Hz}$  und  $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.2 \text{ Hz}$ .

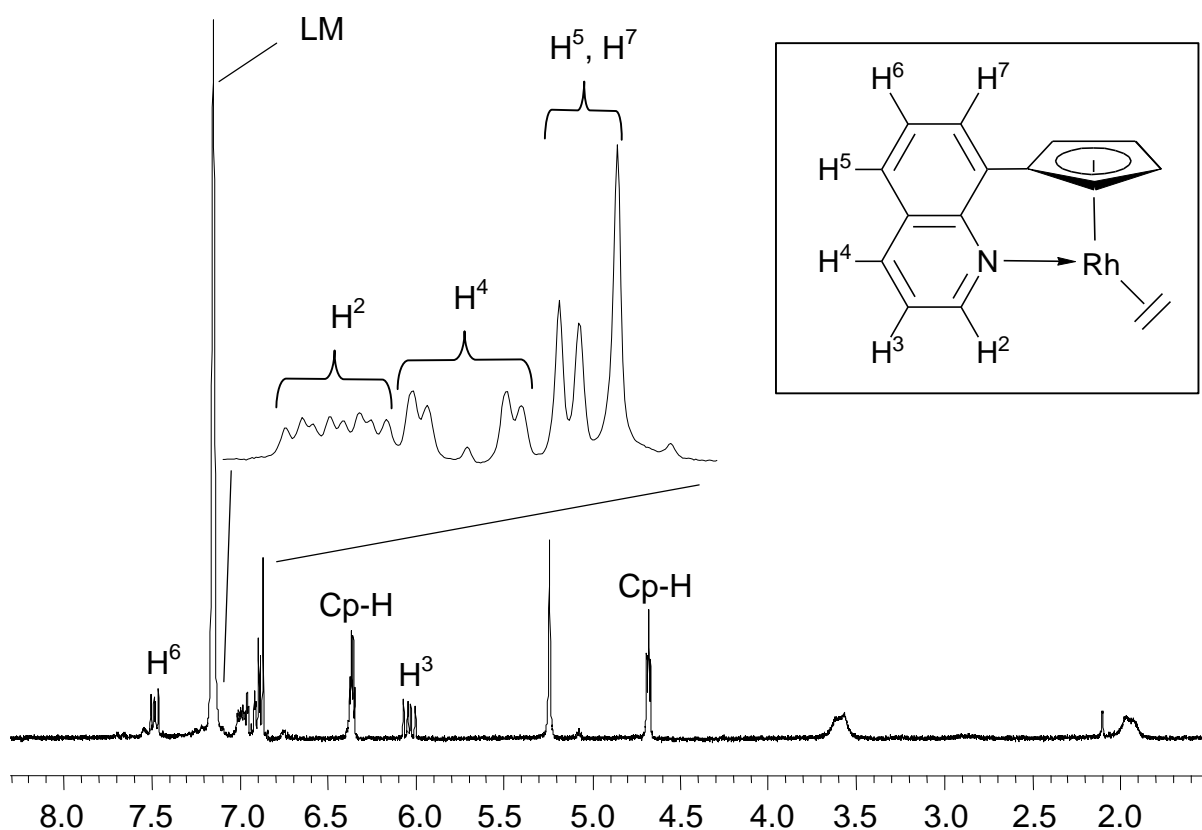
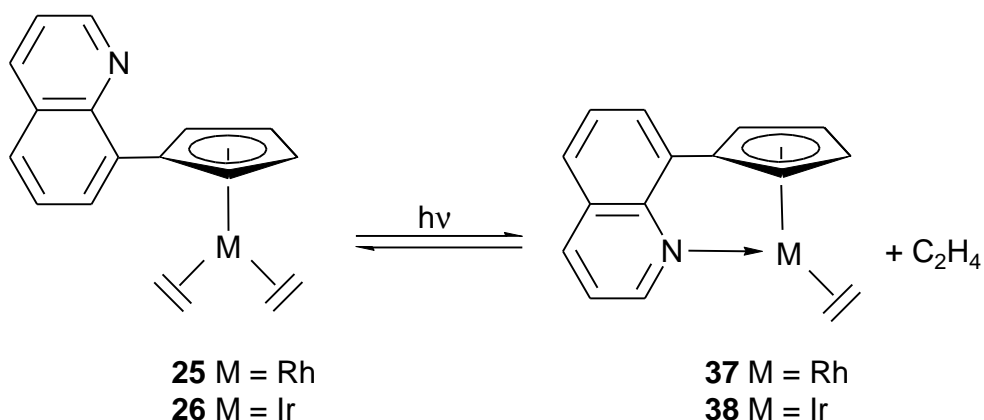


Abbildung 25:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **37** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Da sich die Lage der Signale der Chinolylprotonen in den Spektren der Monoethenkomplexe **36**<sup>[18]</sup> und **37** nicht stark voneinander unterscheiden, ist auch im Falle des tetramethylsubstituierten Komplexes **36** die Stickstoffkoordination an das Rhodiumatom belegt.

Läßt man die dunkelblaue Lösung von **37** unter Ethenatmosphäre längere Zeit unter Lichtausschluß stehen, färbt sie sich dunkelgelb. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennt man, daß der eben beschriebene Signalsatz fast vollständig verschwunden ist. Statt dessen treten wieder die Signale von **25** auf. Im Gegensatz zu der Tetramethylverbindung **23** findet im Falle von **25** kein Austausch der Wasserstoffatome an den Ethenliganden durch Deuterium statt, so daß auch die Signale der Ethenprotonen wieder zu beobachten sind. Auch durch mehrtägige Bestrahlung einer Lösung von **25** in deuteriertem Benzol mit sichtbarem Licht kann kein H/D-Austausch erreicht werden, da hierbei Zersetzung des Rhodiumkomplexes zu einer nicht näher charakterisierten schwarzen Verbindung stattfindet. Diese Beobachtung ist in Einklang mit der von Perutz et al. beschriebenen Reaktivität von  $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ , dessen Photolyse in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zu keinem H/D-Austausch an den Ethenliganden führt. Unter Ethenatmosphäre ist die Verbindung photostabil; bei

Bestrahlung im Vakuum oder unter Argon erfolgt jedoch Zersetzung zu einem rotbraunen, nicht näher charakterisierten Produkt.<sup>[79]</sup>



Die Bestrahlung des Iridiumkomplexes **26** mit sichtbarem Licht in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> führt wie schon im Falle ihres Tetramethylanalogon **24** zum fast vollständigen Verschwinden der NMR-Signale. Der Komplex Cplr(CO)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) reagiert photochemisch mit Deuterobenzol zu den Komplexen Cplr(CO)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)H und Cplr(CO)(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>)H. Die Bildung von Cplr(CO)(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>)H anstatt des erwarteten, durch direkte C-D-Bindungsaktivierung eines Moleküls Benzol entstehenden Deuterid-Komplexes Cplr(CO)(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>)D läßt auf einen schnellen H/D-Austausch schließen, der zur alleinigen Bildung des Hydrid-Komplexes führt.<sup>[82]</sup> Die gleiche photochemische Reaktivität zeigt Cplr(CO)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) auch gegenüber Cyclohexan-d<sub>12</sub>.<sup>[82]</sup> Bestrahlt man jedoch **26** in C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>, so findet keine C-D-Bindungsaktivierung des Lösungsmittels statt und folglich wird auch kein H/D-Austausch beobachtet. Die Lösung färbt sich blau und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt ein komplett neuer Signalsatz auf. Zwischen  $\delta = 1.04 - 1.16$  und  $2.94 - 3.04$  findet man zwei Multipletts, die aufgrund des Kopplungsmusters und der Integralverhältnisse den Protonen eines Ethenliganden zugeordnet werden. Bei  $\delta = 5.37$  beobachtet man ein Singulett für die H-Atome des freien Ethens. Die Protonen des Cyclopentadienyl-Rings ergeben zwei Pseudotripletts bei  $\delta = 4.83$  und  $5.95$ . Bei  $\delta = 6.69$  erscheint ein Dublett von Dublett für H<sup>3</sup> mit Kopplungskonstanten von  ${}^3J(\text{H},\text{H}) = 5.5 \text{ Hz}$  und  ${}^3J(\text{H},\text{H}) = 8.4 \text{ Hz}$ . Zwischen  $\delta = 7.23$  und  $7.44$  liegen die Signale dreier Chinolyprotonen, die nicht zugeordnet werden konnten. Die verbleibenden zwei H-Atome des Heterocyclus ergeben ein Multiplett zwischen  $\delta = 7.71$  und  $7.78$ . Aufgrund der ähnlichen Änderungen, die die Signale der Bisethenkomplexe **25** und **26** nach ihrer photochemischen Überführung in die

Monoethenkomplexe **37** und **38** erfahren, ist anzunehmen, daß sich auch **38** wie sein Rhodiumanalogon **37** durch intramolekulare Stickstoffkoordination stabilisiert. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß aus den Bisethenkomplexen **23** - **26** durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht ein Ethenligand abgespalten wird. Die resultierenden Monoethenkomplexe **36** - **38** stabilisieren sich durch intramolekulare Koordination des Chinolyl-Stickstoffatoms und werden dadurch vor Zersetzung geschützt. Unter Ethenatmosphäre bilden sich aus den Monoethenkomplexen **36** - **38** wieder die analogen Bisethenkomplexe. Der chinolylsubstituierte Cp-Ligand dient somit als hemilabiler Ligand. Die Chinolylgruppe kann eine freie Koordinationsstelle schützen und selbst durch andere Liganden wieder verdrängt werden. Die Komplexe **25** und **26** zeigen eine geringere photochemische Reaktivität als ihre tetramethylsubstituierten Analoga **23** und **24**, was durch ihre geringere Neigung zu photochemisch induzierter C-H-Aktivierung zum Ausdruck kommt. In beiden Fällen zeigen die Iridiumkomplexe eine höhere Reaktivität als ihre Rhodiumanaloga. Da sich der Iridiumkomplex **24** als sehr reaktiv in der C-H-Aktivierung erweist, lassen sich keine genaueren Rückschlüsse über die bei seiner Bestrahlung entstehende Verbindung machen.

### **3.6 Homogenkatalytische Olefinpolymerisation mit den Titan-, Chrom- und Aluminium-Komplexen 18 - 20**

Titanverbindungen spielen als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation eine große Rolle. Besonders wichtig war die Entwicklung des Mühlheimer-Normaldruck-Polyethylen-Verfahrens durch Karl Ziegler, das die Polymerisation von Ethen schon bei 1 bar ermöglicht und streng lineares Niederdruck-Polyethylen liefert. Als Katalysator dient eine Kombination aus  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{AlEt}_3$ , wobei sich ein heterogenes Katalysatorsystem bildet.<sup>[83]</sup> Bald darauf wurde erkannt, daß auch die Reaktion von Titanocendichlorid mit  $\text{AlEt}_3$  zu einem aktiven Polymerisationskatalysator führt, der nun allerdings in homogener Phase anwendbar ist.<sup>[84]</sup> Die Entdeckung von Kaminsky und Sinn, daß der Ersatz von  $\text{AlEt}_3$  durch partiell hydrolysiertes Trimethylaluminium eine Aktivitätssteigerung um vier Größenordnungen liefert,<sup>[85]</sup> führte zur Synthese einer Vielzahl von Metallocenverbindungen insbesondere auch chiraler Komplexe, die als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation eingesetzt wurden.<sup>[86]</sup> In den letzten

Jahren wurden die Untersuchungen auch auf donorfunktionalisierte Cp-Komplexe ausgeweitet.<sup>[87]</sup> Daher sollte auch  $[\eta^5\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl}]$ trichlorotitan(IV) (**18**) als Precursor in der katalytischen Olefinpolymerisation getestet werden.

Neben Titanverbindungen spielen Katalysatoren auf Chrombasis eine bedeutende Rolle in der Polyolefinsynthese. Heterogene Systeme wie z.B. der Phillips-Katalysator zählen zu den industriell wichtigsten Katalysatoren.<sup>[88]</sup> Dagegen wurden in homogener Phase einsetzbare Verbindungen erst in den letzten Jahren intensiver untersucht.<sup>[89]</sup> Die vielversprechendsten Katalyseergebnisse liefern dabei Halbsandwichverbindungen, bei denen das Chromzentrum durch einen zusätzlichen Stickstoffdonor koordiniert wird. Sehr aktive Katalysatorsysteme werden beim Einsatz *N,N*-dimethylanilinyll- und chinolylfunktionalisierter Cp-Liganden erhalten,<sup>[61]</sup> weshalb auch  $[\eta^5\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl}]$ dichlorochrom(III) (**19**) nach seiner Aktivierung mit MAO als Polymerisationskatalysator eingesetzt werden sollte.

Aluminiumverbindungen vom Typ  $\text{AlX}_2^+$  (L = neutraler Zweielektronen-Donor, X = anionischer Zweielektronen-Donor) sind ebenfalls in der Lage, die Polymerisation von Ethen zu katalysieren.<sup>[90]</sup> Daher sollte auch  $[\eta^1\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl}]$ -dimethylaluminium (**20**) auf seine Aktivität zur Olefinpolymerisation getestet werden. Zur Durchführung der Polymerisationsreaktionen löst man den entsprechenden Metallkomplex in 50 ml Toluol und setzt MAO im Verhältnis Komplex : Al = 1 : 1000 zu. Anschließend wird unter heftigem Rühren Ethen über die Lösung geleitet. Nach 30 Minuten Polymerisationszeit wird die Reaktion durch Zugabe einer Mischung aus Methanol und konzentrierter Salzsäure (2:1) abgebrochen und das ausgefallene, weiße Polymer abfiltriert. Dieses wird im Trockenschrank bei 90°C über Nacht getrocknet.

**Tabelle 21:** Polyethylen-Synthese mit **18** - **20** als Katalysatoren

Katalysator	Menge [mg]	MAO	Zeit [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ]
<b>18</b>	18.6 (0.054 mmol)	x 1000	30	0.07	2.7
<b>19</b>	3.2 (0.010 mmol)	x 1000	30	4.76	952
<b>20</b>	2.8 (0.011 mmol)	X 1000	30	0.00	0

Die durchgeführten Versuche zur Ethenpolymerisation zeigen, daß die als Katalysatoren eingesetzten Verbindungen sehr verschiedene Aktivitäten aufzeigen. Während der Titankomplex **18** eine geringe Aktivität zur Polymerisation von Ethen aufweist, ist der Aluminiumkomplex **20** katalytisch inaktiv. Dagegen zeigt der Chromkomplex **19** eine Aktivität von nahezu  $1000 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ . Dies entspricht der unter gleichen Bedingungen ermittelten Aktivität von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .<sup>[61]</sup> Höher substituierte Chinolyl-Cp-Chromkomplexe zeigen noch höhere katalytische Aktivitäten.<sup>[16,61]</sup> Die DSC-Messung ergibt für das chromkatalysierte Polyethylen einen Schmelzpunkt von  $140^\circ\text{C}$ . Dies zeigt das Vorliegen eines hochmolekularen, streng linearen Polymers.

#### **3.7 Einsatz der Rhodium-Komplexe **28** - **33** und **35** als Homogenkatalysatoren zur Hydrierung terminaler Alkene**

Die Hydrierung von Alkenen, Alkinen und anderen ungesättigten Verbindungen besitzt große Bedeutung. Hierbei handelt es sich um eine exotherme Reaktion, die jedoch aufgrund der hohen Bindungsenergie des  $\text{H}_2$ -Moleküls extrem langsam verläuft. Um diese Reaktion dennoch nutzbar zu machen, werden zu ihrer Beschleunigung Katalysatoren eingesetzt. Historisch gesehen stellt die heterogen katalysierte Hydrierung das ältere Verfahren dar, jedoch gewinnt die homogene Katalyse wegen ihrer hohen Selektivität immer mehr an Bedeutung. Der erste und wohl auch bekannteste, in homogener Phase anwendbare Hydrierungskatalysator ist der Wilkinson-Katalysator,  $[\text{Chlorotris}(\text{triphenylphosphin})\text{rhodium}(\text{I})]$ ,<sup>[91]</sup> dessen Wirkungsweise gründlich untersucht wurde.<sup>[24,92]</sup>

Ein anderer und im Zusammenhang mit Cyclopentadienylkomplexen besonders wichtiger Homogenkatalysator, der sogar bei erhöhtem Druck die Hydrierung von Arenen ermöglicht, ist der von P.M. Maitlis et al. synthetisierte und eingehend untersuchte Komplex Pentamethylcyclopentadienylrhodiumdichlorid.<sup>[93]</sup>

Daher sollten auch die Rhodiumkomplexe **28** - **33** und **35** auf ihre katalytischen Eigenschaften zur Hydrierung terminaler Alkene untersucht werden.

Hierzu wird der entsprechende Rhodiumkomplex in einem Glasautoklaven in 5 ml THF vorgelegt und nachfolgend 250 mg (2.90 mmol) 1-Hexen in 5 ml THF zugegeben.<sup>[62c]</sup> Danach läßt man die Reaktionsmischung zwei Stunden lang bei



einem Wasserstoffdruck von 5 bar und einer Temperatur von 40°C rühren. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgt durch GC/MS-Messung. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 22 aufgelistet.

**Tabelle 22:** Daten zu den Hydrierungsversuchen von 1-Hexen

Katalysator	Menge [mg]	GC-MS-Analyse (%)		
		Hexan	1-Hexen	2-Hexen
<b>28</b>	12.0 (0.02 mmol)	27.1	62.7	10.1
<b>29</b>	8.2 (0.02 mmol)	9.0	91.0	-
<b>30</b>	11.2 (0.02 mmol)	10.0	90.0	-
<b>31</b>	9.3 (0.02 mmol)	37.9	29.2	32.9
<b>32</b>	6.6 (0.02 mmol)	31.5	41.9	26.6
<b>33</b>	8.2 (0.01 mmol)	51.3	44.1	4.6
<b>35</b>	37.7 (0.03 mmol)	13.2	26.6	60.2

Es zeigt sich, daß alle untersuchten Komplexe die Hydrierung von 1-Hexen katalysieren, wobei die Ausbeuten an Hexan in allen Fällen relativ gering sind. Die größte Aktivität mit 51.3% Hydrierungsprodukt zeigt hierbei der Monoacetatkomplex **33**, der auch die geringste Menge (4.6%) an Umlagerungsprodukt (2-Hexen) liefert. Dies liegt wahrscheinlich an der  $\eta^2$ -Koordination des Acetat-Liganden, die die Bildung einer freien Koordinationsstelle ermöglicht, ohne daß ein Ligand vom Komplex abgespalten werden muß. Der Cluster **35** katalysiert dagegen besonders die Isomerisierung des terminalen Olefins zu 2-Hexen (60.2%), während er nur 13.2% des Hydrierungsprodukts Hexan liefert. Die Halogenkomplexe **29** bzw. **30** sind sehr schlecht in THF löslich, weshalb sich in diesen Fällen die homogenen Reaktionsbedingungen nicht einhalten ließen. Sie liefern daher auch die schlechtesten Hydrierungsergebnisse. Ein ähnlicher Komplex wird jedoch in der Literatur als gänzlich inaktiv beschrieben.<sup>[69b]</sup>

Der sehr aktive Hydrierungskatalysator Pentamethylcyclopentadienylrhodiumdichlorid liegt als dimeres  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}]_2\text{Cl}_2$  vor. Er wird im ersten Katalyseschritt in die monomeren Einheiten gespalten. Diese besitzen eine freie Koordinationsstelle, an der die metallvermittelten katalytischen Reaktionen ablaufen können.<sup>[93]</sup> Die untersuchten chinoly substituierten Cp-Komplexe liegen alle monomer vor. Zur

Schaffung einer freien Koordinationsstelle muß das Stickstoffatom vom Metallzentrum dissoziieren. Die geringe katalytische Aktivität aller untersuchten Komplexe zeigt, daß dies nur sehr schwer möglich ist, was das Vorliegen einer starken N-Rh-Wechselwirkung zeigt.

## 3.8 Chinoly substituierte Metallocene als Liganden

### 3.8.1 Bildung heterobimetallischer Komplexe durch Reaktion der Metallocenderivate 3, 4 und 5 mit Lewis-Säuren

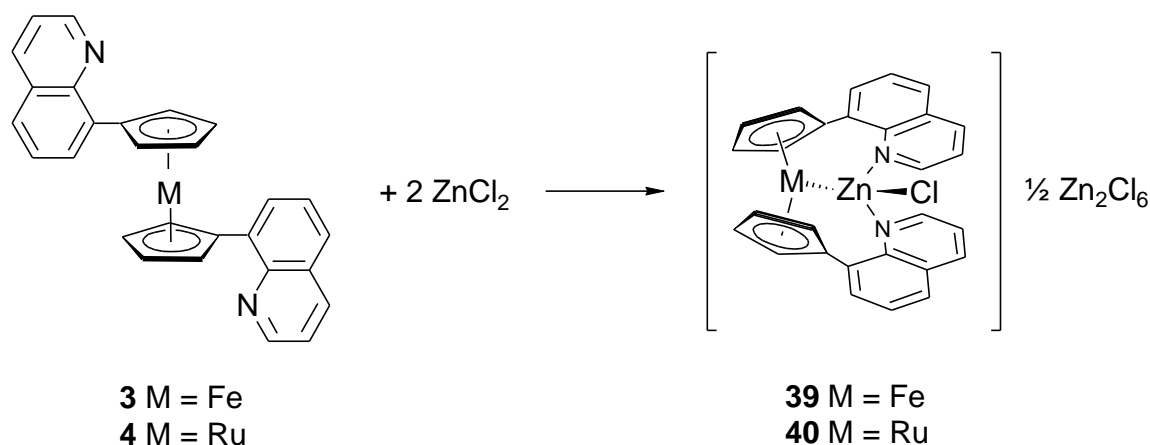
Ferrocen reagiert leicht mit Elektrophilen unter Substitution eines Wasserstoffatoms. Der Angriff auf ein Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatom kann dabei von der dem Metall abgewandten oder zugewandten Seite erfolgen.<sup>[94]</sup> Werden Elektrophile verwendet, die zugleich gute Lewis-Säuren sind, so ist zunächst eine Wechselwirkung mit den nicht-bindenden  $e_{2g}$ -Elektronen des Ferrocens möglich, womit das Eisenatom als Donor fungiert. Diese Basizität von Ferrocen oder Ruthenocen zeigte sich bereits bald nach der Entdeckung der Metallocene bei der Reaktivität gegenüber Protonen, wobei am Metall protoniertes Ferrocen mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.<sup>[95]</sup> Addukte anderer Lewis-Säuren mit Ferrocen oder Ruthenocen konnten nur in wenigen Fällen nachgewiesen werden. So existieren Röntgenstrukturanalysen von Addukten aus Ruthenocen und  $\text{HgCl}_2$  sowie von [2]Ferrocenophan und  $\text{HgCl}_2$ .<sup>[96]</sup> Die Synthese anderer heterobimetallischer Metallocenderivate mit Metall-Metall-Bindung konnte durch Verwendung funktionalisierter Cyclopentadienyl-Liganden realisiert werden, die über Phosphor- oder Schwefeldonoren verfügen.<sup>[97]</sup> Bei den stärker Lewis-aciden Borhalogeniden dominiert die Ringsubstitution und es entstehen Ferrocenylbordi halogenide.<sup>[98]</sup> Zinkchlorid dagegen reagiert nicht mit Ferrocen, aber mit [2]Ferrocenophan, bei dem die Basizität des Eisenatoms durch Abwinkelung der Cyclopentadienyl-Ringe erhöht ist. Das Vorliegen einer Eisen-Zink-Wechselwirkung wurde hierbei durch Mößbauerspektroskopie gezeigt.<sup>[99]</sup> Die strukturelle Charakterisierung solcher Verbindungen mit Metall-Zink-Bindung gelang bisher aber nicht.<sup>[100]</sup> Addukte von

Ferrocen- bzw. Ruthenocenderivaten mit Kupferverbindungen waren zu Beginn dieser Arbeit gänzlich unbekannt.

Durch die Verwendung der chinolylsubstituierten Metallocene **3** bzw. **4** können heterobimetallische Komplexe dargestellt werden, bei denen eine Metall-Metall-Bindung vorliegt.

So reagieren **3** bzw. **4** mit zwei Äquivalenten wasserfreiem Zinkchlorid zu den heterobimetallischen Komplexen **39** und **40**. Die Elementaranalysen belegen, daß das Metallocenderivat mit Zinkchlorid im Verhältnis 1:2 vorliegt.

Die FAB<sup>+</sup>-Massenspektren zeigen das Vorliegen kationischer Komplexe aus ZnCl<sup>+</sup> und den Metallocenderivaten **3** bzw. **4**. Während der Peak für das Komplekxkation im Falle von **39** bei  $m/z = 539$  nur mit einer Intensität von 1% auftritt, handelt es sich bei **40** um den Basispeak mit  $m/z = 587$ . Dies läßt vermuten, daß die Eisen-Zink-Wechselwirkung in **39** deutlich schwächer ist als die Ruthenium-Zink-Wechselwirkung in **40**.



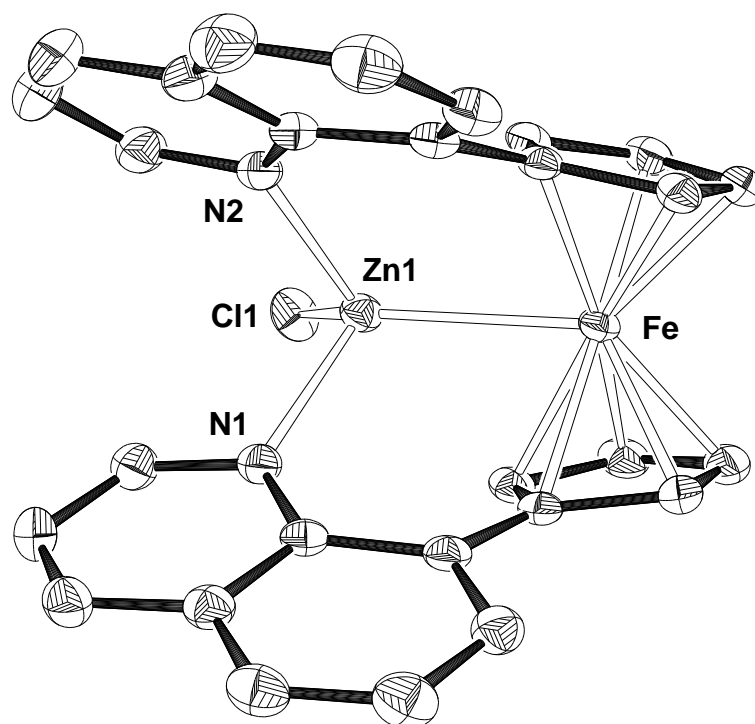
Der Eisen-Zink-Komplex **39** ist in allen gängigen Solventien nahezu unlöslich, während er sich in Donor-Lösungsmitteln zersetzt. Somit konnten von **39** keine NMR-Spektren erhalten werden. Dagegen ist der Ruthenium-Zink-Komplex **40** geringfügig in Dichlormethan löslich; durch Zugabe von (*n*-Bu<sub>4</sub>)NPF<sub>6</sub> kann die Löslichkeit stark erhöht werden. Zusammen mit der Löslichkeit ändert sich auch die Dynamik. Während reines **40** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur zwei verbreiterte Signale für die Cp-Protonen bei  $\delta = 5.3 - 5.5$  und  $6.0 - 6.1$  zeigt, findet man im Falle der Mischung mit (*n*-Bu<sub>4</sub>)NPF<sub>6</sub> bei Raumtemperatur vier verbreiterte Signale bei  $\delta = 5.0, 5.7, 5.8$  und  $6.1$ , die beim Abkühlen der Probe schärfer werden. Die sechs Chinolyprotonen ergeben über den ganzen Temperaturbereich sechs gut aufgelöste Multipletts. Die

Koordination des Zinkions an die Chinolyl-Stickstoffatome führt zu einer Verschiebung des Signals der H<sup>2</sup>-Atome, die den N-Atomen benachbart sind, zu tieferem Feld. Während es in **4** bei  $\delta = 8.76$  erscheint, ist es in **40** um 0.69 ppm zu  $\delta = 9.45$  verschoben.

Der genaue Aufbau von **39** und **40** konnte durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen werden. Geeignete Kristalle hierfür werden aus einer Dichlormethanolösung der Metallocenderivate **3** und **4**, der wasserfreies Zinkchlorid zugesetzt ist, erhalten. Beide Verbindungen weisen sehr ähnliche Geometrien auf. Sie bestehen aus dem Dianion  $[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  und einem Komplexkation, in dem ein Zinkatom über eine Metall-Metall-Bindung mit dem Eisen bzw. Rutheniumatom verknüpft ist. Die Metallocene **3** bzw. **4** fungieren hierbei als tridentate Liganden, so daß ein Zinkion von zwei Stickstoffatomen, dem Gruppe 8-Metall und zusätzlich noch von einem Chlorid-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert ist.

Aufgrund der Metall-Zink-Wechselwirkung stehen die Cyclopentadienyl-Ringe nicht parallel zueinander, sondern nehmen einen Winkel von 17.9° (**39**) bzw. 19.2° (**40**) ein. Die Fünfringe bilden mit den Chinolylsubstituenten Winkel von 22.9° und 25.3° (**39**) bzw. 32.5° und 29.5° (**40**) aus. Die Heterocyclen, die zueinander einen Winkel von 46.0° (**39**) bzw. 59.6° (**40**) einnehmen, sind nicht mehr planar, wobei die Stickstoffatome am stärksten aus der besten Ebene heraustreten (0.10 Å in **39** und 0.09 Å in **40**). Dadurch befinden sich die freien Elektronenpaare der Stickstoffdonoren in einer geeigneten Position zur Koordination des Zinkions. Die Abstände N-Zn betragen zwischen 2.08 Å und 2.12 Å und sind damit geringfügig länger als in Pyridin-Zink-Koordinationsverbindungen.<sup>[101]</sup> Der Eisen-Zink-Abstand in **39** (2.562(1) Å) ist nahezu identisch mit dem Ruthenium-Zink-Abstand in **40** (2.561(1) Å). In der Literatur beschriebene Fe-Zn-Bindungsabstände sind in der Regel deutlich kürzer (2.32 - 2.50 Å),<sup>[102]</sup> lediglich in  $[(\text{bpy})\text{ZnFe}(\text{CO})_4]$  (2.585 Å)<sup>[103]</sup> und in  $\text{Zn}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_3^-$  (2.564 Å)<sup>[104]</sup> wurde ein längerer Bindungsabstand gefunden. Dagegen sind Verbindungen mit Ruthenium-Zink-Bindungen sehr selten und lediglich eine Verbindung, ein Ru(0)-ZnCl<sub>2</sub>-Addukt mit einem chelatisierenden Pyridyl-phosphin-Liganden (Ru-Zn-Abstand 2.659(1) Å), wurde bislang röntgenographisch untersucht.<sup>[105]</sup> Die Ru-Zn-Bindung in **40** ist um 0.10 Å kürzer als in der publizierten Verbindung. Die Metall-Zink-Bindungsabstände in **39** und **40** sind nahezu identisch, obwohl Ruthenium beträchtlich größer als Eisen ist. Dies liegt an der starren Geometrie der tridentaten Metallocen-Liganden, die einen vorgeformten

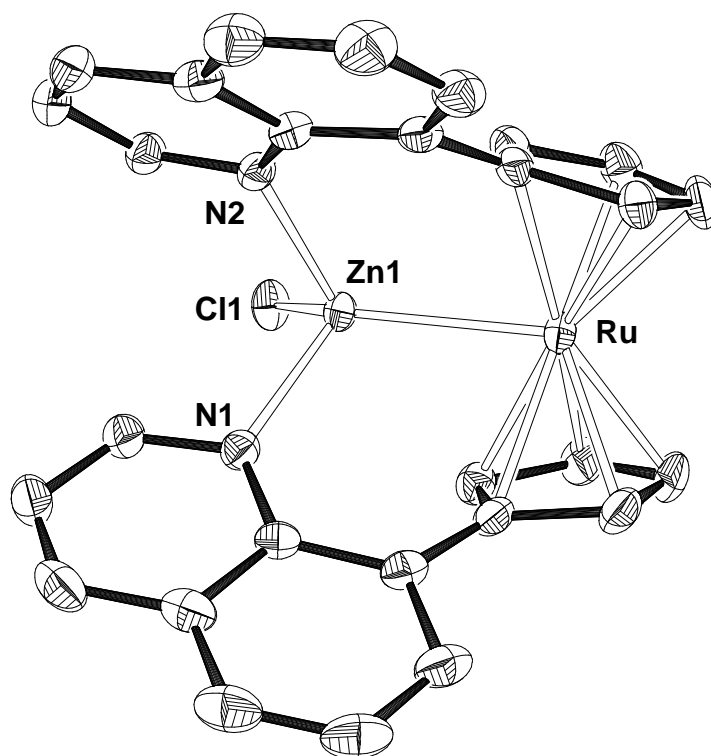
Koordinationsraum definieren. Bei **39** und **40** handelt es sich um die ersten strukturell charakterisierten Ferrocen- und Ruthenocenderivate mit einer Metall-Zink-Bindung.



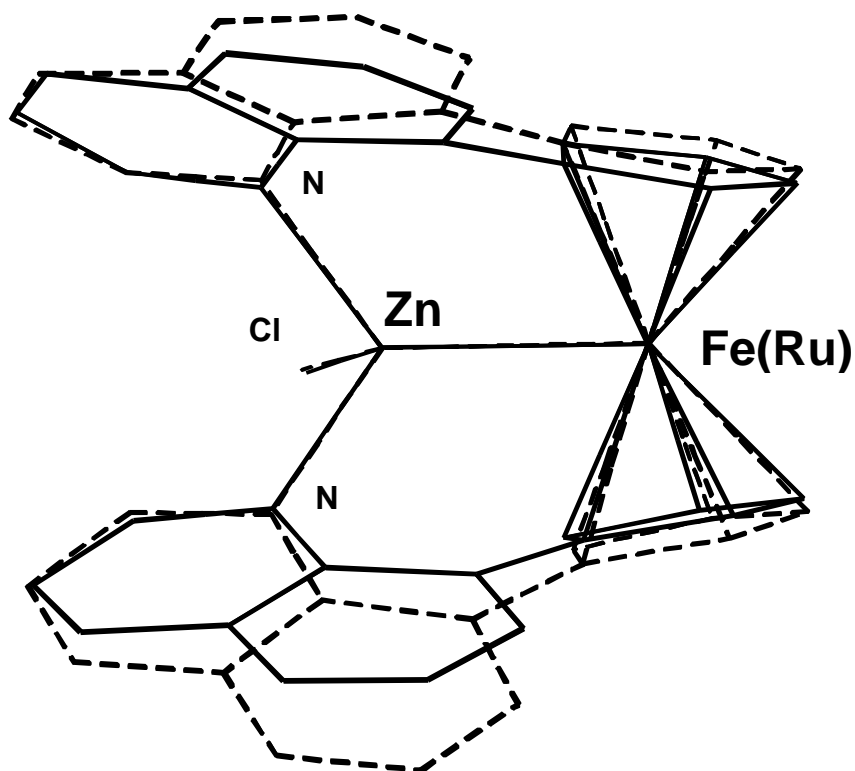
**Abbildung 26:** Molekülstruktur des Komplexations von **39** im Kristall (Das Gegenion ( $\frac{1}{2} \text{Zn}_2\text{Cl}_6^{2-}$ ) und die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.)

**Tabelle 23:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **39** und **40**

Abstände [Å]	39 (M = Fe)	40 (M = Ru)	Winkel [°]	39 (M = Fe)	40 (M = Ru)
Zn1–M	2.562(1)	2.561(1)	M–Zn1–N1	109.3(1)	111.9(1)
Zn1–N1	2.122(1)	2.094(2)	M–Zn1–N2	113.4(1)	114.2(1)
Zn1–N2	2.079(1)	2.101(2)	M–Zn1–Cl1	123.9(1)	123.8(1)
Zn1–Cl1	2.231(1)	2.241(1)	N1–Zn1–N2	91.3(1)	96.2(1)
C <sub>Cp</sub> –M	2.051– 2.089	2.167– 2.236	N1–Zn1–Cl1	105.5(1)	101.9(1)
C <sub>Cp</sub> –C <sub>Cp</sub>	1.416– 1.451	1.411– 1.457	N2–Zn1–Cl1	108.4(1)	104.9(1)
			Cp–M–Cp	163.7	164.0



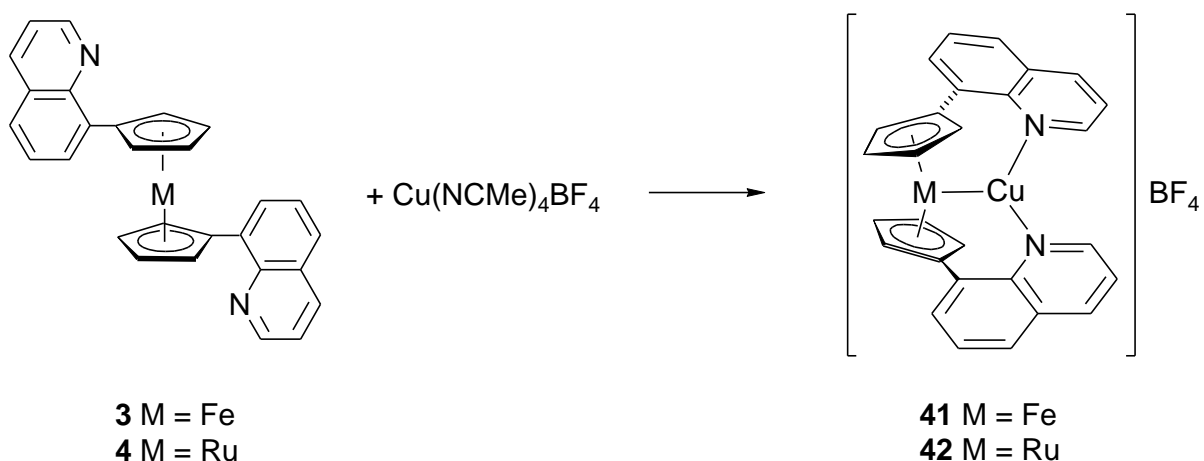
**Abbildung 27:** Molekülstruktur des Komplexations von **40** im Kristall (Das Gegenion ( $\frac{1}{2} \text{Zn}_2\text{Cl}_6^{2-}$ ) und die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.)



**Abbildung 28:** Überlagerung der Molekülstrukturen der Kationen in **39** (—) und **40** (---).

Da die Komplexierung von  $Zn^{2+}$ -Ionen mit **3** und **4** als Liganden erfolgreich verlief, sollte dies auch mit den isoelektronischen  $Cu^+$ -Ionen möglich sein, die zudem noch die gleiche Größe besitzen (Ionenradius bei Koordinationszahl 4 bei beiden Ionen 0.74 Å).<sup>[106]</sup> Die Umsetzung von **3** bzw. **4** mit Tetrakis(acetonitril)kupfer-tetrafluoroborat in Toluol liefert die beiden Komplexe **41** bzw. **42** in sehr guten Ausbeuten. Die FAB<sup>+</sup>-Massenspektren zeigen, daß es sich um Addukte aus den chinoly substituierten Metallocenen **3** bzw. **4** und einem Kupferion handelt, wobei der Peak des Komplexkations bei  $m/z = 503$  (für **41**) bzw. bei  $m/z = 549$  (für **42**) auch den Basispeak darstellt.

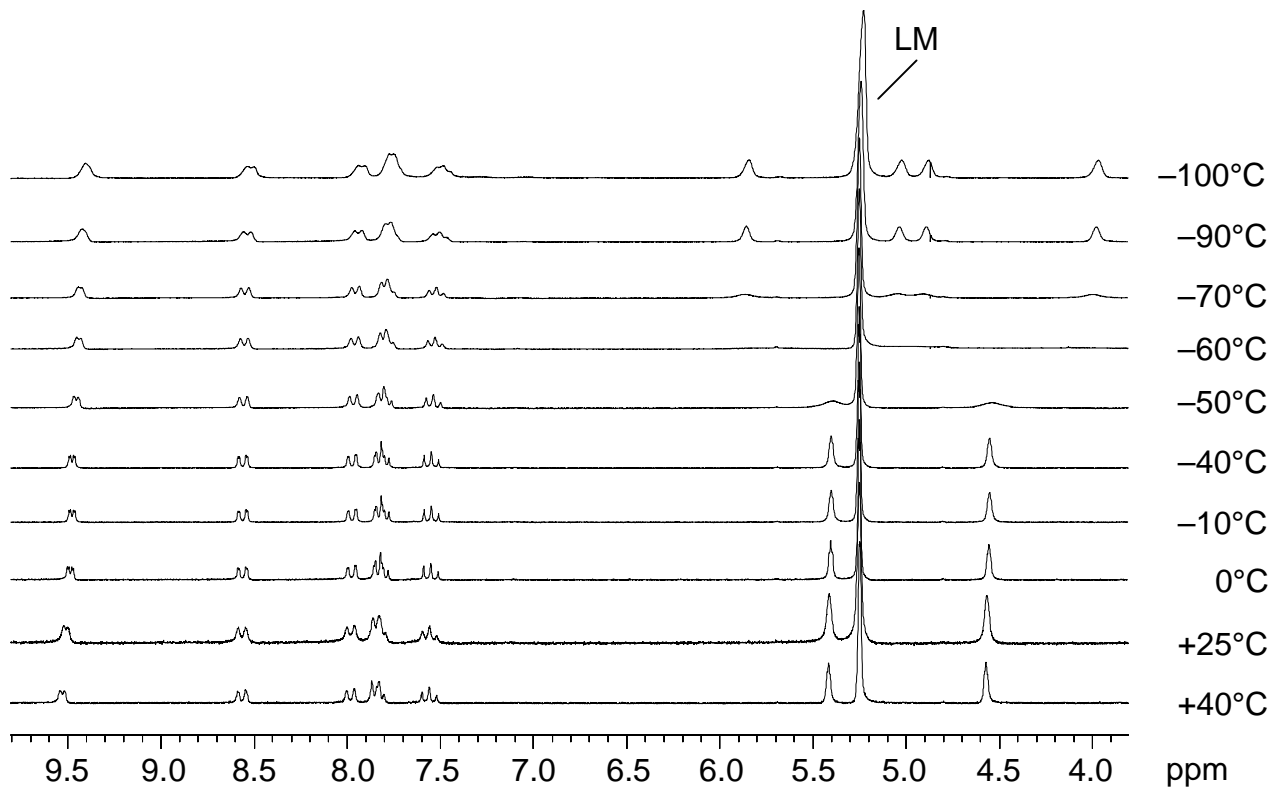
Die Elementaranalysen belegen, daß in den bimetallicen Komplexen **41** und **42** kein Acetonitril mehr enthalten ist, so daß sie reine Addukte aus den Metallocenderivaten **3** bzw. **4** und  $CuBF_4$  darstellen.



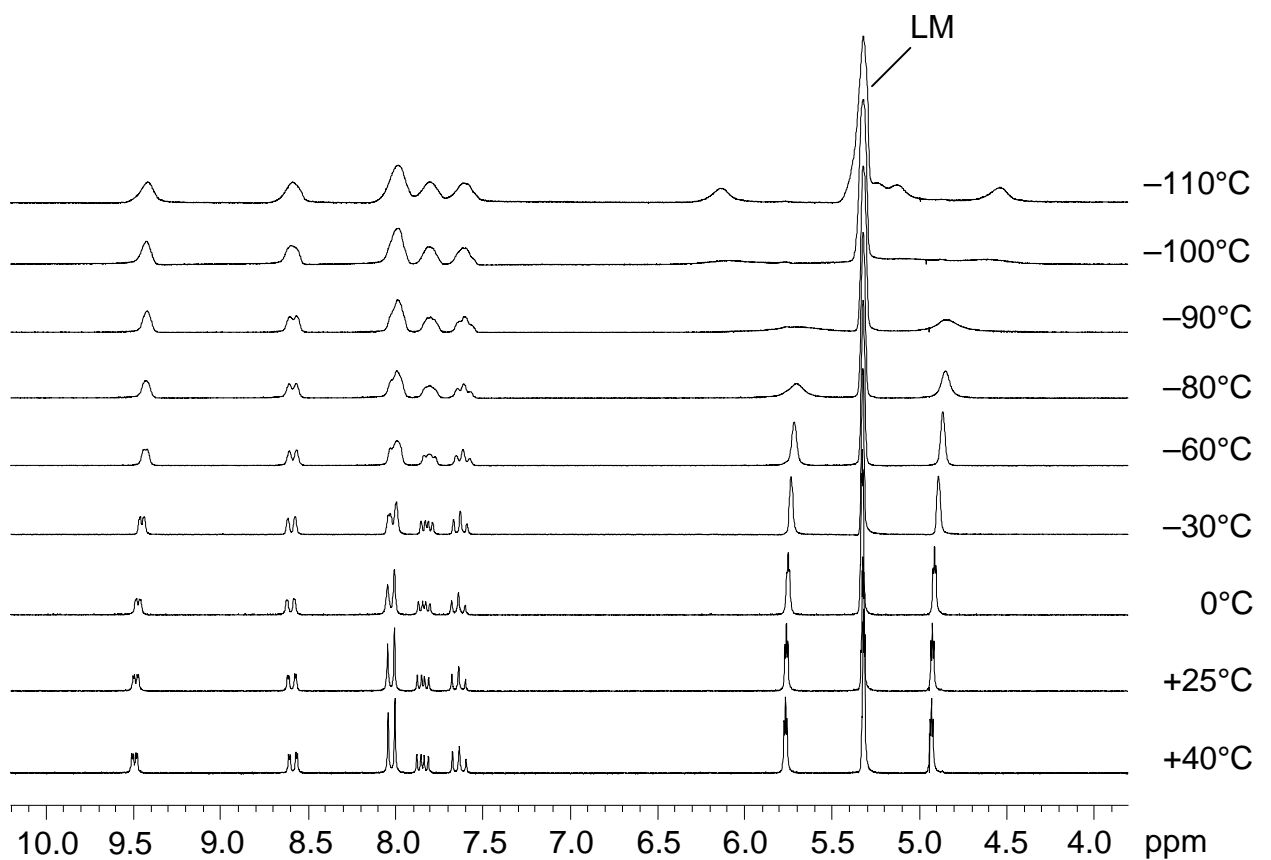
Im Gegensatz zu den Zinkkomplexen **39** und **40** zeichnen sich **41** und **42** durch deutlich bessere Löslichkeit aus, und beide Komplexe konnten NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Bei beiden Verbindungen erkennt man in den Protonenresonanzspektren eine temperaturabhängige Dynamik. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen zwischen  $\delta = 7.63$  und  $9.58$  (**41**) bzw.  $\delta = 7.64$  und  $9.48$  (**42**) die Signale der Chinolylprotonen, die bei Temperaturabsenkung eine Verbreiterung erfahren, jedoch in ihrer Lage nur unwesentlich beeinflusst werden. Wie in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **40** fällt auch im Falle der beiden Kupferverbindungen **41** und **42** die starke Tieffeldverschiebung des

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 29:** Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **41** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$



**Abbildung 30:** Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **42** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$



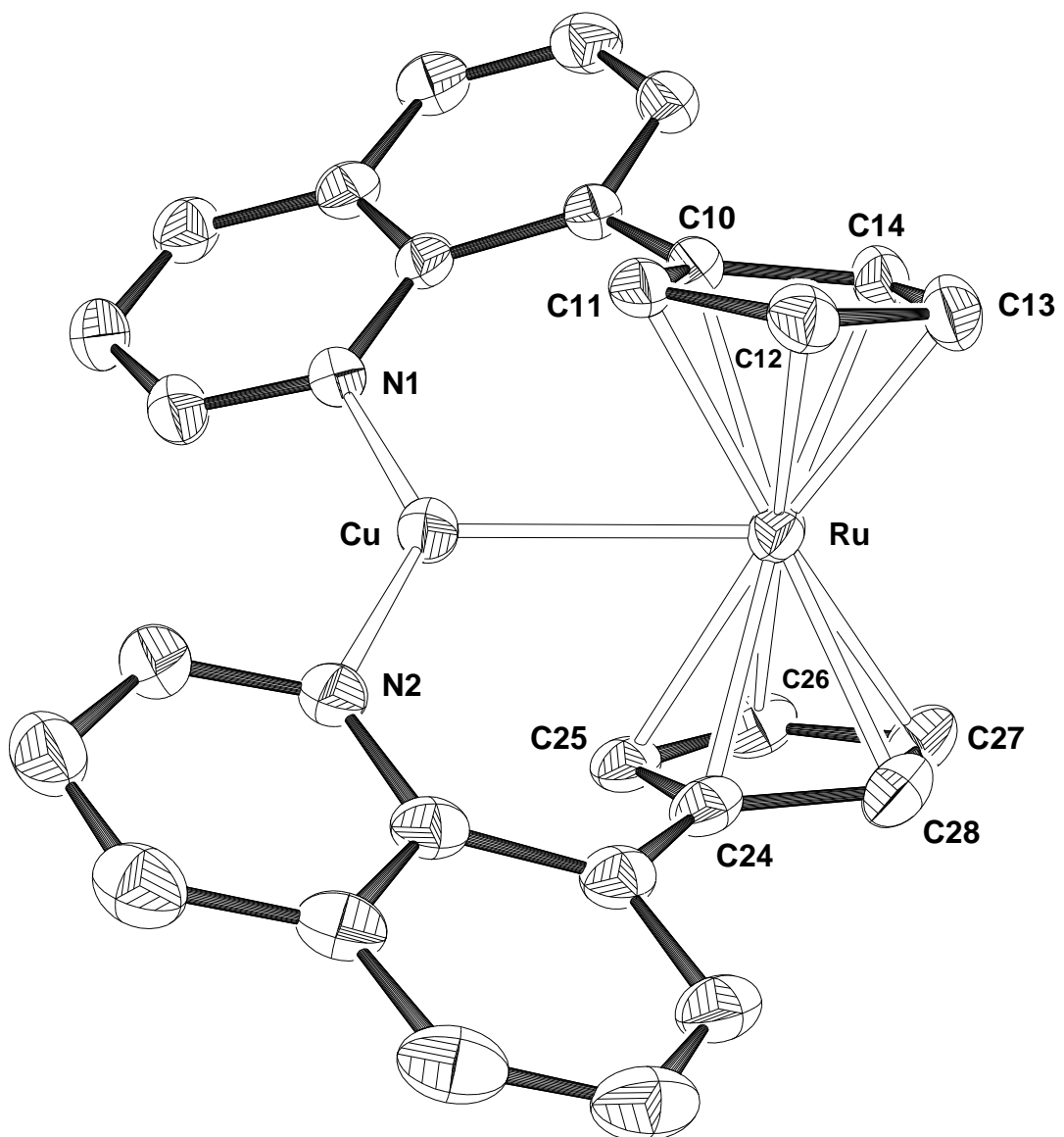
Signale für das H<sup>2</sup>-Proton des Heterocyclus auf ( $\delta = 9.58$  bei **41**,  $\delta = 9.48$  bei **42**), was für eine Koordination der Stickstoffatome an das Kupferion spricht.

Für die Cp-Protonen erkennt man zwei Pseudotriplets bei  $\delta = 4.63$  und  $5.48$  (**41**) bzw.  $\delta = 4.92$  und  $5.76$  (**42**), die sich mit abnehmender Temperatur allmählich verbreitern, um bei  $-58^\circ\text{C}$  (**41**) bzw.  $-98^\circ\text{C}$  (**42**) zu koaleszieren. Ab einer Temperatur von  $-90^\circ\text{C}$  kann man im Falle von **41** vier Signale für die Wasserstoffatome der Fünfringe erkennen, die bei **42** erst bei  $-110^\circ\text{C}$  auftreten. Dieses Verhalten deutet auf ein schnelles Umklappen der Chinoly substituenten um die Chinolyl-Cyclopentadienyl-Bindungsachse hin, die bei tiefen Temperaturen eingefroren wird.

Zur Aufklärung der Festkörperstruktur von **42** wurde eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall durchgeführt. Geeignete Kristalle erhält man aus einer Dichlormethanolösung von **42** durch Gasphasendiffusion von Diethylether gefolgt von Hexan. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, die sehr ähnliche Bindungsabstände und -winkel aufweisen. Daher werden nur die Werte des Moleküls diskutiert, das in Abbildung 31 gezeigt ist.

**Tabelle 24:** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **42**.  
(Die Werte für beide unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit sind angegeben.)

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Ru-Cu	2.634(1) 2.633(1)	Ru-Cu-N1	111.2(1) 110.4(1)
N1-Cu	1.974(2) 1.968(2)	Ru-Cu-N2	110.2(1) 111.7(1)
N2-Cu	1.975(2) 1.961(2)	N1-Cu-N2	138.5(1) 137.9(1)
C <sub>Cp</sub> -Ru	2.171(3)- 2.219(2)	Cp-Ru-Cp	174.6 174.6
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub>	1.419(4)- 1.443(3)		
Cp-Ru	1.83 1.83		



**Abbildung 31:** Molekülstruktur des Komplexations von **42** im Kristall.  
(Das Gegenion  $\text{BF}_4^-$  und die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.)

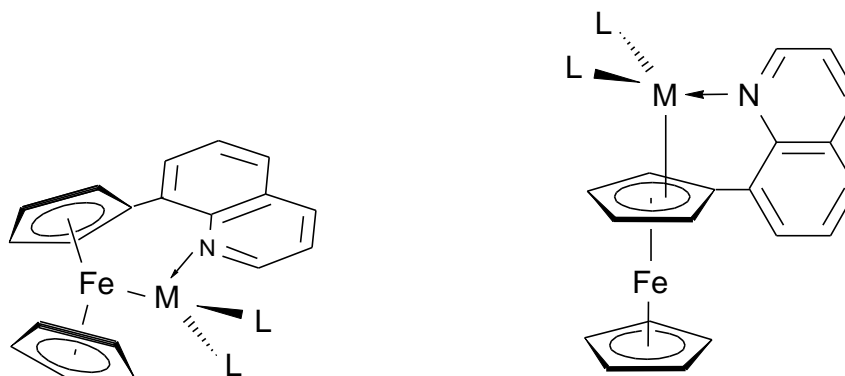
Im Gegensatz zu den vierfach koordinierten Zinkionen in **39** und **40** ist das Kupferion in **42** nur von drei Liganden umgeben. Es wird von den Stickstoffatomen der beiden Chinolygruppen und dem Rutheniumatom trigonal-planar koordiniert. Die Anordnung der Chinolysubstituenten führt zu einem chiralen Molekül mit  $C_2$ -Symmetrie, wobei aufgrund der zentrosymmetrischen Raumgruppe beide Enantiomere in der Elementarzelle enthalten sind. Das Kupferion liegt nahezu exakt in der Ebene, die durch N1, N2 und Ru beschrieben ist (Abweichung 0.01 Å). Die Ru-Cu-

Bindungslänge beträgt 2.634(1) Å und liegt somit im Bereich, der auch in anderen Kupfer-Ruthenium-Verbindungen gefunden wird.<sup>[107]</sup> Der Winkel, den die beiden Fünfringe miteinander bilden, beträgt 7.6°, womit das Ruthenocen-Gerüst in **42** weniger stark abgewinkelt ist als in **40**.

In den Komplexen **39** - **42** wird das Lewis-saure Metallsalz von jeweils zwei Stickstoffatomen und dem Zentralmetall der Metalloceneinheit koordiniert. Es stellt sich daher die Frage ob das Ferrocenderivat **5**, das über nur eine Chinolylgruppe verfügt, ebenfalls in der Lage ist, die Lewis-Säuren  $Zn^{2+}$  bzw.  $Cu^+$  zu binden.

Die Umsetzung von **5** mit einem Äquivalent Zinkchlorid führt zur Bildung des orangefarbenen Feststoffs **43**. Die Elementaranalyse bestätigt das Vorliegen eines 1:1-Addukts aus dem Ferrocenderivat **5** und  $ZnCl_2$ . Im FD-Massenspektrum wird jedoch nur der Peak von  $5^+$  bei  $m/z = 313$  detektiert. Dies zeigt, daß das Zinkion in **43** relativ schwach an **5** gebunden ist.

Im Gegensatz zu dem Ferrocen-Zink-Addukt **39** ist **43** merklich in Dichlormethan löslich, so daß die Aufnahme eines  $^1H$ -NMR-Spektrums möglich ist. Bei  $\delta = 4.17$  liegt das intensive Singulett für die Protonen des unsubstituierten Cyclopentadienyl-Rings. Die paarweise äquivalenten Wasserstoffatome des chinolylsubstituierten Cp-Rings ergeben zwei breite Signale bei  $\delta = 4.56$  und  $5.05$ . Die Resonanzen der H-Atome des Heterocyclus findet man zwischen  $\delta = 7.69$  und  $9.32$ . Auffällig ist die Lage des Signals für das dem Stickstoffatom benachbarten Wasserstoffatom  $H^2$  bei  $\delta = 9.32$ , das gegenüber **5** um  $0.37$  ppm nach tieferem Feld verschoben ist. Da in den  $^1H$ -NMR-Spektren der Komplexe **39** - **41**, bei denen eine Metall-Stickstoff-Wechselwirkung durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden konnte, ebenfalls eine Tieffeldverschiebung des  $H^2$ -Signals beobachtet wird, kann auch in **43** auf das Vorliegen einer solchen Wechselwirkung geschlossen werden. Da trotz mehrerer Versuche keine Kristalle von **43** erhalten wurden, kann keine Aussage über die genaue Konstitution der Verbindung gemacht werden. Denkbar wäre zum einen eine Koordination des Zinkions an das Eisenatom, wie sie in **39** beobachtet wird oder eine Wechselwirkung mit dem chinolylsubstituierten Cp-Ring, wie sie im Zinkchlorid-Addukt von  $[\eta^5-(8\text{-Chinolyl})-2,3,4,5\text{-tetramethylcyclopentadienyl}]-\eta^5\text{-cyclopentadienyl-eisen(II)}$  auftritt.<sup>[16]</sup>



mögliche Strukturen von:

**43** M = Zn, L = Cl

**44** M = Cu, L = NCCH<sub>3</sub>

Die Umsetzung von **5** mit Tetrakis(acetonitril)kupfertetrafluoroborat ergibt den roten Feststoff **44**. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt das Signal des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rings bei  $\delta = 4.16$ . Die H-Atome des chinoly substituierten Cp-Rings ergeben zwei breite Signale bei  $\delta = 4.41$  und  $4.79$ . Zwischen  $\delta = 7.56$  und  $9.01$  findet man die Signale der Chinolyl-H-Atome. Bei  $\delta = 2.18$  erscheint ein Singulett mit der Intensität von sechs Protonen, das den Methylgruppen zweier Moleküle Acetonitril zugeordnet werden kann. Auch durch mehrstündiges Trocknen von **44** im HV kann das Acetonitril nicht entfernt werden. Dies läßt darauf schließen, daß in **44** noch zwei Moleküle CH<sub>3</sub>CN an das Kupferion koordiniert sind.

Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum von **44** sind mehrere Peaks zu beobachten. Bei  $m/z = 463$  findet man einen Peak für das Addukt aus einem Molekül **5** und CuBF<sub>4</sub>. Durch Abspaltung von BF<sub>4</sub> entsteht daraus der Peak bei  $m/z = 376$ . Als Basispeak findet man den Molekülionenpeak von **5**. Das Massenspektrum beweist die vorliegende Koordination eines Kupferions an das Ferrocenderivat **5**. Die genaue Konstitution der Verbindung **44** läßt sich nicht zweifelsfrei aus den massenspektrometrischen Daten ableiten, da bei  $m/z = 689$  noch ein Peak auftritt, der für ein Addukt aus zwei Molekülen **5** und einem Kupfer(I)ion spricht. Bei einer vorliegenden Koordination zweier Moleküle **5** an ein Cu<sup>+</sup>-Ion wäre das Metallkation sterisch stark abgeschirmt, so daß die nach Analyse des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums in **44** vorhandenen zwei Moleküle Acetonitril nicht mehr an das Metallion koordinieren könnten. Daher ist wahrscheinlich, daß das 2:1-Addukt aus **5** und einem Cu<sup>+</sup>-Ion erst nach der Abspaltung der CH<sub>3</sub>CN-Liganden im Massenspektrometer gebildet wird. Somit kann

man annehmen, daß in **44** ein Kupfer(I)-Ion von zwei Molekülen Acetonitril und dem Chinolyl-Stickstoffatom koordiniert ist. Wie in **43** ist eine weitere Koordinationsstelle entweder von dem Eisenatom oder dem chinolylsubstituierten Cyclopentadienyl-Ring besetzt. Da keine Kristalle von **44** erhalten werden konnten, läßt sich eine genauere Aussage über den Aufbau der Verbindung nicht treffen.

Der Einfluß der koordinierten Metallionen in den oben beschriebenen heterobimetallischen Komplexen auf das Redoxverhalten der Metalloceneinheit wurde mit cyclovoltammetrischen Messungen untersucht. Die Eisen-Zink-Verbindung **39** weist eine zu geringe Löslichkeit für solche Untersuchungen auf. Der besser lösliche Ruthenium-Zink-Komplex zeigt eine sehr breite, uncharakteristische Oxidationswelle, die bei +0.5 V beginnt. Die Cyclovoltammogramme der Kupferverbindungen **41** und **42** liefern dagegen mehr Informationen. Verglichen mit den freien Metallocenderivaten **3** und **4** werden **41** und **42** erst bei höherem Potential oxidiert. Der anodische Shift beträgt dabei 0.56 V (**3** gegen **41**) bzw. 0.50 V (**4** gegen **42**). Diese Werte sind, verglichen mit den Shifts in Metallkomplexen Kronenether-funktionalisierter Ferrocenderivate, recht groß.<sup>[108]</sup> Dies ist aber nicht überraschend, da die Elektronen des Eisen- bzw. Rutheniumatoms in **41** und **42** nicht nur durch eine elektrostatische Wechselwirkung mit dem positiv geladenen Kupferion sondern zusätzlich durch eine Metall-Metall-Bindung beeinflusst werden. Siemeling et al. berichten über einen anodischen Shift von +0.46 V im Falle einer Ferrocen-Kupfer-Verbindung, in der die beiden Metalle eine Distanz von 3.23 Å haben.<sup>[109]</sup> In dieser Verbindung wird bei +0.9 V eine breite Oxidationswelle detektiert, die die Autoren der Cu(I)-Cu(II)-Oxidation zuordnen. Daher ist anzunehmen, daß die Oxidation der Metallocenzentralmetalle in den Verbindungen **41** und **42** bei etwa +1.0 V von einer Oxidation des Cu(I)-Ions zu Cu(II) begleitet wird. Diese Vermutung wird durch das Auftreten einer Schulter in dem breiten Oxidationspeak im Cyclovoltammogramm des Komplexes **42** unterstützt.

Im Cyclovoltammogramm von **43** treten zwei reversible Redoxwellen bei  $E_{1/2} = +0.4$  und +0.64 V auf. Die erste Redoxwelle erscheint bei genau dem selben Potential wie im Falle des freien Monochinolylferrocens **5**, was vermuten läßt, daß **43** in Lösung teilweise zu  $ZnCl_2$  und **5** dissoziiert. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß nach Zugabe von festem Zinkchlorid nur noch der Peak bei +0.64 V beobachtbar ist. Das Gleichgewicht der Dissoziationsreaktion wird somit durch  $ZnCl_2$  auf die Seite des Komplexes **43** verschoben. Gegenüber **5** erfährt das Redoxpotential in **43** einen Shift

von +0.24 V. Verglichen mit der Eisen-Kupfer-Verbindung **41** ist dieser Shift recht klein, was gegen das Vorliegen einer Eisen-Zink-Bindung in **43** sprechen würde, jedoch lassen sich die beiden Verbindungen nicht ohne weiteres miteinander vergleichen, da es sich zum einen um verschiedene Metalle handelt und zum anderen in **41** ein Komplexkation vorliegt, während es sich bei **43** um einen neutralen Komplex handelt.

Das elektrochemische Verhalten der Cu-Verbindung **44** ist weitaus komplizierter als das der Zinkverbindung **43**. Bei +0.81 V erkennt man eine intensive Oxidationswelle, die sich wahrscheinlich durch die sich überlagernde Oxidationsreaktionen des Metallocenzentralmetalls und des Kupfer(I)ions ergibt. Zwischen +0.6 und +0.2 V tritt eine breite Reduktionswelle auf. Die Reduktionswelle bei +0.03 V stammt von dem Reaktionsprodukt der irreversiblen Oxidation bei +0.81 V.

Bei den besprochenen heterobimetallischen Verbindungen **40** - **44** tritt zudem noch eine irreversible Reduktionswelle zwischen -0.7 und -1.0 V auf. Da diese bei den Metallocenderivaten **3** - **5** nicht beobachtet wird, ist anzunehmen, daß sie durch eine Reduktion des  $Zn^{2+}$  bzw.  $Cu^+$ -Ions verursacht wird.

**Tabelle 25:** Elektrochemische Daten der heterobimetallischen Komplexe **40** - **44**.  
(Zum Vergleich sind die Daten der Metallocenderivate **3**, **4** und **5** angegeben.)

Verb. Nr.	$E_{p_a}$ [V]	$E_{p_c}$ [V]	$E_{1/2}$ (rev.) [V]
<b>3</b>	+0.36	+0.29	+0.33
<b>4</b>	+0.70	+0.40	a)
<b>5</b>	+0.45	+0.35	+0.40
<b>40 (Ru-Zn)</b>	breite, uncharakteristische Oxidationswelle ab + 0.5	-	Irrev.
<b>41 (Fe-Cu)</b>	+0.92 <sup>b)</sup>	+0.64	c)
<b>42 (Ru-Cu)</b>	+1.2 (breit, Schulter bei +1.05) <sup>c)</sup>	+0.37 <sup>d)</sup>	irrev.
<b>43 (Fe-Zn)</b>	+0.77	+0.50	+0.64
<b>44 (Fe-Cu)</b>	+0.81 <sup>c)</sup>	breite Reduktionswelle zwischen +0.6 und +0.2, weitere Reduktionswelle bei +0.03 <sup>d)</sup>	c)

a) mit Tetrabutylammoniumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat als Leitsalz reversible Oxidation mit  $E_{1/2} = +1.03$  V<sup>[30]</sup>

b) nur teilweise reversibel,  $I_{p_a} > I_{p_c}$

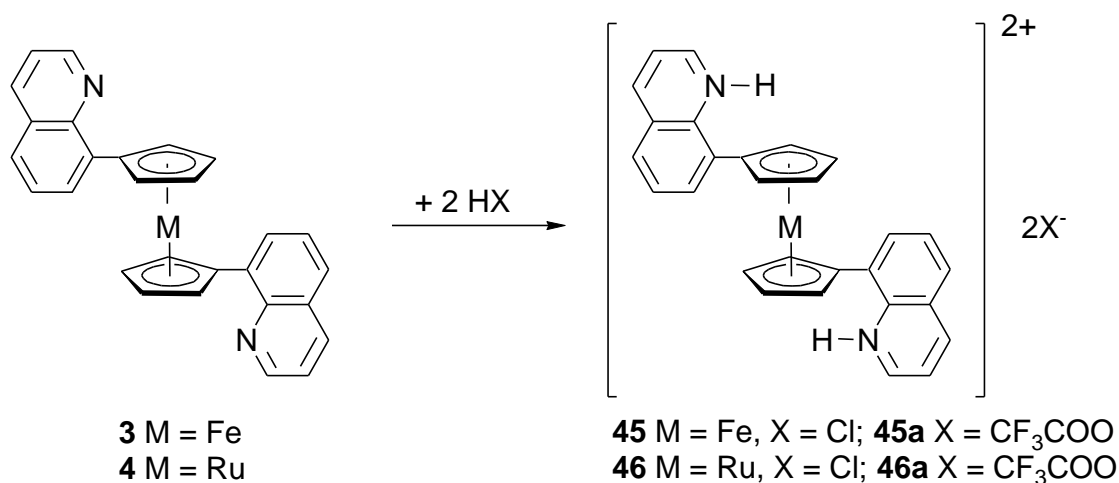
c) wahrscheinlich auch Cu(I)-Cu(II) Oxidation

d) Reaktionsprodukt der irreversiblen Oxidation bei +1.2 V (**42**) bzw. +0.81 V (**44**)

3.8.2 Umsetzung von **3** und **4** mit Brønsted-Säuren

Ferrocen und Ruthenocen reagieren mit starken Säuren unter Protonierung des Zentralmetalls, was durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte.<sup>[95]</sup> Dieses Verhalten zeigt die Basizität der nichtbindenden  $e_{2g}$ -Elektronen dieser Metallocene. In den chinolylysubstituierten Metallocenen **3** und **4** sind mit den beiden Stickstoff-Funktionen noch zwei weitere basische Zentren im Molekül vorhanden. Es stellt sich daher die Frage, an welcher Stelle eine Protonierung stattfindet.

Die Umsetzung von **3** bzw. **4** mit starken Brønsted-Säuren, wie HCl oder Trifluoressigsäure, führt zur ausschließlichen Protonierung der Stickstoffatome. Die positive Ladung der resultierenden Dikationen verhindert den weiteren Angriff eines dritten Protons auf das schwächer basische Metallatom. Die Bildung der Dikationen geht mit einem Farbwechsel von rot (**3**) nach violett (**45**) bzw. gelb (**4**) nach orange (**46**) einher.



Neben der Farbe ändert sich auch in großem Maße die Löslichkeit der Komplexe, während **3** und **4** sich gut in Dichlormethan und Chloroform lösen, zeigen die protonierten Verbindungen **45** und **46** in diesen Lösungsmitteln nur eine mäßige Löslichkeit. Dagegen sind sie anders als **3** und **4** sogar etwas wasserlöslich.

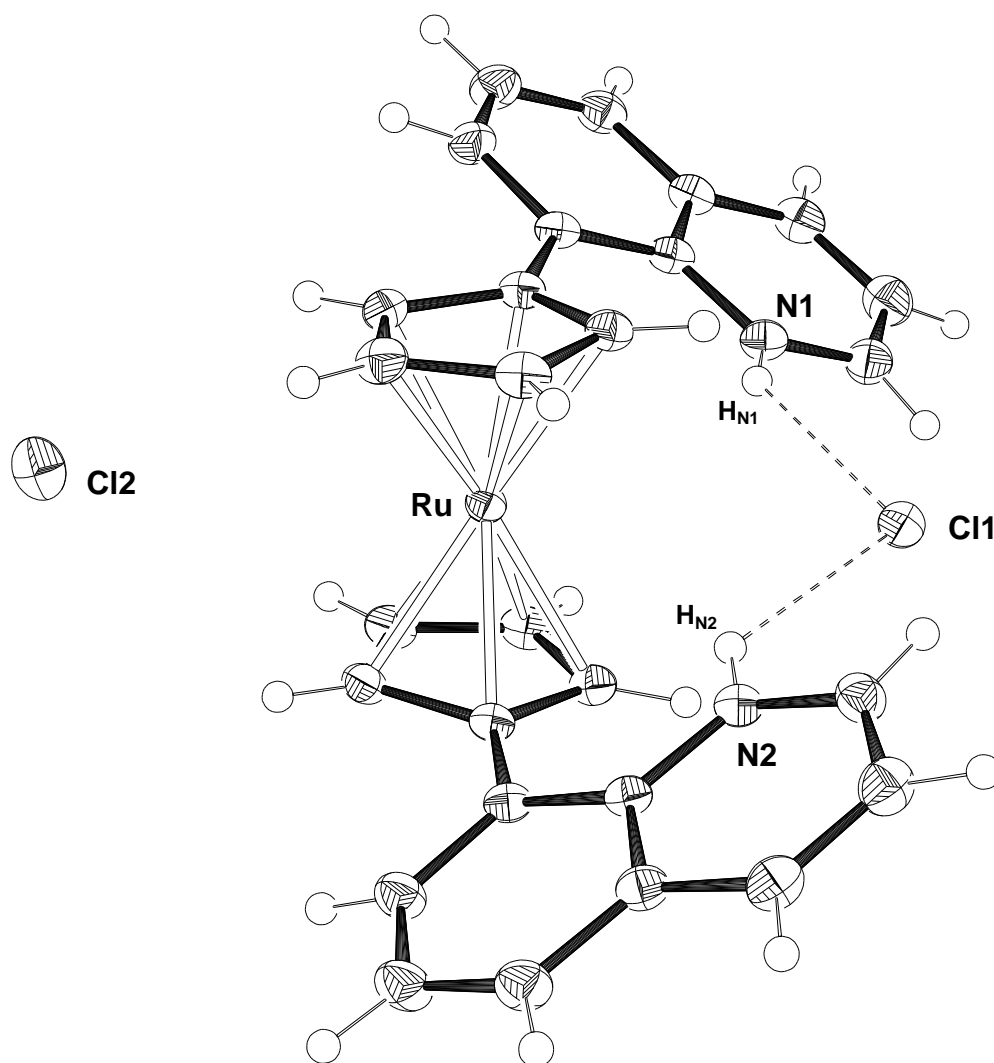
Zur Aufnahme von NMR-Spektren wurden jedoch Lösungen der Komplexe in  $d_6$ -Dimethylsulfoxid verwendet, da hier die Löslichkeit verglichen mit Wasser und Dichlormethan wesentlich besser ist. Zudem werden bei der Verwendung von D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen gegen Deuteriumatome ersetzt, so daß diese nicht mehr detektiert werden können.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren findet man für die Wasserstoffatome an den Fünfringen zwei Signale bei  $\delta = 4.47$  und  $5.16$  (**45**) bzw.  $\delta = 4.90$  und  $5.51$  (**46**). Die Resonanzen der Chinolyl-H-Atome werden zwischen  $\delta = 7.15$  und  $8.86$  detektiert. Das Signal für die Protonen an den Stickstoffatomen erscheinen stark verbreitert bei  $\delta = 11.6$  (**45**) bzw.  $10.9$  (**46**).

Für die CH-Gruppen der Cp-Ringe beobachtet man in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zwei Resonanzen bei  $\delta = 70.5$  und  $71.5$  (**45**) bzw.  $\delta = 72.9$  und  $74.3$  (**46**). Das quartäre C-Atom der Fünfringe ergibt ein Signal bei  $\delta = 82.8$  (**45**) bzw.  $\delta = 86.4$  (**46**). Die Resonanzen der Chinolylkohlenstoffatome erscheinen im für aromatische Verbindungen normalen Bereich zwischen  $\delta = 121.0$  und  $147.2$ .

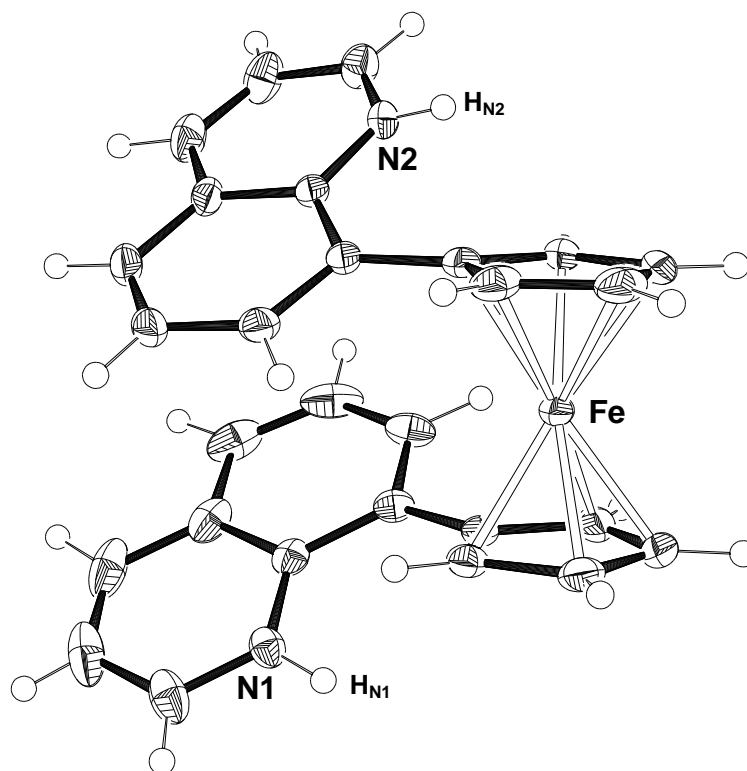
In den  $\text{FAB}^+$ -Massenspektren findet man nicht den Peak der Kationen von **45** bzw. **46**, sondern bei  $m/z = 441$  (**45**) bzw.  $m/z = 486$  (**46**) den Peak für die einfach protonierten Bis-(8-chinolyl)metallocene **3** bzw. **4**. Durch Abspaltung des Cyclopentadienderivats **2** entstehen daraus die Peaks bei  $m/z = 248$  bzw.  $m/z = 294$ . Von **46** konnten aus einer Dichlormethanolösung bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß beide Stickstoffatome protoniert vorliegen. Eine Protonierung des Zentralmetalls kann aufgrund des Vorliegens von nur zwei Chloridanionen ausgeschlossen werden. Die Anordnung der beiden Cyclopentadienyl-Ringe weicht um etwa  $9.1^\circ$  von der ekliptischen Anordnung ab. Die beiden Chinolylgruppen liegen auf gegenüberliegenden Seiten des Ruthenocenylgerüsts und nehmen zu den Fünfringen Winkel von  $30.6^\circ$  und  $32.0^\circ$  ein. Die N-H-Funktionen bilden mit einem Chlorid-Gegenion Wasserstoffbrücken aus, was durch die N...Cl1 Abstände (N1-Cl1  $3.138(2)$  Å, N2-Cl1  $3.148(2)$  Å), die im normalen Bereich solcher Bindungen ( $2.91$ - $3.53$  Å)<sup>[110]</sup> liegen, gezeigt wird. Jedoch weichen die N-H-Cl-Winkel (N1-H<sub>N1</sub>-Cl1  $138.2^\circ$ , N2-H<sub>N2</sub>-Cl1  $132.2^\circ$ ) beträchtlich von der optimalen linearen Anordnung ab, was auf eine repulsive Wechselwirkung der Metalloceneinheit mit dem Chloridion zurückzuführen ist. Diese bewirkt auch, daß die beiden Cyclopentadienyl-Ringe nicht mehr parallel angeordnet sind, sondern einen Winkel von  $6.0^\circ$  zueinander einnehmen.



Abbildung 32: Molekülstruktur von **46** im KristallTabelle 26: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **46**

Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1-Cl1	3.138(2)	N1-H <sub>N1</sub> -Cl1	138.2
N2-Cl2	3.148(2)	N2-H <sub>N2</sub> -Cl2	132.2
H <sub>N1</sub> -Cl1	2.49(3)	Cp-Ru-Cp	175.6
H <sub>N2</sub> -Cl1	2.50(3)		
Cp-Ru	1.82		

Von dem Eisenkomplex **45** konnten keine Kristalle erhalten werden, da er sich in den meisten Lösungsmitteln nur sehr schlecht löst und sich in Lösung sehr leicht zersetzt. Dagegen kristallisiert die Verbindung **45a**, welche durch Protonierung von **3** mit Trifluoressigsäure entsteht, in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Neben den beiden Trifluoracetat-Gegenionen sind auch noch zwei Moleküle Trifluoressigsäure in der asymmetrischen Einheit vorhanden. Wie im Falle von **46** sind auch in **45a** beide Stickstoffatome protoniert, jedoch liegen in **45a** die beiden nahezu parallelen Chinolylgruppen (Abweichung ca.  $2.8^\circ$ ) auf der gleichen Seite des Metallocengerüsts, wobei der Abstand zwischen den beiden homocyclischen Ringen etwa  $3.5 \text{ \AA}$  beträgt. Die beiden Heterocyclen bilden mit den Cyclopentadienyl-Ringen Winkel von  $34.3^\circ$  und  $35.5^\circ$ . Die positiv geladenen N-H-Funktionen ordnen sich so an, daß sie einen möglichst großen Abstand ( $6.67 \text{ \AA}$ ) zueinander einnehmen, was bewirkt, daß die beiden Cyclopentadienyl-Ringe nicht mehr wie in **3** ekliptisch angeordnet sind, sondern um etwa  $21.4^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Zur weiteren Stabilisierung bilden die Protonen an den Stickstoffatomen zu den beiden Trifluoracetat-Ionen Wasserstoffbrücken aus, was durch die kurzen H-O-Abstände gezeigt wird ( $H_{N1}-O$   $2.00 \text{ \AA}$ ,  $H_{N2}-O$   $1.86 \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 33:** Molekülstruktur von **45a** im Kristall  
(Die Gegenionen und die beiden Moleküle Trifluoressigsäure sind nicht gezeigt)

Das anodische Peakpotential von **45** liegt bei +0.85 V und ist damit fast identisch mit dem Potential des Cu-Komplexes **41**. Dies ist deshalb bemerkenswert, da das Kation in **45** zwei positive Ladungen trägt, während es sich bei **41** nur um ein Monokation handelt. Das direkt an das Metallzentrum gebundene Cu<sup>+</sup>-Ion erhöht demnach das Redoxpotential der Ferroceneinheit genauso wie zwei H<sup>+</sup>-Ionen, die sich jedoch in größerem Abstand von redoxaktiven Zentrum befinden. Wie in den Zink- bzw. Kupfer-Komplexen **40** - **42** findet man auch in den Cyclovoltammogrammen von **45** und **46** einen irreversiblen Reduktionspeak bei -0.98 V, der wahrscheinlich von der Reduktion der H<sup>+</sup>-Ionen stammt. Die Metallocenderivate **3** bzw. **4** sind bis zu einem Potential von -2.0 V nicht reduzierbar.

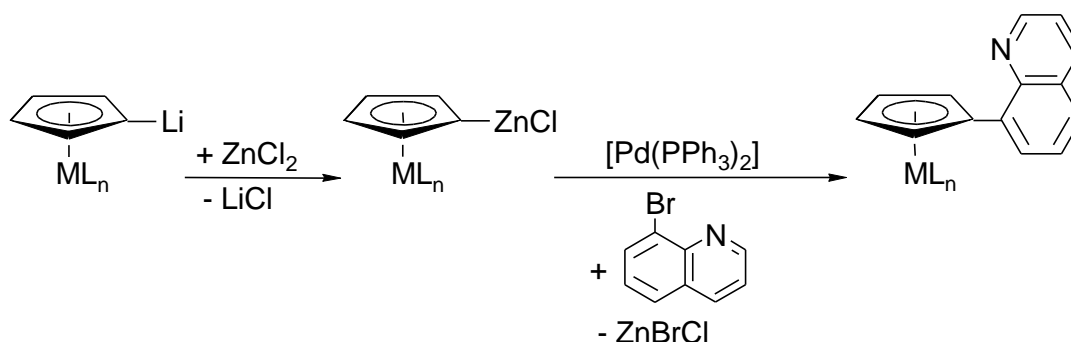
**Tabelle 27:** Elektrochemische Daten der protonierten Metallocenderivate **45** und **46**.  
(Zum Vergleich sind die Daten der Metallocenderivate **3** und **4** angegeben.)

	<b>E<sub>p</sub><sub>a</sub> [V]</b>	<b>E<sub>p</sub><sub>c</sub> [V]</b>	<b>E<sub>1/2</sub> (rev.) [V]</b>
<b>3</b>	+0.36	+0.29	+0.33
<b>4</b>	+0.70	+0.40	<sup>b)</sup>
<b>45</b>	+0.85	+0.70	+0.78
<b>46</b>	Breite uncharakteristische Oxidationswelle ab +0.7	–	irrev.

## 4. Zusammenfassung

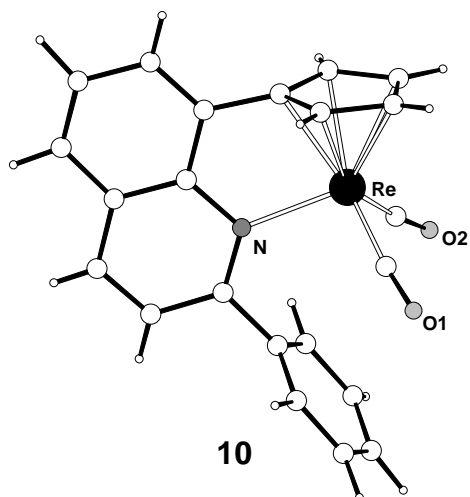
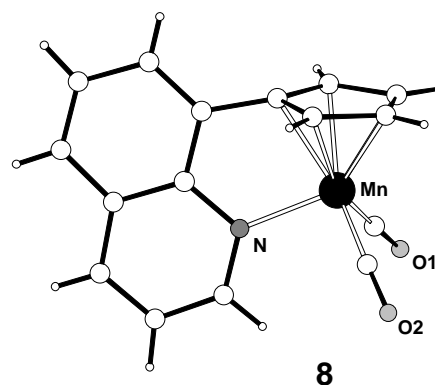
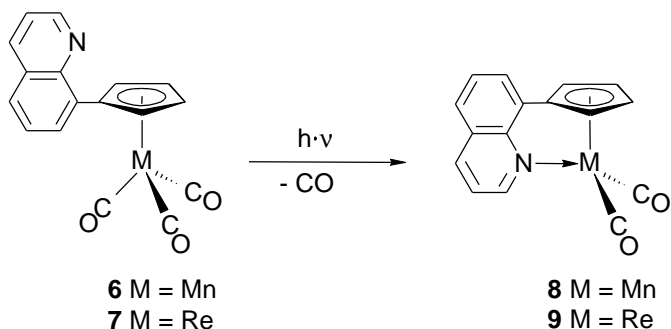
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese des (8-Chinoly)cyclopentadienyl-Liganden (**1**), seiner Einführung in die Komplexchemie sowie mit katalytischen und stöchiometrischen Reaktionen dieser Komplexe.

Die Cyclopentadienylmetall-Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Ru}$ ,  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  und  $\text{CpRe}(\text{CO})_3$  lassen sich mit starken Alkylbasen wie  $n\text{-BuLi}$  am Fünfring metallieren und mit  $\text{ZnCl}_2$  zu den entsprechenden Chlorozink-Verbindungen umsetzen. Diese werden in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung mit 8-Bromchinolin verknüpft, wodurch der Ligand **1** am Metallkomplex entsteht.



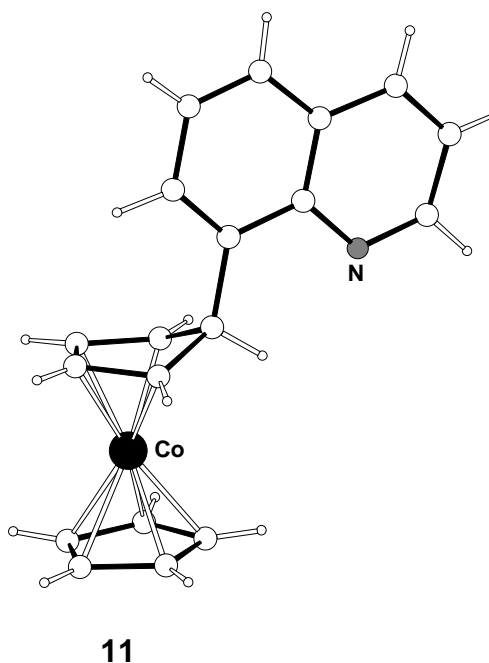
Nach diesem Schema konnten die Komplexe 1,1'-Bis(8-chinoly)ferrocen (**3**), 1,1'-Bis(8-chinoly)ruthenocen (**4**), Mono(8-chinoly)ferrocen (**5**), Tricarbonyl[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]mangan(I) (**6**) und Tricarbonyl[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]rhenium(I) (**7**) synthetisiert werden.

Aus den Tricarbonylmetall-Komplexen **6** und **7** lässt sich durch Bestrahlung mit sichtbarem (bei **6**) bzw. ultraviolettem Licht (bei **7**) ein CO-Ligand abspalten. Die resultierenden 16 Valenzelektronen-Metallkomplexe stabilisieren sich durch intramolekulare Koordination des Chinoly-Stickstoffatoms an das Zentralmetall. Bei den Dicarbonyl-Verbindungen **8** und **9** handelt es sich um intensiv farbige Verbindungen, deren Farbe stark von der Polarität des verwendeten Lösungsmittel abhängt.



Die Umsetzung des Rheniumkomplexes **9** mit Phenyllithium führt zu einer nukleophilen Addition des Phenylanions an den Chinolyring. Nachfolgende Eliminierung eines Hydridions durch Umsetzung mit dem Meerweinsalz  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  ergibt den Rheniumkomplex **10**.

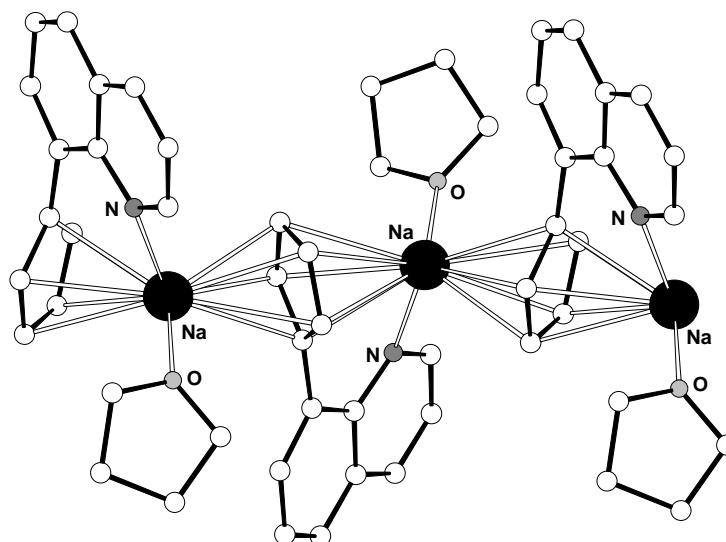
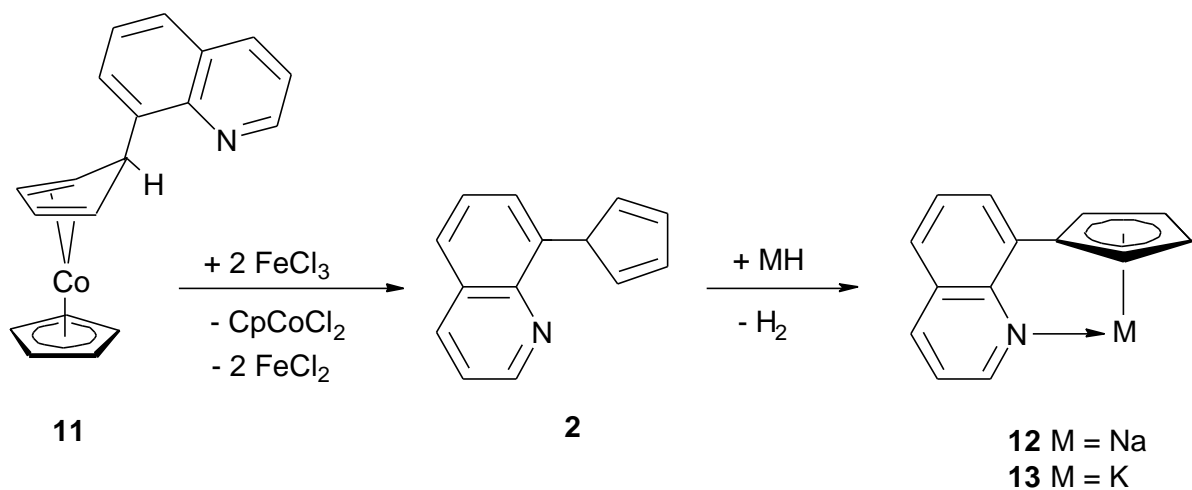
Der oben beschriebene Aufbau des (8-Chinoly)cyclopentadienyl-Liganden (**1**) am Metallkomplex durch eine Kreuzkupplungsreaktion gelingt nur, wenn der entsprechende Cp-Komplex am Fünfring metallierbar ist. Da dies nicht immer möglich ist, wurde eine andere Syntheseroute für den Liganden **1** ausgearbeitet.



Die Umsetzung des Cobalticinium-Kations  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^+$  mit 8-Lithiochinolin verläuft unter nukleophiler Addition des Heterocyclus an einen Cyclopentadienyl-Ring, wodurch der Komplex  $[\eta^4\text{-(8-Chinoly)cyclopentadien}][\eta^5\text{-cyclopentadienylcobalt(I)}$  (**11**) in sehr guter Ausbeute entsteht.

Der Cobalt(I)-Komplex **11** wird mit Eisen(III)chlorid oxidativ gespalten und es entsteht (8-Chinoly)cyclopentadien (**2**), das nur bei tiefen Temperaturen stabil ist. Durch Umsetzung mit starken Alkalimetall-Basen wie NaH oder KH entstehen die stabilen

Salze (8-Chinolyl)cyclopentadienylnatrium(I) (**12**) bzw. (8-Chinolyl)cyclopentadienylkalium(I) (**13**).

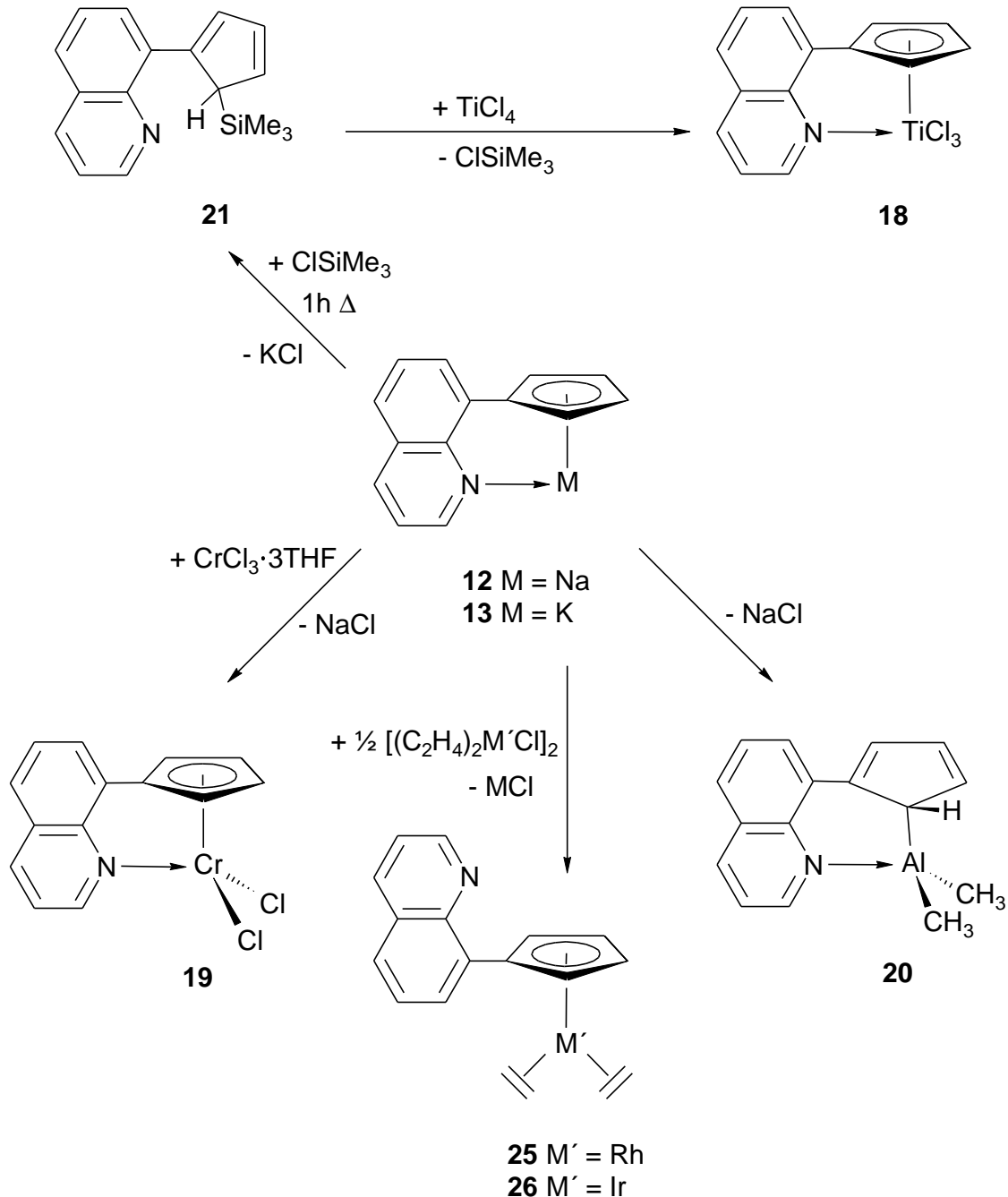


Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **12**

Die Alkalimetall-Komplexe **12** und **13** werden zur Synthese weiterer (8-Chinolyl)cyclopentadienyl-Verbindungen eingesetzt. So erhält man durch Umsetzung von **12** mit Chrom(III)chlorid · 3 THF bzw. mit  $\text{ClAlMe}_2$  die Komplexe  $[\eta^5\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl}]_2\text{dichlorochrom(III)}$  (**19**) bzw.  $[\eta^1\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl}]_2\text{dimethylaluminium}$  (**20**).

Zur Synthese des Titankomplexes  $[\eta^5\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl}]_2\text{trichlorotitan(IV)}$  (**18**) setzt man nicht die Alkalimetallverbindungen **12** oder **13** sondern (8-Chinolyl)trimethylsilylcyclopentadien (**21**) ein, das durch Reaktion von **13** mit Chlorotrimethylsilan erhältlich ist. Die Umsetzung von **21** mit Titantetrachlorid ergibt

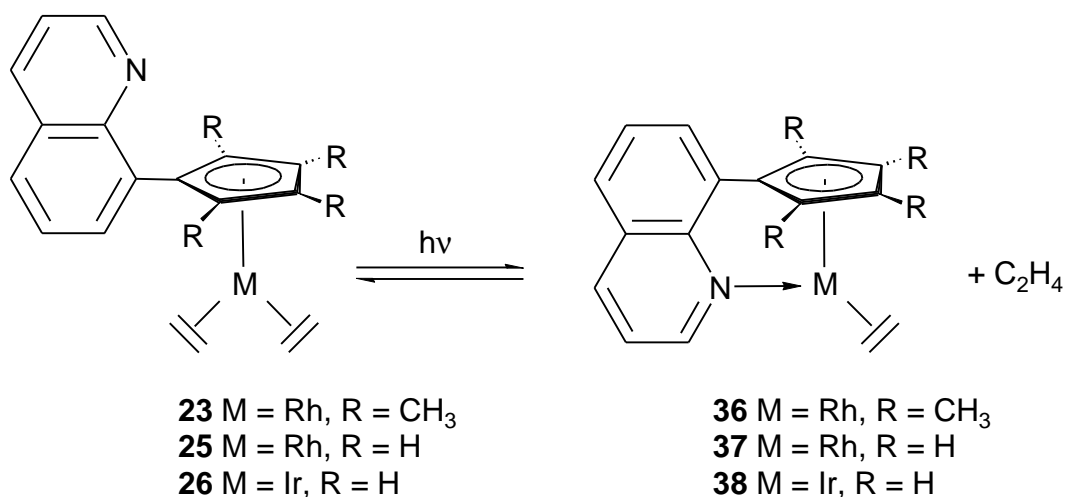
dann Verbindung **18**. In den Verbindungen **18** - **20** ist das Stickstoffatom des Heterocyclus an das Zentralmetall koordiniert, wodurch dessen Elektronendichte erhöht wird.



Die Komplexe **18** - **20** wurden nach ihrer Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) als Homogenkatalysatoren für die Ethenpolymerisation getestet. Hierbei zeigt sich, daß der Chrom-Komplex **19** eine hohe katalytische Aktivität zeigt und hochlineares Polyethylen gebildet wird. Die Aktivität ist um fast drei Größenordnungen höher als bei der Titanverbindung **18**; die Aluminiumverbindung **20** ist gänzlich inaktiv.

Im Gegensatz zu den Komplexen **18** - **20** liegt in  $[\eta^5\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})\text{rhodium(I)}$  (**25**) und  $[\eta^5\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})\text{iridium(I)}$  (**26**) keine Stickstoffkoordination vor, da das Zentralmetall schon 18 Valenzelektronen aufweist. Die beiden Komplexe werden durch Reaktion von **12** mit Di- $\mu$ -chlorotetrakis(ethen)dirhodium(I) bzw. Di- $\mu$ -chlorotetrakis(ethen)diiridium(I) dargestellt.

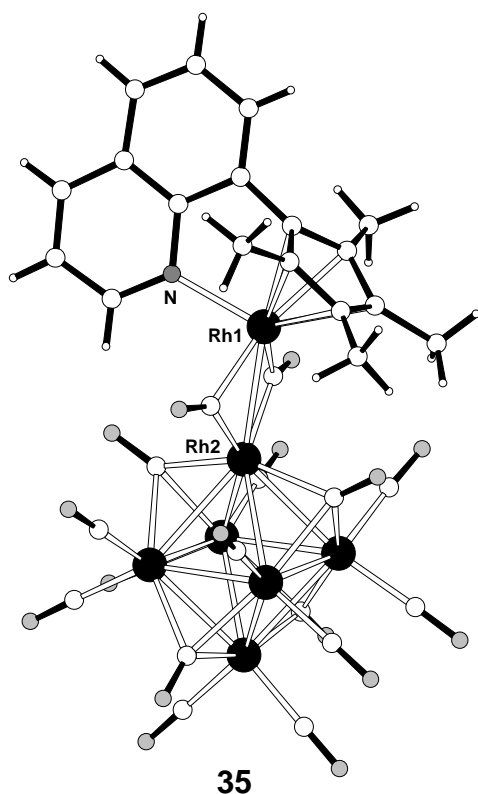
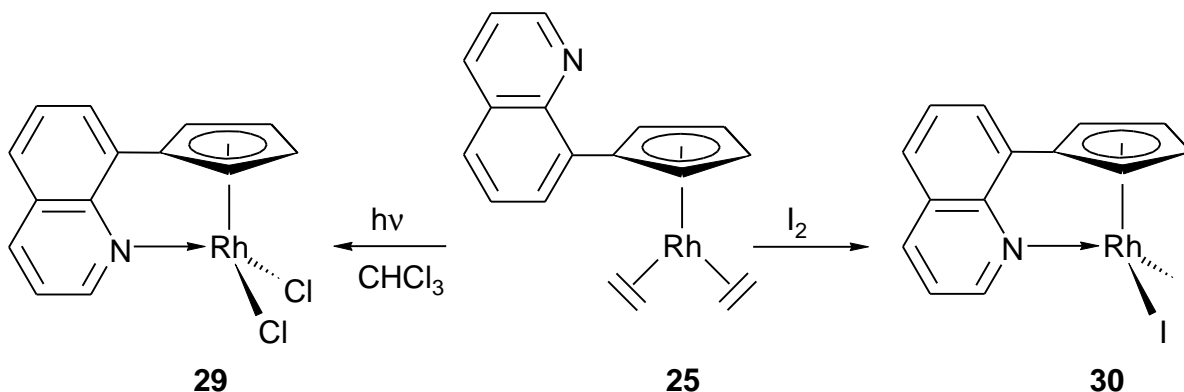
Aus den Bisethenkomplexen **23**, **25** und **26** kann photochemisch ein Ethenligand abgespalten werden. Die resultierenden 16 Valenzelektronen-Komplexe stabilisieren sich durch intramolekulare Koordination des Chinolyl-Stickstoffatoms. Da es sich bei Rh(I) bzw. Ir(I) um elektronenreiche Metallzentren handelt, liegt jedoch nur eine schwache Stickstoff-Metall-Wechselwirkung vor und die Monoethenkomplexe sind hoch reaktiv. Unter Ethenatmosphäre reagieren **36** - **38** bei Lichtausschluß wieder zu den Bisethenkomplexen **23**, **25** bzw. **26** zurück. Der chinolylsubstituierte Cp-Ligand dient somit als hemilabiler Ligand, der die reaktiven Monoethenkomplexe vor ihrer Zersetzung schützt. Der Heterocyclus kann jedoch leicht durch andere Liganden wieder verdrängt werden.



Führt man die Bestrahlung in deuteriertem Benzol durch, so wird bei den Verbindungen **23** und **26** ein H/D-Austausch beobachtet, bei dem Deuterium in die Liganden eingebaut wird. Beim Rhodiumkomplex **25** findet dieser Austausch nicht statt. Der zu **23** analoge Iridiumkomplex **24** ist bei Bestrahlung so reaktiv, daß sogar ein H/D-Austausch mit  $d_{12}$ -Cyclohexan stattfindet.



Eine wesentlich stärkere Stickstoff-Metall-Wechselwirkung liegt in Rhodium(III)-Komplexen vor, die durch Oxidation von **25** mittels elementarem Iod oder photochemisch durch Bestrahlung in Chloroform erhältlich sind.

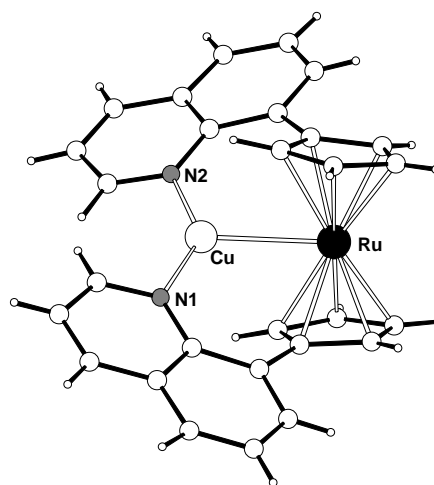
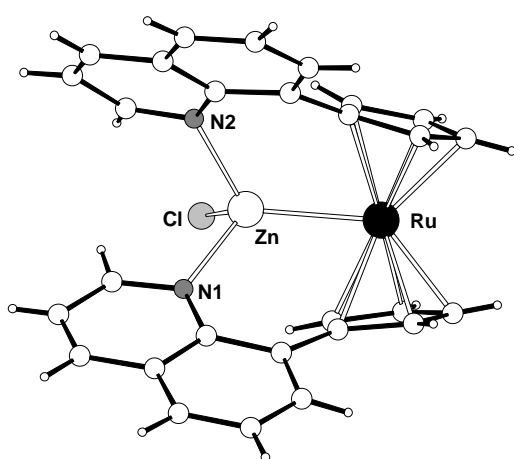
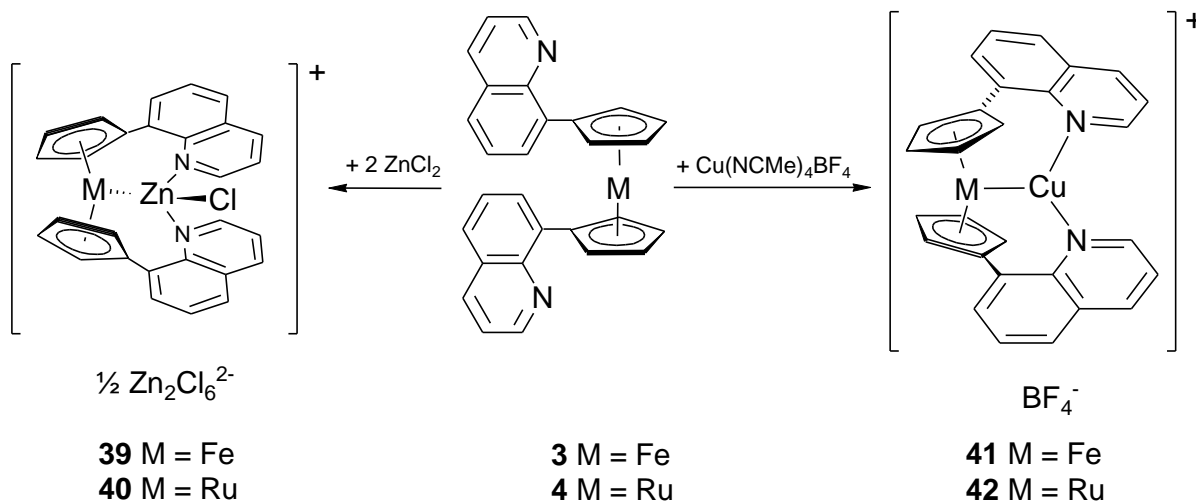


Eine gezielte Synthese des in der Diplomarbeit erhaltenen Clusters **35** gelingt durch photochemische Umsetzung von Di-carbonyl[ $\eta^5$ -1-(8-chinoly)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]rhodium (**34**) mit  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ . **35** zeichnet sich gegenüber  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  durch bessere Löslichkeit und katalytische Isomerisierung terminaler Alkene aus.

Die Rhodiumkomplexe **28** - **33** und **35** wurden im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität in Hydrierungsreaktionen getestet. Bei der Hydrierung von 1-Hexen zu Hexan zeigt sich jedoch, daß alle Verbindungen nur mäßig aktiv sind.

Da in den Metallocenderivaten **3** - **5** die Chinolylgruppen nicht an das Metall koordinieren, besitzen diese Komplexe noch freie Lewis-basische Gruppen, die weitere Lewis-saure Metallzentren koordinieren können. So reagieren die Bis(8-chinoly)-metallocene **3** und **4** mit wasserfreiem Zinkchlorid oder mit  $\text{Cu}(\text{NCMe})_4\text{BF}_4$  zu den heterobimetallischen Komplexen **39** - **42**, in denen das Zink- bzw. Kupferion von den

beiden Stickstoffatomen der Chinolylgruppen und dem Zentralmetall der Metalloceneinheit koordiniert ist. In den Zinkverbindungen **39** und **40** ist zusätzlich noch ein Chloridion an das Gruppe 12-Metall gebunden.



Die Metall-Zink-Abstände in **39** und **40** sind fast identisch, obwohl Ruthenium bedeutend größer ist als Eisen. Dies wird durch die starre Geometrie der tridentaten Metallocenliganden verursacht, die den Koordinationsraum festlegen. Bei **39** und **40** handelt es sich um die ersten strukturell charakterisierten Ferrocen- bzw. Ruthenocenderivate mit einer Metall-Zink-Bindung. Ferrocen- und Ruthenocenderivate mit einer Metall-Kupfer-Bindung waren zu Beginn dieser Arbeit nicht bekannt.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Allgemeines

Alle Versuche wurden unter trockenem, nachgereinigtem Argon in zuvor unter Vakuum ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

NMR-Proben wurden unter Inertgasatmosphäre abgefüllt und im Bedarfsfall abgeschmolzen. Die deuterierten Lösungsmittel wurden getrocknet und inertgasgesättigt eingesetzt. Als interner Standard dienten in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die Lösungsmittelsignale, in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Restsignale nicht deuterierten Lösungsmittels, deren chemische Verschiebung auf Tetramethylsilan (TMS) umgerechnet wurde:  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ : 7.24 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 77.0 ppm);  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $^1\text{H}$ : 7.15 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 128.0 ppm);  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $^1\text{H}$ : 5.32 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 53.5 ppm);  $d^8$ -THF ( $^1\text{H}$ : 1.73 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 25.5 ppm);  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  ( $^1\text{H}$ : 1.44 ppm).

Paramagnetische  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit folgenden Parametern aufgenommen: Sweep = 120482 Hz, Pulslänge ( $90^\circ$  Puls) = 15.40  $\mu\text{sec}$ , time domain = 65536 Datenpunkte, Scan-Zahl = 1024, aquisition rate = 0.27 sec.

Schmelzpunkte der Komplexe wurden in abgeschmolzenen, schutzgasgespülten Kapillaren in einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Büchi bestimmt. Die Ermittlung des Schmelzpunkts von Polyethylen wurde mit einem DSC-Gerät der Firma Mettler Toledo durchgeführt (STAR<sup>e</sup> System).

Die FT-IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS 28 aufgenommen.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden von Herrn R. Schütze an einem PAR 263A Potentiostaten aufgenommen. Arbeitselektrode: METROHM glassy carbon working disk electrode; Referenzelektrode: gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE); Lösungsmittel: Dichlormethan mit 0.1 mol  $\text{l}^{-1}$  ( $n\text{-Bu}_4$ )NPF<sub>6</sub> als Leitsalz; Scan-Geschwindigkeit: 100  $\text{mVsec}^{-1}$ .

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden von Frau D. Gutruf und Frau B. Termin an einem VG Micromass 7070 H und in der MS-Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts von Frau A. Seith, Herrn Dr. J. Gross und Herrn N. Nieth an den Geräten Jeol JMS-700 und VG ZAB-2F durchgeführt.

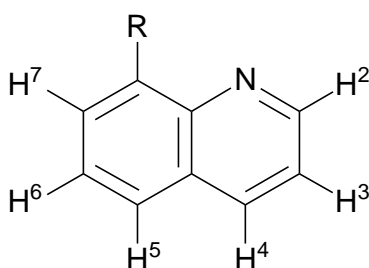
Die Elementaranalysen wurden von Frau U. Gärtner, Frau C. Vetter und Herrn F. Liebscher an einem CHN-O-Rapid der Firma Heraeus vorgenommen.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. H. Pritzkow an einem Bruker AXS CCD Flächenzähler (Mo- $K_{\alpha}$  Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und gegen F2 verfeinert (Nichtwasserstoffatome anisotrop).<sup>[111]</sup>

Magnetische Messung wurden mit einer magnetischen Waage der Firma ALFA bei Raumtemperatur durchgeführt.

In den nachfolgenden Experimentbeschreibungen sind die analytischen Daten mit den internen Kürzeln des Laborjournals versehen.

Die Nummerierung der Wasserstoffatome im Chinolyring erfolgt nach folgendem Schema:



## 5.2 Ausgangsverbindungen

Nachfolgend aufgeführte Reagenzien wurden von den benannten Firmen bezogen:

<i>n</i> -BuLi (2.5 molare Lösung in Hexan)	ALDRICH
<i>t</i> -BuLi (1.5 molare Lösung in Pentan)	ALDRICH
Chlorodimethylaluminium (1 molare Lösung in Hexan)	ALDRICH
Chlorotrimethylsilan, 98%	ACROS
Dichloro-bis(triphenylphosphin)palladium(II), 98%	ALDRICH
Di( <i>iso</i> -butyl)aluminiumhydrid (1 molare Lösung in THF)	ALDRICH
FeCl <sub>3</sub> (wasserfrei), 97%	Lancaster
Ferrocen, 98%	ACROS
Kaliumhydrid (35%ige Suspension in Paraffinöl) (Das Paraffinöl wurde durch Waschen mit Toluol und Pentan entfernt.)	MERCK
Silberacetat, 98.5%	MERCK
Tricarbonylcyclopentadienylmangan	ALDRICH

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt und teilweise von Mitarbeitern freundlicherweise zur Verfügung gestellt:

8-Bromchinolin<sup>[112]</sup>

1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien (**17**)<sup>[18]</sup>

[ $\eta^5$ -1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylbis( $\eta^2$ -ethen)]rhodium(I) (**23**)<sup>[18,52]</sup>

[ $\eta^5$ -1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]diodorhodium(III) (**28**)<sup>[18,52]</sup>

Cobalticiniumiodid<sup>[113]</sup>

CrCl<sub>3</sub> · 3 THF<sup>[114]</sup> (von Dr. G. Ludwig, P. Fernández)

Dicarbonyl[ $\eta^5$ -1-(8-chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]rhodium(I) (**34**)<sup>[52]</sup>

Di- $\mu$ -chlorotetrakis(ethen)diiridium(I)<sup>[115]</sup>

Di- $\mu$ -chlorotetrakis(ethen)dirhodium(I)<sup>[116]</sup>

1,1'-Dilithioferrocen · 2/3 TMEDA<sup>[23b]</sup>

Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub><sup>[117]</sup>

Ruthenocen<sup>[118]</sup>

Tetrakis(acetonitril)kupfertetrafluoroborat<sup>[119]</sup> (von Fabienne Salles)

Tricarbonylcyclopentadienylrhenium<sup>[120]</sup>

ZnCl<sub>2</sub>(wasserfrei)<sup>[121]</sup>

Allgemeine Vorschrift zur Synthese des Katalysators

Bis(triphenylphosphin)palladium.<sup>[22]</sup>

Dichloro-bis(triphenylphosphin)palladium(II) wird in 30 ml THF suspendiert und zwei Äquivalente Di(*iso*-butyl)aluminiumhydrid-Lösung zugetropft, wobei eine homogene, dunkle Lösung entsteht. Diese Katalysatorlösung wurde jeweils unmittelbar vor der Versuchsdurchführung hergestellt.

### 5.3 Beschreibung der Versuche

#### **Versuch 1: Darstellung von Bis[h<sup>5</sup>-(8-chinolyl)cyclopentadienyl]eisen(II) (3)**

**Ansatz:** 5.18 g (18.8 mmol) 1,1'-Dilithioferrocen - 2/3 TMEDA  
5.13 g (37.6 mmol) ZnCl<sub>2</sub> (wasserfrei)  
0.66 g (0.94 mmol) Dichloro-bis(triphenylphosphin)palladium(II)  
1.9 ml (1.9 mmol) Di(*iso*-butyl)aluminiumhydrid (1 molare Lösung in THF)  
7.8 g (37.5 mmol) 8-Bromchinolin  
30 g (0.75 mol) NaOH

**Durchführung:** In einem 250 ml Schlenk Kolben wird 1,1'-Dilithioferrocen in 100 ml THF suspendiert. Hierzu wird unter Eiskühlung eine Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid in 80 ml THF getropft, wobei sich eine orangefarbene Suspension bildet, die 1.5 Stunden gerührt wird. Dazu wird mittels einer Transferkanüle eine Lösung von Bis(triphenylphosphin)palladium und nachfolgend 8-Bromchinolin getropft. Die entstandene braune Suspension wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von NaOH in 100 ml Wasser zugegeben. Man läßt zwei Stunden rühren, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase noch zweimal mit je 100 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel bis auf 100 ml abdestilliert.

## 5. Experimenteller Teil

---

Hierbei fällt Bis[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]eisen(II) als roter, kristalliner Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit je 100 ml Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

**Ausbeute:** 5.09 g (11.56 mmol); 62%

**Smp.:** 175°C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  = 4.32 (pt, 4H, Cp-CH); 5.12 (pt, 4H, Cp-CH); 7.09 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.0$  Hz,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{H}^6$ ); 7.21 (dd,  $^3J(\text{H}^3,\text{H}^2) = 4.1$  Hz,  $^3J(\text{H}^3,\text{H}^4) = 8.3$  Hz, 2H,  $\text{H}^3$ ); 7.45 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1$  Hz,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 7.67 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$  Hz,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.5$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 7.95 (dd,  $^3J(\text{H}^4,\text{H}^3) = 8.3$  Hz,  $^4J(\text{H}^4,\text{H}^2) = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{H}^4$ ); 8.78 (dd,  $^3J(\text{H}^2,\text{H}^3) = 4.1$  Hz,  $^4J(\text{H}^2,\text{H}^4) = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{H}^2$ ). (gk233\_2 / 10)

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta$  = 70.4, 72.1 (Cp-CH); 84.3 (quart.  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); 120.4, 125.3, 125.6, 128.8, 135.9, 148.7 (Chinolin-CH); 128.4, 136.7, 146.1 (quart.  $\text{C}_{\text{Chinolin}}$ ). (gk132\_2 / 11)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 440 ( $\text{M}^+$ , 100); 248 ( $\text{M}^+ - 1$ , 98); 192 ( $1^+$ , 30). (gk132\_2)

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.:* C 76.37; H 4.57; N 6.36;  
*gef.:* C 75.90; H 4.71; N 6.37. (gk132\_4)

**Summenformel:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Fe}$ ,  $M = 440.33$  g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: gko11

**Versuch 2: Synthese von Bis[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]ruthenium(II) (4)**

**Ansatz:** 3.83 g (16.5 mmol) Ruthenocen  
13.2 ml (33 mmol) *n*-BuLi (2.5 molare Lösung in Hexan)  
5.2 ml (35 mmol) TMEDA  
4.16 g (30.5 mmol) ZnCl<sub>2</sub> (wasserfrei)  
1.07 g (1.53 mmol) Cl<sub>2</sub>Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
3.1 ml (3.1 mmol) Di(*iso*-butyl)aluminiumhydrid (1 molare Lösung in THF)  
6.35 g (30.5 mmol) 8-Bromchinolin  
16.7 g (0.42 mol) NaOH

**Durchführung:** In einem 100 ml Schlenkkolben wird Ruthenocen in 30 ml Hexan suspendiert. Hierzu wird langsam die *n*-BuLi-Lösung und anschließend das TMEDA getropft. Die erhaltene gelbe Suspension wird über Nacht gerührt, auf 0°C abgekühlt und das 1,1'-Dilithioruthenocen als hellgelbes Pulver isoliert. Die Mutterlauge wird mit 1 N HCl hydrolysiert, mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum getrocknet, wobei 300 mg (1.3 mmol) Ruthenocen zurückgewonnen wird.

Das 1,1'-Dilithioruthenocen (15.3 mmol) wird in 80 ml THF gelöst und langsam eine Zinkchloridlösung in 40 ml THF zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur erhält man eine gelbliche Suspension. Dazu wird mittels einer Transferkanüle eine Lösung von Bis(triphenylphosphin)palladium und nachfolgend 8-Bromchinolin getropft. Die entstandene dunkle Suspension wird eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von NaOH in 55 ml Wasser zugegeben. Man läßt drei Stunden rühren, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase noch zweimal mit je 50 ml Dichlormethan. Die organischen Phasen werden vereinigt und die Lösung auf ca. 20 ml eingeeengt. Hierbei fällt 1,1'-Bis[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]ruthenocen(II) (4) als gelber, kristalliner Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit wenig Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Weiteres Produkt läßt sich nach Filtration der Mutterlauge über Aluminiumoxid (neutral) mit Dichlormethan als Eluent und anschließendem Kristallisieren bei -28°C erhalten.

**Ausbeute:** 4.34 g (8.94 mmol); 59%



## 5. Experimenteller Teil

---

**Smp.:** 230°C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ = 4.73 (pt, 4H, Cp-CH); 5.43 (pt, 4H, Cp-CH); 6.93 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.9 Hz, 2H, H<sup>6</sup>); 7.16 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>2</sup>) = 4.3 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.3 Hz, 2H, H<sup>3</sup>); 7.37 - 7.49 (m, 4H, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup>); 7.91 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>2</sup>) = 1.7 Hz, 2H, H<sup>4</sup>); 8.73 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) = 4.3 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.9 Hz, 2H, H<sup>2</sup>). (*gk366 / 10*)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) δ = 71.8, 74.7 (Cp-CH); 89.0 (quart. C<sub>Cp</sub>); 120.3, 125.5, 125.6, 129.6, 135.8, 148.8 (Chinolin-CH); 127.6, 128.2, 135.3 (quart. C<sub>Chinolin</sub>). (*gk366 / 20*)

**EI-MS:** m/z (%) = 486 (M<sup>+</sup>, 100), 293 (M<sup>+</sup> - 2, 43). (*gk366\_2*)

**HR-EI-MS:** *ber.* 486.0669 C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub><sup>102</sup>Ru  
*gef.* 486.0681.

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.:* C 69.26; H 4.15; N 5.77;  
*gef.:* C 68.92; H 4.15; N 5.80. (*gk366\_1k*)

**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Ru, M = 485.55 g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko36*

**Versuch 3: Darstellung von  $[\eta^5\text{-}(8\text{-Chinolyl})\text{cyclopentadienyl}]\text{-}\eta^5\text{-cyclopentadienyleisen(II)}$  (5)**

**Ansatz:** 1.5 g (8.1 mmol) Ferrocen  
4.5 ml (6.7 mmol) *t*-BuLi (1.5 molare Lösung in Pentan)  
0.88 g (6.5 mmol) ZnCl<sub>2</sub> (wasserfrei)  
0.24 g (0.35 mmol) Dichloro-bis(triphenylphosphin)palladium(II)  
0.7 ml (0.7 mmol) Di(*iso*-butyl)aluminiumhydrid (1 molare Lösung in THF)  
1.25 g (6.0 mmol) 8-Bromchinolin  
5 g (0.13 mol) NaOH

**Durchführung:** In einem 250 ml Schlenkkolben wird Ferrocen in 30 ml THF gelöst. Hierzu wird bei  $-40^\circ\text{C}$  die *t*-BuLi-Lösung getropft. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung von ZnCl<sub>2</sub> in 25 ml THF mittels einer Transferkanüle langsam zugegeben. Die rote Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dazu wird mittels einer Transferkanüle eine Lösung von Bis(triphenylphosphin)palladium und nachfolgend 8-Bromchinolin getropft. Die entstandene dunkle Lösung wird fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von NaOH in 30 ml Wasser zugegeben und eine Stunde gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase einmal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral). Mit Hexan wird 780 mg (4.2 mmol) Ferrocen als gelbe Bande eluiert. Anschließend wird das Produkt mit Toluol als rote Bande eluiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man  $[\eta^5\text{-}(8\text{-Chinolyl})\text{cyclopentadienyl}]\text{-}\eta^5\text{-cyclopentadienyleisen(II)}$  (5) als rotes, viskoses Öl, das beim Lagern bei Raumtemperatur nach einigen Wochen fest wird.

**Ausbeute:** 930 mg (2.97 mmol); 77% (basierend auf reagiertes Ferrocen)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 4.04 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 4.40 (pt, 2H, Cp-CH); 5.16 (pt, 2H, Cp-CH); 7.35 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>2</sup>) = 4.1 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.3 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7.48 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.1 Hz, 1H, H<sup>6</sup>); 7.66 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.03 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz,

## 5. Experimenteller Teil

---

$^4J(\text{H},\text{H}) = 1.5 \text{ Hz}$ , 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.12 (dd,  $^3J(\text{H}^4,\text{H}^3) = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^4,\text{H}^2) = 1.8 \text{ Hz}$ , 1H, H<sup>4</sup>); 8.95 (dd,  $^3J(\text{H}^2,\text{H}^3) = 4.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^2,\text{H}^4) = 1.8 \text{ Hz}$ , 1H, H<sup>2</sup>). (*gk137\_12f / 10*)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 200 MHz)  $\delta = 4.04$  (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 4.40 (pt, 2H, Cp-CH); 5.18 (pt, 2H, Cp-CH); 7.40 (dd,  $^3J(\text{H}^3,\text{H}^2) = 4.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^3,\text{H}^4) = 8.3 \text{ Hz}$ , 1H, H<sup>3</sup>); 7.50 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.0 \text{ Hz}$ , 1H, H<sup>6</sup>); 7.71 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.5 \text{ Hz}$ , 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.06 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.5 \text{ Hz}$ , 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.17 (dd,  $^3J(\text{H}^4,\text{H}^3) = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^4,\text{H}^2) = 1.9 \text{ Hz}$ , 1H, H<sup>4</sup>); 8.95 (dd,  $^3J(\text{H}^2,\text{H}^3) = 4.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^2,\text{H}^4) = 1.8 \text{ Hz}$ , 1H, H<sup>2</sup>). (*gk137\_12dcm / 10*)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)  $\delta = 69.6$  (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 68.8, 70.9 (Chinolin-Cp-CH); 83.4 (quart. C<sub>Cp</sub>); 120.7, 125.8, 126.0, 129.0, 136.2, 149.3 (Chinolin-CH); 128.7, 138.2, 146.2 (quart. C<sub>Chinolin</sub>). (*gk137\_13 / 11*)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 313 (M<sup>+</sup>, 66); 248 (M<sup>+</sup> – Cp, 100); 192 (1<sup>+</sup>, 44); 121 (M<sup>+</sup> – 1, 38). (*gk137\_12*)

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.:* C 72.87; H 4.83; N 4.47;  
*gef.:* C 72.85; H 4.89; N 4.51. (*gk137\_12a*)

**Summenformel:** C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NFe, M = 313.18 g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko31*

**Versuch 4: Synthese von Tricarbonyl[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]-mangan(I) (6)**

**Ansatz:** 1.00 g (4.9 mmol) Tricarbonylcyclopentadienylmangan  
2.2 ml (5.5 mmol) *n*-BuLi (2.5 molare Lösung in Hexan)  
685 mg (5.0 mmol) ZnCl<sub>2</sub> (wasserfrei)  
175 mg (0.25 mmol) Dichloro-bis(triphenylphosphin)palladium(II)  
0.5 ml (0.50 mmol) Di(*iso*-butyl)aluminiumhydrid (1 molare Lösung in THF)  
1.04 g (5.0 mmol) 8-Bromchinolin  
10 g (0.25 mol) NaOH

**Durchführung:** In einem 250 ml Schlenkkolben wird Tricarbonylcyclopentadienylmangan in 50 ml THF gelöst. Hierzu wird bei  $-78^\circ\text{C}$  die *n*-BuLi-Lösung getropft. Es wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, anschließend eine Lösung von ZnCl<sub>2</sub> in 25 ml THF mittels einer Transferkanüle langsam zugegeben und eine weitere Stunde bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Dazu wird mittels einer Transferkanüle eine Lösung von Bis(triphenylphosphin)palladium und nachfolgend 8-Bromchinolin getropft. Die entstandene dunkle Lösung wird fünf Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird eine Lösung von NaOH in 50 ml Wasser zugegeben. Man läßt 1.5 Stunden rühren, trennt die organische Phase mittels einer Spritze von der wäßrigen und extrahiert letztere noch zweimal mit THF. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral) mit Toluol, wobei die Säule gegen Lichteinwirkung geschützt wird. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Produkt als gelben, lichtempfindlichen Feststoff.

**Ausbeute:** 1.49 g (4.50 mmol); 92%

**FT-IR:** (Toluol)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1934 (s,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 2018 (s,  $\nu_{\text{C=O}}$ ). (gk217\_1)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 4.85 (pt, 2H, Cp-CH); 5.83 (pt, 2H, Cp-CH); 7.41 (dd,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 4.1$  Hz,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.3$  Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7.49 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.4$  Hz,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.1$  Hz, 1H, H<sup>6</sup>); 7.74 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.4$  Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 7.84 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.5$  Hz, 1H,

## 5. Experimenteller Teil

---

H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.14 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>2</sup>) = 1.8 Hz, 1H, H<sup>4</sup>);  
8.95 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) = 4.1 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.8 Hz, 1H, H<sup>2</sup>). (gk217\_1 / 11)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) δ = 81.5, 86.7 (Cp-CH); 99.5 (quart. C<sub>Cp</sub>); 121.2,  
125.9, 128.1, 128.7, 136.3, 149.5 (Chinolin-CH); 128.6, 131.5, 145.7  
(quart. C<sub>Chinolin</sub>); 225.3 (CO). (gk187\_4 / 11)

**EI-MS:** m/z (%) = 331 (M<sup>+</sup>, 0.4); 303 (M<sup>+</sup> – CO, 21); 247 (M<sup>+</sup> – 3 CO, 100); 191  
(M<sup>+</sup> – Mn – 3 CO – H, 27); 123.5 (M<sup>2+</sup> – 3 CO, 14), 55 (Mn<sup>+</sup>, 42).  
(gk217\_1a)

**C,H,N-Analyse (%):** ber.: C 61.65; H 3.04; N 4.23;  
gef.: C 61.91; H 3.44; N 4.00. (gk217\_1)

**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>3</sub>Mn, M = 331.21 g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: gko21

### **Versuch 5: Darstellung von Tricarbonyl[h<sup>5</sup>-(8-chinolyl)cyclopentadienyl]- rhenium(I) (7)**

**Ansatz:** 1.20 g (3.6 mmol) Tricarbonylcyclopentadienylrhenium  
1.6 ml (4.0 mmol) *n*-BuLi (2.5 molare Lösung in Hexan)  
0.50 g (3.7 mmol) ZnCl<sub>2</sub> (wasserfrei)  
140 mg (0.2 mmol) Dichloro-bis(triphenylphosphin)palladium(II)  
0.4 ml (0.4 mmol) Di(*iso*-butyl)aluminiumhydrid (1 molare Lösung in THF)  
0.75 g (3.6 mmol) 8-Bromchinolin  
8 g (0.2 mol) NaOH

**Durchführung:** In einem 250 ml Schlenk Kolben wird Tricarbonylcyclopentadienyl-  
rhenium in 50 ml THF gelöst. Hierzu wird bei –78°C die *n*-BuLi-Lösung getropft. Es  
wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, anschließend eine Lösung von  
ZnCl<sub>2</sub> in 25 ml THF mittels einer Transferkanüle langsam zugegeben und eine

weitere Stunde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Dazu wird mittels einer Transferkanüle eine Lösung von Bis(triphenylphosphin)palladium und nachfolgend 8-Bromchinolin getropft. Die entstandene dunkle Lösung wird fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von NaOH in 50 ml Wasser zugegeben. Man lässt 1.5 Stunden rühren, trennt die organische Phase mittels einer Spritze von der wässrigen und extrahiert letztere noch zweimal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und über Aluminiumoxid (neutral) filtriert. Nicht reagiertes  $\text{CpRe}(\text{CO})_3$  wird durch Sublimation bei  $100^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-2}$  mbar abgetrennt. Anschließend wird der Rückstand säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral) mit Toluol gereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Produkt als hellgelben Feststoff.

**Ausbeute:** 1.29 g (2.79 mmol); 78%

**Smp.:**  $97^{\circ}\text{C}$

**FT-IR:** (Toluol)  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1926 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ), 2021 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ). (*gk158*)

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  = 5.44 (pt, 2H, Cp-CH); 6.36 (pt, 2H, Cp-CH); 7.41 (dd,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 4.2$  Hz,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ); 7.47 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.2$  Hz,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.1$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ); 7.75 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 7.83 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.2$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 8.13 (dd,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.3$  Hz,  $^4J(\text{H}^4, \text{H}^2) = 1.8$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ); 8.95 (dd,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 4.2$  Hz,  $^4J(\text{H}^2, \text{H}^4) = 1.8$  Hz, 1H,  $\text{H}^2$ ). (*gk158\_5k / 20*)

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta$  = 83.3, 88.3, (Cp-CH); 103.5 (quart.  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); 121.3, 126.0, 128.4, 129.2, 136.3, 149.9 (Chinolin-CH); 128.6, 130.8, 145.4 (quart.  $\text{C}_{\text{Chinolin}}$ ); 194.7 (CO). (*gk158\_5k / 21*)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 463 ( $\text{M}^+$ , 10); 435 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ , 73); 407 ( $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , 100); 379 ( $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$ , 72); 353 (30); 189.5 ( $\text{M}^{2+} - 3 \text{CO}$ , 15). (*gk158\_5k*)

**C,H,N-Analyse (%)**: *ber.*: C 44.06; H 2.18; N 3.02;  
*gef.*: C 44.47; H 2.56; N 3.07. (*gk158\_5k*)

**Summenformel**:  $C_{17}H_{10}NO_3Re$ ,  $M = 462.48 \text{ g/mol}$

**RSA**: Bezeichnung der Datenfiles: *gko15*

**Versuch 6: Synthese von Dicarbonyl[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]-mangan(I) (**8**)**

**Ansatz**: 210 mg (0.63 mmol) Tricarbonyl[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]-mangan(I) (**6**)

**Durchführung**: In einem 70 ml Schlenkrohr wird **6** in einer Mischung aus 25 ml Hexan und 25 ml Toluol gelöst. Die gelbe Lösung wird 4 h bestrahlt, wobei sie sich blau färbt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wird der Rückstand säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral) mit Toluol gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV erhält man das Produkt als braunroten Feststoff.

**Ausbeute**: 186 mg (0.61 mmol); 97%

**Smp.**: 220°C

**FT-IR**: (Toluol)  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1864 (vs,  $\nu_{C=O}$ ), 1928 (vs,  $\nu_{C=O}$ ). (*gk221\_1*)

**$^1\text{H-NMR}$** : ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  = 3.95 (pt, 2H, Cp-CH); 5.56 (pt, 2H, Cp-CH); 6.91 (dd,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 5.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.4 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^3$ ); 7.45 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^6$ ); 7.57 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.4 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 7.70 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.4 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 7.77 (dd,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^4, \text{H}^2) = 1.2 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^4$ );

8.55 (dd,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 5.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^2, \text{H}^4) = 1.2 \text{ Hz}$ , 1H, H<sup>2</sup>). (*gk187\_7a / 11*)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)  $\delta = 78.2, 83.2$  (Cp-CH); 117.3 (quart. C<sub>Cp</sub>); 121.6, 127.1 (2C), 128.3, 134.4, 157.4 (Chinolin-CH); 128.1, 134.7, 158.6 (quart. C<sub>Chinolin</sub>); 234.8 (CO). (*gk195\_1 / 31*)

**EI-MS:** m/z (%) = 303 (M<sup>+</sup>, 10); 247 (M<sup>+</sup> – 2 CO, 100); 191 (1<sup>+</sup> – H, 15); 55 (Mn<sup>+</sup>, 29). (*gk195\_1*)

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.:* C 63.38; H 3.32; N 4.62;  
*gef.:* C 63.59; H 3.56; N 4.56. (*gk195\_1*)

**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>Mn, M = 303.20 g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko18*

**Versuch 7: Synthese von Dicarbonyl[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]-rhenium(I) (9)**

**Ansatz:** 110 mg (0.24 mmol) Tricarbonyl[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]-rhenium(I) (7)

**Durchführung:** In einem Quarz-Schlenkrohr wird **7** in 2 ml Toluol und 60 ml *n*-Hexan gelöst. Die farblose Lösung wird fünf Tage bestrahlt (150 W Hg-Hochdruck-Lampe), wobei sie sich rot färbt und sich ein dunkelroter Feststoff am Kolbenrand abscheidet. Die Lösung wird mittels einer Spritze vom Feststoff abgetrennt und dieser säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral) mit Toluol gereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Produkt als roten Feststoff.

**Ausbeute:** 78 mg (0.18 mmol); 75%

**Smp.:** 285°C



**FT-IR:** (Toluol)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1849 (vs,  $\nu_{C=O}$ ), 1913 (vs,  $\nu_{C=O}$ ). (*gk178\_1K*)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 5.16 (pt, 2H, Cp-CH); 5.68 (pt, 2H, Cp-CH); 6.98 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>2</sup>) = 5.2 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.4 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7.47 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 1H, H<sup>6</sup>); 7.60 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 7.72 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 7.92 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>2</sup>) = 1.4 Hz, 1H, H<sup>4</sup>); 9.30 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.4 Hz, 1H, H<sup>2</sup>). (*gk178\_1n / 10*)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)  $\delta$  = 76.8, 82.3 (Cp-CH); 117.2 (quart. C<sub>Cp</sub>); 123.3, 127.6, 127.8, 130.6, 134.7, 160.6 (Chinolin-CH); 130.0, 133.0, 162.0 (quart. C<sub>Chinolin</sub>); 204.4 (CO). (*gk178\_1n / 31*)

**EI-MS:** m/z (%) = 435 (M<sup>+</sup>, 85); 407 (M<sup>+</sup> – CO, 97); 379 (M<sup>+</sup> – 2 CO, 100); 353 (M<sup>+</sup> – 2 CO – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 33); 189.5 (M<sup>2+</sup> – 2 CO, 27). (*gk178\_1n*)

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.:* C 44.23; H 2.32; N 3.22;  
*gef.:* C 44.95; H 2.63; N 3.23. (*gk197\_3*)

**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>Re, M = 434.47 g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko17*

**Versuch 8: Synthese von Dicarboxyl[η<sup>5</sup>-(2-phenyl-8-chinoly)cyclopentadienyl]rhenium(I) (10)**

**Ansatz:** 70 mg (0.16 mmol) Dicarboxyl[η<sup>5</sup>-(8-chinoly)cyclopentadienyl]-rhenium(I) (9)

0.2 ml (0.36 mmol) PhLi (1.8 molare Lösung in Diethylether/Cyclohexan)

29 mg (0.20 mmol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> (Meerweinsalz)

**Durchführung:** In einem 100 ml Schlenkkolben wird **9** in 40 ml Diethylether gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  die Phenyllithiumlösung zugetropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur, wobei sich die Lösung von rot nach gelb verfärbt. Es wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Solvens im Vakuum abdestilliert. Danach spritzt man eine Lösung von  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  in 6 ml Aceton zu und läßt die rote Lösung drei Tage rühren. Das Aceton wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral) mit Toluol als Eluent gereinigt. Nach Abtrennung einer blauen Fraktion eluiert man die rote Produktfraktion. Nach Trocknung im HV erhält man das Produkt als rotvioletten Feststoff.

**Ausbeute:** 75 mg (0.15 mmol); 92%

**FT-IR:** (Toluol)  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1850 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1914 (vs,  $\nu_{\text{C=O}}$ ). (gk214\_2)

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  = 4.93 (pt, 2H, Cp-CH); 5.63 (pt, 2H, Cp-CH); 7.18 (d,  $^3\text{J}(\text{H}^3, \text{H}^4)$  = 8.5 Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ); 7.37 - 7.55 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ); 7.65 (dd,  $^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$  = 8.1 Hz,  $^4\text{J}(\text{H}, \text{H})$  = 1.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ); 7.76 (dd,  $^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$  = 7.0 Hz,  $^4\text{J}(\text{H}, \text{H})$  = 1.6 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ); 7.94 (d,  $^3\text{J}(\text{H}^4, \text{H}^3)$  = 8.5 Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ). (gk214\_2a / 10)

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta$  = 75.1, 81.6 (Cp-CH); 115.2 (quart.  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); 124.2, 127.0, 127.8, 127.9, 128.2, 128.5, 131.3, 135.3 ( $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ); 128.9, 129.0, 133.0, 144.0, 169.0 (quart. C); 205.6 (CO). (gk214\_2a / 11)

**EI-MS:** m/z (%) = 511 ( $\text{M}^+$ , 26); 455 ( $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , 75); 28 ( $\text{CO}^+$ , 100). (gk214\_2)

**Summenformel:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Re}$ , M = 510.57 g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: gko40

**Versuch 9: Synthese von [h<sup>4</sup>-(8-Chinoly)cyclopentadien](h<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)cobalt(I) (11)**

**Ansatz:** 10.00 g (31.6 mmol) Cobaltciniumiodid  
6.63 g (31.8 mmol) 8-Bromchinolin  
12.8 ml (32 mmol) *n*-BuLi (2.5 M in Hexan)

**Durchführung:** In einem 250 ml Schlenkkolben wird 8-Bromchinolin in 100 ml THF gelöst und bei -90°C die *n*-BuLi-Lösung zugetropft. Man läßt 15 Minuten rühren und tropft dann die dunkle Reaktionslösung mittels einer Transferkanüle zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von Cobaltciniumiodid in 200 ml THF. Die entstandene rote Lösung erwärmt man über Nacht auf Raumtemperatur, versetzt mit wenig Aluminiumoxid (neutral) und entfernt das Lösungsmittel im HV. Anschließend reinigt man das Rohprodukt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral) mit Toluol als Eluent. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Produkt als roten Feststoff.

**Ausbeute:** 8.15 g (25.7 mmol); 81%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ = 3.13 (m, 2H, Cp-CH); 4.87 (s, 6H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und Chinolin-Cp-CH); 5.26 (pt, 2H, Cp-CH); 7.03 - 7.09 (m, 1H, H<sup>7</sup>); 7.27 - 7.37 (m, 2H, H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup>); 7.51 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>6</sup>) = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>5</sup>,H<sup>7</sup>) = 1.5 Hz, 1H, H<sup>5</sup>); 8.01 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) 8.3 = Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>2</sup>) = 1.9 Hz, 1H, H<sup>4</sup>); 8.91 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) = 4.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.8 Hz, 1H, H<sup>2</sup>). (gk237\_2 / 100)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) δ = 44.3, 50.8, 74.8 (Chinolin-Cp-CH); 79.3 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 120.6, 125.5, 125.9, 126.3, 135.9, 149.1 (Chinolin-CH); 128.0, 143.5, 144.6 (quart. C<sub>Chinolin</sub>). (gk237\_2 / 11)

**EI-MS:** m/z (%) = 317 (M<sup>+</sup>, 10); 251 (M<sup>+</sup> - CpH, 100). (gk237\_2)

**C,H,N-Analyse (%):** ber.: C 71.93; H 5.08; N 4.41;  
gef.: C 70.93; H 5.60; N 4.54. (gk237\_2)

**Summenformel:**  $C_{19}H_{16}NCo$ ,  $M = 317.28 \text{ g/mol}$

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko22*

**Versuch 10: Synthese von [ $\eta^5$ -(8-Chinolyl)cyclopentadienyl]natrium(I) (**12**)**

**Ansatz:** 4.36 g (13.7 mmol)  $\eta^4$ -(8-Chinolylcyclopentadien)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-cobalt(I) (**11**)

5.37 g (33.1 mmol) Eisen(III)chlorid (wasserfrei)

900 mg (37.5 mmol) Natriumhydrid

**Durchführung:** In einem 250 ml Schlenkkolben wird **11** in einer Mischung aus 50 ml Toluol und 50 ml THF gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Hierzu wird über eine Transferkanüle eine gleichtemperierte Lösung von  $\text{FeCl}_3$  in 80 ml THF getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend bei  $-30^\circ\text{C}$  über Aluminiumoxid (neutral) (30 cm,  $\varnothing$  2 cm, Toluol) in einen 500 ml Schlenkkolben mit vorgelegtem Natriumhydrid filtriert. Man läßt über Nacht rühren, wobei sich die Reaktionslösung tief rot färbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wäscht man den Rückstand solange mit Toluol bis die Waschlösung farblos bleibt. Man versetzt den verbleibenden Feststoff mit THF und filtriert über eine Umkehrfritte (G4). Der Frittenrückstand wird solange mit THF gewaschen bis die Waschlösung farblos ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV erhält man **12** als gelbbraunen Feststoff.

**Ausbeute:** 2.58 g (12.0 mmol); 87%

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $d_8$ -THF, 200 MHz)  $\delta = 5.85$  (pt, 2H, Cp-CH); 6.18 (pt, 2H, Cp-CH); 7.17 (dd,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 4.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.2 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^3$ ); 7.22-7.32 (m, 2H,  $\text{H}^6$  und  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 7.63 (dd,  $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 6.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^5, \text{H}^7) = 2.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 8.01 (dd,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^4, \text{H}^2) = 1.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^4$ ); 8.57 (dd,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 4.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^2, \text{H}^4) = 1.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^2$ ). (*gk308\_1 / 10*)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (d<sub>8</sub>-THF, 50 MHz)  $\delta = 107.0, 107.9$  (Cp-CH); 117.3 (quart. C<sub>Cp</sub>); 120.8, 121.1, 127.6, 127.9, 137.0, 148.6 (Chinolin-CH); 130.6, 145.3, 148.7 (quart. C<sub>Chinolin</sub>). (gk308\_1 / 11)

**<sup>23</sup>Na-NMR:** (d<sub>8</sub>-THF, 24 MHz)  $\delta = -22$ . (gk308\_1)

**Summenformel:** C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>NNa, M = 215.23 g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: gko28

**Versuch 11: Synthese von [h<sup>5</sup>-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl]kalium(I) (13)**

**Ansatz:** 3.33 g (10.5 mmol)  $\eta^4$ -(8-Chinolylcyclopentadien)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-cobalt(I) (11)

3.98 g (24.5 mmol) Eisen(III)chlorid (wasserfrei)

1.47 g (36.6 mmol) Kaliumhydrid

**Durchführung:** Die Darstellung erfolgt analog der Synthese der Natriumverbindung 12. Man erhält 13 als gelbgrünen Feststoff.

**Ausbeute:** 1.76 g (7.61 mmol); 73%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (d<sub>8</sub>-THF, 200 MHz)  $\delta = 5.70$  (pt, 2H, Cp-CH); 6.03 (pt, 2H, Cp-CH); 7.12 (dd,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 4.1$  Hz,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.2$  Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7.19 - 7.26 (m, 2H Chinolin-CH); 7.45 - 7.55 (m, 1H, Chinolin-CH); 7.97 (dd,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H}^4, \text{H}^2) = 1.8$  Hz, 1H, H<sup>4</sup>); 8.54 (dd,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 4.1$  Hz,  $^4J(\text{H}^2, \text{H}^4) = 1.8$  Hz, 1H, H<sup>2</sup>). (gk322\_1 / 50)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (d<sub>8</sub>-THF, 50 MHz)  $\delta = 107.6, 109.4$  (Cp-CH); 119.3 (quart. C<sub>Cp</sub>); 120.7, 121.2, 127.5, 127.6, 136.6, 149.0 (Chinolin-CH); 130.6, 144.6, 148.5 (quart. C<sub>Chinolin</sub>). (gk322\_1 / 12)

**Summenformel:**  $C_{14}H_{10}NK$ ,  $M = 231.34 \text{ g/mol}$

**Versuch 12: Synthese von (8-Chinolyl)trimethylsilylcyclopentadien (21)**

**Ansatz:** 2.40 g (10.4 mmol) [ $\eta^5$ -(8-Chinolyl)cyclopentadienyl]kalium(I) (**13**)  
1.35 g (12.4 mmol) Chlorotrimethylsilan

**Durchführung:** In einem 250 ml Schlenk Kolben wird **13** in 100 ml THF gelöst. Anschließend tropft man das Chlorotrimethylsilan zu und erhitzt die Reaktionslösung zum Sieden. Nach einer Stunde wird die Heizquelle entfernt und die Reaktionsmischung mittels eines Eisbades abgekühlt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und über eine Umkehrfritte (G4) filtriert. Nach Abdestillieren des Hexans im Vakuum fällt **21** als viskoses, braunes Öl an. Die Reinheit des Produkts wird durch GC/MS-Analyse überprüft.

**Ausbeute:** 2.14 g (8.06 mmol); 78%

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 265 ( $M^+$ , 52); 250 ( $M^+ - CH_3$ , 65); 192 ( $M^+ - Si(CH_3)_3$ , 100); 73 ( $Si(CH_3)_3^+$ , 26). (*gk439\_2*)

**Summenformel:**  $C_{17}H_{19}NSi$ ,  $M = 265.43 \text{ g/mol}$

**Versuch 13: Synthese von [ $\eta^5$ -(8-Chinolyl)cyclopentadienyl]trichlorotitan(IV) (18)**

**Ansatz:** 540 mg (2.03 mmol) (8-Chinolyl)trimethylsilylcyclopentadien (**21**)  
386 mg (2.03 mmol) Titan(IV)chlorid

**Durchführung:** In einem 100 ml Kolben wird Titan(IV)chlorid in 40 ml Toluol gelöst und auf  $-5^\circ\text{C}$  gekühlt. Hierzu tropft man eine Lösung von **21** in 30 ml Toluol und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Rühren über Nacht wird die

Reaktionsmischung über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV erhält man das Produkt als orangefarbenen Feststoff.

**Ausbeute:** 457 mg (2.03 mmol); 65%

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta = 7.10 - 7.21$  (m, 4H, Cp-CH); 7.63 (dd,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 5.1$  Hz,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ); 7.68 - 7.77 (m, 1H,  $\text{H}^6$ ); 7.80 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.8$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 7.99 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.7$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 8.39 (dd,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.4$  Hz,  $^4J(\text{H}^4, \text{H}^2) = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ); 9.31 (dd,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 5.1$  Hz,  $^4J(\text{H}^2, \text{H}^4) = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{H}^2$ ). (gk334\_3 / 10)

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta = 124.1, 124.5$  (Cp-CH); 122.1, 127.7, 128.4, 130.3, 138.9, 151.9 (Chinolin-CH); 129.2, 132.0, 141.2, 151.1 (quart. C). (gk440\_2 / 21)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 310 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 100); 275 ( $\text{M}^+ - 2 \text{Cl}$ , 34); 192 ( $1^+$ , 62). (gk334\_3)

**C,H,N-Analyse (%):** ber.: C 48.53; H 2.91; N 4.04;  
gef.: C 48.84; H 3.43; N 4.03. (gk440\_2)

**Summenformel:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NTiCl}_3$ ,  $M = 346.48$  g/mol

### **Versuch 14: Synthese von $[\eta^5\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl}]$ dichlorochrom(III) (19)**

**Ansatz:** 370 mg (1.72 mmol)  $[\eta^5\text{-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl}]$ natrium(I) (12)  
644 mg (1.72 mmol)  $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{THF}$

**Durchführung:** In einem 100 ml Schlenkkolben wird **12** in 50 ml THF gelöst und über ein Transferkanüle zu einer Suspension von  $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{THF}$  in 50 ml THF

getropft. Die erhaltene grüne Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im HV entfernt. Den verbleibenden Rückstand nimmt man in Dichlormethan auf und trennt das entstandene Natriumchlorid über eine Umkehrfritte (G4) von der Lösung ab. Das Lösungsmittel wird im HV abdestilliert und der erhaltene Feststoff mit Toluol und anschließend mit Hexan gewaschen. Nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Trocknen im HV erhält man das Produkt als blauen Feststoff.

**Ausbeute:** 414 mg (1.31 mmol); 76%

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta = -80$  ( $\nu_{1/2} = 2000$  Hz,  $\text{H}^2$ );  $-53.8$  ( $\text{H}^4$ );  $-17.5$  (Chinolin-CH);  $14.6$  (Chinolin-CH);  $49.0$  ( $\text{H}^3$ );  $208$  ( $\nu_{1/2} = 3000$  Hz, Cp-CH);  $248$  ( $\nu_{1/2} = 3800$  Hz, Cp-CH). (*gk313\_1a / 10*)

Das Signal für ein weiteres Chinolin-H-Atom liegt im diamagnetischen Bereich und kann aufgrund noch vorliegender Verunreinigungen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 314 ( $\text{M}^+$ , 39); 279 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 100); 192 ( $1^+$ , 51). (*gk313\_1*)

**HR-EI-MS:** *ber.* 313.9595  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}^{52}\text{Cr}^{35}\text{Cl}_2$   
*gef.* 313.9616.

**$\mu_{\text{eff}}(\text{RT})$ :** 3.2 B.M.

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.* C 53.36; H 3.20; N 4.44  
*gef.* C 51.64; H 3.41; N 4.35. (*gk413\_1*)

**Summenformel:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NCl}_2\text{Cr}$ ,  $M = 315.14$  g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko30*



**Versuch 15: Synthese von [h<sup>1</sup>-(8-Chinoly)cyclopentadienyl]-  
dimethylaluminium(III) (20)**

**Ansatz:** 667 mg (3.1 mmol) [η<sup>5</sup>-(8-Chinoly)cyclopentadienyl]natrium(I) (**12**)  
3.1 ml (3.1 mmol) Chlorodimethylaluminium (1 molare Lösung in Hexan)

**Durchführung:** Bei Raumtemperatur wird **12** in 40 ml THF vorgelegt und langsam die Lösung von Chlorodimethylaluminium in Hexan zugetropft. Hierbei verfärbt sich die Reaktionsmischung von rot nach dunkelgelb. Man läßt zwei Stunden rühren und entfernt dann die Lösungsmittel im HV. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über eine Umkehrfritte (G4) filtriert. Die dunkelgelbe Lösung wird im Vakuum etwas eingeeengt und auf -28°C abgekühlt. Nach drei Tagen wird das Lösungsmittel mit Hilfe einer Spritze von den ausgefallenen orangefarbenen Kristallen abgetrennt. Die Kristalle werden mit wenig Pentan gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

**Ausbeute:** 647 mg (2.6 mmol); 84%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 200 MHz) δ = -0.99 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 5.81 (m, 2H, Cp-CH); 6.75 (m, 2H, Cp-CH); 7.61 - 7.79 (m, 3H, Chinolin-CH); 7.96 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.7 Hz, 1H, Chinolin-CH); 8.56 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>2</sup>) = 1.3 Hz, 1H, H<sup>4</sup>); 8.81 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.3 Hz, 1H, H<sup>2</sup>). (gk\_al2 / 21)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ = -0.94 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 5.83 (pt, 2H, Cp-CH); 6.80 (pt, 2H, Cp-CH); 7.63 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.0 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7.68 - 7.74 (m, 2H, Chinolin-CH); 7.97 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.9 Hz, 1H, Chinolin-CH); 8.51 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>2</sup>) = 1.5 Hz, 1H, H<sup>4</sup>); 8.78 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.6 Hz, 1H, H<sup>2</sup>). (gk352\_4a / 10)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) δ = -11.2 (CH<sub>3</sub>); 97.4, 120.8, 124.2, 124.5, 129.0, 130.1, 142.0, 147.9 (CH), 129.3, 129.7, 137.0 (quart. C). (gk368 / 11)

**<sup>27</sup>Al-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 23 MHz)  $\delta = 150$  ( $\nu_{1/2} \approx 1800$  Hz). (*gk368\_2*)

**EI-MS:** m/z (%) = 234 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 100); 218 (M<sup>+</sup> – 2 CH<sub>3</sub>, 13); 192 (M<sup>+</sup> – 2 CH<sub>3</sub> – Al, 65). (*gk352\_4a*)

**HR-EI-MS:** *ber.* 234.0863 C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NAI  
*gef.* 234.0867.

**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NAI, M = 249.29 g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko32*

**Versuch 16: Darstellung von [h<sup>5</sup>-1-(8-ChinolyI)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylbis(h<sup>2</sup>-ethen)]iridium(I) (24)**

**Ansatz:** 233 mg (0.93 mmol) 1-(8-ChinolyI)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien (17)  
37 mg (0.92 mmol) Kaliumhydrid  
265 mg (0.47 mmol) Di- $\mu$ -chlorotetrakis(ethen)diiridium(I)

**Durchführung:** In einem 100 ml Schlenkkolben wird Kaliumhydrid in 25 ml THF suspendiert und 17 zugegeben. Hierbei färbt sich die Lösung tief violett. Man läßt drei Stunden rühren und tropft dann die erhaltene Suspension zu einer auf –78°C gekühlten Suspension von Di- $\mu$ -chlorotetrakis(ethen)diiridium(I) in 25 ml Toluol. Man läßt über Nacht rühren, entfernt die Lösungsmittel im HV und nimmt den Rückstand in Toluol auf. Die Reinigung der dunklen Lösung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral) mit Toluol. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Produkt als dunkelgelben Feststoff.

**Ausbeute:** 205 mg (0.41mmol); 45%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta = 0.88 - 0.98$  (m, 4H, Ethen-CH<sub>2</sub>); 1.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 1.58 - 1.68 (m, 4H, Ethen-CH<sub>2</sub>); 2.03 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 7.34 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>2</sup>) = 4.2 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.3 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7.47 - 7.58 (m, 1H, H<sup>6</sup>);

7.79 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.2$  Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.15 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.6$  Hz, 1H, H<sup>4</sup>); 8.26 (dd,  $^3J(\text{H}^4,\text{H}^3) = 7.1$  Hz,  $^4J(\text{H}^4,\text{H}^2) = 1.2$  Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.91 (dd,  $^3J(\text{H}^2,\text{H}^3) = 4.2$  Hz,  $^4J(\text{H}^2,\text{H}^4) = 1.6$  Hz, 1H, H<sup>2</sup>). (*gk431\_2a / 10*)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)  $\delta = 8.2, 10.1$  (Cp-CH<sub>3</sub>); 24.9 (Ethen-CH<sub>2</sub>); 93.8, 95.0, 100.4 (quart. C<sub>Cp</sub>); 120.6, 126.5, 127.8, 136.1, 139.4, 150.1 (Chinolin-CH); 128.2, 132.9, 147.3 (quart. C<sub>Chinolin</sub>). (*gk431\_2a / 11*)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 497 (M<sup>+</sup>, 6); 469 (M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 63); 441 (M<sup>+</sup> – 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 100); 249 (M<sup>+</sup> – 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – Ir, 54); 234 (M<sup>+</sup> – 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – Ir – CH<sub>3</sub>, 69). (*gk431\_1*)

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.:* C 53.20; H 5.28; N 2.82;  
*gef.:* C 53.78; H 5.32; N 2.98. (*gk431\_1*)

**Summenformel:** C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>NIr, M = 496.68 g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko12*

**Versuch 17: Darstellung von [h<sup>5</sup>-(8-Chinoly)cyclopentadienylbis(h<sup>2</sup>-ethen)]-rhodium(I) (25)**

**Ansatz:** 530 mg (2.46 mmol) [η<sup>5</sup>-(8-Chinoly)cyclopentadienyl]natrium(I) (12)  
479 mg (1.23 mmol) Di-μ-chlorotetrakis(ethen)dirhodium(I)

**Durchführung:** In einem 50 ml Schlenk Kolben wird **12** in 25 ml THF gelöst und über ein Transferkanüle zu einer Lösung von [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> in 25 ml Toluol getropft. Man läßt über Nacht rühren und entfernt anschließend die Lösungsmittel im HV. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral) mit Toluol als Eluent. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Produkt als gelben Feststoff.

**Ausbeute:** 578 mg (1.65 mmol); 67%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 1.16 (br, 4H, Ethen-CH<sub>2</sub>); 2.66 (br, 4H, Ethen-CH<sub>2</sub>); 5.31 (pt, 2H, Cp-CH); 6.34 (pt, 2H, Cp-CH); 7.36 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>2</sup>) = 4.1 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.2 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7.48 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 1H, H<sup>6</sup>); 7.65 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 7.80 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.11 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>2</sup>) = 2.0 Hz, 1H, H<sup>4</sup>); 8.92 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) = 4.1 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.9 Hz, 1H, H<sup>2</sup>). (gk348\_1 / 10)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)  $\delta$  = 39.3 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 13.3 Hz, Ethen-CH<sub>2</sub>); 86.9 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 4.4 Hz, Cp-CH); 89.4 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 3.9 Hz, Cp-CH); 104.5 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 3.9 Hz, quart. Cp-C); 120.9, 126.2, 126.7, 128.1, 136.3, 149.4 (Chinolin-CH); 128.9, 132.5, 145.9 (quart. C<sub>Chinolin</sub>). (gk347\_1 / 11)

**EI-MS:** m/z (%) = 351 (M<sup>+</sup>, 1); 323 (M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 16); 295 (M<sup>+</sup> - 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 100). (gk274\_1)

**C,H,N-Analyse (%):** ber.: C 61.55; H 5.17; N 3.99;  
gef.: C 61.28; H 5.19; N 3.97. (gk348\_1)

**Summenformel:** C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>NRh, M = 351.25 g/mol

**Versuch 18: Darstellung von [h<sup>5</sup>-(8-Chinoly)cyclopentadienylbis(h<sup>2</sup>-ethen)]-iridium(I) (26)**

**Ansatz:** 228 mg (1.06 mmol) [η<sup>5</sup>-(8-Chinoly)cyclopentadienyl]natrium(I) (**12**)  
300 mg (0.53 mmol) Di-μ-chlorotetrakis(ethen)diiridium(I)

**Durchführung:** In einem 100 ml Schlenkkolben wird [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub> in 20 ml Toluol vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Dann wird eine Lösung von **12** in 20 ml THF über ein Transferkanüle zugetropft. Man läßt über Nacht rühren und entfernt anschließend die Lösungsmittel im HV. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral) mit Toluol als Eluent. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Produkt als dunkelgelben Feststoff.

**Ausbeute:** 270 mg (0.61 mmol); 56%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ = 0.67 - 0.77 (m, 4H, Ethen-CH<sub>2</sub>); 2.35 - 2.45 (m, 4H, Ethen-CH<sub>2</sub>); 5.32 (pt, 2H, Cp-CH); 6.35 (pt, 2H, Cp-CH); 7.35 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>2</sup>) = 4.1 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.2 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7.47 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 1H, H<sup>6</sup>); 7.67 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 7.73 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.10 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>2</sup>) = 1.8 Hz, 1H, H<sup>4</sup>); 8.91 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) = 4.1 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.8 Hz, 1H, H<sup>2</sup>). (gk403\_1 / 10)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) δ = 20.1 (Ethen-CH<sub>2</sub>); 81.9, 84.6 (Cp-CH); 100.3 (quart. C<sub>Cp</sub>); 121.0, 126.2, 127.1, 128.7, 136.2, 149.4 (Chinolin-CH); 128.7, 131.5, 145.8 (quart. C<sub>Chinolin</sub>). (gk403\_1 / 11)

**EI-MS:** m/z (%) = 413 (M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 54); 385 (M<sup>+</sup> - 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 100); 359 (M<sup>+</sup> - 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 22); 192.5 (M<sup>2+</sup> - 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 18). (gk403\_1)

**HR-EI-MS:** ber. 413.0756 C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sup>193</sup>Ir  
gef. 413.0751.

**C,H,N-Analyse (%):** ber.: C 49.07; H 4.12; N 3.18;  
gef.: C 49.27; H 4.30; N 3.31. (gk403)

**Summenformel:** C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>NIr, M = 440.57 g/mol

**Versuch 19: Darstellung von [η<sup>5</sup>-1-(8-Chinolyl)cyclopentadienyl(η<sup>2</sup>-ethen)]-rhodium(I) (37)**

**Ansatz:** 5 mg (14 μmol) [η<sup>5</sup>-(8-Chinolyl)cyclopentadienylbis(η<sup>2</sup>-ethen)]-rhodium(I) (25)

**Durchführung:** In einem NMR-Rohr mit Teflonverschluß wird **25** in etwa 0.5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Das NMR-Rohr wird gut verschlossen und die gelbe Lösung bei

Raumtemperatur 8 h unter Wasserkühlung mittels einer 150 W Hg-Hochdruck-Lampe bestrahlt. Es findet ein Farbumschlag nach dunkelblau statt. Die Lösung wird anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 1.86 - 2.03 (m, 2H, Ethen-CH<sub>2</sub>); 3.49 - 3.67 (m, 2H, Ethen-CH<sub>2</sub>); 4.65 - 4.70 (m, 2H, Cp-CH); 5.24 (s, freies Ethen); 6.04 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>2</sup>) = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.3 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 6.33 - 6.38 (m, 2H, Cp-CH); 6.87 (d, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 6.88 (d, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 6.94 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>2</sup>) = 1.4 Hz, 1H, H<sup>4</sup>); 6.99 (ddd, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.4 Hz, <sup>3</sup>J(H,Rh) = 2.5 Hz, 1H, H<sup>2</sup>); 7.48 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.4 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.2 Hz, 1H, H<sup>6</sup>). (gk458\_1 / 20)

**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NRh, M = 323.20 g/mol

**Versuch 20: Darstellung von [h<sup>5</sup>-1-(8-Chinoly)cyclopentadienyl(h<sup>2</sup>-ethen)]iridium(I) (38)**

**Ansatz:** 5 mg (11  $\mu$ mol) [η<sup>5</sup>-(8-Chinoly)cyclopentadienylbis(η<sup>2</sup>-ethen)]-iridium(I) (26)

**Durchführung:** In einem NMR-Rohr mit Teflonverschluss wird **26** in etwa 0.5 ml C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> gelöst. Das NMR-Rohr wird gut verschlossen und die gelbe Lösung bei Raumtemperatur 6 h unter Wasserkühlung mittels einer 150 W Hg-Hochdruck-Lampe bestrahlt. Es findet ein Farbumschlag nach dunkelblau statt. Die Lösung wird anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 1.04 - 1.16 (m, 2H, Ethen-CH<sub>2</sub>); 2.94 - 3.04 (m, 2H, Ethen-CH<sub>2</sub>); 4.83 (pt, 2H, Cp-CH); 5.37 (s, freies Ethen); 5.95 (pt, 2H, Cp-CH); 6.69 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>2</sup>) = 5.5 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.4 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7.23 - 7.44 (m, 3H, Chinolin-CH); 7.71 - 7.78 (m, 2H, Chinolin-CH). (gk426\_2 / 10)

**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NIr, M = 412.51 g/mol

**Versuch 21: Darstellung von  $[\eta^5\text{-}(8\text{-Chinolyl})\text{cyclopentadienyl}]\text{dichloro-}$   
**rhodium(III) (29)******Ansatz:** 100 mg (0.28 mmol)  $[\eta^5\text{-}(8\text{-Chinolyl})\text{cyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})]\text{-}$   
**rhodium(I) (25)****Durchführung:** In einem Schlenkrohr wird **25** in 15 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und unter vermindertem Druck vier Tage mit durch Pyrexglas gefiltertem Licht einer 150 W Hg-Hochdruck-Lampe bestrahlt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das Produkt als dunkelroten Feststoff.**Ausbeute:** 90 mg (0.25 mmol); 88% **$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  = 5.77 (m, 2H, Cp-CH); 5.92 (pt, 2H, Cp-CH); 7.61 (dd,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 5.0$  Hz,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ); 7.70 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.9$  Hz,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$  Hz,  $\text{H}^6$ ); 7.84 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 7.96 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.1$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 8.34 (dd,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.5$  Hz,  $^4J(\text{H}^4, \text{H}^2) = 1.5$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 8.66 (dt,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 5.0$  Hz,  $^4J(\text{H}^2, \text{H}^4) = 1.6$  Hz,  $^3J(\text{H}, \text{Rh}) = 1.6$  Hz,  $\text{H}^2$ ). (*gk381\_6 / 10*)**FAB<sup>+</sup>-MS:**  $m/z$  (%) = 330 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 100), 295 ( $\text{M}^+ - 2 \text{Cl}$ , 68). (*gk381\_6*)**C,H,N-Analyse (%):** *ber.* C 45.94; H 2.75; N 3.83; Cl 19.37;  
*gef.* C 45.65; H 2.87; N 3.82; Cl 19.33. (*gk450*)**Summenformel:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NRhCl}_2$ ,  $M = 366.05$  g/mol**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko34*

**Versuch 22: Darstellung von  $[\eta^5\text{-}(8\text{-Chinolyl})\text{cyclopentadienyl}]_2\text{diiodo-rhodium(III)}$  (**30**)**

**Ansatz:** 490 mg (1.40 mmol)  $[\eta^5\text{-}(8\text{-Chinolyl})\text{cyclopentadienylbis}(\eta^2\text{-ethen})]\text{-rhodium(I)}$  (**25**)  
354 mg (1.40 mmol) Iod

**Durchführung:** Zu einer Lösung von **25** in 20 ml Toluol tropft man eine Lösung von Iod in 20 ml Toluol. Man lässt über Nacht rühren, filtriert den ausgefallenen Niederschlag über eine Umkehrfritte (G4) ab und wäscht ihn mit Toluol und anschließend mit Hexan. Danach wird das dunkelrote Produkt im HV getrocknet.

**Ausbeute:** 717 mg (1.31 mmol); 94%

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  = 5.84 (pt, 2H, Cp-CH); 5.97 (m, 2H, Cp-CH); 7.46 (dd,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 5.2$  Hz,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ); 7.67 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.9$  Hz,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$  Hz,  $\text{H}^6$ ); 7.83 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 7.89 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.1$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 8.28 (dd,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.5$  Hz,  $^4J(\text{H}^4, \text{H}^2) = 1.5$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 9.24 (dt,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 5.1$  Hz,  $^4J(\text{H}^2, \text{H}^4) = 1.5$  Hz,  $^3J(\text{H}, \text{Rh}) = 1.6$  Hz,  $\text{H}^2$ ). (gk404\_1 / 20)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 549 ( $\text{M}^+$ , 56); 422 ( $\text{M}^+ - \text{I}$ , 100); 295 ( $\text{M}^+ - 2 \text{I}$ , 97). (gk384\_1)

**C,H,N-Analyse (%):** ber.: C 30.63; H 1.84; N 2.55;  
gef.: C 31.10; H 2.01; N 2.60. (gk404\_1)

**Summenformel:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NRhI}_2$ ,  $M = 548.95$  g/mol



**Versuch 23: Darstellung von Diacetato[ $\eta^5$ -(8-chinoly)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]rhodium(III) (31)**

**Ansatz:** 290 mg (0.42 mmol) [ $\eta^5$ -1-(8-Chinoly)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]diiodorhodium(III) (**28**)  
160 mg (0.85 mmol) Silberacetat

**Durchführung:** In einem 100 ml Schlenkkolben wird **28** in 20 ml Dichlormethan suspendiert. Hierzu gibt man festes Silberacetat und läßt über Nacht unter Lichtausschluß rühren. Das ausgefallene Silberiodid wird über eine Umkehrfritte (G4) abfiltriert und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im HV wird der Rückstand in Toluol aufgenommen und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Produkt als orangefarbenen Feststoff.

**Ausbeute:** 216 mg (0.46 mmol), 96%

**FT-IR:** (THF)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1309 (s), 1359 (s), 1590 (m), 1624 (s). (gk079\_3a)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 1.60 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 1.75 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2.04 (s, 6H, OOC-CH<sub>3</sub>); 7.45 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>2</sup>) = 5.0 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.5 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7.60 - 7.72 (m, 2H, H<sup>6</sup> und H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 7.90 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0 Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.12 (dt, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,Rh) = 1.5 Hz, H<sup>2</sup>); 8.26 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>2</sup>) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 1.5 Hz, H<sup>4</sup>). (gk79\_4 / 10)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)  $\delta$  = 9.6, 9.8 (Cp-CH<sub>3</sub>); 24.9 (d, <sup>3</sup>J(Rh,C) = 1.7 Hz, OOC-CH<sub>3</sub>); 87.8 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 10.2 Hz, quart. C<sub>Cp</sub>); 97.8 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 7.3 Hz, quart. C<sub>Cp</sub>); 105.4 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 9.6 Hz, quart. C<sub>Cp</sub>); 123.5, 127.5, 128.8, 130.6, 137.8, 151.9 (Chinolin-CH); 129.8 (2C), 157.9 (quart. C<sub>Chinolin</sub>), 177.1 (OOC-CH<sub>3</sub>). (gk79\_4 / 11)

**FD-MS:** m/z (%) = 469 (M<sup>+</sup>, 51), 410 (M<sup>+</sup> - OOC-CH<sub>3</sub>, 100). (gk79\_3)

**Summenformel:**  $C_{22}H_{24}NO_4Rh$ ,  $M = 469.34$  g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko09*

**Versuch 24: Synthese von Diacetato[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]-rhodium(III) (32)**

**Ansatz:** 290 mg (0.42 mmol) [ $\eta^5$ -(8-Chinoly)cyclopentadienyl]diiodorhodium(III) (30)  
160 mg (0.85 mmol) Silberacetat

**Durchführung:** In einem 100 ml Schlenkkolben wird **30** in 30 ml Dichlormethan suspendiert. Hierzu gibt man festes Silberacetat und läßt sechs Stunden unter Lichtausschluß rühren. Das ausgefallene Silberiodid wird über eine Umkehrfritte (G4) abfiltriert und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im HV wird der Rückstand mit Toluol versetzt und über Nacht gerührt. Die Mischung wird über eine Umkehrfritte (G4) filtriert und der Rückstand mehrmals mit Toluol gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Produkt als orangefarbenen Feststoff.

**Ausbeute:** 113 mg (0.27 mmol), 76%

**FT-IR:** ( $CH_2Cl_2$ )  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 1310 (s), 1366 (s), 1593 (m), 1616 (s). (*gk411.2*)

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  = 2.10 (s, 6H, OOC- $CH_3$ ); 5.89 - 5.95 (m, 2H, Cp-CH); 6.02 - 6.08 (m, 2H, Cp-CH); 7.53 (dd,  $^3J(H,H) = 5.0$  Hz,  $^3J(H,H) = 8.4$  Hz, 1H,  $H^3$ ); 7.65 (dd,  $^3J(H^3,H^2) = 7.3$  Hz,  $^3J(H^3,H^4) = 7.9$  Hz, 1H,  $H^6$ ); 7.81 (dd,  $^3J(H,H) = 7.2$  Hz,  $^4J(H,H) = 1.2$  Hz, 1H,  $H^5$  od.  $H^7$ ); 7.90 (dd,  $^3J(H,H) = 8.0$  Hz,  $^4J(H,H) = 1.2$  Hz, 1H,  $H^5$  od.  $H^7$ ); 8.15 (dt,  $^3J(H^2,H^3) = 5.1$  Hz,  $^4J(H^2,H^4) = 1.5$  Hz,  $^3J(H^2,Rh) = 1.5$  Hz, 1H,  $H^2$ ); 8.32 (dd,  $^3J(H^4,H^3) = 8.4$  Hz,  $^4J(H^4,H^2) = 1.5$ , 1H,  $H^4$ ). (*gk406\_1 / 20*)

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta$  = 23.6 (d,  $^3J(\text{Rh,C}) = 1.5$  Hz, OOC- $\text{CH}_3$ ); 75.9 (d,  $^1J(\text{Rh,C}) = 8.6$  Hz, Cp-CH); 86.1 (d,  $^1J(\text{Rh,C}) = 6.9$  Hz, Cp-CH); 110.3 (d,  $^1J(\text{Rh,C}) = 8.1$ , quart.  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); 123.7 (d,  $J(\text{Rh,C}) = 1.0$  Hz), 128.0, 128.6, 130.7, 138.6, 151.1 (Chinolin-CH); 129.3 (d,  $J(\text{Rh,C}) = 1.2$  Hz), 130.2, 158.6 (d,  $J(\text{Rh,C}) = 0.7$  Hz) (quart.  $\text{C}_{\text{Chinolin}}$ ); 177.9 (OOC- $\text{CH}_3$ ). (gk406\_1 21)

**FD-MS:**  $m/z$  (%) = 413 ( $\text{M}^+$ , 60), 354 ( $\text{M}^+ - \text{OOC-CH}_3$ , 100). (gk406\_1)

**Summenformel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{Rh}_2$ ,  $M = 413.23$  g/mol

**Versuch 25: Synthese von  $\text{h}^2$ -Acetato[ $\eta^5$ -(8-chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]rhodium(III) (33)**

**Ansatz:** 108 mg (0.23 mmol) Diacetato[ $\eta^5$ -1-(8-chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]rhodium(III) (31)  
85 mg (0.46 mmol) Kaliumhexafluorophosphat

**Durchführung:** Eine Lösung von Kaliumhexafluorophosphat in 10 ml Wasser wird zu einer Lösung von **31** in 20 ml Wasser gegeben. Man läßt zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren und extrahiert die Reaktionsmischung dreimal mit Dichlormethan. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im HV erhält man das Produkt als dunkelgelben Feststoff.

**Ausbeute:** 120 mg (0.22 mmol), 94%

**FT-IR:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1379 (w), 1412 (w), 1466 (s), 1507 (m). (gk442\_1a)

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  = 1.50 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.86 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2.15 (s, 3H, OOC- $\text{CH}_3$ ); 7.66 - 7.77 (m, 2H,  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$ ); 7.85 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ); 8.13 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 1.2$  Hz,

$^1\text{H}$ ,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 8.19 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.2$  Hz,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.2$  Hz,  $\text{H}^5$  od.  $\text{H}^7$ ); 8.62 (dd,  $^3J(\text{H}^4,\text{H}^2) = 8.0$  Hz,  $^4J(\text{H}^4,\text{H}^3) = 2.0$  Hz,  $\text{H}^4$ ). (*gk100\_1 / 10*)

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta = 9.2, 9.3$  ( $\text{Cp-CH}_3$ ); 23.8 ( $\text{OOC-CH}_3$ ); 90.6 (d,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 10.2$  Hz, quart.  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); 100.7 (d,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 7.3$  Hz, quart.  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); 106.2 (d,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 9.0$  Hz, quart.  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); 123.5, 129.4, 130.0, 134.1, 140.9, 150.0 ( $\text{Chinolin-CH}$ ); 126.8, 130.4, 157.3 (quart.  $\text{C}_{\text{Chinolin}}$ ), 189.4 ( $\text{OOC-CH}_3$ ). (*gk100\_1 / 11*)

**$^{19}\text{F}$ -NMR:** ( $\text{CDCl}_3$ , 84 MHz)  $\delta = -73.3$  (d,  $\text{PF}_6^-$ ). (*gk100\_1*)

**$^{31}\text{P}$ -NMR:** ( $\text{CDCl}_3$ , 36 MHz)  $\delta = -144.5$  (sept,  $\text{PF}_6^-$ ). (*gk100\_1*)

**FAB-MS:**  $m/z$  (%) = 410 ( $\text{M}^+ - \text{PF}_6$ , 31), 350 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} - \text{PF}_6$ , 100). (*gk442*)

**Summenformel:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{RhPF}_6$ ,  $M = 555.26$  g/mol

**Versuch 26: Synthese von [ $\eta^5$ -1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]rhodium-di- $\mu$ -carbonyl-hexarhodiumtetradecacarbonyl (35)**

**Ansatz:** 112 mg (0.28 mmol) Dicarbonyl[ $\eta^5$ -1-(8-chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]rhodium(I) (**34**)

293 mg (0.28 mmol)  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$

**Durchführung:** Dicarbonyl[ $\eta^5$ -1-(8-chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]rhodium(I) (**34**) wird in 50 ml Dichlormethan gelöst und anschließend  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  zugegeben. Die erhaltene Suspension wird zwei Tage bestrahlt, wobei sie sich dunkelrot färbt. Das Lösungsmittel wird im HV abdestilliert, der Rückstand in Toluol aufgenommen, über eine Umkehrfritte (G4) filtriert und bei  $-28^\circ\text{C}$  gelagert. Hierbei fällt ein dunkler, feinkristalliner Niederschlag aus, der von der Lösung abgetrennt und im HV getrocknet wird.

**Ausbeute:** 255 mg (0.18 mmol); 65%

**FT-IR:** (Toluol)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1777 (m,  $\nu_{C=O}$ ), 1804 (m,  $\nu_{C=O}$ ), 2024 (m,  $\nu_{C=O}$ ), 2055 (s,  $\nu_{C=O}$ ), 2077 (m,  $\nu_{C=O}$ ), 2089 (m,  $\nu_{C=O}$ ). (gk253\_1a)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 1.68 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 1.81 (d, <sup>3</sup>J(Rh,H) = 0.5 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 7.47 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>2</sup>) = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>,H<sup>4</sup>) = 8.4 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7.74 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 1H, H<sup>6</sup>); 7.82 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.8 Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 7.90 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.8 Hz, 1H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.15 (ddd, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>4</sup>) = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>,Rh) = 1.9 Hz, 1H, H<sup>2</sup>); 8.23 (dd, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>3</sup>) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>4</sup>,H<sup>2</sup>) = 1.5 Hz, 1H, H<sup>4</sup>). (gk112\_1 / 10)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)  $\delta$  = 8.3, 8.9 (CH<sub>3</sub>); 102.9 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 5.4 Hz, quart. C<sub>Cp</sub>); 106.3 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 4.4 Hz, quart. C<sub>Cp</sub>); 121.1 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 6.9 Hz, quart. C<sub>Cp</sub>); 123.4, 128.2, 128.9, 130.5, 138.7, 155.9 (Chinolin-CH); 129.9, 130.2, 158.9 (quart. C<sub>Chinolin</sub>); 180.1 - 186.5 (m, CO<sub>terminal</sub>); 221.5 (dd, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 42.8 Hz, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 36.9 Hz,  $\mu^2$ -CO); 235.0–237.0 (m,  $\mu^3$ -CO). (gk253\_1b / 11)

**FD-MS:** m/z = 1416. (gk112\_1)

**Summenformel:** C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>16</sub>Rh<sub>7</sub>, M = 1416.85 g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: gko13

### **Versuch 27: Katalytische Hydrierung von 1-Hexen**

**Allgemeine Durchführung:** Der Metallkomplex wird eingewogen und in 5 ml THF in einem Glasautoklaven vorgelegt. Hierzu gibt man eine Lösung von 250 mg (2.97 mmol) 1-Hexen in 5 ml THF. Anschließend erwärmt man den Reaktor in einem Wasserbad auf 40°C und preßt 5 bar Wasserstoff auf. Nach zweistündigem Rühren

wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend der Druck vorsichtig aus dem Reaktionsgefäß abgelassen. Die Lösung wird durch Umkondensation vom Katalysator abgetrennt und mittels GC/MS untersucht.

**Tabelle 28:** Hydrierungsversuchen von 1-Hexen mit **28** - **33** und **35** als Katalysator

Katalysator	Menge [mg]	GC-MS-Analyse (%)		
		Hexan	1-Hexen	2-Hexen
<b>28</b>	12.0 (0.02 mmol)	27.1	62.7	10.1
<b>29</b>	8.2 (0.02 mmol)	9.0	91.0	-
<b>30</b>	11.2 (0.02 mmol)	10.0	90.0	-
<b>32</b>	6.6 (0.02 mmol)	31.5	41.9	26.6
<b>31</b>	9.3 (0.02 mmol)	37.9	29.2	32.9
<b>33</b>	8.2 (0.01 mmol)	51.3	44.1	4.6
<b>35</b>	37.7 (0.03 mmol)	13.2	26.6	60.2

**Ergebnis:** Durch GC/MS-Analyse kann festgestellt werden, daß alle getesteten Komplexe in der Lage sind, die Hydrierung von 1-Hexen zu Hexan zu katalysieren, jedoch zeigen sie nur eine geringe Aktivität. In den meisten Fällen entsteht als Nebenprodukt durch Umlagerung 2-Hexen.

### **Versuch 28: Katalytische Ethenpolymerisation**

**Allgemeine Durchführung:** Der Metallkomplex (Katalysator) wird in Toluol vorgelegt. Hierzu wird MAO (Methylaluminoxan) im Überschuß (1000 Atome Aluminium pro Katalysatormolekül) zugesetzt und unter heftigem Rühren Ethen über die Lösung geleitet. Nach 30 Minuten gibt man zur Beendigung der Reaktion 50 ml einer 2:1 Mischung aus Methanol und konzentrierter Salzsäure zu, trennt das ausgefallene weiße Polymer durch Filtration über einen Büchnertrichter ab und wäscht mehrmals mit der Methanol-Salzsäure-Mischung nach. Der Rückstand wird über Nacht im Trockenschrank bei 90°C getrocknet.

**Tabelle 29:** Polyethylen-Synthese mit **18** - **20** als Katalysatoren

Katalysator	Menge [mg]	MAO	Zeit [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg · mol <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · bar <sup>-1</sup> ]
<b>18</b>	18.6 (0.054 mmol)	x 1000	30	0.07	2.7
<b>19</b>	3.2 (0.010 mmol)	x 1000	30	4.76	952
<b>20</b>	2.8 (0.011 mmol)	X 1000	30	0.00	0

**Ergebnis:** Polyethylen, weißer Feststoff (im Falle von **18** und **19**)

**Smp.:** 140°C (im Fall von **19** als Katalysator)

**Versuch 29: Umsetzung von **3** mit ZnCl<sub>2</sub> zum Eisen-Zink-Komplex **39****

**Ansatz:** 426 mg (0.97 mmol) Bis[η<sup>5</sup>-(8-chinoly)cyclopentadienyl]eisen(II) (**3**)  
264 mg (1.94 mmol) ZnCl<sub>2</sub> (wasserfrei)

**Durchführung:** Zu einer Lösung von **3** in 20 ml Dichlormethan gibt man wasserfreies Zinkchlorid und läßt 10 Tage bei Raumtemperatur rühren. Den ausgefallenen Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit wenig Hexan und Dichlormethan und trocknet ihn anschließend im HV. Man erhält das Produkt als orangefarbenes Pulver.

**Ausbeute:** 670 mg (0.93 mmol), 97%

**NMR:** Aufgrund der Schwerlöslichkeit von **39** können keine NMR-Spektren erhalten werden.

**FAB<sup>+</sup>-MS:** m/z (%) = 539 (**3**ZnCl<sup>+</sup>, 1); 441 (**3**H<sup>+</sup>, 100); 248 (**1**Fe<sup>+</sup>, 74). (gk203)

**HR-FAB<sup>+</sup>-MS:**

ber. 538.9956 C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Fe<sup>64</sup>Zn<sup>35</sup>Cl

gef. 538.9943.

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.:* C 43.66; H 2.78; N 3.51 (für  $C_{28}H_{20}N_2FeZn_2Cl_4 \cdot CH_2Cl_2$ );  
*gef.:* C 43.38; H 3.15; N 3.72. (*gk203\_2*)

**Summenformel:**  $C_{28}H_{20}N_2FeZn_2Cl_4$ , M = 712.90

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko19*

### **Versuch 30: Umsetzung von 4 mit $ZnCl_2$ zum Ruthenium-Zink-Komplex 40**

**Ansatz:** 243 mg (0.50 mmol) Bis[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]ruthenium(II) (**4**)  
136 mg (1.00 mmol)  $ZnCl_2$  (wasserfrei)

**Durchführung:** Zu einer Lösung von **4** in 20 ml Toluol gibt man wasserfreies Zinkchlorid und lässt 10 Tage bei Raumtemperatur rühren. Den ausgefallenen Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit Toluol und Hexan und trocknet ihn anschließend im HV. Man erhält das Produkt als hellgelben Feststoff.

**Ausbeute:** 358 mg (0.47 mmol), 94%

**$^1H$ -NMR:** ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz,  $T = 280$  K)  $\delta = 5.06$  (s, 1H, Cp-CH), 5.79 (s, 1H, Cp-CH), 5.88 (s, 1H, Cp-CH), 6.20 (s, 1H, Cp-CH), 7.46 (dd,  $^3J(H,H) = 7.6$  Hz,  $^3J(H,H) = 8.0$  Hz, 1H,  $H^6$ ), 7.69 (dd,  $^3J(H^3,H^2) = 5.0$  Hz,  $^3J(H^3,H^4) = 8.0$  Hz, 1H,  $H^3$ ), 7.74 (dd,  $^3J(H,H) = 8.0$  Hz,  $^4J(H,H) = 1.3$  Hz, 1H,  $H^5$  od.  $H^7$ ), 7.89 (dd,  $^3J(H,H) = 7.7$  Hz,  $^4J(H,H) = 1.3$  Hz, 1H,  $H^5$  od.  $H^7$ ), 8.35 (dd,  $^3J(H^4,H^3) = 8.0$  Hz,  $^4J(H^4,H^2) = 1.7$  Hz, 1H,  $H^4$ ), 9.45 (dd,  $^3J(H^2,H^3) = 5.0$  Hz,  $^4J(H^2,H^4) = 1.7$  Hz, 1H,  $H^2$ ). (*gk395\_3/201*)

**FAB<sup>+</sup>-MS:** m/z (%) = 587 ( $4ZnCl^+$ , 100); 551 ( $4Zn^+ - H$ , 29); 486 ( $4^+$ , 26); 294 ( $1Ru^+$ , 63). (*gk363*)

**HR-FAB<sup>+</sup>-MS:**

*ber.* 586.9619  $C_{28}H_{20}N_2^{102}Ru^{66}Zn^{35}Cl$

*gef.* 586.9641.



**C,H,N-Analyse (%)**: *ber.*: C 44.36; H 2.66; N 3.70;  
*gef.*: C 42.71; H 3.17; N 3.11. (*gk395\_1*)

**Summenformel**:  $C_{28}H_{20}N_2RuZn_2Cl_4$ , M = 758.12

**RSA**: Bezeichnung der Datenfiles: *gko35*

### **Versuch 31: Umsetzung von **3** mit $Cu(NCMe)_4BF_4$ zum Fe-Cu-Komplex **41****

**Ansatz**: 140 mg (0.32 mmol) Bis[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]eisen(II) (**3**)  
100 mg (0.32 mmol)  $Cu(NCMe)_4BF_4$

**Durchführung**: In einem 100 ml Schlenkkolben wird  $Cu(NCMe)_4BF_4$  in 30 ml Toluol suspendiert und nachfolgend **3** zugegeben. Man lässt drei Tage bei Raumtemperatur rühren. Der ausgefallene Niederschlag wird über eine Umkehrfritte (G4) abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und im HV getrocknet.

**Ausbeute**: 179 mg (0.30 mmol), 95%

**$^1H$ -NMR**: ( $CD_2Cl_2$ , 200 MHz)  $\delta$  = 4.63 (pt, 2H, Cp-CH); 5.48 (pt, 2H, Cp-CH); 7.63 (m, 1H,  $H^6$ ); 7.84 - 7.96 (m, 2H,  $H^3$ ,  $H^5$  od.  $H^7$ ); 8.05 (dd,  $^3J(H,H) = 8.0$  Hz,  $^4J(H,H) = 1.3$  Hz, 1H,  $H^5$  od.  $H^7$ ); 8.63 (dd,  $^3J(H^4,H^3) = 8.4$  Hz,  $^4J(H^4,H^2) = 1.5$  Hz, 1H,  $H^4$ ); 9.58 (dd,  $^3J(H^2,H^3) = 4.7$  Hz,  $^4J(H^2,H^4) = 1.6$  Hz, 1H,  $H^2$ ). (*gk360I / 130*)

**$^{13}C$ -NMR**: ( $CDCl_3$ , 50 MHz)  $\delta$  = 66.4, 73.3 (Cp-CH); 85.3 (quart.  $C_{Cp}$ ); 122.5, 127.5, 129.7, 133.1, 140.9, 152.3 (Chinolin-CH); 130.7, 131.8, 143.3 (quart.  $C_{Chinolin}$ ). (*gk360I / 131*)

**$^{11}B$ -NMR**: ( $CD_2Cl_2$ , 64 MHz)  $\delta$  = -1.3. (*gk360I / 121*)

**FAB<sup>+</sup>-MS**: m/z (%) = 503 (**3**Cu<sup>+</sup>, 100), 248 (**1**Fe<sup>+</sup>, 74). (*gk360*)

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.:* C 56.94; H 3.41; N 4.74;  
*gef.:* C 53.47; H 3.42; N 4.64. (*gk360k*)

**Summenformel:**  $C_{28}H_{20}N_2FeCuBF_4$ ,  $M = 590.68$  g/mol

**Versuch 32: Umsetzung von 4 mit  $Cu(NCMe)_4BF_4$  zum Ru-Cu-Komplex 42**

**Ansatz:** 154 mg (0.32 mmol) Bis[ $\eta^5$ -(8-chinolyl)cyclopentadienyl]ruthenium(II) (**4**)  
100 mg (0.32 mmol)  $Cu(NCMe)_4BF_4$

**Durchführung:** In einem 100 ml Schlenkcolben wird  $Cu(NCMe)_4BF_4$  in 40 ml Toluol suspendiert und nachfolgend **4** zugegeben. Man lässt zwei Tage bei Raumtemperatur rühren. Der ausgefallene Niederschlag wird über eine Umkehrfritte (G4) abfiltriert, mit wenig Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

**Ausbeute:** 165 mg (0.26 mmol); 81%

**$^1H$ -NMR:** ( $CD_2Cl_2$ , 200 MHz)  $\delta = 4.92$  (pt, 2H, Cp-CH); 5.76 (pt, 2H, Cp-CH); 7.64 (t,  $^3J(H,H) = 7.8$  Hz, 1H,  $H^6$ ); 7.84 (dd,  $^3J(H^3,H^2) = 4.8$  Hz,  $^3J(H^3,H^4) = 8.3$  Hz, 1H,  $H^3$ ); 7.99 - 8.06 (m, 2H,  $H^5$ ,  $H^7$ ); 8.59 (dd,  $^3J(H^4,H^3) = 8.4$  Hz,  $^4J(H^4,H^2) = 1.6$  Hz, 1H,  $H^4$ ); 9.48 (dd,  $^3J(H^2,H^3) = 4.8$  Hz,  $^4J(H^2,H^4) = 1.6$  Hz, 1H,  $H^2$ ). (*gk382k / 10*)

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CD_2Cl_2$ , 50 MHz)  $\delta = 71.4$ , 74.7 (Cp-CH); 89.0 (quart.  $C_{Cp}$ ); 122.4, 127.5, 129.6, 133.5, 140.7, 152.2 (Chinolin-CH); 130.6, 131.2, 143.1 (quart.  $C_{Chinolin}$ ). (*gk382k / 11*)

**$^{11}B$ -NMR:** ( $CD_2Cl_2$ , 64 MHz)  $\delta = -1.3$ . (*gk382k / 20*)

**FAB<sup>+</sup>-MS:**  $m/z$  (%) = 549 ( $4Cu^+$ , 100), 294 ( $1RuH^+$ , 24). (*gk382*)

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.:* C 52.89; H 3.17; N 4.41;  
*gef.:* C 53.16; H 3.31; N 4.52. (*gk382k*)

**Summenformel:**  $C_{28}H_{20}N_2RuCuBF_4$ ,  $M = 635.90$  g/mol

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko38*

**Versuch 33: Umsetzung von 5 mit  $ZnCl_2$  zum Eisen-Zink-Komplex 43**

**Ansatz:** 919 mg (2.93 mmol) Cyclopentadienyl[ $\eta^5$ -(8-chinolyl)cyclopentadienyl]-  
eisen(II) (**5**)  
400 mg (2.93 mmol)  $ZnCl_2$

**Durchführung:** Zu einer Lösung von **5** in 30 ml Dichlormethan gibt man wasserfreies Zinkchlorid und lässt 4 Tage bei Raumtemperatur rühren. Den ausgefallenen Niederschlag filtriert man ab, wäscht dreimal mit wenig Hexan und trocknet den orangefarbenen Feststoff im HV.

**Ausbeute:** 1.17 mg (2.60 mmol); 88%

**$^1H$ -NMR:** ( $CD_2Cl_2$ , 200 MHz)  $\delta = 4.17$  (s, 5H,  $C_5H_5$ ); 4.56 (br, 2H, Cp-CH); 5.05 (br, 2H, Cp-CH); 7.69 (dd,  $^3J(H,H) = 7.3$  Hz,  $^3J(H,H) = 8.2$  Hz, 1H,  $H^6$ ); 7.78 (dd,  $^3J(H^3,H^2) = 4.8$  Hz,  $^3J(H^3,H^4) = 8.3$  Hz, 1H,  $H^3$ ); 7.90 (dd,  $^3J(H,H) = 8.3$  Hz,  $^4J(H,H) = 1.4$  Hz, 1H,  $H^5$  od.  $H^7$ ); 8.22 (dd,  $^3J(H,H) = 7.3$  Hz,  $^4J(H,H) = 1.5$  Hz, 1H,  $H^5$  od.  $H^7$ ); 8.57 (dd,  $^3J(H^4,H^3) = 8.4$  Hz,  $^4J(H^4,H^2) = 1.6$  Hz, 1H,  $H^4$ ); 9.32 (dd,  $^3J(H^2,H^3) = 4.8$  Hz,  $^4J(H^2,H^4) = 1.7$  Hz, 1H,  $H^2$ ). (*gk224\_1dcm / 13*)

**FD-MS:**  $m/z$  (%) = 313 ( $M^+ - ZnCl_2$ , 100). (*gk224*)

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.:* C 50.77; H 3.36; N 3.12;  
*gef.:* C 49.77; H 3.67; N 3.14. (*gk224\_1*)

**Summenformel:**  $C_{19}H_{15}NFeZnCl_2$ ,  $M = 449.47$  g/mol

**Versuch 34: Umsetzung von **5** mit  $\text{Cu}(\text{NCMe})_4\text{BF}_4$  zum Fe-Cu-Komplex **44****

**Ansatz:** 140 mg (0.45 mmol)  $[\eta^5\text{-}(8\text{-Chinoly})\text{cyclopentadienyl}] \text{-}\eta^5\text{-}$   
cyclopentadienyleisen(II) (**5**)  
140 mg (0.45 mmol)  $\text{Cu}(\text{NCMe})_4\text{BF}_4$

**Durchführung:** In einem 100 ml Schlenkkolben wird  $\text{Cu}(\text{NCMe})_4\text{BF}_4$  in 30 ml Toluol suspendiert und nachfolgend **5** zugegeben. Man läßt drei Tage bei Raumtemperatur rühren, wobei sich ein roter feinkristalliner Feststoff abscheidet. Dieser wird abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.19 g

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta = 2.18$  (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ); 4.16 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 4.41 (br, 2H, Chinolin-Cp-CH); 4.79 (br, 2H, Chinolin-Cp-CH); 7.56 - 7.67 (m, 2H, Chinolin-CH); 7.82 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.0$  Hz, 1H, Chinolin-CH); 8.20 - 8.31 (m, 1H, Chinolin-CH); 8.39 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, 1H, Chinolin-CH); 9.01 (m, 1H,  $\text{H}^2$ ). (*gk362 / 10*)

**$^{11}\text{B-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz)  $\delta = -1.16$ . (*gk362 / 11*)

**FAB<sup>+</sup>-MS:**  $m/z$  (%) = 689 ( $[\text{5}]_2\text{Cu}^+$ , 21); 463 ( $[\text{5CuBF}_4]^+$ , 18); 376 ( $[\text{5Cu}]^+$ , 42); 313 ( $\text{5}^+$ , 100). (*gk362*)

**Ergebnis:** Aus den analytischen Daten lassen sich keine eindeutigen Schlüsse über den genauen Aufbau von **44** ziehen. Das Massenspektrum belegt eindeutig, daß in **44** Kupfer enthalten ist. Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten geht hervor, daß in dem entstandenen Produkt noch Acetonitril enthalten ist

**Versuch 35: Darstellung von Bis-[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]-  
eisen(II) · 2 HCl (45)**

**Ansatz:** 100 mg (0.23 mmol) Bis[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]eisen(II) (**3**)  
1 ml gesättigte etherische HCl-Lösung

**Durchführung:** Zu einer Lösung von **3** in 20 ml Dichlormethan tropft man 1 ml einer gesättigten etherischen HCl-Lösung. Hierbei ändert sich die Farbe von rot nach violett. Nach einer Stunde Rühren trennt man den ausgefallenen Niederschlag von der Lösung ab, wäscht zweimal mit wenig Dichlormethan und trocknet ihn anschließend im HV. Man erhält das Produkt als violettes Pulver.

**Ausbeute:** 87 mg (0.17 mmol); 74%

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $d_6$ , 200 MHz)  $\delta$  = 4.47 (br, 4H, Cp-CH); 5.16 (br, 4H, Cp-CH); 7.22 (m, 2H, H<sup>6</sup>); 7.51 (dd,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 3.9$  Hz,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 7.9$  Hz, 2H, H<sup>3</sup>); 7.72 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.6$  Hz, 2H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 7.81 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$  Hz, 2H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.43 (d,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 7.7$  Hz, 2H, H<sup>4</sup>); 8.80 (d,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 3.8$  Hz, 2H, H<sup>2</sup>), 11.6 (br, 2H, NH). (*gk436mso / 13*)

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 70.5, 71.5 (Cp-CH); 82.8 (quart. C<sub>Cp</sub>); 121.0, 126.3, 127.0, 132.0, 141.6, 147.2 (Chinolin-CH); 128.2, 131.7, 139.6 (quart. C<sub>Chinolin</sub>). (*gk436ms2 / 11*)

**FAB<sup>+</sup>-MS:** m/z (%) = 441 (100, 3H<sup>+</sup>), 248 (77, 1Fe<sup>+</sup>). (*gk436*)

**HR-FAB<sup>+</sup>-MS:**

*ber.* 441.1054 C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Fe

*gef.* 441.1066.

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.:* C 52.75; H 4.10; N 3.84 (für C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub>·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>);  
*gef.:* C 53.30; H 3.87; N 4.58. (*gk436*)

**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub>, M = 513.25 g/mol

**Versuch 36: Darstellung von Bis-[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]ruthenium(II) · 2 HCl (46)**

**Ansatz:** 90 mg (0.19 mmol) Bis[ $\eta^5$ -(8-chinoly)cyclopentadienyl]ruthenium(II) (4)  
1 ml gesättigte etherische HCl-Lösung

**Durchführung:** Zu einer Lösung von **4** in 20 ml Dichlormethan tropft man 1 ml einer gesättigten etherischen HCl-Lösung. Hierbei ändert sich die Farbe von gelb nach orange. Nach einer Stunde Rühren trennt man den ausgefallenen Niederschlag von der Lösung ab, wäscht zweimal mit wenig Dichlormethan und trocknet ihn anschließend im HV. Man erhält das Produkt als orangefarbenes Pulver.

**Ausbeute:** 100 mg (0.17 mmol); 97%

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $d_6$ , 200 MHz)  $\delta$  = 4.90 (pt, 4H, Cp-CH); 5.51 (pt, 4H, Cp-CH); 7.15 (m, 2H, H<sup>6</sup>); 7.52 (dd,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 4.7$  Hz,  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8.3$  Hz, 2H, H<sup>3</sup>); 7.62 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.4$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.0$  Hz, 2H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 7.75 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 0.9$  Hz, 2H, H<sup>5</sup> od. H<sup>7</sup>); 8.46 (d,  $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H}^4, \text{H}^2) = 1.5$  Hz, 2H, H<sup>4</sup>); 8.86 (d,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 4.7$  Hz,  $^4J(\text{H}^2, \text{H}^4) = 1.6$  Hz, 2H, H<sup>2</sup>), 10.9 (br, 2H, NH). (*gk437mso / 13*)

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $d_6$ , 50 MHz)  $\delta$  = 72.9, 74.3 (Cp-CH); 86.4 (quart. C<sub>Cp</sub>); 121.3, 126.9, 127.5, 133.2, 142.9, 146.9 (Chinolin-CH); 128.1, 129.7, 138.2 (quart. C<sub>Chinolin</sub>). (*gk437ms2 / 11*)

**FAB<sup>+</sup>-MS:** m/z (%) = 487 (100, 4H<sup>+</sup>), 294 (36, 1Ru<sup>+</sup>). (*gk437*)

**HR-FAB<sup>+</sup>-MS:**

*ber.* 487.0748 C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub><sup>102</sup>Ru

*gef.* 487.0724.

**C,H,N-Analyse (%):** *ber.:* C 54.14; H 3.76; N 4.35 (für C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>RuCl<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>);  
*gef.:* C 54.25; H 4.09; N 4.58. (*gk437*)

**Summenformel:**  $C_{28}H_{22}N_2RuCl_2$ ,  $M = 558.47 \text{ g/mol}$

**RSA:** Bezeichnung der Datenfiles: *gko37*

## 6. Liste der verwendeten Abkürzungen

OAc	CH <sub>3</sub> COO
ber.	berechnet
B.M.	Bohrsche Magnetonen
COSY	Correlation Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Ep <sub>a</sub>	anodisches Spitzenpotential
Ep <sub>c</sub>	kathodisches Spitzenpotential
E <sub>½</sub>	Halbstufenpotential
Et	Ethyl
FT	Fourier-Transformation
GC/MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
gef.	gefunden
HV	Hochvakuum ( $p = 10^{-3}$ bis $10^{-2}$ mbar)
Ip <sub>a</sub>	anodischer Spitzenstrom
Ip <sub>c</sub>	kathodischer Spitzenstrom
IR	Infrarot
	$\tilde{\nu}$ Wellenzahl
	vs very strong
	s strong
	m medium
	w weak
	$\nu_{CO}$ CO-Valenzschwingung
	$\nu_{sym}$ symmetrische Valenzschwingung
irrev.	irreversibel
$\lambda$	Wellenlänge

## 6. Liste der verwendeten Abkürzungen

---

LiDBB	Lithium-di- <i>tert</i> -butylbiphenylid			
M	Molmasse			
MAO	Methylaluminoxan			
Me	Methyl			
min	Minuten			
MS	Massenspektrometrie			
	EI	Elektronenstoßionisation		
	FD	Felddesorption		
	FAB	Fast Atom Bombardement		
	HR	Hochauflösung		
	m/z	Masse/Teilchenladung		
$\mu_{\text{eff}}(\text{RT})$	effektives magnetisches Moment bei Raumtemperatur			
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium			
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernresonanz			
	$^nJ$	Kopplungskonstante (über Anzahl der Bindungen <i>n</i> )		
	$\delta$	chemische Verschiebung	sept	Septett
	Hz	Hertz	pt	Pseudotriplett
	MHz	Megahertz	m	Multiplett
	s	Singulett	br	breites Signal
	d	Dublett	$v_{1/2}$	Halbwertsbreite
	ppm	parts per million ( $10^{-6}$ )		
	Ph	Phenyl ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )		
	PhLi	Phenyllithium		
quart.	quartär			
rev.	reversibel			
RSA	Röntgenstrukturanalyse			
Smp.	Schmelzpunkt			
<i>t</i> -BuLi	tertiäres Butyllithium			
THF	Tetrahydrofuran			
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin			
UV/VIS	ultraviolettes / sichtbares Licht			



## 7. Literatur

- [1] P. Jutzi, T. Redecker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 663-674.
- [2] M. Bochmann, „*Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle*“, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1997**, 148.
- [3] a) B. Cornils, W.A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong, „*Catalysis from A to Z*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, 253;  
b) J.J. Schneider, *Nachr. Chem.* **2000**, 48, 614-620;  
c) C.S. Slone, D.A. Weinberger, C.A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, 48, 233-350;  
d) E. Lindner, S. Pautz, M. Haustein, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 155 145-162.
- [4] a) Q. Huang, Y. Qian, G. Li, Y. Tang, *Transition Met. Chem.* **1990**, 15, 483-485;  
b) Y. Qian, G. Li, W. Chen, B. Li, X. Jin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, 185-191.
- [5] a) J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, 16, 185-205.
- [6] P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 175-185.
- [7] H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1527-1564.
- [8] a) J. Okuda, K.H. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1645-1647;  
b) J. Okuda, K.H. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1641-1648;  
c) S. Holle, P.W. Jolly, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 605, 157-167;  
d) I. Lee, F. Dahan, A. Maisonnat, R. Poilblanc, *Organometallics* **1994**, 13, 2743-2750;  
e) M. Draganjac, C.J. Ruffing, T.B. Rauchfuss, *Organometallics* **1985**, 4, 1909-1911.
- [9] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533-3539.
- [10] B.M. Trost, B. Vidal, M. Thommen, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1055-1069.
- [11] T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou, C.-W. Ong, , *J. Organomet. Chem.* **1992**, 423, 31-38.
- [12] P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Synthesis* **1993**, 684-686.
- [13] a) P. Jutzi, M.O. Kirsten, J. Dahlhaus, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1993**, 12, 2980-2985;  
b) P. Jutzi, M.O. Kirsten, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1994**, 13, 3854-3861.

- [14] a) R.A. Fischer, S. Nlate, H. Hoffmann, E. Herdtweck, J. Blümel, *Organometallics* **1996**, *15*, 5746-5752;  
b) S. Nlate, E. Herdtweck, R.A. Fischer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1957-1959;  
*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1861-1863;  
c) J. Weiß, E. Herdtweck, S. Nlate, M. Mattner, R.A. Fischer, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 297-303.
- [15] M. Enders, G. Ludwig, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*, 827-833.
- [16] G. Ludwig, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1999**.
- [17] M. Enders, R. Rudolph, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 459-463.
- [18] R. Rudolph, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1999**.
- [19] M. Enders, J. Fink, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1923-1925.
- [20] a) P.A. Deck, W.F. Jackson, F.R. Fronczek, *Organometallics* **1996**, *15*, 5287-5291;  
b) A. Ceccon, A. Gambaro, F. Gottardi, F. Manoli, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 91-102.
- [21] M. Enders, R. Rudolph, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 251-256.
- [22] a) J.G.P. Delis, P.W.N.M. van Leeuwen, K. Vrieze, N. Veldman, A.L. Spek, J. Fraanje, K. Goubitz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514* 125-136;  
b) M.E. Huttenloch, J. Diebold, U. Rief, H.H. Brintzinger, *Organometallics* **1992**, *11*, 3600-3607;  
c) R. Arnold, S.A. Matchett, M. Rosenblum, *Organometallics* **1988**, *7*, 2261-2266.
- [23] a) I.R. Butler, W.R. Cullen, J. Ni, S.J. Rettig, *Organometallics* **1985**, *4*, 2196-2201;  
b) J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241-249;  
c) M.D. Rausch, D.J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127-136.
- [24] L.S. Hegedus, „*Organische Synthese mit Übergangsmetallen*“, VCH, Weinheim, **1995**, 81.
- [25] H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 245-252.
- [26] Y.K. Kang, Y.K. Chung, S.W. Lee, *Organometallics* **1995**, *14*, 4905-4909.

- [27] I.R. Butler, L.J. Hobson, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *540*, 27-40.
- [28] F. Rebiere, O. Samuel, H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3121-3124.
- [29] V.I. Boev, M.S. Lyubich, *Zh. Org. Khim.* **1983**, *19*, 1066-1069.
- [30] M.G. Hill, W.M. Lamanna, K.R. Mann, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4687-4690.
- [31] C.P. Casey, C.J. Czerwinski, R.K. Hayashi, *Organometallics* **1996**, *15*, 4362-4365.
- [32] C.L. Sterzo, M.M. Miller, J.K. Stille, *Organometallics* **1989**, *8*, 2331-2337.
- [33] J. Fink, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1999**.
- [34] a) F.A. Cotton, A.D. Liehr, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 175-186;  
b) T.S. Piper, F.A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 165-174.
- [35] M.L.H. Green, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4314-4317.
- [36] A.F. Berndt, R.E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 118-123.
- [37] P.J. Fitzpatrick, Y. Le Page, I.S. Butler, *Acta Crystallogr.* **1981**, *B37*, 1052-1058.
- [38] a) J.-M. Zhuang, R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, R.H. Jones, R. Hader, D. Sutton, *Organometallics* **1990**, *9*, 2723-2727;  
b) W.A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 364-365.
- [39] J.K. Hoyano, W.A.G. Graham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 27-28.
- [40] W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M.L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 55-71.
- [41] R.S. Drago, „*Physical Methods for Chemists*“, 2. Aufl., Saunders College Publishing, **1992**, 135-137.
- [42] a) R.S. Drago, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1827-1838;  
b) R.S. Drago, M.S. Hirsch, D.C. Ferris, C.W. Chronister, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 219-230;  
c) J.E.G. George, R.S. Drago, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 239-241.
- [43] P.J. Giordano, M.S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 160-166.
- [44] a) T.-F. Wang, T.Y. Lee, Y.-S. Wen, L.-K. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 353-358;  
b) T.-F. Wang, C.-Y. Lai, C.-C. Hwu, Y.-Shen Wen, *Organometallics* **1997**, *16*, 1218-1223.

- [45] E.O. Fischer, G.E. Herberich, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1517-1523.
- [46] D.S. Trifan, L. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2746-2749.
- [47] J. Moraczewski, W.E. Geiger, *Organometallics* **1982**, *1*, 1385-1389.
- [48] G. Rabe, H.W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11-19.
- [49] a) W.J. Evans, T.J. Boyle, J.W. Ziller, *Organometallics* **1992**, *11*, 3903-3907;  
b) T. Aoyagi, H.M.M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 21-31.
- [50] R.D. Rogers, J.L. Atwood, M.R. Rausch, D.W. Macomber, W.P. Hart, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *238*, 79-85.
- [51] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, *Z. Naturforschung* **1997**, *52b*, 524-534.
- [52] G. Kohl, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **1998**.
- [53] a) A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 2337-2339,  
b) P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1959-1967;  
c) M.F. Lappert, A. Singh, L.M. Engelhardt, A.H. White, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 271-278.
- [54] R.D. Culp, A.H. Cowley, *Organometallics* **1996**, *15*, 5380-5384.
- [55] H. Chen, P. Jutzi, W. Leffers, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Organometallics* **1991**, *10*, 1282-1286.
- [56] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451;  
b) M. Mascal, *Chem. Commun.* **1998**, 303-304;  
c) R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5063-5070.
- [57] G.H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37-40.
- [58] S.K. Noh, S.C. Sendlinger, C. Janiak, K.H. Theopold, , *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9127-9129.
- [59] F.H. Köhler, R. de Cao, K. Ackermann, J. Sedlmair, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1406-1411.
- [60] a) A. Döhring, J. Göhre, P.W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G.P.J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, *19*, 388-402;  
b) R. Emrich, O. Heinemann, P.W. Jolly, C. Krüger, G.P.J. Verhovnik, *Organometallics* **1997**, *16*, 1511-1513.

- [61] M. Enders, P. Fernández, G. Ludwig, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*, 5505-5507;
- [62] P. Jutzi, J. Dahlhaus, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 747-752.
- [63] a) A.M. Bradford, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organometallics* **1992**, *11*, 111-115.  
b) G.A. Anderson, F.R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 1947-1954.
- [64] R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 851-871.
- [65] D.M. Haddleton, R.N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1372-1374.
- [66] G.J.H. van Nes, A. Vos, *Acta Cryst. B* **1979**, *35*, 2593.
- [67] K. Moseley, J.W. Kang, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2875-2883.
- [68] a) S.T. Belt, S.B. Duckett, D.M. Haddleton, R.N. Perutz, *Organometallics* **1989**, *8*, 748-759.  
b) S.N. Heaton, M.G. Partridge, R.N. Perutz, S.J. Parsons, F. Zimmermann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2515-2520.
- [69] a) A.I. Philippopoulos, B. Donnadiou, R. Poilblanc, N. Hadjiliadis, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 286-291.  
b) H. Adams, N.A. Bailey, M. Colley, P.A. Schofield, C. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1445-1451.  
c) P. Jutzi, M.O. Kirsten, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1994**, *13*, 3854-3861.
- [70] K. Isobe, P.M. Bailey, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2003-2008.
- [71] a) D.L. Lichtenberger, C.H. Blevins, R.B. Ortega, *Organometallics* **1984**, *3*, 1614-1622.  
b) P. Braunstein, H. Lehner, D. Matt, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *New J. Chem. (Nouv. J. Chim.)* **1985**, *9*, 597-603.
- [72] siehe zum Beispiel:  
a) W. Klaui, M. Scotti, M. Valderrama, S. Rojas, G.M. Sheldrick, P.G. Jones, T. Schroeder, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 697-698.

- a) M. Green, D.R. Hankey, J.A.K. Howard, P. Louca, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 757-758;
- b) R.R. Burch, E.L. Muetterties, A.J. Schultz, E.G. Gebert, J.M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5517-5522;
- c) W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler, B. Balbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5908-5909;
- d) M.A. Freeman, D.A. Young, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1556-1560;
- e) B.R. James, D. Mahajan, S.J. Rettig, G.M. Williams, *Organometallics* **1983**, *2*, 1452-1458;
- f) A.S.C. Chan, H.-S. Shieh, J.R. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 688-689;
- g) C. Allevi, M. Golding, B.T. Heaton, C.A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, C19-C22.
- [73] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1-66.
- [74] a) M.L. Aldridge, M. Green, J.A.K. Howard, G.N. Pain, S.J. Porter, F.G.A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1333-1340;  
 b) M.J. Winter, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 101-162.
- [75] F. Faraone, G. Bruno, S. Lo Schiavo, P. Piraino, G. Bombieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1819-1823.
- [76] H. Werner, B. Klingert, R. Zolk, P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 97-107.
- [77] E.R. Corey, L.F. Dahl, W. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1202-1203.
- [78] a) L.P. Seiwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7134-7135.  
 b) W.D. Jones, R.P. Duttweiler, F.J. Feher, E.T. Hessell, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 725-736.
- [79] S.T. Belt, S.B. Duckett, D.M. Haddleton, R.N. Perutz, *Organometallics* **1989**, *8*, 748-759.
- [80] Diese Beobachtung wurde in einem Vergleichsexperiment, der Bestrahlung von  $(C_5Me_5)Rh(C_2H_4)_2$  in  $C_6D_6$ , bestätigt. M. Enders, persönliche Mitteilung.
- [81] a) A.H. Janowicz, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352-354;  
 b) A.H. Janowicz, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3929-3939;  
 c) J.K. Hoyano, W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3723-3725;

- d) J.K. Hoyano, A.D. McMaster, W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7190-711;
- e) W.D. Jones, F.J. Feher, *Organometallics* **1983**, *2*, 562-563;
- f) W.D. Jones, F.J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1650-1663;
- g) B.A. Arndtsen, R.G. Bergman, T.A. Mobley, T.H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154-162.
- [82] T.W. Bell, S.-A. Brough, M.G. Partridge, R.N. Perutz, A.D. Rooney, *Organometallics* **1993**, *12*, 2933-2941.
- [83] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-547.
- [84] a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975-2976;  
b) G. Natta, G. Mazzanti, *Tetrahedron* **1960**, *8*, 86-100.
- [85] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413-1418.
- [86] a) L. Jia, X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842-857;  
b) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255-270.
- [87] a) M.S. Blais, J.C.W. Chien, M.D. Rausch, *Organometallics* **1998**, *17*, 3775-3783;  
b) J.C. Flores, J.C.W. Chien, M.D. Rausch, *Organometallics* **1994**, *13*, 4140-4142.
- [88] a) J.P. Hogan, R.L. Banks, Belg. Patent 530, 617, 1955; U.S. Patent 2,825,721, 1958;  
b) J.P. Hogan, *J. Polym. Sci. A* **1970**, *8*, 2637-2652.
- [89] a) R.D. Köhn, M. Haufe, S. Mihan, D. Lilge, *Chem. Commun.* **2000**, 1927-1928;  
b) K.H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15-24.
- [90] a) E. Ihara, V.G. Young, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8277-8278;  
b) M.P. Coles, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125-8126.
- [91] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711-1732.
- [92] C. Elchenbroich, A. Salzer, „*Organometallchemie*“, 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart **1993**.
- [93] a) J.W. Kang, K. Moseley, P.M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970-5977;

- b) M.J. Russell, C. White, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 427-428;
- c) P.M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 301-307;
- d) D.S. Gill, C. White, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 617-626.
- [94] A.F. Cunningham, Jr., *Organometallics* **1997**, *16*, 1114-1122.
- [95] a) T.J. Curphey, J.O. Santer, M. Rosenblum, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5249-5250;
- b) M. Rosenblum, J.O. Santer, W. G. Howells, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1450-1458.
- [96] M. Watanabe, A. Nagasawa, M. Sato, I. Motoyama, T. Takayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1071-1079.
- [97] a) S. Takemoto, S. Kuwata, Y. Nishibayashi, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6428-6434;
- b) M. Sato, K. Suzuki, H. Asano, M. Sekino, Y. Kawata, Y. Habata, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 263-269; und darin zitierte Literatur.
- [98] W. Ruf, M. Fueller, W. Siebert *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C45-C47.
- [99] H. Sano, M. Watanabe, I. Motoyama, *Hyperfine Interact.* **1986**, 833-836.
- [100] a) Cambridge Structural Database, Entries until April 2001; b) F.H.Allen, O.Kennard, *Chemical Design Automation News* **1993**, *8*, 31-37.
- [101] Beispiele für Zink-Pyridin-Verbindungen: a) C. Hennig, K.-H. Hallmeier, G. Zahn, F. Tschwatschal, H. Hennig, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 38-43;
- b) L.H. Doerrer, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2554-2563;
- c) W. Steffen, G.J. Palenik, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 298-300.
- [102] a) O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1822-1830;
- b) C.G. Pierpont, B.A. Sosinsky, R.G. Shong, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3247-3248;
- c) J.M. Burlitch, S.E. Hayes, G.E. Whitwell II, *Organometallics* **1982**, *1*, 1074-1083.
- [103] R.J. Neustadt, T.H. Cymbaluk, R.D. Ernst, F.W. Cagle, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2375-2381.
- [104] R.B. Petersen, J.M. Ragostan, G.E. Whitwell II, J.M. Burlitch, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3407-3415.



- [105] W.-H. Chan, Z.-Z. Zhang, T.C.W. Mak, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 5, 803-809.
- [106] A.F. Holleman, E. Wiberg, „*Lehrbuch der anorganischen Chemie*“, 101. Aufl., W. de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 1838-1841.
- [107] a) D.D. Ellis, A. Franken, F.G.A. Stone, *Organometallics* **1999**, 18, 2362-2369;  
b) D.D. Ellis, S.M. Couchman, J.C. Jeffery, J.M. Malget, F.G.A. Stone, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2981-2988;  
c) A.S. Gunale, M.P. Jensen, D.A. Phillips, C.L. Stern, D.F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2622-2626;  
d) J. Evans, P.M. Stroud, M. Webster, *Organometallics* **1989**, 8, 1270-1275;  
e) J. Evans, A.C. Street, M. Webster, *Chem. Commun.* **1987**, 637-638;  
f) M.I. Bruce, M.L. Williams, J.M. Patrick, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2557-2567;  
g) R.A. Brice, S.C. Pearce, I.D. Salter, K. Henrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2181-2192;
- [108] H. Plenio, C. Aberle, Y. Al Shihadeh, J.M. Lloris, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, J. Soto, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2848-2861.
- [109] B. Neumann, U. Siemeling, H.-G. Stammer, U. Vorfeld, J.G.P. Delis, P.W.N.M. van Leeuwen, K. Vrieze, J. Fraanje, K. Goubitz, F.F. de Biani, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4705-4711.
- [110] G.H. Stout, L.H. Jensen, „*X-ray Structure Determination: A Practical Guide*“, Macmillan, New York, **1968**.
- [111] G.M. Sheldrick, *SHELXTL, V5.10 NT*, Univ. Göttingen, **1998**.
- [112] J. Mirek, *Roczniki Chem.* **1960**, 34, 1599-1606.
- [113] T.M. Bockman, J.K. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4669-4683.
- [114] W. Herwig, H.H. Zeis, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 1404.
- [115] A.L. Onderdelinden, A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, 6, 420-426.
- [116] a) R. Cramer, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 722-723;  
b) R. Cramer, *Inorg. Synth.* **1990**, 29, 86-88.
- [117] G. Brauer, „*Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*“, Band 3, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, **1981**, 1837-1839.
- [118] P. Pertici, G. Vitulli, M. Paci, L. Porri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1961-1964.

- [119] B.J. Hathaway, D.G. Holah, J.D. Postlethwaite, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3215-3218.
- [120] C.P. Casey, M.A. Andrews, D.R. McAlister, J.E. Rinz, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1927-1933.
- [121] W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, „*Purification of Laboratory Chemicals*“, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**, 452.

## 8. Anhang

## 8.1 Kristallstrukturdaten

Identification code	<b>3</b> (gko11)	<b>4</b> (gko36)
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> FeN <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> Ru
Formula weight	440.31	485.53
Temperature	173(2) K	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/c	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 13.6189(9) Å      α = 90° b = 9.8659(6) Å      β = 96.0160(10)° c = 14.5812(10) Å      γ = 90°	a = 13.3800(6) Å      α = 90° b = 10.1313(5) Å      β = 93.0250(10)° c = 14.5490(7) Å      γ = 90°
Volume	1948.4(2) Å <sup>3</sup>	1969.47(16) Å <sup>3</sup>
Z	4	4
Density (calculated)	1.501 g/cm <sup>3</sup>	1.637 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.793 mm <sup>-1</sup>	0.815 mm <sup>-1</sup>
F(000)	912	984
Crystal size	0.22 x 0.22 x 0.05 mm <sup>3</sup>	0.28 x 0.26 x 0.22 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.50 to 26.39°.	2.45 to 32.00°.
Index ranges	-17<=h<=16, 0<=k<=12, 0<=l<=18	-19<=h<=19, 0<=k<=15, 0<=l<=21
Reflections collected	12002	19566
Independent reflections	3978 [R(int) = 0.039]	6508 [R(int) = 0.0291]
Completeness to theta (max)	99.9 %	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.908 and 0.794	1.0000 and 0.8837
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3978 / 0 / 360	6508 / 0 / 360
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.954	1.036
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0844	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0688
R indices (all data)	R1 = 0.0587, wR2 = 0.0926	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0731
Largest diff. peak and hole	0.531 and -0.295 e.Å <sup>-3</sup>	1.164 and -0.349 e.Å <sup>-3</sup>

## 8. Anhang

Identification code	5 (gko31)	6 (gko21)
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> FeN	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> MnN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Formula weight	313.17	331.20
Temperature	190(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2(1)/c	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.9656(11) Å    α = 90° b = 10.3410(11) Å    β = 106.818(2)° c = 12.7478(13) Å    γ = 90°	a = 7.07720(10) Å    α = 95.4400(10)° b = 9.68610(10) Å    β = 93.9630(10)° c = 10.22550(10) Å    γ = 99.2220(10)°
Volume	1383.7(2) Å <sup>3</sup>	686.247(14) Å <sup>3</sup>
Z	4	2
Density (calculated)	1.503 g/cm <sup>3</sup>	1.603 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.080 mm <sup>-1</sup>	0.973 mm <sup>-1</sup>
F(000)	648	336
Crystal size	0.38 x 0.35 x 0.32 mm <sup>3</sup>	0.41 x 0.32 x 0.25 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.94 to 32.03°.	2.01 to 28.30°.
Index ranges	-16<=h<=15, 0<=k<=15, 0<=l<=18	-9<=h<=9, -12<=k<=12, 0<=l<=13
Reflections collected	10289	3328
Independent reflections	4416 [R(int) = 0.0210]	3328 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta (max)	98.5 %	97.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8377	0.7930 and 0.6911
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4416 / 0 / 250	3328 / 0 / 239
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.050	1.087
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0805	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0805
R indices (all data)	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0834	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0813
Largest diff. peak and hole	0.493 and -0.259 e.Å <sup>-3</sup>	0.501 and -0.191 e.Å <sup>-3</sup>

## 8. Anhang

Identification code	<b>7</b> (gko18)	<b>8</b> (gko17)
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> MnNO <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> Re
Formula weight	303.19	434.45
Temperature	173(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/n	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.2835(7) Å      α = 90° b = 14.2568(10) Å   β = 96.4090(10)° c = 9.6322(7) Å      γ = 90°	a = 9.3386(2) Å      α = 90° b = 14.5863(3) Å      β = 97.210(2)° c = 9.5749(2) Å      γ = 90°
Volume	1266.88(16) Å <sup>3</sup>	1293.94(5) Å <sup>3</sup>
Z	4	4
Density (calculated)	1.590 g/cm <sup>3</sup>	2.230 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.040 mm <sup>-1</sup>	9.390 mm <sup>-1</sup>
F(000)	616	816
Crystal size	0.22 x 0.22 x 0.16 mm <sup>3</sup>	0.29 x 0.25 x 0.03 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.56 to 28.31°.	2.56 to 28.31°.
Index ranges	-12<=h<=12, 0<=k<=18, 0<=l<=12	-12<=h<=12, 0<=k<=19, 0<=l<=12
Reflections collected	8621	20829
Independent reflections	3039 [R(int) = 0.027]	3225 [R(int) = 0.062]
Completeness to theta (max)	96.5 %	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.928 and 0.695	0.928 and 0.570
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3039 / 0 / 221	3225 / 0 / 221
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031	1.070
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0887	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0832
R indices (all data)	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0942	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0862
Largest diff. peak and hole	0.591 and -0.310 e.Å <sup>-3</sup>	2.289 and -2.154 e.Å <sup>-3</sup>

## 8. Anhang

Identification code	<b>9</b> (gko17)	<b>10</b> (gko40)
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> Re	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> Re
Formula weight	434.45	510.54
Temperature	173(2) K	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/n	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.3386(2) Å    α = 90° b = 14.5863(3) Å    β = 97.210(2)° c = 9.5749(2) Å    γ = 90°	a = 12.2686(12) Å    α = 90° b = 8.8947(9) Å    β = 103.827(2)° c = 16.2528(16) Å    γ = 90°
Volume	1293.94(5) Å <sup>3</sup>	1722.2(3) Å <sup>3</sup>
Z	4	4
Density (calculated)	2.230 g/cm <sup>3</sup>	1.969 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	9.390 mm <sup>-1</sup>	7.072 mm <sup>-1</sup>
F(000)	816	976
Crystal size	0.29 x 0.25 x 0.03 mm <sup>3</sup>	0.32 x 0.26 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.56 to 28.31°.	1.88 to 32.08°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 12	-17 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	20829	15607
Independent reflections	3225 [R(int) = 0.062]	5663 [R(int) = 0.0370]
Completeness to theta (max)	99.9 %	94.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.928 and 0.570	1.0000 and 0.4168
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3225 / 0 / 221	5663 / 0 / 291
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.070	1.095
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0832	R1 = 0.0425, wR2 = 0.1030
R indices (all data)	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0862	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1148
Largest diff. peak and hole	2.289 and -2.154 e.Å <sup>-3</sup>	4.198 and -5.520 e.Å <sup>-3</sup>

## 8. Anhang

Identification code	11 (gko22)	12 (gko28)
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> CoN	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> NNaO
Formula weight	317.26	287.32
Temperature	173(2) K	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)	P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 7.3615(19) Å    α = 90° b = 8.434(2) Å    β = 90° c = 22.984(6) Å    γ = 90°	a = 9.5031(14) Å    α = 90° b = 9.8055(15) Å    β = 90° c = 15.880(2) Å    γ = 90°
Volume	1427.1(6) Å <sup>3</sup>	1479.8(4) Å <sup>3</sup>
Z	4	4
Density (calculated)	1.477 g/cm <sup>3</sup>	1.290 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.194 mm <sup>-1</sup>	0.104 mm <sup>-1</sup>
F(000)	656	608
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.21 mm <sup>3</sup>	0.46 x 0.42 x 0.30 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.77 to 28.27°.	2.44 to 32.03°.
Index ranges	-9<=h<=9, 0<=k<=11, 0<=l<=30	-13<=h<=14, 0<=k<=14, 0<=l<=23
Reflections collected	11071	19547
Independent reflections	3506 [R(int) = 0.0375]	4969 [R(int) = 0.0278]
Completeness to theta (max)	99.5 %	97.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000 and 0.7239	1.0000 and 0.9143
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3506 / 26 / 276	4969 / 0 / 262
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.141	1.039
Final R indices [ >2sigma(I)]	R1 = 0.0419, wR2 = 0.1039	R1 = 0.0403, wR2 = 0.1071
R indices (all data)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1058	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1127
Largest diff. peak and hole	0.005(19)	-0.2(2)
	1.140 and -0.576 e.Å <sup>-3</sup>	0.543 and -0.191 e.Å <sup>-3</sup>

## 8. Anhang

Identification code	15 (gko6)	16 (gko8)
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> LiNO <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N
Formula weight	413.53	263.37
Temperature	208 K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P 2(1)/c	P-1
Unit cell dimensions	a = 14.049(7) Å      α = 90° b = 11.225(6) Å      β = 95.12(2)° c = 15.534(8) Å      γ = 90°	a = 7.22750(10) Å    α = 75.6520(10)° b = 7.65320(10) Å    β = 84.1630(10)° c = 15.0969(2) Å    γ = 68.2940(10)°
Volume	2439.94 Å <sup>3</sup>	751.605(17) Å <sup>3</sup>
Z	4	2
Density (calculated)	1.126 g/cm <sup>3</sup>	1.164 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.07 mm <sup>-1</sup>	0.067 mm <sup>-1</sup>
F(000)	896	284
Crystal size	0.3 x 0.5 x 0.75 mm <sup>3</sup>	0.46 x 0.44 x 0.38 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection		2.79 to 28.26°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 18	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 20
Reflections collected		10004
Independent reflections	4308 [R(int) = 0.000]	3652 [R(int) = 0.0172]
Completeness to theta (max)		97.9 %
Absorption correction		Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission		0.928 and 0.724
Refinement method		Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4308 / 0 / 419	3652 / 0 / 265
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.021	1.033
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0464	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1318
R indices (all data)	R1 = 0.0658, wR2 = 0.1264	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1366
Largest diff. peak and hole		0.384 and -0.194 e.Å <sup>-3</sup>



## 8. Anhang

Identification code	<b>19</b> (gko30)	<b>20</b> (gko32)
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> CrN	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> AlN
Formula weight	315.13	249.28
Temperature	190(2) K	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.3521(10) Å    α = 100.079(2)° b = 9.0356(11) Å    β = 114.016(2)° c = 10.1556(12) Å    γ = 107.594(2)°	a = 7.5625(3) Å    α = 80.482(1)° b = 9.6919(4) Å    β = 80.429(1)° c = 9.7119(4) Å    γ = 70.293(1)°
Volume	627.00(13) Å <sup>3</sup>	656.22(5) Å <sup>3</sup>
Z	2	2
Density (calculated)	1.669 g/cm <sup>3</sup>	1.262 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.315 mm <sup>-1</sup>	0.135 mm <sup>-1</sup>
F(000)	318	264
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.40 mm <sup>3</sup>	0.53 x 0.42 x 0.28 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.34 to 32.13°.	2.14 to 32.00°.
Index ranges	-12<=h<=10, -13<=k<=13, 0<=l<=15	-10<=h<=11, -14<=k<=14, 0<=l<=14
Reflections collected	10487	11313
Independent reflections	4130 [R(int) = 0.0246]	4304 [R(int) = 0.0207]
Completeness to theta (max)	93.7 %	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8576	1.0000 and 0.8781
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4130 / 0 / 203	4304 / 0 / 227
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.068	1.072
Final R indices [ >2sigma(I)]	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0719	R1 = 0.0354, wR2 = 0.1046
R indices (all data)	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0742	R1 = 0.0395, wR2 = 0.1091
Largest diff. peak and hole	0.513 and -0.279 e.Å <sup>-3</sup>	0.410 and -0.197 e.Å <sup>-3</sup>

## 8. Anhang

Identification code	<b>24</b> (gko12)	<b>31</b> (gko7)
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> IrN	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> I <sub>2</sub> NRh
Formula weight	496.64	605.04
Temperature	173(2) K	295(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P 2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 7.28880(10) Å $\alpha$ = 81.3820(10)°	a = 10.421(5) Å $\alpha$ = 90°
	b = 11.0309(2) Å $\beta$ = 78.6600(10)°	b = 13.707(7) Å $\beta$ = 92.58(2)°
	c = 12.0453(2) Å $\gamma$ = 72.1520(10)°	c = 12.761(6) Å $\gamma$ = 90°
Volume	899.69(3) Å <sup>3</sup>	1820.9(15) Å <sup>3</sup>
Z	2	4
Density (calculated)	1.833 g/cm <sup>3</sup>	2.207 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	7.422 mm <sup>-1</sup>	4.325 mm <sup>-1</sup>
F(000)	484	1136
Crystal size	0.51 x 0.44 x 0.10 mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.40 x 0.30 mm
Theta range for data collection	1.73 to 28.29°	1.96 to 27.99°
Index ranges	-9<=h<=9, -14<=k<=14, -16<=l<=15	-13<=h<=13, 0<=k<=18, 0<=l<=16
Reflections collected	11993	4392
Independent reflections	4392 [R(int) = 0.0446]	4388 [R(int) = 0.0057]
Completeness to theta (max)	98.4 %	99.8%
Max. and min. transmission	0.5240 and 0.1160	0.787 and 0.603
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4392 / 0 / 316	4388 / 0 / 272
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.115	1.009
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0989	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0552
R indices (all data)	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0995	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0592
Largest diff. peak and hole	2.337 and -3.856 e.Å <sup>-3</sup>	0.828 and -0.548 e.Å <sup>-3</sup>

## 8. Anhang

Identification code	<b>32</b> (gko34)	<b>34</b> (gko9)
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NRh	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> Rh
Formula weight	366.04	554.26
Temperature	190(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/n	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 8.4793(5) Å b = 13.6075(7) Å β = 94.5450(10)° c = 10.8672(6) Å γ = 90°	a = 8.6340(4) Å α = 90° b = 14.2376(7) Å β = 100.968(1)° c = 19.0586(9) Å γ = 90°
Volume	1249.94(12) Å <sup>3</sup>	2300.0(2) Å <sup>3</sup>
Z	4	4
Density (calculated)	1.945 g/cm <sup>3</sup>	1.601 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.771 mm <sup>-1</sup>	1.005 mm <sup>-1</sup>
F(000)	720	1128
Crystal size	0.41 x 0.13 x 0.09 mm <sup>3</sup>	0.42 x 0.30 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.40 to 32.04°	1.80 to 28.32°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 20, 0 ≤ l ≤ 16	-11 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 18, 0 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	11715	15619
Independent reflections	4149 [R(int) = 0.0258]	5550 [R(int) = 0.0270]
Completeness to theta (max)	99.3 %	96.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7891	0.8312 and 0.7270
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4149 / 0 / 203	5550 / 0 / 384
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.059	1.020
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0595	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0710
R indices (all data)	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0628	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0750
Largest diff. peak and hole	1.231 and -0.317 e.Å <sup>-3</sup>	0.688 and -0.510 e.Å <sup>-3</sup>

## 8. Anhang

Identification code	<b>37</b> (gko14)	<b>38</b> (gko13)
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>2</sub> Rh	C <sub>48</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>16</sub> Rh <sub>7</sub>
Formula weight	407.26	1601.13
Temperature	173(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.5251(1) Å    α = 97.932(1)° b = 9.2094(1) Å    β = 108.710(1)° c = 12.2224(2) Å    γ = 102.293(1)°	a = 11.3227(2) Å    α = 72.7120(10)° b = 13.4111(2) Å    β = 82.5240(10)° c = 18.9848(3) Å    γ = 69.2900(10)°
Volume	865.7(1) Å <sup>3</sup>	2573.73(7) Å <sup>3</sup>
Z	2	2
Density (calculated)	1.562 g/cm <sup>3</sup>	2.066 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.997 mm <sup>-1</sup>	2.257 mm <sup>-1</sup>
F(000)	412	1544
Crystal size	0.34 x 0.26 x 0.25 mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.14 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.80 to 28.27°.	1.69 to 28.31°.
Index ranges	-11<=h<=10, -12<=k<=12, 0<=l<=16	-14<=h<=15, -16<=k<=17, 0<=l<=24
Reflections collected	11507	34376
Independent reflections	4206 [R(int) = 0.019]	12534 [R(int) = 0.038]
Completeness to theta (max)	97.9 %	97.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.894 and 0.745	0.862 and 0.698
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4206 / 0 / 289	12534 / 25 / 644
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.056	1.039
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0217, wR2 = 0.0574	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0934
R indices (all data)	R1 = 0.0233, wR2 = 0.0583	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1054
Largest diff. peak and hole	0.718 and -0.340 e.Å <sup>-3</sup>	1.493 and -1.258 e.Å <sup>-3</sup>

## 8. Anhang

Identification code	<b>39</b> (gko19)	<b>40</b> (gko35)
Empirical formula	$C_{29}H_{22}Cl_6FeN_2Zn_2$	$C_{28}H_{20}Cl_4N_2RuZn_2$
Formula weight	797.78	758.07
Temperature	173(2) K	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1
Unit cell dimensions	$a = 11.04860(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 111.4690(10)^\circ$	$a = 9.5003(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 106.3220(10)^\circ$
	$b = 11.09080(10) \text{ \AA}$ $\beta = 105.8010(10)^\circ$	$b = 11.1545(8) \text{ \AA}$ $\beta = 106.1510(10)^\circ$
	$c = 13.9456(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 92.6180(10)^\circ$	$c = 13.6848(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.4910(10)^\circ$
Volume	1509.91(3) Å <sup>3</sup>	1330.88(16) Å <sup>3</sup>
Z	2	2
Density (calculated)	1.755 g/cm <sup>3</sup>	1.892 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.605 mm <sup>-1</sup>	2.772 mm <sup>-1</sup>
F(000)	796	748
Crystal size	0.44 x 0.42 x 0.38 mm <sup>3</sup>	0.38 x 0.16 x 0.07 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.65 to 28.29°.	1.91 to 32.06°.
Index ranges	-14<=h<=13, -14<=k<=13, 0<=l<=18	-14<=h<=13, -16<=k<=15, 0<=l<=20
Reflections collected	19813	23715
Independent reflections	7306 [R(int) = 0.023]	8905 [R(int) = 0.0367]
Completeness to theta (max)	97.3 %	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7938	1.000 and 0.462
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7306 / 0 / 449	8905 / 0 / 414
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.044	1.056
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0664	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0766
R indices (all data)	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0674	R1 = 0.0517, wR2 = 0.0871
Largest diff. peak and hole	0.500 and -0.457 e.Å <sup>-3</sup>	1.091 and -0.866 e.Å <sup>-3</sup>

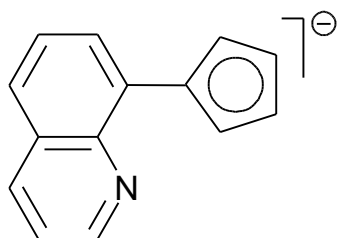
## 8. Anhang

Identification code	<b>42</b> (gko38)	<b>45</b> (gko23)
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> BCuF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Ru	C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> F <sub>12</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Formula weight	635.88	896.42
Temperature	190(2) K	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/c	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 14.5536(7) Å    α = 90° b = 17.9434(9) Å    β = 99.0990(10)° c = 17.5653(9) Å    γ = 90°	a = 7.0474(4) Å    α = 90° b = 20.6909(13) Å    β = 93.752(2)° c = 24.7122(16) Å    γ = 90°
Volume	4529.3(4) Å <sup>3</sup>	3595.7(4) Å <sup>3</sup>
Z	8	4
Density (calculated)	1.865 g/cm <sup>3</sup>	1.656 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.661 mm <sup>-1</sup>	0.538 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2528	1808
Crystal size	0.40 x 0.29 x 0.09 mm <sup>3</sup>	0.38 x 0.32 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.82 to 32.06°.	1.92 to 28.28°.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, 0 ≤ k ≤ 26, 0 ≤ l ≤ 26	-9 ≤ h ≤ 9, 0 ≤ k ≤ 27, 0 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	53129	28535
Independent reflections	15272 [R(int) = 0.0416]	8942 [R(int) = 0.042]
Completeness to theta (max)	99.8 %	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6413	1.000 and 0.806
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	15272 / 0 / 827	8942 / 175 / 680
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028	1.030
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0868	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1178
R indices (all data)	R1 = 0.0524, wR2 = 0.0962	R1 = 0.0709, wR2 = 0.1321
Largest diff. peak and hole	1.942 and -0.885 e.Å <sup>-3</sup>	0.690 and -0.476 e.Å <sup>-3</sup>

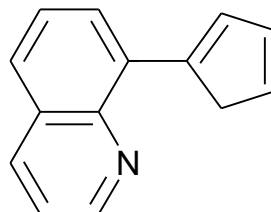
## 8. Anhang

Identification code	<b>46</b> (gko37)
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Ru
Formula weight	643.37
Temperature	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.2043(5) Å    α = 90° b = 20.3045(12) Å    β = 103.0230(10)° c = 13.8579(8) Å    γ = 90°
Volume	2523.3(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.694 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.068 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1296
Crystal size	0.27 x 0.14 x 0.14 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.81 to 32.07°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 29, 0 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	23594
Independent reflections	8397 [R(int) = 0.0332]
Completeness to theta (max)	95.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7667
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8397 / 3 / 423
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0851
R indices (all data)	R1 = 0.0468, wR2 = 0.0947
Largest diff. peak and hole	1.704 and -0.667 e.Å <sup>-3</sup>

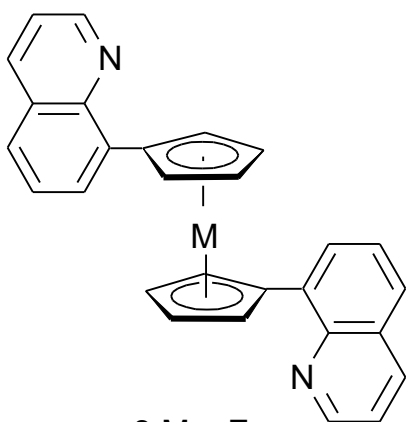
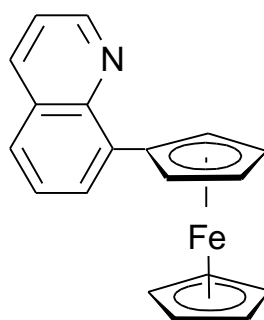
## 8.2 Verbindungsverzeichnis



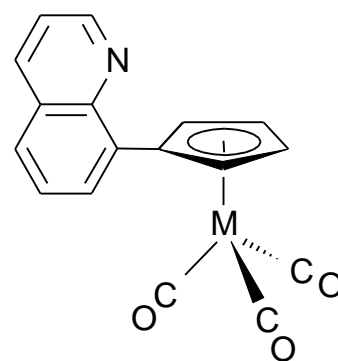
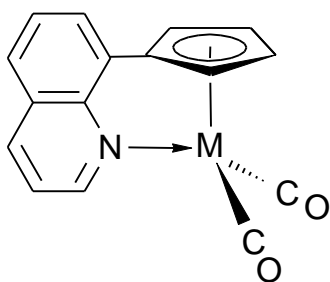
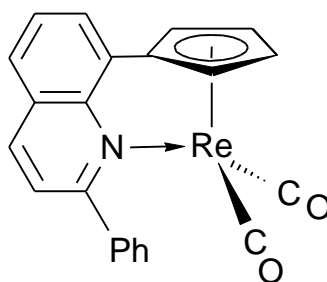
1



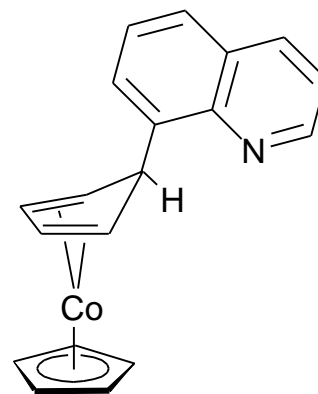
2

3 M = Fe  
4 M = Ru

5

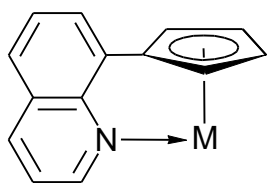
6 M = Mn  
7 M = Re8 M = Mn  
9 M = Re

10



11

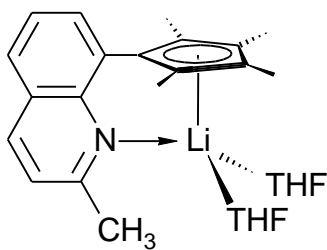




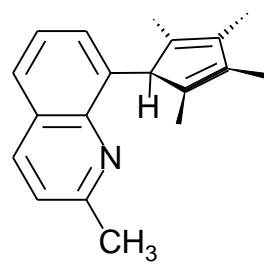
**12** M = Na

**13** M = K

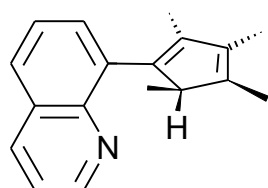
**14** M = Li



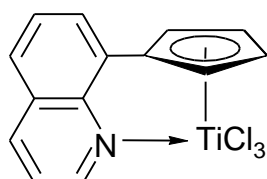
**15**



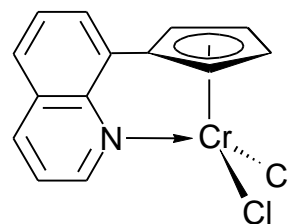
**16**



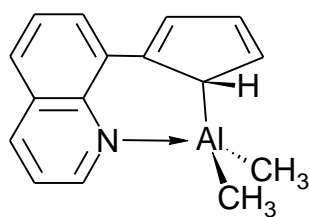
**17**



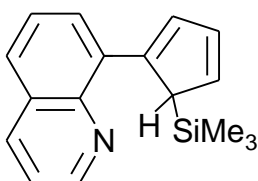
**18**



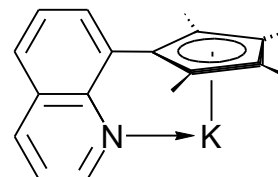
**19**



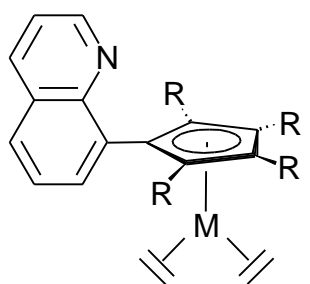
**20**



**21**



**22**

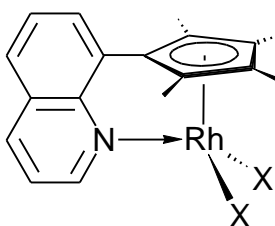


**23** M = Rh, R = CH<sub>3</sub>

**24** M = Ir, R = CH<sub>3</sub>

**25** M = Rh, R = H

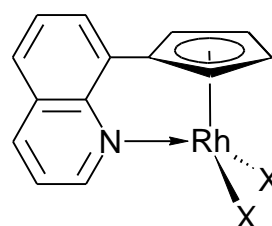
**26** M = Ir, R = H



**27** X = Cl

**28** X = I

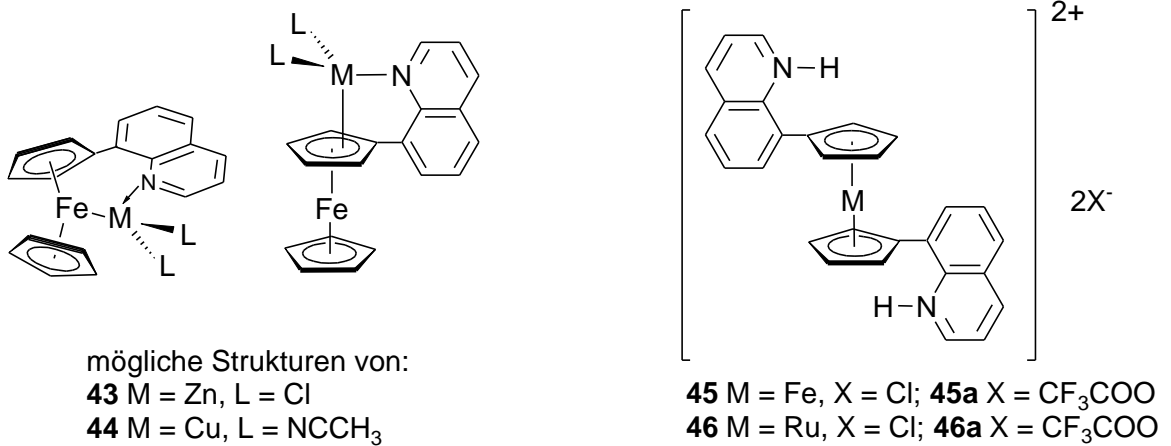
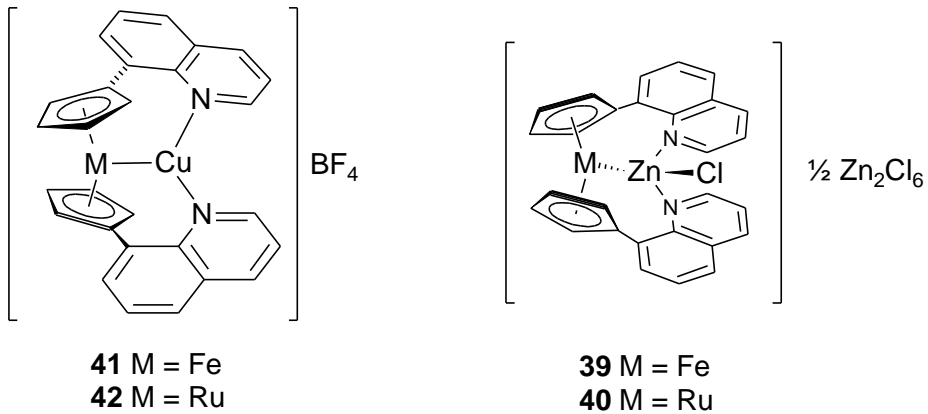
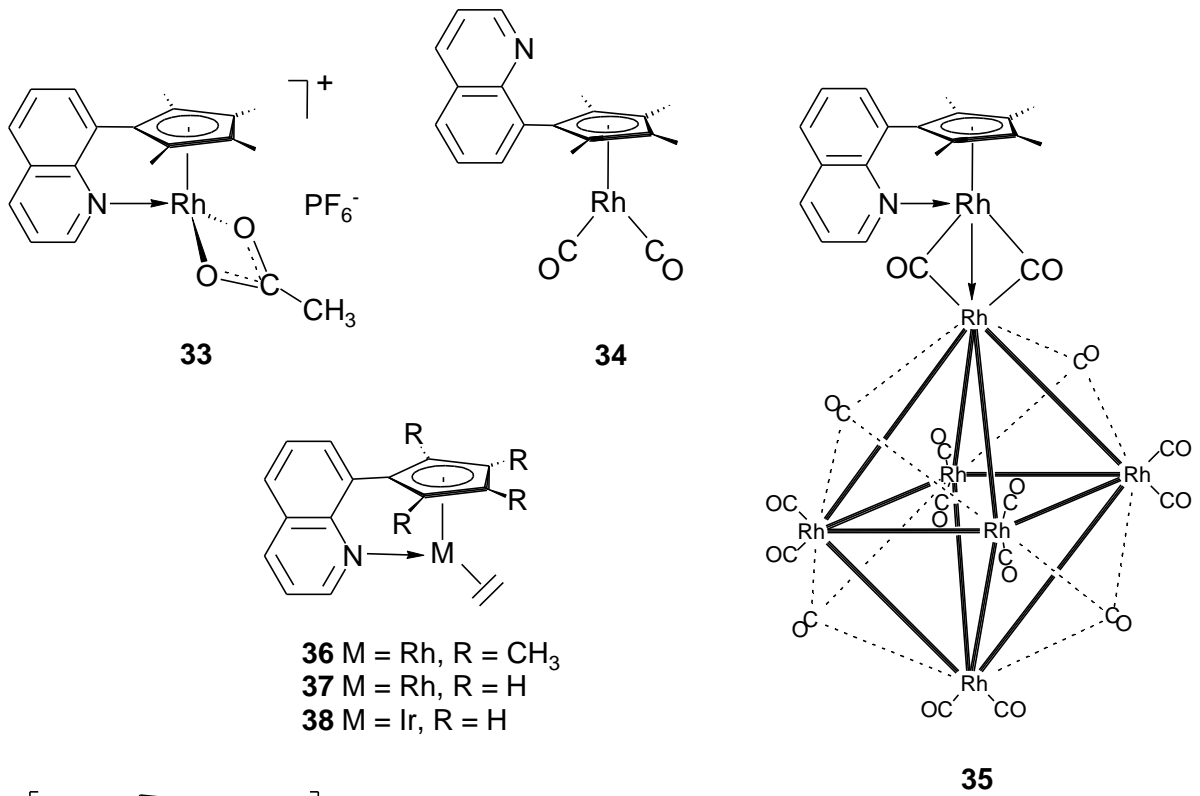
**31** X = OAc



**29** X = Cl

**30** X = I

**32** X = OAc



## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei allen Analytikern bedanken, die mit ihren Messungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders erwähnen möchte ich die Damen Danuta Gutruf und Beate Termin für ihr großes Engagement und die ständige Hilfsbereitschaft, Dr. Markus Enders für seinen unermüdlichen Einsatz für das NMR-Gerät und in allen NMR-technischen Fragen, Reinhard Schütze für die Durchführung der elektrochemischen Messungen und Petra Krämer für die Aufnahme der GC/MS-Spektren der Hydrierungsversuche. Desweiteren möchte ich Angelika Seith, Dr. Jürgen Gross und Norbert Nieth für die Aufnahme vieler Massenspektren danken.

Ein besonders großer Dank geht an Dr. Hans Pritzkow für die Durchführung und Auswertung der zahlreichen Röntgenstrukturanalysen und seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Bei meinen Kollegen Pablo Fernández, Dr. Jochen Fink, Olaf Fritz, Dr. Gunter Ludwig, Dr. Ralph Rudolph und Fabienne Salles möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und Arbeitsatmosphäre bedanken. Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Jochen Fink für seine stete Unterstützung und Freundschaft, sowie bei Dr. Ralph Rudolph, der mit dafür verantwortlich ist, daß ich mich in meiner Arbeit den chinoly substituierten Cp-Liganden zugewandt habe.

Meinen Forschungspraktikanten Christian Geierhaas und Marc Nolte danke ich für ihre engagierte Mitarbeit an dieser Arbeit. Außerdem danke ich den Studentinnen und Studenten aus den Praktika für ihre Unterstützung.

Bei Anke Eckert, Ute Kohl und Sven Rihm möchte ich mich für Ihre Freundschaft auch außerhalb des Labors bedanken. Für die sorgfältige und schnelle Durchsicht des Manuskripts werde ich Ute Kohl und Sven Rihm immer dankbar sein. Zusätzlich möchte ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitskreise Siebert und Wadepohl bedanken. Dies sind die Damen und Herren B. Bach, Dr. V. Barba, M. Bayer, Dr. M. Bluhm, Dr. R. Cirera, Dr. C. Ester, Dr. J. Faderl, Dr. A. Ginsberg, D. Görz, A. Goswami, Dr. P. Greiwe, J. Groenewold, Dr. Y. Gu, T. Köhler, Dr. W. Lößlein, A. Maier, Dr. C.-J. Maier, Dr. Z. Magos-Martin, Dr. R. Merkel, Dr. A. Metz, Dr. T. Müller, Y. Nie, V. Scherban, Dr. T. Sackner, E. Schleyer, Dr. A. Wacker, Prof. H. Wadepohl, T. Weinschenck, Dr. N. Weis, A. Weiß, Prof. G. Yan, A. Zagorski,

Dr. A. Ziegler. Ihnen allen danke ich für die sehr gute Arbeitsatmosphäre, ihre stete Diskussionsbereitschaft und die vielen anderen Dinge, die über den normalen Arbeitsalltag hinausgehen.

Bei den Arbeitsgruppen Huttner, Limberg und Meyer möchte ich mich für das freundschaftliche, gutnachbarschaftliche Verhältnis bedanken.

Dank gilt auch allen Angestellten der Chemischen Institute in der Verwaltung und den Werkstätten, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Bei Dr. S. Mihan von basell Polyolefins möchte ich mich für sein Interesse und seine Unterstützung bedanken.

Für die vielen gemeinsam verbrachten Mittagspausen im Kaffeezimmer danke ich allen treuen Teilnehmern der Mittagsrunde.

Für seinen unermüdlichen Einsatz, meinen Rechner zum reibungslosen Laufen zu bringen, möchte ich mich herzlich bei Lothar Blüm bedanken.

Silke Buchler und Ralf Faißner danke ich nicht nur für die allwöchentlichen gemeinsamen Mensabesuche, sondern auch für ihre freundschaftliche Begleitung durchs Studium.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem Bruder Andreas und seiner Frau Christiane für ihre Unterstützung, vor allem bei den organisatorischen Dingen der letzten Tage.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern für ihr Verständnis und ihre große Unterstützung, wodurch sie einen nicht unwesentlichen Teil am Gelingen dieser Arbeit haben.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

---

(Gerald Kohl)