

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Synthese und Charakterisierung von funktionalisierten
Halbsandwich- und Sandwichkomplexen des
Mangans, Eisens und Cobalts

Christian Klein-Heßling

aus

Wesel

2019

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von §7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Prof. Dr. Karlheinz Sünkel betreut.

Eidesstattliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 02.01.2020

.....
Christian Klein-Heßling

Dissertation eingereicht am:

03.12.2019

Erstgutachter:

Prof. Dr. Karlheinz Sünkel

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher

Mündliche Prüfung am:

19.12.2019

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 2016 bis Dezember 2019 am Department für Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München im Arbeitskreis und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Karlheinz Sünkel durchgeführt

Danksagung

Mein Dank gilt an vorderster Stelle meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Karlheinz Sünkel für die Möglichkeit, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen, für die Bereitstellung eines überaus interessanten Forschungsthemas und nicht zuletzt für die jahrelange freundliche und hervorragende Unterstützung bei wissenschaftlichen Fragen.

Außerdem möchte ich an dieser Stelle Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher für die Anfertigung des Zweitgutachtens danken.

Ich möchte mich auch besonders bei meinen Laborkollegen Dr. Marion Graf, Dr. Tobias Blockhaus, Dr. Patrick Renée Nimax und Thomas Juli für die gute Zusammenarbeit und fantastische Arbeitsatmosphäre im Arbeitskreis während meiner Arbeit bedanken.

Zusätzlich möchte ich mich bei den ehemaligen Kollegen des Arbeitskreises, insbesondere bei Dr. Stefan Weigand und Stefanie Bernhartzeder, die ich während meiner Bachelorarbeit kennenlernen durfte, für ihre Vorarbeit im Bereich der Halbsandwich- und Sandwichkomplexe bedanken.

Ebenfalls danke ich Brigitte Breitenstein und Christine Neumann für die Messung der zahlreichen NMR-Proben, Sonja Kosak für die massenspektrometrischen Analysen, Dr. Peter Mayer für die Messung der Kristallstrukturen, Fabian Zott vom AK Zipse und Florian Müller von der Praktikumsvorbereitung.

Ich bedanke mich bei meinen Praktikanten Alexis Stamatopoulos und Andreas Robert Bartonek für ihr Interesse und ihre Mitarbeit an dieser Arbeit.

Ein großes Dankeschön geht zusätzlich an meinen Vater und Dr. Tobias Blockhaus für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Abschließend gilt mein größter Dank meinen Eltern und Geschwistern, die stets an mich geglaubt haben und ohne deren uneingeschränkte Unterstützung und Rückhalt sowohl das Chemiestudium als auch diese Arbeit nicht möglich gewesen wären.

Das Schönste, was wir erleben können, ist das Geheimnisvolle.
Es ist das Grundgefühl, das an der Wiege von wahrer Kunst und Wissenschaft
steht. Wer es nicht kennt und sich nicht mehr wundern kann,
der ist sozusagen tot und sein Auge erloschen.

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	xiii
Abbildungsverzeichnis	xv
Tabellenverzeichnis.....	xxiii
Verzeichnis der nummerierten Verbindungen.....	xxix
1 Einleitung	1
2 Zielstellung.....	11
3 Ergebnisse	15
3.1 Phosphanverbindungen von Cymantren 1	17
3.2 Darstellung der Halogenderivate von Dicarboxylcyclopentadienyltriphenyl- phosphanmangan(I) 2	20
3.2.1 Allgemeines zu den Fluorderivaten von 2	20
3.2.2 Allgemeines zu den weiteren Halogenderivaten.....	21
3.2.3 Allgemeines zur Lithiierung mit Lithiumorganylen	23
3.2.4 Darstellung von fluorierten Cymantrenverbindungen	24
3.2.5 Darstellung von fluorierten Derivaten von 2	25
3.2.5.1 Darstellung von 6	25
3.2.5.2 Darstellung von höherfluorierten Derivaten von 2	26
3.2.5.3 Molekülstruktur von 7	27
3.2.5.4 Molekülstruktur von 8	28
3.2.5.5 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 7 und 8	29
3.2.5.6 Spektroskopische Charakterisierung der fluorierten Derivate von 2	30
3.2.5.7 Darstellung von höherfunktionalisierten Derivaten von 2 ausgehend von 8	32
3.2.5.8 Molekülstruktur von 12	34
3.2.5.9 Spektroskopische Charakterisierung der fluorierten Derivate von 2	35
3.2.5.10 Fluorierung mit verschiedenen Elektrophilen	36

3.2.6 Darstellung von chlorierten Derivaten von 2	36
3.2.6.1 Darstellung von 14	36
3.2.6.2 Molekülstruktur von 14	39
3.2.6.3 Darstellung von höherchlorierten Derivaten von 2	39
3.2.6.4 Molekülstrukturen von 15 und 16	42
3.2.6.5 Molekülstruktur von 18	43
3.2.6.6 Molekülstruktur von 17	45
3.2.6.7 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 14 bis 18	45
3.2.6.8 Spektroskopische Charakterisierung der chlorierten Derivate von 2	49
3.2.7 Darstellung von bromierten Derivaten von 2	50
3.2.7.1 Darstellung von 20	50
3.2.7.2 Molekülstruktur von 20	52
3.2.7.3 Darstellung von höherbromierten Derivaten von 2	53
3.2.7.4 Molekülstrukturen von 21 und 22	56
3.2.7.5 Molekülstrukturen von 23 und 25	57
3.2.7.6 Molekülstruktur von 24	58
3.2.7.7 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 20 bis 25	59
3.2.7.8 Spektroskopische Charakterisierung der bromierten Derivate von 2	63
3.2.8 Darstellung von iodierten Derivaten von 2	64
3.2.8.1 Darstellung von 27	64
3.2.8.2 Molekülstruktur von 27	65
3.2.8.3 Darstellung von höheriodierten Derivaten von 2	66
3.2.8.4 Molekülstruktur von 29	67
3.2.8.5 Molekülstruktur von 30	69
3.2.8.6 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 27 , 29 und 30	70
3.2.8.7 Spektroskopische Charakterisierung der iodierten Derivate von 2	72
3.2.8.8 Versuchte Darstellung vom periodierten Derivat 31	73
3.3 Darstellung von weiteren funktionalisierten Derivaten von 2	74
3.3.1 Darstellung von cyanierten Cymantrenverbindungen und Derivaten von 2	74
3.3.1.1 Allgemeines.....	74

3.3.1.2 Darstellung von 32	75
3.3.1.3 Molekülstruktur von 32	76
3.3.1.4 Darstellung von höhercyanierten Cymantrenderivaten	76
3.3.1.5 Molekülstruktur von 35	78
3.3.1.6 Molekülstruktur von 36	80
3.3.1.7 Darstellung von Dicarbonyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphan- mangan(I) 37	82
3.3.1.8 Molekülstruktur von 37	84
3.3.1.9 Darstellung von höhercyanierten Derivaten von 2	84
3.3.1.10 Molekülstruktur von 38	86
3.3.1.11 Molekülstruktur von 39	87
3.3.1.12 Molekülstrukturen von 40 und 41	88
3.3.1.13 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen 32 und 37 bis 41	89
3.3.1.14 Spektroskopische Charakterisierung der cyanierten Derivate von 2	92
3.3.2 Darstellung von Thioetherderivaten von 2	94
3.3.2.1 Allgemeines	94
3.3.2.2 Darstellung der monosubstituierten Thioetherderivate von 2	95
3.3.2.3 Molekülstruktur von 42	96
3.3.2.4 Molekülstruktur von 44	98
3.3.2.5 Spektroskopische Charakterisierung der monofunktionalisierten Thioether- Derivate von 2	99
3.3.2.6 Darstellung von perfunktionalisierten Derivaten von 2	100
3.3.2.7 Molekülstruktur von 46	102
3.3.2.8 Molekülstruktur von 47	104
3.3.2.9 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 46 und 47	105
3.3.2.10 Spektroskopische Charakterisierung der Brom(methylthio)-Derivate von 2	106
3.3.2.11 Darstellung von perfunktionalisierten Derivaten von 2 ausgehend von 24 ..	108
3.3.2.12 Molekülstruktur von 49	110
3.3.2.13 Molekülstruktur von 51	111
3.3.2.14 Molekülstruktur von 52	112
3.3.2.15 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 49 bis 52	112

3.3.2.16 Spektroskopische Charakterisierung der Thioetherderivate von 2	114
3.4 Weitere Phosphanderivate von Cymantren 1	116
3.4.1 Darstellung von 3 , 4 , 56 und 57	116
3.4.2 Molekülstrukturen von 3 und 56	118
3.4.3 Molekülstrukturen von 4 und 57	119
3.4.4 Spektroskopische Charakterisierung der weiteren Phosphanderivate	121
3.5 Halbsandwichkomplexe von Eisen	122
3.5.1 Allgemeines	122
3.5.2 Darstellung der monofunktionalisierten Derivate 61 bis 64	125
3.5.3 Darstellung der perchlorierten und perbromierten Derivate von 58	127
3.5.4 Molekülstruktur von 72	128
3.5.5 Spektroskopische Charakterisierung der chlorierten und bromierten Derivate von 58	130
3.5.6 Darstellung der perchlorierten und perbromierten Derivate von 59	132
3.5.7 Molekülstruktur von 74	133
3.5.8 Molekülstruktur von 76	134
3.5.9 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 74 und 76	137
3.5.10 Molekülstruktur von 79	139
3.5.11 Molekülstruktur von 80	140
3.5.12 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 79 und 80	143
3.5.13 Spektroskopische Charakterisierung der chlorierten und bromierten Derivate von 59	145
3.5.14 Direkte Darstellung der perfunktionalisierten Derivate	146
3.6 Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I)	148
3.6.1 Allgemeines	148
3.6.2. Darstellung von 86	151
3.6.3 Darstellung der höherchlorierten Derivate von 81	155
3.6.4 Molekülstruktur von 90	157
3.6.5 Spektroskopische Charakterisierung der chlorierten Cobaltkomplexe	159

3.7 Komplexe mit Phenyl- und perphenylfunktionalisierten Cyclopentadienylingen	164
3.7.1 Allgemeines	164
3.7.2 Darstellung der phenylierten Derivate von 2	166
3.7.3 Molekülstruktur von 93	168
3.7.4 Mangankomplexe mit perphenylierten Cyclopentadienylingen	169
3.7.5 Komplexe mit perphenylierten Cyclopentadienylingen	170
3.7.5.1 Darstellung der Eisenkomplexe	170
3.7.5.2 Molekülstruktur von 95	172
3.7.5.3 Molekülstruktur von 96	173
3.7.5.4 Molekülstruktur von 97	175
3.7.5.5 Molekülstruktur von 98	177
3.7.5.6 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 95 bis 98	178
3.7.5.7 Spektroskopische Charakterisierung der am Cp-Ring perphenylierten Derivate	181
3.7.6 Cobaltkomplexe	184
3.7.6.1 Darstellung von 100	184
3.7.6.2 Molekülstruktur von 100	186
3.7.6.3 Spektroskopische Charakterisierung von 100	190
4 Zusammenfassung	193
4.1 Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I)-Derivate	196
4.2 Halbsandwichkomplexe von Eisen	201
4.3 Funktionalisierte Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I)-Derivate	203
4.4 Komplexe mit perphenylierten Cyclopentadienylingen	205
5 Experimenteller Teil	209
5.1 Allgemeine Arbeitsweise und analytische Methoden	211
5.1.1 Allgemeines	211
5.1.2 Chemikalien und Lösungsmittel	212
5.1.3 Analytische Methoden	212
5.1.3.1 NMR-Spektroskopie	212

5.1.3.2 Massenspektrometrie.....	213
5.1.3.3 Infrarotspektroskopie	213
5.1.3.4 UV/VIS-Spektroskopie	214
5.1.3.5 Elementaranalytik.....	214
5.1.3.6 Kristallstrukturanalyse	214
5.1.4 Aufarbeitung, Aufreinigung und Kristallisation der Produkte	215
5.1.5 Massenspektrometrische Charakterisierung der Mangankomplexe	216
5.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften	217
5.2.1 AAV 1 für die Darstellung von den am Cyclopentadienylring einfach substituierten Verbindungen mittels <i>n</i> BuLi.....	217
5.2.2 AAV 2 für die Darstellung der Phosphanverbindungen über Belichtung	217
5.2.3 AAV 3 für die Darstellung der am Cyclopentadienylring mehrfach substituierten Verbindungen mittels LDA.....	218
5.2.4 AAV 4 für die Darstellung der am Cyclopentadienylring mehrfach substituierten Verbindungen mittels LiTMP	218
5.2.5 AAV 5 für die Substitution von einem bzw. zwei Bromatomen	218
5.2.6 AAV 6 für die Darstellung von Alkyl/Aryldicarbonylcyclopentadienyleisen(II) .	219
5.2.7 AAV 7 für die Darstellung von den am Cyclopentadienylring einfach substituierten Verbindungen mittels <i>n</i> BuLi.....	219
5.2.8 AAV 8 für die Darstellung der am Cyclopentadienylring mehrfach substituierten Cyclopentadienylcyclobutadienylcobalt(I)-Verbindungen mittels LiTMP.....	219
5.3 Darstellung einiger verwendeter Edukte	221
5.3.1 Darstellung der monohalogenierten Cymantrenderivate	221
5.3.2 Darstellung von Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) 2	221
5.3.3 Darstellung von Dicarbonylcyclopentadienyljodidoeisen(II) 60	222
5.3.4 Darstellung von Dicarbonylcyclopentadienylmethyleisen(II) 58	222
5.3.5 Darstellung von Dicarbonylcyclopentadienylphenyleisen(II) 59	222
5.3.6 Darstellung von Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) 82	223
5.3.7 Darstellung von Cyclopentadienyl(tetraphenylcyclobutadien)cobalt(I) 81	223
5.3.8 Darstellung von Chlorcyclopentadienylthallium(I) 85	223
5.3.9 Darstellung von Bromidodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) 92 .	224
5.4 Darstellung von Phosphanderivaten von Cymantren 1	225

5.4.1 Darstellung der Fluorderivate von 2	225
5.4.1.1 Darstellung von Fluorcymantren 5	225
5.4.1.2 Darstellung von Dicarbonyl(fluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 6	225
5.4.1.3 Darstellung von Dicarbonyl(1,2-difluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 7	227
5.4.1.4 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 8	228
5.4.1.5 Versuchte Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadienyl)-triphenylphosphanmangan(I) 9 mit NFSI	229
5.4.1.6 Versuchte Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadienyl)-triphenylphosphanmangan(I) 9 mit Xenondifluorid	229
5.4.1.7 Darstellung von Dicarbonyl(1-chlor-2,3,4-trifluorocyclopentadienyl)-triphenylphosphanmangan(I) 11	230
5.4.1.8 Darstellung von Dicarbonyl(1,2-dichlor-3,4,5-trifluorocyclopentadienyl)-triphenylphosphanmangan(I) 12	231
5.4.2 Darstellung der Chlorderivate von 2	232
5.4.2.1 Darstellung von Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 14	232
5.4.2.2 Darstellung von Dicarbonyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 15	234
5.4.2.3 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 16	235
5.4.2.4 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 18	236
5.4.2.5 Darstellung von Dicarbonyl(pentachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 17	237
5.4.3 Darstellung der Bromderivate von 2	238
5.4.3.1 Darstellung von Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 20	238
5.4.3.2 Darstellung von 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 21	239
5.4.3.3 Darstellung von 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 22	240

5.4.3.4 Darstellung von 1,2,4-Tribromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 25	241
5.4.3.5 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 23	241
5.4.3.6 Darstellung von Pentabromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 24	242
5.4.4 Darstellung der Iodderivate von 2	243
5.4.4.1 Darstellung von Dicarbonyl(iodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 27	243
5.4.4.2 Darstellung von Dicarbonyl(1,2-diiodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 28	244
5.4.4.3 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3-triiodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 29	245
5.4.4.4 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetraiodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 30	246
5.4.5 Darstellung der Cyanoderivate von 2	247
5.4.5.1 Darstellung von Cyanocymantren 32	247
5.4.5.2 Darstellung von 1,2-Dicyanocymantren 33	248
5.4.5.3 Versuchte Darstellung von Dicarbonyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 37 aus Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) 2	248
5.4.5.4 Darstellung von Dicarbonyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 37	249
5.4.5.5 Darstellung von Dicarbonyl(1,2-dicyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 38	250
5.4.5.6 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3-tricyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 39	251
5.4.5.7 Darstellung von 1-Brom-2-cyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 40	251
5.4.5.8 Darstellung von 1-Brom-2,3-dicyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 41	252
5.4.6 Darstellung der Thioetherderivate von 2	253
5.4.6.1 Darstellung von Dicarbonyl[(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I) 42	253

5.4.6.2 Darstellung von Dicarboxyltriphenylphosphan[(phenylthio)cyclopentadienyl]-mangan(I) 43	254
5.4.6.3 Darstellung von (Benzothiazylthio)cyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I) 44	255
5.4.6.4 Darstellung von 1-Brom-2-(methylthio)cyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I) 45	256
5.4.6.5 Darstellung von 1-Brom-2,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I) 46	256
5.4.6.6 Darstellung von 1-Brom-2,3,5-tris(methylthio)cyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I) 47	257
5.4.6.7 Darstellung von 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I) 49	258
5.4.6.8 Darstellung von 1,2-Dibrom-3,4,5-tris(methylthio)cyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I) 50	259
5.4.6.9 Darstellung von 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)cyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I) 48	259
5.4.6.10 Darstellung von Dicarboxyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I) 51	260
5.4.6.11 Darstellung von 1,2,4-Tribrom-2,5-bis(phenylthio)cyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I) 52	262
5.4.7 Darstellung weiterer Phosphanderivate von Cymantren 1	263
5.4.7.1 Darstellung von Dicarboxyltricyclohexylphosphancyclopentadienylmangan(I) 3	263
5.4.7.2 Darstellung von Dicarboxyltricyclohexylphosphan(chlorcyclopentadienyl)-mangan(I) 56	263
5.4.7.3 Darstellung von Carbonylcyclopentadienyl[1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan]-mangan(I) 4	264
5.4.7.4 Darstellung von Carbonylchlorcyclopentadienyl[1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan]mangan(I) 57	265
5.5 Darstellung von Halbsandwichkomplexen von Eisen	266
5.5.1 Darstellung der Chlor- und Bromderivate von Dicarboxylcyclopentadienylmethyl-eisen(II) 58	266
5.5.1.1 Darstellung von Dicarboxyl(chlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) 61	266

5.5.1.2 Darstellung von Dicarbonyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) 65	266
5.5.1.3 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) 66 , Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) 67 und Dicarbonyl- (pentachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) 68	267
5.5.1.4 Darstellung von Bromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) 62	268
5.5.1.5 Darstellung von 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) 69 .	269
5.5.1.6 Darstellung von 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) 70 , 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) 71 und Pentabrom- cyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) 72	269
5.5.2 Darstellung der Chlor- und Bromderivate von Dicarbonylcyclopentadienylphenyl- eisen(II) 59	271
5.5.2.1 Darstellung von Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) 63	271
5.5.2.2 Darstellung von Dicarbonyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) 73	271
5.5.2.3 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) 74	272
5.5.2.4 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) 75	273
5.5.2.5 Darstellung von Dicarbonyl(pentachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) 76	273
5.5.2.6 Darstellung von Bromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) 64	274
5.5.2.7 Darstellung von 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) 77 ..	275
5.5.2.8 Darstellung von 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) 78	275
5.5.2.9 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) 79 und Pentabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) 80	276
5.5.3 Direkte Darstellung der perfunktionalisierten Derivate von 58 und 59	277
5.5.3.1 Direkte Darstellung von Dicarbonyl(pentachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) 68 aus Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) 61	277
5.5.3.2 Direkte Darstellung von Pentabromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) 72 aus Bromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) 62	278
5.5.3.3 Direkte Darstellung von Dicarbonyl(pentachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) 76 aus Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) 63	278
5.5.3.4 Direkte Darstellung von Pentabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) 80 aus Bromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) 64	279

5.6 Darstellung von am Cyclopentadienylring chlorierten Derivaten von Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) 81	280
5.6.1 Versuchte Darstellung von Chlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) 86 aus Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) 81	280
5.6.2 Darstellung von Chlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) 86	281
5.6.3 Darstellung von 1,2-Dichlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) 87	282
5.6.4 Darstellung von 1,2,3-Trichlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) 88	282
5.6.5 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) 89	283
5.6.6 Darstellung von Pentachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) 90	284
5.7 Darstellungen der mit Phenylringen am Cyclopentadienylring funktionalisierten Komplexe	285
5.7.1 Darstellung von Dicarbonyl(phenylcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 93	285
5.7.2 Darstellung von Dicarbonylmethyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) 95	286
5.7.3 Darstellung von Dicarbonylisopropyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) 96	287
5.7.4 Darstellung von Dicarbonylphenyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) 97	288
5.7.5 Darstellung von <i>n</i> Butyldicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) 98	289
5.7.6 Darstellung von Tetraphenylcyclobutadien(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt(I) 100	290
6 Anhang	291
6.1 Kristallstrukturdaten	293
6.2 Literaturverzeichnis	307

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
Ar	Aromat
ATR-IR	<i>attenuated total reflection infrared spectroscopy</i>
ber.	berechnet
Cb	Cyclobutadien
COSY	Homonukleare Korrelationsspektroskopie
Cp	Cyclopentadienyl
Ct	Centroid
d	Duplett (NMR)
δ	chemische Verschiebung
DCM	Dichlormethan
dd	Duplett von Dupletts
ddd	Duplett von Dupletts von Dupletts
DMMN	Dimethylmalononitril
DPPE	1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
DPPP	1,2-Bis(diphenylphosphanyl)propan
dt	Duplett von Triplets
E	Elektrophil
ECp	vom Cp-Ring aufgespannte Ebene
ECb	vom Cb-Ring aufgespannte Ebene
EI	Elektronenionisation
eq	Äquivalente
Et ₂ O	Diethylether
gef.	gefunden
h	Stunde
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
<i>i</i> C	<i>ipso</i> -ständiges Kohlenstoffatom vom Phenylring
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> Propyl
<i>i</i> Hexan	Lösungsmittelgemisch aus Hexanderivaten

IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
LDA	Lithium-diisopropylamid
LiTMP	Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidimid
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	Multipllett (NMR)
Me	Methyl
min.	Minute
MS	<i>mass spectrometry</i>
<i>n</i> Bu	<i>n</i> Butyl
NFSI	<i>N</i> -Fluorbenzolsulfonimid
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
ν	Frequenz
Ph	Phenyl
PPCP	1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopenta-1,3-dien
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett (NMR)
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
<i>s</i> Bu	<i>sec</i> Butyl
SMe	Methylthio
SPh	Phenylthio
t	Triplett (NMR)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> Butyl
td	Triplett von Dupletts
tdd	Triplett von Dupletts von Dupletts
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
THF	Tetrahydrofuran
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
UV	Ultraviolett
VE	Valenzelektronen
VSEPR	<i>valence shell electron pair repulsion</i>

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Wichtige Metallocene.	3
Abbildung 2: Wichtige Halbsandwichkomplexe; R = Alkyl, Aryl.	4
Abbildung 3: Cymantren-photokatalysierte C-H-Arylierung.	4
Abbildung 4: Schemata von Tolman- und <i>bite</i> -Winkel	5
Abbildung 5: Halbsandwichkomplexe von Eisen; X = Cl, Br, I, R = Alkyl, Aryl.	6
Abbildung 6: Cyclopentadienylkomplexe von Cobalt; Cobaltocen, Dicarboxylcyclopentadienylcobalt(I), Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I)	6
Abbildung 7: Mechanismus zur Bildung von Tetraarylcyclobutadiencyclopentadienylcobalt(I) mit dem über eine [2+2+2]-Cycloaddition gebildeten Hexaarylbenzol als Nebenprodukt; L = CO, PPh ₃	7
Abbildung 8: Cobaltkomplexe mit aromatischen Heterocyclen.	8
Abbildung 9: Perfunktionalisiertes Derivat von Cyclobutadiencyclopentadienylcobalt(I) als molekulare Maschine; X = HgSCH ₂ CH ₂ SCH ₃	8
Abbildung 10: Beispiel einer elektrophilen Substitution an Cymantren.	9
Abbildung 11: 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopenta-1,3-dien (PPCP), Alkyl/aryl-dicarboxyl-(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II); R = Alkyl, Aryl.	10
Abbildung 12: In dieser Arbeit als Ausgangsverbindungen behandelte Komplexe.	13
Abbildung 13: Unterschiedliche Syntheserouten zur Darstellung für ein monosubstituiertes Derivat von 2 ; E = F, Cl, Br, I, CN.	13
Abbildung 14: Allgemeine Darstellung der Phosphanverbindungen über die Belichtung; R = PPh ₃ (2), PCy ₃ (3).	17
Abbildung 15: In der Arbeit verwendete Grundkörper.	18
Abbildung 16: Mögliche Darstellungsrouten am Beispiel von Dicarboxyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 14	18
Abbildung 17: Alternative Darstellung der Phosphanverbindungen über die Reaktion mit Trimethylamin- <i>N</i> -oxid.	19
Abbildung 18: Darstellung von Pentafluorferrocen nach <i>Sünkel et al.</i>	20
Abbildung 19: Darstellung von Pentakis(dimethylsilyl)cyclopentadienylcymantren	21
Abbildung 20: Darstellung von perhalogenierten Cymantrenverbindungen mittels Quecksilber(II)acetat; X = Cl, Br.	22

Abbildung 21: Darstellung von perhalogenierten Cymantrenverbindungen über Diazocyclopentadien; X = Cl, Br.	22
Abbildung 22: Verwendete Lithiumbasen; <i>t</i> BuLi, <i>s</i> BuLi, <i>n</i> BuLi, LiTMP, LDA.....	23
Abbildung 23: Darstellung von Fluorcymantren 5	24
Abbildung 24: Darstellung von Dicarbonyl(fluorcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) 6 aus Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) 2	25
Abbildung 25: Darstellung von Dicarbonyl(fluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 6 aus Fluorcymantren 5	26
Abbildung 26: Darstellung von Dicarbonyl(1,2-difluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 7 und Dicarbonyl(1,2,3-trifluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 8 . ..	27
Abbildung 27: Molekülstruktur von 7 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts)	27
Abbildung 28: Molekülstruktur von 8 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts)	28
Abbildung 29: Versuchte Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrafluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 9	32
Abbildung 30: Nebenprodukt bei der versuchten Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrafluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 9	32
Abbildung 31: Weitere Umsetzung der trifluorierten Verbindung 8 mit LDA und C ₂ Cl ₆ zu 11 und 12	33
Abbildung 32: Molekülstruktur von 12 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts)	34
Abbildung 33: Mögliche alternative Fluorierungsmittel; Xenondifluorid, Selektfluor®.....	36
Abbildung 34: Darstellung von Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 14 aus Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) 2	37
Abbildung 35: Darstellung von Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 14 aus Chlorcymantren 13	37
Abbildung 36: Darstellung von Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 14 aus Chlorcymantren 13 mit Trimethylamin- <i>N</i> -oxid.	37
Abbildung 37: Molekülstruktur von 14 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts)	39
Abbildung 38: Darstellung der mehrfach chlorierten Verbindungen 15 bis 17	40
Abbildung 39: Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 18	40
Abbildung 40: Molekülstruktur von 15 (oben links) und 16 (oben rechts); in der <i>top-view</i> -Ansicht von 15 (unten links) und 16 (unten rechts)	42
Abbildung 41: Molekülstruktur von 18 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts)	43
Abbildung 42: Helixförmige Anordnung von Molekülen entlang <i>a,b</i> -Diagonale	44

Abbildung 43: Molekülstruktur von 17 ; in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	45
Abbildung 44: Darstellung von Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 20 aus Dicarbonylcyclopentadienyldrphenylphosphanmangan(I) 2	50
Abbildung 45: Darstellung von Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 20 aus Bromcymantren 19	51
Abbildung 46: Molekülstruktur von 20 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	52
Abbildung 47: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Molekülstruktur von 20	53
Abbildung 48: Darstellung der bromierten Derivate 21 bis 24	54
Abbildung 49: Darstellung von 23 und 25	55
Abbildung 50: Molekülstruktur von 21 (oben links) und 22 (oben rechts); in der <i>top-view</i> -Ansicht von 21 (unten links) und 22 (unten rechts).....	56
Abbildung 51: Molekülstruktur von 25 (oben links) und 23 (oben rechts); in der <i>top-view</i> -Ansicht von 25 (unten links) und 23 (unten rechts).....	57
Abbildung 52: Molekülstruktur von 24 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	58
Abbildung 53: Darstellung von Dicarbonyl(iodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 27	64
Abbildung 54: Molekülstruktur von 27 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	65
Abbildung 55: Darstellung der iodierten Derivate 28 bis 30	66
Abbildung 56: Molekülstruktur von 29 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	67
Abbildung 57: Iod-Iod- und Iod-Carbonylsauerstoff-Wechselwirkungen.....	68
Abbildung 58: Molekülstruktur von 30 ; Stellung A (links), Stellung B (rechts).....	69
Abbildung 59: <i>Top-view</i> -Ansicht von 30 ; Stellung A (links), Stellung B (rechts).....	70
Abbildung 60: Versuchte Darstellung von 31 ; E = I ₂ , ICl.....	73
Abbildung 61: Darstellung von Cyanocymantren 32	75
Abbildung 62: Mechanismus für die Darstellung von 32	75
Abbildung 63: Molekülstruktur von 32 (links); <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	76
Abbildung 64: Darstellung von mehrfach cyanierten Cymantrenderivaten.....	76
Abbildung 65: Nebenprodukte bei der Darstellung von cyanierten Cymantren-Verbindungen.	77
Abbildung 66: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung der erhaltenen Nebenprodukte.	77
Abbildung 67: Molekülstruktur von 35	78
Abbildung 68: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen in der Molekülstruktur von 35	79

Abbildung 69: Molekülstruktur von 36	80
Abbildung 70: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen in der Molekülstruktur von 36	81
Abbildung 71: Versuchte Darstellung von 37 aus 2	82
Abbildung 72: Darstellung von 37 durch Substitution von Br durch CN.....	82
Abbildung 73: Darstellung von 37 über Bestrahlung von 32 in THF.....	83
Abbildung 74: Molekülstruktur von 37 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	84
Abbildung 75: Darstellung von 38 und 39 auf einem direktem Reaktionsweg.	85
Abbildung 76: Darstellung von 39 ausgehend von Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 20	85
Abbildung 77: Molekülstruktur von 38 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	86
Abbildung 78: Molekülstruktur von 39 in Stellung A (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	87
Abbildung 79: Molekülstruktur von 40 (oben links) und 41 (oben rechts); in der <i>top-view</i> -Ansicht von 40 (unten links) und 41 (unten rechts).....	88
Abbildung 80: Darstellung von Pentakis(methylthio)- bzw. Pentakis(phenylthio)ferrocen....	94
Abbildung 81: Darstellung von 42 (R = Me), 43 (R = Ph) und 44 (R = benzothiazol).	95
Abbildung 82: Molekülstruktur von 42 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	96
Abbildung 83: Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen in der Molekülstruktur von 44	97
Abbildung 84: Molekülstruktur von 44	98
Abbildung 85: Darstellung der Brom(methylthio)-Derivate 45 bis 47 ausgehend von 20	100
Abbildung 86: Darstellung von 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 48	101
Abbildung 87: Molekülstruktur von 46 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	102
Abbildung 88: Schwefel/Brom-Wechselwirkungen von 46	103
Abbildung 89: Molekülstruktur von 47 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	104
Abbildung 90: Darstellung der Permethyl- und Perphenylthioderivate von 2	108
Abbildung 91: Molekülstruktur von 49 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	110
Abbildung 92: Molekülstruktur von 51 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	111
Abbildung 93: Molekülstruktur von 52 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts).....	112
Abbildung 94: Darstellung der Phosphanverbindungen 3 , 4 , 56 und 57	116
Abbildung 95: Molekülstruktur von 3 (oben links) und 56 (oben rechts); in der <i>top-view</i> -Ansicht von 3 (unten links) und 56 (unten rechts).....	118

Abbildung 96: Molekülstruktur von 4 (links) und 57 (rechts)	119
Abbildung 97: Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen in der Molekülstruktur von 57	120
Abbildung 98: Darstellung der Ausgangsverbindung 60	122
Abbildung 99: Darstellung von 59 nach <i>S. Yasuda et al.</i>	123
Abbildung 100: Darstellung von Tetracarbonyl-bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-diseisen(I) und Dicarboxylpentamethylcyclopentadienylmethyleisen(II).	123
Abbildung 101: Darstellung von 58 und 59 ; R = Me und X = Br bei 58 , R = Ph und X = Cl bei 59	125
Abbildung 102: Darstellung von 61 (X = Cl, E = C ₂ Cl ₆) und 62 (X = Br, E = C ₂ H ₂ Br ₄ bzw. C ₂ HBr ₅).	126
Abbildung 103: Darstellung von 63 (X = Cl, E = C ₂ Cl ₆) und 64 (X = Br, E = C ₂ H ₂ Br ₄ bzw. C ₂ HBr ₅).	126
Abbildung 104: Darstellung der perhalogenierten Derivate von 58	127
Abbildung 105: Molekülstruktur von 72 (links); <i>top-view</i> -Ansicht (rechts)	128
Abbildung 106: Wechselwirkungen zwischen einem Bromatom und einem Carbonylsauerstoffatom.	129
Abbildung 107: Darstellung der perhalogenierten Derivate von 59	132
Abbildung 108: Molekülstruktur von 74 (links); <i>top-view</i> -Ansicht (rechts)	133
Abbildung 109: Wechselwirkungen zwischen Chloratomen und Carbonylsauerstoffatomen.	134
Abbildung 110: Molekülstruktur von 76 ; Stellung A (links), Stellung B (rechts).....	134
Abbildung 111: <i>Top-view</i> -Ansicht von 76 ; Stellung A (links), Stellung B (rechts).....	135
Abbildung 112: Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen von 76	136
Abbildung 113: Wechselwirkungen zwischen Chloratomen und Carbonylsauerstoffatomen.	136
Abbildung 114: Molekülstruktur von 79 (links); <i>top-view</i> -Ansicht (rechts)	139
Abbildung 115: Brom/Brom-Wechselwirkungen.	140
Abbildung 116: Molekülstruktur von 80 ; Stellung A (links), Stellung B (rechts).....	140
Abbildung 117: <i>Top-view</i> -Ansicht von 80 ; Stellung A (links), Stellung B (rechts).....	141
Abbildung 118: Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen von 80	142
Abbildung 119: Brom/Brom-Wechselwirkungen.	142
Abbildung 120: Direkte Darstellung der perhalogenierten Derivate von 58	146
Abbildung 121: Direkte Darstellung der perhalogenierten Derivate von 59	147
Abbildung 122: Erste durchgeführte Darstellung von 81	148
Abbildung 123: Friedel-Craft Acylierung bei Ferrocen.....	149

Abbildung 124: Darstellung von (<i>R</i>)-(1,1-dimethylethylsulfinyl)cyclopentadienyl](tetraphenylcyclobutadien)cobalt(I) durch <i>R. Gómez Arrayás et al.</i>	149
Abbildung 125: Darstellung von Chlor- bzw. Bromcyclopentadienylthallium(I)	150
Abbildung 126: Darstellung der iodierten- bzw. bromierten Derivate von 81	150
Abbildung 127: Darstellung von Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) 81 aus Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) 82	152
Abbildung 128: Darstellung von Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) 81 aus Dicarboxylcyclopentadienylcobalt(I) 83	152
Abbildung 129: Darstellung von 86 mit <i>t</i> BuLi.	153
Abbildung 130: Versuchte Darstellung von Dicarboxylchlorcyclopentadienylcobalt(I) 83 .	154
Abbildung 131: Darstellung von 86 über die Synthese mit Chlorcyclopentadienylthallium(I) 85	154
Abbildung 132: Darstellung der chlorierten Verbindungen 86 bis 90	155
Abbildung 133: Direkte Darstellung von 90 aus 86 ; 10 Äquivalente LiTMP und Hexachlorethan in THF.	156
Abbildung 134: Molekülstruktur von 90	157
Abbildung 135: Tieftemperatur ¹ H-NMR Messung von 81 in CD ₂ Cl ₂	160
Abbildung 136: Tieftemperatur ¹ H-NMR-spektroskopische Charakterisierung von 90 in CD ₂ Cl ₂	161
Abbildung 137: UV/VIS-Spektrum von 90 in Diethylether.	163
Abbildung 138: Darstellung von 92 nach <i>S. McFay</i> und <i>P. L. Pauson</i>	165
Abbildung 139: Darstellung von 1-Brom-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopenta-2,4-dien 91	165
Abbildung 140: Beispiele für literaturbekannte Cobaltverbindungen mit perphenylierten Cp-Ringen.	166
Abbildung 141: Von <i>M. Scheer</i> und <i>U. Becker</i> dargestellter am Cp-Ring perphenylierter Cobaltkomplex.	166
Abbildung 142: Darstellung von Dicarboxyl(phenylcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 93	167
Abbildung 143: Mechanismus der Kumada-Kopplung; L = PPh ₃	167
Abbildung 144: Molekülstruktur von 93 (links); in der <i>top-view</i> -Ansicht (rechts)	168
Abbildung 145: Versuchte Darstellung von 94 ; X = Cl (17), Br (24).	169
Abbildung 146: Darstellung der Produkte 95 (R = Me; X = Br), 96 (R = <i>i</i> Pr; X = Cl · LiCl), 97 (R = Ph; X = Cl).	170
Abbildung 147: Darstellung von 98	171

Abbildung 148: <i>Top-view</i> -Ansicht von der Molekülstruktur von 95	172
Abbildung 149: <i>Top-view</i> -Ansicht von der Molekülstruktur von 96	173
Abbildung 150: Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen in der Molekülstruktur von 96	174
Abbildung 151: Molekülstruktur von 97	175
Abbildung 152: <i>Top-view</i> -Ansicht von der Molekülstruktur von 97	176
Abbildung 153: <i>Top-view</i> -Ansicht von der Molekülstruktur von 98	177
Abbildung 154: UV/VIS-Spektrum von 95 (Methyl), 96 (<i>iso</i> Propyl), 97 (Phenyl) und 98 (<i>n</i> Butyl) in DCM.	182
Abbildung 155: Festkörperfluoreszenz der Eisenkomplexe mit einem perphenylierten Cyclopentadienylring; Reihenfolge von links: 95 (Me), 96 (<i>i</i> Pr), 97 (Ph) und 98 (<i>n</i> Bu).	183
Abbildung 156: Festkörperfluoreszenz der Eisenkomplexe mit einem perphenylierten Cyclopentadienylring bei der parallelen Anregung; Reihenfolge von links: 95 (Me), 96 (<i>i</i> Pr), 97 (Ph) und 98 (<i>n</i> Bu).	184
Abbildung 157: Darstellung von 100	185
Abbildung 158: Darstellung von Tetraphenylcyclobutadienpentaphenylcyclopentadienylcobalt(I) 100	185
Abbildung 159: Molekülstruktur von 100	186
Abbildung 160: <i>Top-view</i> -Ansicht von der Molekülstruktur von 100	188
Abbildung 161: ¹ H, ¹ H-COSY von 100 in CD ₂ Cl ₂ bei RT.	190
Abbildung 162: Tieftemperatur ¹ H-NMR-spektroskopische Charakterisierung von 100 in CD ₂ Cl ₂	191
Abbildung 163: UV/VIS-Spektrum von 100 in DCM.	192
Abbildung 164: Fluoreszenz von Tetraphenylcyclobutadienpentaphenylcyclopentadienylcobalt(I) 100 in Diethylether.	192
Abbildung 165: Grundgerüste der in dieser Arbeit dargestellten Komplexe.....	195
Abbildung 166: <i>bottom-up</i> -Ansatz für die Darstellung mehrfachsubstituierter Derivate von 2 ; E = F, Cl, Br, I, CN, x = 3 bis 5.....	196
Abbildung 167: Darstellungsschema der synthetisierten Thioetherverbindungen.	200
Abbildung 168: Molekülstrukturen von Dicarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]-triphenylphosphanmangan(I) 51 (links) und 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen (rechts) 201	
Abbildung 169: Schematische Darstellung der am Cp-Ring perfunktionalisierten Eisenkomplexe 68 , 72 , 76 und 80 ; R = Me, Ph, X = Cl, Br, E = C ₂ Cl ₆ , C ₂ H ₂ Br ₄	202
Abbildung 170: Schematische Darstellung von 90	203

Abbildung 171: Schematische Darstellung der am Cp-Ring perphenylierten Eisenkomplexe; R = Me (95), <i>i</i> Pr (96), Ph (97), <i>n</i> Bu (98); X = Cl, Br.	205
Abbildung 172: Festkörperfluoreszenz der Eisenkomplexe mit einem perphenylierten Cyclopentadienylring; Reihenfolge von links: 95 (Me), 96 (<i>i</i> Pr), 97 (Ph) und 98 (<i>n</i> Bu).	206
Abbildung 173: Schematische Darstellung des perphenylierten Cobaltkomplexes 100	206
Abbildung 174: Fluoreszenz von Tetraphenylcyclobutadienpentaphenylcyclopentadienylcobalt(I) 100 in Diethylether.	207

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eingesetzte Substituenten und ihre dazugehörigen Elektrophile	14
Tabelle 2: pKs-Werte (in DMSO) der zu den verwendeten Lithium-Basen korrespondierenden C-H und N-H -Säuren..	24
Tabelle 3: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 7 und 8	29
Tabelle 4: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen für die Verbindungen 6 bis 8	30
Tabelle 5: Wichtige NMR-Signale und Kopplungen der Verbindungen 6 bis 8 in CDCl_3	31
Tabelle 6: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus der Kristallstruktur von 12	34
Tabelle 7: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen für die Verbindungen 11 und 12	35
Tabelle 8: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von 8 (CDCl_3), 11 (C_6D_6) und 12 (CDCl_3).	36
Tabelle 9: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellung von 14 aus den verschiedenen Syntheserouten.	38
Tabelle 10: R_f -Werte von 2 und von den chlorierten Verbindungen 13 bis 18 in <i>i</i> Hexan.....	41
Tabelle 11: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von 15 bis 18	41
Tabelle 12: Wechselwirkung zwischen Chlor- und Carbonylsauerstoffatomen in der Kristallstruktur von 18	44
Tabelle 13: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 14 bis 18	47
Tabelle 14: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der chlorierten Derivate von 2	49
Tabelle 15: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der chlorierten Derivate von 2 in CDCl_3	49
Tabelle 16: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellung von 20 aus den verschiedenen Syntheserouten.	51
Tabelle 17: Wechselwirkung zwischen einem Bromatom und Carbonylsauerstoff in der Kristallstruktur von 20	53
Tabelle 18: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von 21 , 22 und 24	54
Tabelle 19: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 20 bis 22	60
Tabelle 20: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 23 bis 25	61

Tabelle 21: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der bromierten Derivate von 2	63
Tabelle 22: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der bromierten Derivate von 2 in CDCl_3	64
Tabelle 23: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von 28 bis 30	66
Tabelle 24: Wichtige Wechselwirkungen von 29	68
Tabelle 25: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 27 bis 30	71
Tabelle 26: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der iodierten Derivate von 2	72
Tabelle 27: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der iodierten Derivate von 1 in CDCl_3	73
Tabelle 28: Zusammenfassung der Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen.	79
Tabelle 29: Zusammenfassung der Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen.	81
Tabelle 30: Gesamtausbeute für die Darstellung von 37 ausgehend von Cymantren 1	83
Tabelle 31: Ausbeuten für die Darstellungen der cyanierten Derivate von 2	86
Tabelle 32: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der cyanierten Verbindungen.	90
Tabelle 33: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen (KBr) der cyanierten Derivate von 2	92
Tabelle 34: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der cyanierten Derivate von 2 in CDCl_3	93
Tabelle 35: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von 42 bis 44	95
Tabelle 36: Zusammenfassung der Abstände der nicht klassischen Wasserstoffbrückenbindungen.	97
Tabelle 37: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen für die Verbindungen 2 und 42 bis 44	99
Tabelle 38: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Verbindungen 2 und 42 bis 44 in CDCl_3	100
Tabelle 39: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von 45 bis 47	101
Tabelle 40: Wechselwirkung zwischen dem Brom- und einem Schwefelatom.	103
Tabelle 41: Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen in der Molekülstruktur von 46	104
Tabelle 42: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 46 und 47	105
Tabelle 43: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Verbindungen 20 und 45 bis 47	106

Tabelle 44: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Verbindungen 20 und 45 bis 47 in CDCl ₃	107
Tabelle 45: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von 48 bis 52	109
Tabelle 46: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 49 , 51 und 52	113
Tabelle 47: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen von 24 , 49 , 51 und 52	114
Tabelle 48: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von 24 , und 48 bis 52 in CDCl ₃	115
Tabelle 49: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von den Phosphanverbindungen 3 , 4 und 57	116
Tabelle 50: Zusammenfassung der Abstände der nich-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen.....	120
Tabelle 51: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Verbindungen 4 und 57	121
Tabelle 52: Wichtige NMR-Signale und Kopplungen der Verbindungen 3 , 4 , 56 und 57 in CDCl ₃	121
Tabelle 53: Erhaltene Ausbeuten bei den Darstellungen von 61 bis 64	126
Tabelle 54: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus der Kristallstruktur von 72	130
Tabelle 55: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der chlorierten Derivate von 58 . 130	
Tabelle 56: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der bromierten Derivate von 58 . 131	
Tabelle 57: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierungen in ppm der chlorierten Derivate von 58 in CDCl ₃	131
Tabelle 58: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierungen in ppm der bromierten Derivate von 58 in CDCl ₃	131
Tabelle 59: Zusammenfassung der Abstände der Chlor-Sauerstoff-Wechselwirkungen in der Molekülstruktur von 76	137
Tabelle 60: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen von 74 und 76	138
Tabelle 61: Zusammenfassung der Abstände der Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen in der Molekülstruktur von 80	143
Tabelle 62: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen von 79 und 80	144
Tabelle 63: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der chlorierten Derivate von 59 . 145	
Tabelle 64: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der bromierten Derivate von 59 . 145	

Tabelle 65: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierungen in ppm der chlorierten Derivate von 59 in CDCl ₃	146
Tabelle 66: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierungen in ppm der bromierten Derivate von 59 in CDCl ₃	146
Tabelle 67: Zusammenfassung der erhaltenen Produktgemische bei der Umsetzung der am Cp-Ring monohalogenierten Eisenkomplexe mit einem zehnfachen Überschuss an Lithiumbase und Elektrophil.....	147
Tabelle 68: Ausbeuten bei der Darstellung der mehrfach chlorierten Derivate von 81	156
Tabelle 69: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus der Molekülstruktur von 90	158
Tabelle 70: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung in ppm der chlorierten Derivate von 81 in C ₆ D ₆	159
Tabelle 71: Zusammenfassung der ¹³ C{ ¹ H}-NMR-spektroskopischen Charakterisierung in ppm von 81 und 90 bei RT und -80 °C in CD ₂ Cl ₂	162
Tabelle 72: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus der Kristallstruktur von 93	169
Tabelle 73: Erhaltene Ausbeuten bei den Darstellungen von 95 bis 97	172
Tabelle 74: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen von den Produkten 95 bis 98	179
Tabelle 75: Zusammenfassung der ν(CO)-Schwingungen der Eisenkomplexe 95 bis 98	181
Tabelle 76: Zusammenfassung der Cp-Signale aus den ¹³ C{ ¹ H}-NMR spektroskopischen Charakterisierungen in ppm von 95 bis 98 in CDCl ₃	181
Tabelle 77: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus der Kristallstruktur (100).....	189
Tabelle 78: Zusammenfassung der erhaltenen Produkte über die Darstellung des <i>bottom-up</i> -Ansatzes.	197
Tabelle 79: Vergleich von Bindungslängen von Mn/Cp- und Mn/P-Abständen bei unterschiedlichem Funktionalisierungsgrad des Cp-Ringes.	199
Tabelle 80: Zusammenfassung der erhaltenen Produktgemische in % bei der Umsetzung von den am Cp-Ring monohalogenierten Eisenkomplexen mit einem zehnfachen Überschuss an Lithiumbase und Elektrophil; x = Cl, Br.....	202
Tabelle 81: Vergleich der Bindungslängen in Å zwischen 81 und 90	204
Tabelle 82: Zusammenfassung der ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Messungen in ppm von 79 und 85 bei Raumtemperatur und -80 °C in CD ₂ Cl ₂	204

Tabelle 83: Beispiel für die Verteilung der Signale bei der massenspektrometrischen Charakterisierung von 24	216
Tabelle 84: Zusammensetzung des erhaltenen Produktgemisches aus der Reaktion von 61 mit 10 Äquivalenten LiTMP.....	277
Tabelle 85: Zusammensetzung des erhaltenen Produktgemisches aus der Reaktion von 62 mit 10 Äquivalenten LiTMP.....	278
Tabelle 86: Zusammensetzung des erhaltenen Produktgemisches aus der Reaktion von 63 mit 10 Äquivalenten LDA.	279
Tabelle 87: Zusammensetzung des erhaltenen Produktgemisches aus der Reaktion von 64 mit 10 Äquivalenten LDA.	279
Tabelle 88: Kristallstrukturdaten der monohalogenierten Derivate von 2	293
Tabelle 89: Kristallstrukturdaten der Fluorderivate von 2	294
Tabelle 90: Kristallstrukturdaten der Chlorderivate von 2	295
Tabelle 91: Kristallstrukturdaten der Bromderivate von 2	296
Tabelle 92: Kristallstrukturdaten von 24 und der Iodderivate von 2	297
Tabelle 93: Kristallstrukturdaten der Cyanoderivate von 1	298
Tabelle 94: Kristallstrukturdaten der Cyanoderivate von 2	299
Tabelle 95: Kristallstrukturdaten der Thioetherderivate von 2	300
Tabelle 96: Kristallstrukturdaten der Thioetherderivate und dem Monophenylderivat von 2 .301	
Tabelle 97: Kristallstrukturdaten von weiteren Phosphanderivaten.	301
Tabelle 98: Kristallstrukturdaten der Eisenkomplexe mit Halogensubstituenten.	303
Tabelle 99: Kristallstrukturdaten von Cobaltkomplexen.	304
Tabelle 100: Kristallstrukturdaten Eisenkomplexen mit perphenylierten Cp-Ringen.....	305

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 Cymantren
- 2 Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I)
- 3 Dicarboxyltricyclohexylphosphancyclopentadienylmangan(I)
- 4 Carbonylcyclopentadienyl[1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan]mangan(I)
- 5 Fluorcymantren
- 6 Dicarboxyl(fluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 7 Dicarboxyl(1,2-difluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 8 Dicarboxyl(1,2,3-trifluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 9 Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrafluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 10 Dicarboxyl[2,3,4-trifluor-1-(phenylsulfonyl)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I)
- 11 Dicarboxyl(1-chlor-2,3,4-trifluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 12 Dicarboxyl(1,2-dichlor-3,4,5-trifluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 13 Chlorcymantren
- 14 Dicarboxyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 15 Dicarboxyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 16 Dicarboxyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 17 Dicarboxyl(pentachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 18 Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 19 Bromcymantren
- 20 Bromcyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I)
- 21 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I)
- 22 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I)
- 23 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I)
- 24 Pentabromcyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I)
- 25 1,2,4-Tribromcyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I)
- 26 Iodcymantren
- 27 Dicarboxyl(iodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 28 Dicarboxyl(1,2-diiodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 29 Dicarboxyl(1,2,3-triiodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 30 Dicarboxyl(1,2,3,4-tetraiodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)

- 31 Dicarbonyl(pentaiodocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 32 Cyanocymantren
- 33 1,2-Dicyanocymantren
- 34 1,3-Dicyanocymantren
- 35 1-(1-imino-2-cyano-2-methylpropyl)2-cyanocymantren
- 36 1,1-bis(cymantrenyl)-1-amino-2-cyano-2-methylpropen
- 37 Dicarbonyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 38 Dicarbonyl(1,2-dicyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 39 Dicarbonyl(1,2,3-tricyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
- 40 1-Brom-2-cyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I)
- 41 1-Brom-2,3-dicyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I)
- 42 Dicarbonyl[(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I)
- 43 Dicarbonyltriphenylphosphan[(phenylthio)cyclopentadienyl]mangan(I)
- 44 (Benzothiazylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I)
- 45 1-Brom-2-(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I)
- 46 1-Brom-2,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I)
- 47 1-Brom-2,3,5-tris(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I)
- 48 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I)
- 49 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I)
- 50 1,2-Dibrom-3,4,5-tris(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I)
- 51 Dicarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I)
- 52 1,2,4-Tribrom-2,5-bis(phenylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I)
- 53 1,2-Dibrom-3,4,5-tris(phenylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I)
- 54 Dicarbonyltriphenylphosphan[1,2,3,4-tetrakis(phenylthio)cyclopentadienyl]mangan(I)
- 55 Dicarbonyltriphenylphosphan[pentakis(phenylthio)cyclopentadienyl]mangan(I)
- 56 Dicarbonyltricyclohexylphosphan(chlorcyclopentadienyl)mangan(I)
- 57 Carbonylchlorcyclopentadienyl[1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan]mangan(I)
- 58 Dicarbonylcyclopentadienylmethyleisen(II)
- 59 Dicarbonylcyclopentadienylphenyleisen(II)

- 60 Dicarboxylcyclopentadienylidodoeisen(II)
- 61 Dicarboxyl(chlorcyclopentadienyl)methyleisen(II)
- 62 Bromcyclopentadienyldicarboxylmethyleisen(II)
- 63 Dicarboxyl(chlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II)
- 64 Bromcyclopentadienyldicarboxylphenyleisen(II)
- 65 Dicarboxyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)methyleisen(II)
- 66 Dicarboxyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)methyleisen(II)
- 67 Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II)
- 68 Dicarboxyl(pentachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II)
- 69 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarboxylmethyleisen(II)
- 70 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarboxylmethyleisen(II)
- 71 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarboxylmethyleisen(II)
- 72 Pentabromcyclopentadienyldicarboxylmethyleisen(II)
- 73 Dicarboxyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II)
- 74 Dicarboxyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II)
- 75 Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II)
- 76 Dicarboxyl(pentachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II)
- 77 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarboxylphenyleisen(II)
- 78 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarboxylphenyleisen(II)
- 79 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarboxylphenyleisen(II)
- 80 Pentabromcyclopentadienyldicarboxylphenyleisen(II)
- 81 Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I)
- 82 Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I)
- 83 Dicarboxylcyclopentadienylcobalt(I)
- 84 Cyclopentadienylbis(triphenylphosphan)cobalt(I)
- 85 Chlorcyclopentadienylthallium(I)
- 86 Chlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I)
- 87 1,2-Dichlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I)
- 88 1,2,3-Trichlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I)
- 89 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I)
- 90 Pentachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I)
- 91 1-Brom-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopenta-2,4-dien
- 92 Bromidodicarboxyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II)
- 93 Dicarboxyl(phenylcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)

-
- 94** Dicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)
95 Dicarbonylmethyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II)
96 Dicarbonylisopropyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II)
97 Dicarbonylphenyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II)
98 *n*Butyldicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II)
99 *tert*Butyldicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II)
100 Tetraphenylcyclobutadien(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt(I)
101 Pentaphenylcyclopentadienyllithium(I)
102 Pentaphenylcyclopentadienylbis(triphenylphosphan)cobalt(I)

1 Einleitung

Die Organometallchemie nimmt mit ihren nahezu unbegrenzten Möglichkeiten für die chemische Synthese eine herausragende Stellung in der Chemie ein und entwickelte sich über die letzten Jahrzehnte immer mehr von einem Bindeglied zwischen der anorganischen und organischen Chemie zu einem großen eigenständigen Bereich.

Zu den ersten metallorganischen Verbindungen zählen die von *Edward Frankland* 1849 entdeckten Alkylzinkverbindungen, welche in den folgenden Jahren zu einer Reihe von weiteren Metallalkylen führten.^[1] Ein weiterer wichtiger Schritt in der Geschichte der metallorganischen Synthese gelang 1900 *Victor Grignard* durch die Darstellung von Organomagnesiumreagenzien und die Beschreibung derer herausragenden Eigenschaften.^[2] Angespornt durch die Wichtigkeit der sogenannten Grignardreagenzien, für deren Entdeckung *Grignard* 1912 mit dem Nobelpreis geehrt wurde, gelang es *Karl Ziegler*, *Georg Wittig* und *Henry Gilman* in den 30er Jahren, die Lithiumorganyle zu erforschen.^[3]

Eine besondere Rolle in der metallorganischen Chemie besitzen die Metallocene. Ferrocen wurde als erster und gleichzeitig wichtigster Vertreter dieser Substanzklasse eher durch Zufall 1951 von *Thomas J. Kealy* und *Peter L. Pauson* auf der Suche nach Fulvalenen entdeckt.^[4] Die namensgebende *Sandwich*-Struktur von Ferrocen wurde im folgenden Jahr von *G. Wilkinson* auf Grundlage der elektronischen Eigenschaften und des IR-Spektrums postuliert und kurz darauf von *E. O. Fischer* und *W. Pfab* mittels Kristallstrukturanalyse bestätigt.^[5] Die beiden höheren Homologen von Ferrocen wurden in den darauf folgenden Jahren von *G. Wilkinson* und *E. O. Fischer* dargestellt.^[6] Neben den vergleichsweise stabilen Metallocenverbindungen der achten Nebengruppe wurden zudem 1953 Cobaltocen und Nickelocen von *Fischer* synthetisiert, deren Instabilität und reduzierender Charakter sich durch die Verletzung der 18 Valenzelektronenregel, welche 1921 von *I. Langmuir* formuliert wurde, erklären lässt.^[7,8] Eine Auswahl der wichtigsten Metallocenverbindungen ist in Abbildung 1 dargestellt.

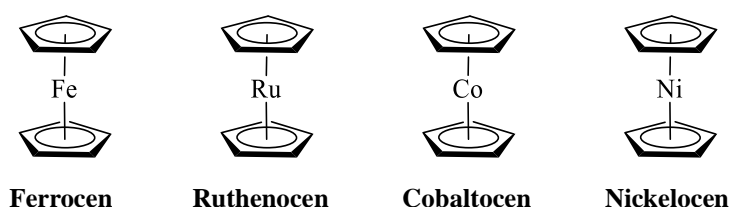


Abbildung 1: Wichtige Metallocene.

Ein weiterer wichtiger Schritt in der metallorganischen Chemie war die Entdeckung von Cymantren im Jahr 1953 durch *E. O. Fischer* und *R. Jira*.^[9] Anders als die Sandwich-Komplexe besitzen die Halbsandwich- oder auch *pianostool*- genannten Komplexe neben einem η^5 -

gebundenen Cyclopentadienylring noch drei Liganden am Metall, um die 18 Valenzelektronenregel zu erfüllen. Neben dem Cymantren zählen unter anderem noch das höhere Homologe Cyrhetren, welches erstmals 1958 dargestellt wurde und die Derivate von Alkyl/aryl-dicarbonyl-cyclopentadienyleisen(II) zu dieser Substanzklasse (Abbildung 2).^[10]

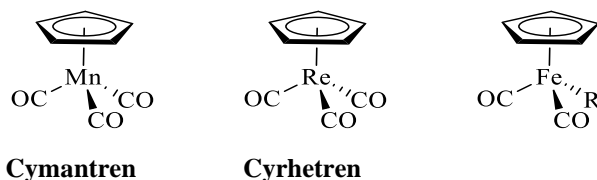


Abbildung 2: Wichtige Halbsandwichkomplexe; R = Alkyl, Aryl.

Die sehr große Vielfältigkeit dieser Komplexe eröffnet sich durch die Möglichkeiten, welche sich bieten, wenn ein oder mehrere Carbonylliganden gegen die gleiche Anzahl an anderen Zwei-Elektronen-Liganden mit Donoratomen ausgetauscht werden. Zu erwähnende Beispiele für eingesetzte Liganden, welche in der Literatur für die Carbonylsubstitution eingesetzt wurden, sind z.B. Thiocarbonyl,^[11] Carbene,^[12] Amine,^[13] Nitrile,^[14] Nitrosyle,^[15] Phosphite^[16] und Phosphane.^[17] Cymantren spielt neben weiteren Mn(I)-Verbindungen, wie $\text{MnBr}(\text{CO})_5$, in der aktuelleren Forschung in der photoinduzierten Katalyse eine wichtige Rolle (Abbildung 3).^[18,19]

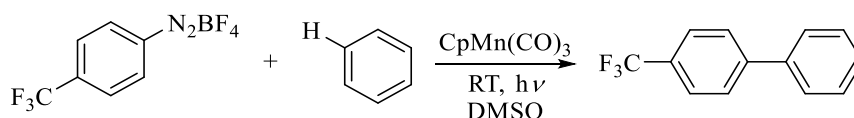


Abbildung 3: Cymantren-photokatalysierte C-H-Arylierung.^[18]

Weitere Anwendungen für Cymantren und dessen Derivate befinden sich in der analytischen Markierung für Immunassays, Elektrochemie sowie in der Medikamentenforschung.^[20]

Die Halbsandwichverbindungen des Mangans, welche in der Literatur, abseits der drei Carbonylliganden des Cymantrens, am meisten Beachtung fanden, sind die, bei welchen am Metall eine variierende Anzahl an Carbonyl- und Phosphanliganden koordiniert sind. Die Untersuchung der Chemie der Phosphane begann bereits Ende des 19. Jahrhunderts unter anderem durch die Arbeiten von *Paul Thénard* und *August Wilhelm von Hofmann*.^[21]

Die bedeutendsten Verbindungen der organischen Phosphane stellen die Verbindungen PR_3 (R = Alkyl, Aryl) dar. Neben den monodentaten finden die bidentaten Phosphane (z.B. DPPE, DPPP), welche als Chelatliganden eingesetzt werden können, Anwendung in der Chemie.^[22]

Die Bedeutung der tertiären Phosphane beruht zudem auf den systematischen und vorhersagbaren variierbaren elektronischen und sterischen Eigenschaften durch die Veränderung der organischen Reste.^[23] Die Sterik der Liganden wird für die monodentaten mit dem Kegel- bzw. *Tolman*-Winkel, die bidentaten Phosphane über den *bite*-Winkel beschrieben (Abbildung 4).^[24]

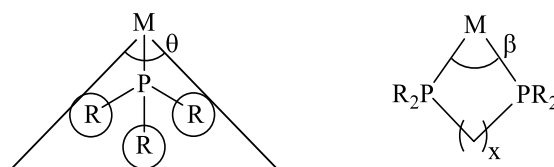


Abbildung 4: Schemata von Tolman- (links) und *bite*-Winkel (rechts).

Bei den Phosphanen handelt es sich, wie beim CO-Liganden, um einen σ -Donor und π -Akzeptor-Liganden. Durch unterschiedliche Reste am Phosphoratom lässt sich die π -Akzeptorstärke des Phosphans variieren. Die π -Acidität nimmt dabei mit der Elektronegativität der Substituenten in der Reihe: $PF_3 \geq CO > PCl_3 > P(OAr)_3 > P(OMe)_3 > PAr_3 > PMe_3$ ab.^[25] Eine gute Methode, die π -Akzeptorstärke der einzelnen Liganden zu bestimmen, besteht bei Metallcarbonylkomplexen in der IR-Spektroskopie über den Vergleich der Bindungsverhältnisse der Carbonylliganden, da die Valenzschwingung $\nu_{C=O}$ empfindlich auf geringe Unterschiede in den Kernabständen reagiert. Sie ist somit ein gutes qualitatives Maß für dessen Bindungsstärke bzw. die Elektronendichte am Metall.

Anwendung finden die Phosphane vor allem als Liganden für Katalysatoren, welche z.B. in vielen Kreuzkupplungsreaktionen zum Einsatz kommen. Sie werden bei den *Kumada*-,^[26] *Negishi*-,^[27] *Suzuki*-,^[28] *Stille*-^[29] oder *Sonogashira*-Kupplungen^[30] sowie der *Heck*-Reaktion^[31] eingesetzt.

Neben der bekanntesten Metallocenverbindung Ferrocen existieren weitere Eisenverbindungen, die über eine η^5 -Bindung zu einem Cyclopentadienylring gebunden sind. Eine Möglichkeit, die 18 Valenzelektronenregel für den Eisenkomplex mit einem Cp-Ring zu erfüllen, besteht darin, an das Metall zwei neutrale Zweielektronenliganden, wie Carbonylliganden und einen anionischen Zweielektronenliganden, wie Halogenide,^[32] Hydrid,^[33] Alkyle oder Aryle,^[34] zu binden (Abbildung 5).

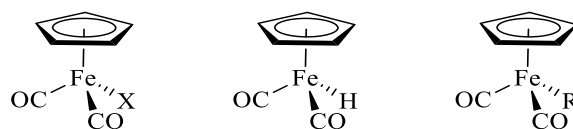


Abbildung 5: Halbsandwichkomplexe von Eisen; X = Cl, Br, I, R = Alkyl, Aryl.

Durch die Möglichkeit, den Eisenkomplex an drei unterschiedlichen Stellen des Moleküls zu funktionalisieren, ergeben sich für diese zahllose Varianten zum *fine tuning* der Eigenschaften der Verbindung. Durch den Einsatz von vier verschiedenen Liganden lassen sich zudem chirale Moleküle synthetisieren.

Einen chiralen Eisenkomplex stellen die u. a. von *Davies et al.* weitreichend untersuchten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ -Verbindungen dar.^[35] Als vierter Ligand ist ein anionischer Zweielektronenligand an das Eisen gebunden.^[35,36] Mit diesen Komplexen kann unter stereochemischer Kontrolle eine Vielzahl von Reaktionen, wie Alkylierungen, Aldolreaktionen oder Tandem-Michael-Additionen und Alkylierungen durchgeführt werden.^[35,37]

Ein weiterer als Katalysator häufig eingesetzter Eisenhalbsandwichkomplex ist das Dicarboxylcyclopentadienyleisen(II)-Kation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]^+$. Dieser besitzt 16 Valenzelektronen und ist eine schwache Lewis Säure.^[38] Für die Synthese wird der Komplex mit einem THF Liganden und Tetrafluoridoborat als stabile Verbindung verwendet, aus der sich das Kation bildet.^[39]

Vom Übergangsmetall Cobalt sind viele Variationen an Sandwich- und Halbsandwichkomplexen bekannt (Abbildung 6).

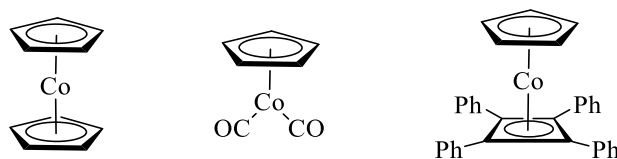


Abbildung 6: Cyclopentadienylkomplexe von Cobalt; Cobaltocen (links), Dicarboxylcyclopentadienylcobalt(I) (Mitte), Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadienecobalt(I) (rechts).

Zum einen ergibt sich mit Cobaltocen die Metallocenverbindung, welche strukturell mit Ferrocen verwandt ist. Als 19 Valenzelektronenkomplex, welcher die Edelgaskonfiguration von 18 VE anstrebt, ist das luftinstabile Cobaltocen ein gutes und viel verwendetes organisches Einelektronenreduktionsmittel ($E^0 = -0.93 \text{ V vs NHE (DCM)}$), da es selbst in unpolaren Lösungsmitteln löslich ist, während das Oxidationsprodukt als salzartige Verbindung in diesen

ausfällt.^[40] Durch das Einführen von Substituenten kann dieses Reduktionspotential zusätzlich noch verstärkt werden. Decamethylcobaltocen besitzt durch den elektronenschiebenden Effekt der Methylgruppen ein Redoxpotential von $E^0 = -1.54 \text{ V vs NHE (DCM)}$.^[40]

Dicarbonylcyclopentadienylcobalt(I), welches aus Dicobaltoctacarbonyl mit Cyclopentadien oder Cobaltocen durch Hochdruck-Carbonylierung dargestellt werden kann, wird häufig als Katalysator für [2+2+2]-Cycloadditionen verwendet.^[41,42]

Ein Beispiel für eine durch den Cobaltkomplex ablaufende [2+2+2]-Cycloaddition kann an der in der Literatur beschriebenen Darstellung von Tetraarylcyclobutadiencyclopentadienylcobalt(I) und dem bei der Reaktion gebildeten Nebenprodukt Hexaarylbenzol beobachtet werden (Abbildung 7).^[41,43]

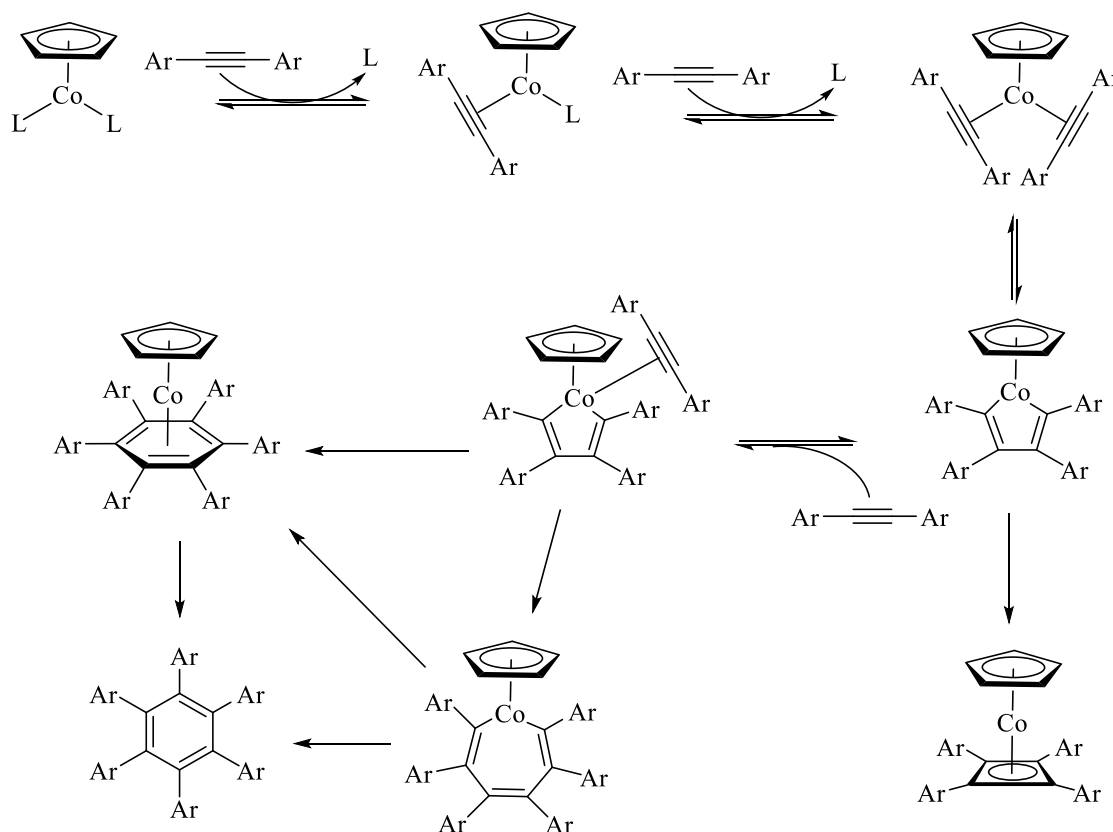


Abbildung 7: Mechanismus zur Bildung von Tetraarylcyclobutadiencyclopentadienylcobalt(I) mit dem über eine [2+2+2]-Cycloaddition gebildeten Hexaarylbenzol als Nebenprodukt; L = CO, PPh₃.^[41,43]

Dieser Sandwichkomplex von Cobalt(I) besitzt anders als Ferrocen in Form eines anionischen Cyclopentadienylringes und eines neutralen Cyclobutadienringes zwei verschiedene aromatische Ringe als Liganden. Neben dem von *Amiet* und *Rowland* erstmals dargestellten Cyclobutadiencyclopentadienylcobalt(I) sind vor allem die mit vier Substituenten am Cb-Ring funktionalisierten Cobaltkomplexe von großem Interesse.^[44] Als funktionelle Gruppen werden

vor allem Aryle, insbesondere Phenylringe bzw. funktionalisierte Phenylringe, verwendet.^[43] Darüber hinaus finden sich ebenso Verbindungen mit Alkylen,^[45] Ethern,^[46] Thioethern,^[47] Aminen,^[48] Silanen,^[49] Borolen^[50] und Phosphinaten.^[51] Neben der Möglichkeit, die Reste, welche am Cyclobutadienring gebunden sind, zu variieren besteht zusätzlich die Möglichkeit, die Kohlenstoffatome im Cb-Ring durch Heteroatome wie z.B. Phosphor zu ersetzen. Dieser Ring kann entweder teilweise oder auch komplett aus Phosphoratomen bestehen. Beispiele für Komplexe mit viergliedrigen aromatischen Heterocyclen stellen die von *P. B. Hitchcock et al.* und *M. Scheer et al.* synthetisierten Cobaltkomplexe dar.^[52]

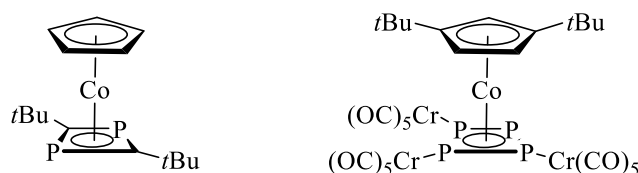


Abbildung 8: Cobaltkomplexe mit aromatischen Heterocyclen.

Von besonderem Interesse ist vor allem Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) aufgrund seiner sehr hohen Luft-, Temperatur- und Feuchtigkeitsstabilität.^[43] Ein wichtiges Anwendungsgebiet ergibt sich für die Komplexe als Reagenzien und Katalysatoren für die asymmetrische Synthese.^[53]

Eine weitere potentielle Anwendung stellt die Verwendung von funktionalisierten Derivaten von Cyclobutadiencyclopentadienylcobalt(I) als molekulare Motoren dar.^[54] Für eine molekulare Maschine werden zwei *bewegliche* Teile benötigt. Einen Teil mit einem geringeren Trägheitsmoment und einem fest stehenden Teil mit einem höheren Trägheitsmoment.^[55]

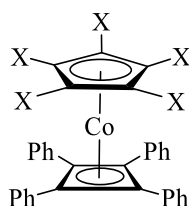


Abbildung 9: Perfunktionalisiertes Derivat von Cyclobutadiencyclopentadienylcobalt(I) als molekulare Maschine; X = HgSCH₂CH₂SCH₃.

Bei dem von *Mulcahy et al.* synthetisierten Derivat von Cyclobutadiencyclopentadienylcobalt(I) (Abbildung 9) hängt sich der Cp-Ring durch die schwefelhaltigen *Tentakel* an eine

Goldoberfläche, während sich der Cb-Ring durch Einwirkung eines elektrischen Feldes frei drehen kann.^[54]

Die Halbsandwich- und Sandwichkomplexe können Substitutionsreaktionen von Wasserstoffatomen des Cyclopentadienylringes eingehen, um zu einer Vielzahl an möglichen Produkten zu gelangen. Ein großes Problem, welches bislang diesen Cobalt(I)komplex unter anderem an einer größeren Anwendungsvielfalt gehindert hat, ist die schlechtere Zugänglichkeit des Cyclopentadienylringes gegenüber elektrophilen Substitutionen im Vergleich zu Ferrocen oder Cymantren. Während bei vielen Sandwich- und Halbsandwichkomplexen sehr viele Substitutionsreaktionen über die Verwendung von Lithiumorganylen stattfinden, ist diese Chemie bei Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) bislang nahezu unerforscht (Abbildung 10).^[56]

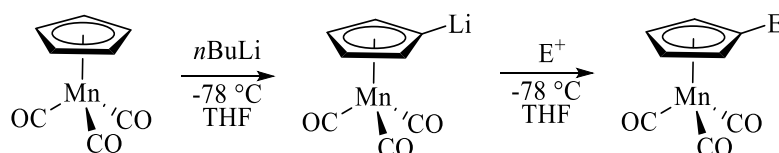


Abbildung 10: Beispiel einer elektrophilen Substitution an Cymantren.

Neben dem in Abbildung 10 dargestellten Lithium-Wasserstoff-Austausch bei Cymantren kann eine Metallierung am Cp-Ring ebenso durch eine Lithium-Halogen-Substitution erreicht werden.^[57]

Während die Lithiierung des Cyclopentadienylringes laut *Gómez Arrayás et al.* mit der Schlosser-Base *tert*-Butyllithium/Kalium-*tert*-Butanolat möglich sein soll, werden die in der Literatur beschriebenen Funktionalisierungen in der Regel weiterhin über eine Mercurierung durchgeführt.^[58,59,60]

Ein η^5 -gebundenes Pentaphenylcyclopentadienyl ist ein interessanter Ligand für Sandwich- und Halbsandwichkomplexe. Neben dem Einsatz des perphenylierten Cyclopentadienylringes als sterisch anspruchsvollen Liganden kann 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopenta-1,3-dien (PPCP) (Abbildung 11) als organisches Leuchtmittel eingesetzt werden. PPCP emittiert sowohl durch Anregung über die Bestrahlung mit energiereichem Licht (Photolumineszenz) sowie über das Anlegen einer elektrischen Spannung bzw. eines elektrischen Feldes (Elektrolumineszenz) blaues Licht.^[61]

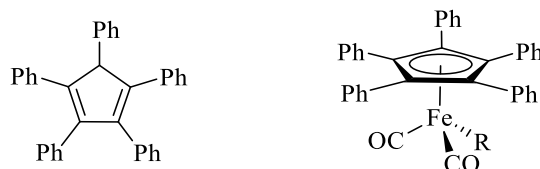


Abbildung 11: 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopenta-1,3-dien (PPCP) (links), Alkyl/aryl-dicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) (rechts); R = Alkyl, Aryl.

Elektrolumineszenz, welche 1936 von *Georges Destriau* durch das Anlegen eines starken elektrischen Feldes an einen mit Kupfer dotierten Zinksulfidkristall entdeckt wurde, ist in der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken.^[62] Sie findet vor allem Anwendung in LEDs (*light-emitting diodes*) und OLEDs (*organic light-emitting diodes*). PPCP kann sowohl als Film als auch als *nano/microrod* Licht emittieren.^[61]

Die absorbierte und emittierte Wellenlänge der Verbindung wird von dem energetischen Abstand zwischen dem HOMO (highest occupied molecular orbital) und dem LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) bestimmt.^[63] Durch unterschiedliche Substituenten lässt sich zudem die Lage des angeregten Zustandes verändern. Während elektronenziehende Liganden zu einem Herabsenken und damit zur Stabilisierung des HOMOs führen, verursachen elektronenschiebende einen gegenläufigen Effekt.^[63] Alkyl/aryl-dicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II)-Verbindungen bieten für dieses Anwendungsgebiet durch die Funktionalisierbarkeit der Grundverbindung eine vielversprechende Alternative. Die Elektronendichte kann am Eisen und somit indirekt am Pentaphenylcyclopentadienylring durch das Einfügen von verschiedenen anionischen Liganden erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung und somit der Anpassung des HOMO und LUMO bieten die beiden Carbonylliganden, welche durch andere Zwei-Elektronenliganden ausgetauscht werden können.^[63]

2 Zielstellung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Darstellung und Charakterisierung von perfunktionalisierten Sandwich- und Halbsandwichkomplexen mittels Lithiumorganyle, bei welchen in der Literatur bislang sehr wenige bis keine Substitutionsreaktionen am Cyclopentadienylring bekannt waren. Als Ausgangsverbindungen wurden Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2**, Dicarboxylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58**, Dicarboxylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59** und Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadien-cobalt(I) **81** verwendet und je nach bisherigem in der Literatur bekanntem Kenntnisstand bearbeitet (Abbildung 12).

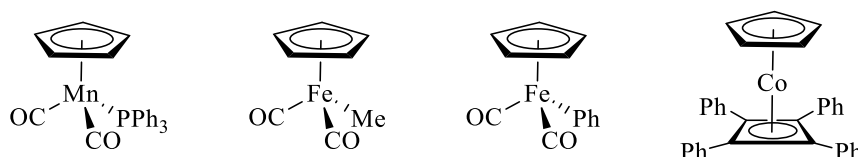


Abbildung 12: In dieser Arbeit als Ausgangsverbindungen behandelte Komplexe.

Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** wurde dem von mir in meiner Masterarbeit verwendeten Cymantren **1** aufgrund der gerade bei fluorierten Verbindungen problematischen, geringeren Flüchtigkeit, höheren Stabilität und der zu erwartenden gezielteren Funktionalisierbarkeit des Cp-Ringes vorgezogen. Für die erfolgreiche Darstellung der monofunktionalisierten Derivate sollten drei unterschiedliche Syntheserouten auf ihre Durchführbarkeit und Ausbeuten untersucht werden (Abbildung 13).

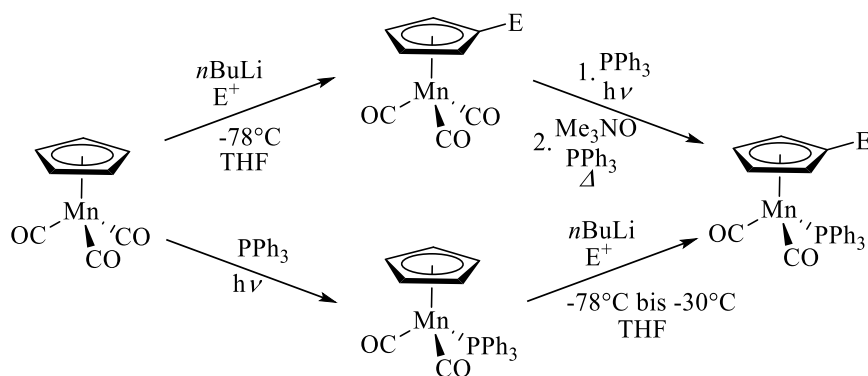


Abbildung 13: Unterschiedliche Syntheserouten zur Darstellung für ein monosubstituiertes Derivat von **2**; E = F, Cl, Br, I, CN.

Für die Darstellung von Derivaten von **2** wurden verschiedene funktionelle Gruppen über entsprechende Lithiumbasen und Elektrophile eingesetzt. Je nach Substituent wurden dabei unterschiedliche Darstellungsrouten angewandt. Während bei den Halogenen und Nitrilen auf

einen *bottom-up* Ansatz gesetzt wurde, erwies sich für die Darstellungen der mehrfach funktionalisierten Silane und Thioether ein *top-down* Ansatz mit der perbromierten Verbindung als Edukt als vielversprechender.^[57] Eine Aufstellung der in dieser Arbeit verwendeten Substituenten und die dazugehörigen Elektrophile sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Eingesetzte Substituenten und ihre dazugehörigen Elektrophile; R = Dicarboxylcyclopentadienyl-triphenylphosphanmangan(I).

Substituent	R-F	R-Cl	R-Br	R-I	R-CN	R-SMe	R-SPh
	NFSI	C ₂ Cl ₆	C ₂ H ₂ Br ₄	I ₂	DMMN	S ₂ Me ₂	S ₂ Ph ₂
Elektrophil			C ₂ HBr ₅				
			C ₂ Br ₂ Cl ₄				

Bei Dicarboxylcyclopentadienylmethyleisen(II) und Dicarboxylcyclopentadienylphenyleisen(II) sollte in dieser Arbeit die Durchführbarkeit für die Synthese der perchlorierten und perbromierten Verbindungen mittels Lithiumbasen untersucht werden. Hierfür sollte auf den von *C. L. Sterzo et al.* und *T. Y. Orlova et al.* veröffentlichten Arbeiten für die Darstellung einer monofunktionalisierten Verbindung des jeweiligen Eisenkomplexes aufgebaut werden.^[64,65]

Bei dem *Sandwich*-komplex Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** sollte die von *Gómez Arrayás et al.* mit der Schlosser-Base *tert*-Butyllithium/Kalium-*tert*-Butanolat beschriebene Lithiierung des Cyclopentadienylringes auf ihre Machbarkeit untersucht werden.^[58] Alternativ sollte die monochlorierte Verbindung von **81** über einen an die Arbeiten von *Conway* und *Rausch* angelehnten Reaktionsweg über Chlorcyclopentadienylthallium(I) **85** synthetisiert werden.^[66] Von dieser Ausgangsverbindung sollte in der vorliegenden Arbeit wie bei dem Mangan- und Eisenkomplex untersucht werden, ob unter Einsatz von Lithiumbasen und entsprechenden Elektrophilen die Darstellung einer perfunktionalisierten Verbindung möglich ist.

Als abschließendes Forschungsziel sollten in dieser Arbeit Komplexe der Eisen- und Cobaltgrundverbindungen mit einem Pentaphenylcyclopentadienylsubstituenten als sterisch sehr anspruchsvollen und stabilisierenden Liganden dargestellt und charakterisiert werden.

3 Ergebnisse

3.1 Phosphanverbindungen von Cymantren 1

Eine Möglichkeit, die chemischen Eigenschaften von Cymantren **1** zu verändern, besteht darin, wie bei Ferrocen die Protonen am Cyclopentadienylring durch andere Substituenten zu ersetzen. Eine weitere Variationsoption bietet sich bei diesen Halbsandwich-Komplexen in dem teilweisen bis zum vollständigen Austausch von den Carbonylliganden gegen eine Vielzahl von σ -Akzeptoren wie z.B. Phosphor-, Stickstoff-, Schwefelverbindungen.^[11-17] Diese Arbeit beschäftigt sich dabei unter anderem mit der Darstellung von Phosphanverbindungen des Cymantrens.

Bereits 1962 berichteten *W. Strohmeier et al.* über die Synthese von Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** über die photochemische Darstellung ausgehend von Cymantren **1**.^[67] Bei der Belichtung von Cymantren **1** mit UV-Licht entstehen unter CO-Abspaltung in Gegenwart unterschiedlicher Stickstoff- oder Sauerstoffbasen die dazugehörigen Komplexe, wie z.B. $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Et}_2\text{O})$ oder $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{ACN})$.^[13] Die Stickstoffverbindungen erwiesen sich in den Arbeiten von *Strohmeier et al.* als beständiger als die von ihnen nicht in Reinform isolierbaren Sauerstoffverbindungen.^[13] Der bei dieser Arbeit durch Bestrahlung in dem Donorlösungsmittel THF als Intermediat entstehende rote $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ -Komplex ist in der Literatur gut erforscht.^[68] Der nur bei tiefen Temperaturen zu isolierende THF-Komplex kann wiederum mit σ -Akzeptoren, wie z.B. in dieser Arbeit mit Phosphanen wie dem Triphenylphosphan, zur Substitution umgesetzt werden. Die allgemeine Synthese ist dabei in Abbildung 14 dargestellt.

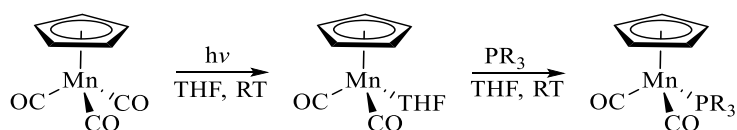


Abbildung 14: Allgemeine Darstellung der Phosphanverbindungen über die Belichtung; R = PPh₃ (2), PCy₃ (3).

Bei der Reaktion wird im Allgemeinen zwischen dem direkten und indirekten photochemischen Verfahren unterschieden.^[68a] Bei der, wie in dieser Arbeit angewandten, direkten Reaktion wird der zu substituierende Ligand zusammen mit dem Edukt bestrahlt. Bei der indirekten Methode wird dieser erst nach Beendigung der Belichtung zu dem sich gebildeten Intermediat gegeben.^[68a]

In dieser Arbeit wurden die in Abbildung 15 dargestellten monodentaten Phosphanliganden Triphenylphosphan und Tricyclohexylphosphan sowie das bidentate 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE) eingesetzt.

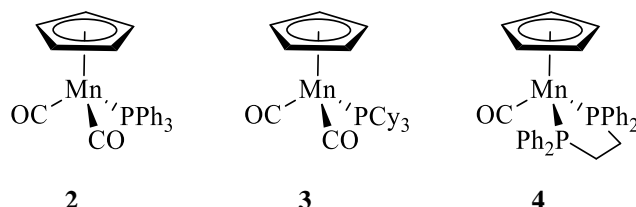


Abbildung 15: In der Arbeit verwendete Grundkörper.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand zudem darin, zu untersuchen, welche der unter Abbildung 16 dargestellten Synthesestrategien die beste Ausbeute erzielt, um ein einfach bzw. mehrfach am Cyclopentadienylring substituiertes Derivat von Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** darzustellen.

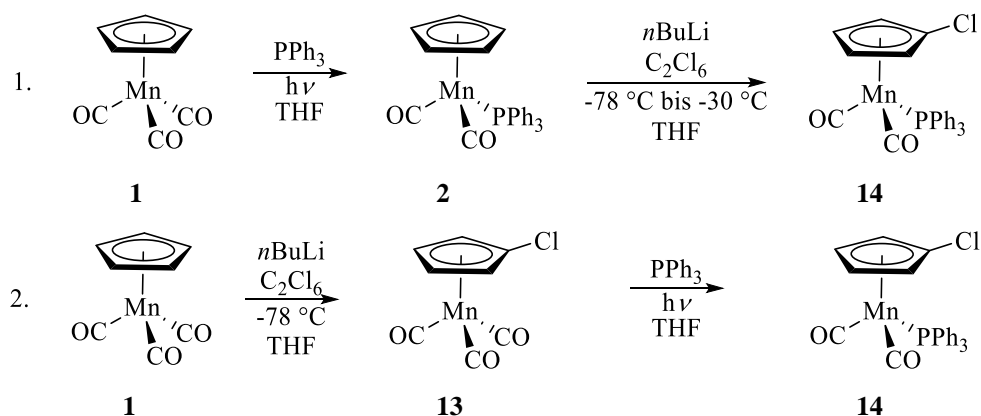


Abbildung 16: Mögliche Darstellungsrouten am Beispiel von Dicarboxyl(chlorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **14**.

So kann die Substitution vom Carbonyl- zum Phosphanliganden vor bzw. nach der Monofunktionalisierung des Cyclopentadienylringes stattfinden. In der Literatur wird dabei bisher ausschließlich die zweite Methode angewandt, welche den Ligandenaustausch nach der ersten Funktionalisierung durchführt.^[69]

Eine weitere Möglichkeit, einen Carbonylliganden durch ein Phosphan zu ersetzen, besteht in der Umsetzung von Cymantren **1** mit Trimethylamin-*N*-oxid und dem jeweiligen Phosphan. Dieser Syntheseweg der oxidativen Substitution wurde z.B. 2006 von *L. D. Field et al.* angewendet, um bei Pentaphenylcymantren einen Carbonylliganden mit Dimethylphenylphosphan zu substituieren.^[70] Der allgemeine Syntheseweg ist dabei in Abbildung 17 dargestellt.

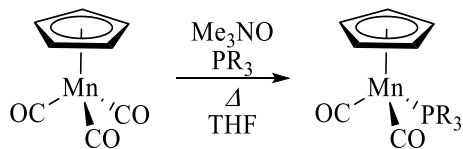


Abbildung 17: Alternative Darstellung der Phosphanverbindungen über die Reaktion mit Trimethylamin-*N*-oxid.

Dieser Syntheseweg bietet den Vorteil, dass es nicht nötig ist, dass jeweilige Edukt über Stunden mit energiereichem Licht zu bestrahlen, damit so für lichtempfindliche Verbindungen eine höhere Ausbeute zu erwarten wäre.

3.2 Darstellung der Halogenderivate von Dicarboxylcyclopentadienyl-triphenylphosphanmangan(I) 2

3.2.1 Allgemeines zu den Fluorderivaten von 2

Im Gegensatz zu den anderen Halogenen sind nur wenige einfach und noch viel weniger mehrfach fluorierte Metallocenverbindungen erfolgreich synthetisiert worden. Ein besonderes Synthesziel stellten dabei die perhalogenierten Verbindungen dar. Während die erste Darstellung von Decachlorferrocen bereits 1969 von *Hedberg* und *Rosenberg* erfolgte, ist es bis jetzt nicht gelungen, ein Decafluorferrocen zu synthetisieren.^[71] Das am weitesten fluorierte Ferrocen stellt das 2015 von *K. Sünkel et al.*, wie in Abbildung 18 dargestellt, synthetisierte 1,2,3,4,5,-Pentafluorferrocen dar.^[72]

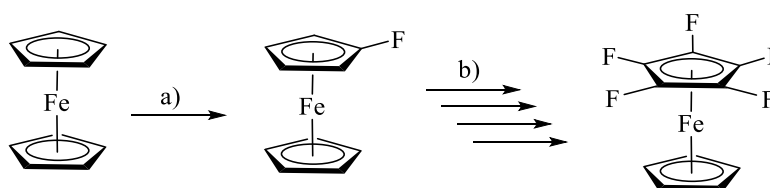


Abbildung 18: Darstellung von Pentafluorferrocen nach *Sünkel et al.*, a) 1) *t*BuLi/KOtBu/THF, 2) NFSI, b) 1) *n*BuLi/TMP/THF, 2) NFSI bei -78 °C.^[72]

Als ein für die Fluorierung von Metallocenen geeignetes Elektrophil erwies sich *N*-Fluorbenzolsulfonimid (NFSI). Die Fluorierung gestaltete sich dabei als schwieriger, als es bei den anderen Halogenen der Fall ist. Diese sind im Gegensatz zu den fluorierten Verbindungen in einer sehr guten Ausbeute von über 90 % und einem sehr guten Produkt zu Edukt Verhältnis von bis zu 99 % darstellbar. *K. Sünkel et al.* geben bei der Synthese von Monofluorferrocen eine Ausbeute von 50 % mit einem Rest von unreaktiertem Ferrocen von 20 % an.^[72] Diese Ausbeute konnte, wie weitere Arbeiten im Arbeitskreis zeigten, durch eine Reduzierung der Reaktionstemperatur auf -100 °C bei der schrittweisen Zugabe von NFSI auf 71 % ohne einen Rest von unreaktiertem Ferrocen gesteigert werden.^[73]

Die einzig in der Literatur bekannte fluorierte Cymantrenverbindung ist das Fluorcymantren, welches 1964 von *M. Cais* und *N. Narkis* dargestellt wurde.^[74] In der von ihnen durchgeführten Synthese wird Aminocymantren zunächst im Chlorwasserstoffstrom und anschließend mit Tetrafluorborsäure umgesetzt und Fluorcymantren in einer eher geringen Ausbeute von 27 %

erhalten.^[74] Während sich ältere Arbeiten im Arbeitskreis unter anderem mit dem Fluorieren von Cymantren **1** beschäftigt hatte, sollten in dieser Arbeit u. a. die fluorierten Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanverbindungen dargestellt werden.^[75]

3.2.2 Allgemeines zu den weiteren Halogenderivaten

Im Gegensatz zu den fluorierten Verbindungen zählten die mit den weiteren Halogenen am Cyclopentadienylring substituierten Sandwich- bzw. Halbsandwich-Komplexe zu den in der Literatur mit am meisten beschriebenen Metallocenen.^[76] So ist neben dem monochlorierten,^[77] bromierten^[77] und iodierten^[69b] Derivat von **2** auch noch die perchlorierte Verbindung^[78] in der Literatur beschrieben. Diese wurden durchgängig über die Methode (Abbildung 16: 2. Darstellungsrouten) dargestellt, bei welcher die am Cyclopentadienylring äquivalent substituierte Cymantrenverbindung mit energiereichem Licht bestrahlt wurde, um einen Carbonylliganden gegen das jeweilige Phosphan zu substituieren. Während die Chlorverbindungen mehr als reine Zielverbindungen anzusehen waren, ergaben sich für die Brom- bzw. Iodderivate potentielle Anwendungen als Precursor-Verbindungen. Es bot sich, wie auch später in dieser Arbeit angewandt, für die Bromverbindungen die Möglichkeit, unter milden Bedingungen einen Brom/Lithium-Austausch durchzuführen und daraufhin auf diesem Reaktionsweg durch die Wahl von verschiedenen Elektrophilen eine Vielzahl an Substitutionsmöglichkeiten anzuvisieren. Dieser Syntheseweg wurde in älteren Arbeiten bzw. Publikationen vor allem bei der stufenweisen Synthese von perfunktionalisierten Verbindungen mit elektronenschiebenden Liganden, wie den Silanen^[57b,79] (Abbildung 19) oder den entsprechenden Alkylthioethern,^[57c] verwendet.

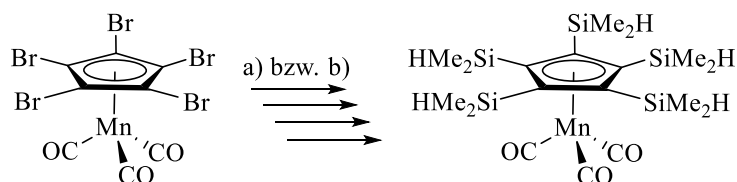


Abbildung 19: Darstellung von Pentakis(dimethylsilyl)cyclopentadienylcymantren; a) 2 eq *n*BuLi, 2 eq SiMe₂HCl, THF, -78 °C; b) 1 eq *n*BuLi, 1 eq SiMe₂HCl, THF, -78 °C.^[79]

Durch diesen Umstand gehörten die Bromverbindungen unter den Halogenderivaten auch zu den am meisten erforschten und in der Literatur mit am häufigsten verwendeten Metallocenverbindungen. Die Iodverbindungen wurden dagegen als Precursorverbindungen

verwendet, um über Kupplungsreaktionen Alkyl- bzw. Arylreste am Cyclopentadienylring zu substituieren.

Für die Darstellung von perhalogenierten Metallocenen wurden, neben der in dieser Arbeit angewandten stufenweise durchgeführten Substitution, in der Literatur zwei verschiedene Synthesen angewandt. Zum einen wurden die Cyclopentadienylringe von den jeweiligen Metallocenen, wie in Abbildung 20 am Beispiel von Cymantren **1** als Edukt dargestellt, mittels Quecksilberacetat oder Quecksilberbis(trifluoracetat) permetalliert und anschließend mit Kupfer(II)chlorid bzw. -bromid oder mit Kaliumtriiodid umgesetzt, um zu den perhalogenierten Verbindungen zu gelangen.^[80]

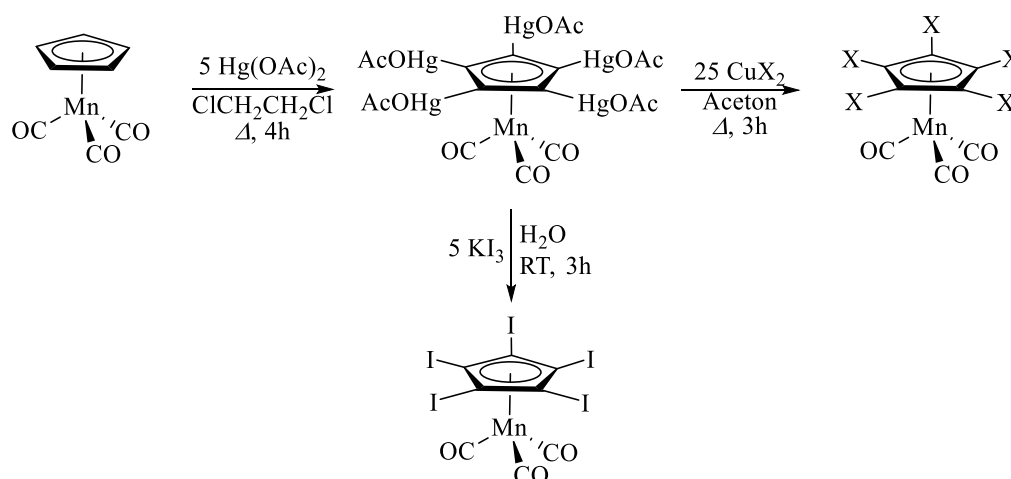


Abbildung 20: Darstellung von perhalogenierten Cymantrenverbindungen mittels Quecksilber(II)acetat; X = Cl, Br.^[80]

Der Nachteil dieses Syntheseweges war neben der unkontrollierten Metallierung, welche zu keinem reinen Produkt führte, vor allem die hohe Giftigkeit von Quecksilber für Mensch und Natur. Einen weiteren Ansatz verfolgten *Reimer* und *Shaver* sowie *Herrmann* und *Huber*.^[81] Bei diesem wurde zunächst Diazocyclopentadien halogeniert und anschließend mit einem Metallcarbonylhalogenid, wie Brompentacarbonylmangan(I), umgesetzt (Abbildung 21).

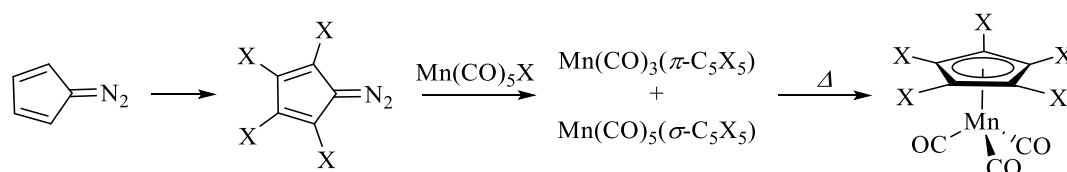


Abbildung 21: Darstellung von perhalogenierten Cymantrenverbindungen über Diazocyclopentadien; X = Cl, Br.^[81]

Die treibende Kraft der Reaktion war neben der Entstehung von Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid auch die Aromatisierungstendenz des Cyclopentadienylringes. Als Zwischenprodukt wurde das monohapto an den Cp-Ring gebundene Manganpentacarbonyl, welches unter milden Reaktionsbedingungen isoliert werden kann, gebildet.^[81]

In dieser Arbeit wurde auf die, wie in Abbildung 20 und Abbildung 21 dargestellte, Synthese der perhalogenierten Verbindungen verzichtet, da diese Cymantrenderivate für die Bestrahlung zur Darstellung der Phosphanverbindungen in den allermeisten Fällen nicht stabil genug waren. Zudem sollte untersucht werden, ob die hier beschriebenen Cymantrenderivate für Substitutionsreaktionen mittels Lithiumbasen zugänglich waren, um so eine größere Bandbreite an Verbindungen darzustellen.

3.2.3 Allgemeines zur Lithiierung mit Lithiumorganyle

Die erste literaturbekannte Darstellung eines Lithiumorganyls wurden bereits 1917 von *W. Schlenk* und *J. Holtz* durch die Umsetzung von elementarem Lithium mit Quecksilberorganyle beschrieben.^[82] Dank der Arbeiten von *K. Ziegler et al.* von 1930 wurden die Lithiumverbindungen durch die Synthese über die Alkyl- und Arylhalogenide mit Lithium für eine breitere Anwendung zugänglich.^[3a] Die Möglichkeit der, in dieser Arbeit angewandten, Halogen-Metall-Austauschreaktion und die aromatische Lithiierung wurde unabhängig kurz nacheinander von *Wittig* und *Gilman* nachgewiesen.^[3b,83] In dieser Arbeit wurden für die durchgeführten Metallierungsreaktionen die in Abbildung 22 dargestellten Lithiumbasen verwendet.

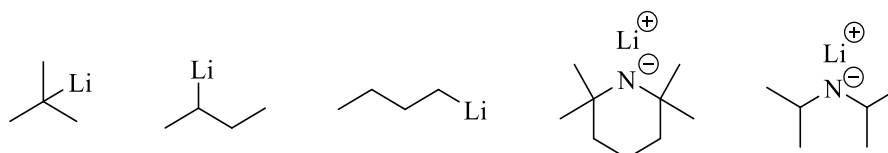


Abbildung 22: Verwendete Lithiumbasen; *t*BuLi, *s*BuLi, *n*BuLi, LiTMP, LDA (von links).

Die Basizität von den abgebildeten Lithiumorganyle wurde von links nach rechts schwächer (Tabelle 2).

Tabelle 2: pKs-Werte (in DMSO) der zu den verwendeten Lithium-Basen korrespondierenden C-H und N-H -Säuren.

Base	<i>t</i> BuLi	<i>s</i> BuLi	<i>n</i> BuLi	LiTMP	LDA
korrespondierende Säure	<i>t</i> BuH	<i>s</i> BuH	<i>n</i> BuH	TMP	Diisopropylamin
pKs	53	51	50	37.1	35.7

3.2.4 Darstellung von fluorierten Cymantrenverbindungen

Zunächst wurde, wie auch bei den weiteren Halogenverbindungen üblich, versucht, die Cymantrenverbindung, wie in Abbildung 23 dargestellt, mit *n*BuLi bei -78 °C in THF zu lithieren und anschließend für die Fluorierung mit NFSI umzusetzen.^[56,72]



Abbildung 23: Darstellung von Fluorcymantren 5.

Die erhaltenen Ausbeuten waren, wie auch bei der Synthese von Fluorferrocen bei einer Reaktionstemperatur von -78 °C von *Sünkel et al.*, mit 50 % und einem bei der Synthese nicht umgesetzten Rest vom Edukt von 20 % nicht zufriedenstellend.^[72] Es erwies sich als schwierig bis nicht möglich, die verschieden stark halogenierten Cymantrenverbindungen chromatographisch voneinander zu trennen. Um eine bessere Ausbeute an ProduktVerhältnis zu erreichen, wurden die Reaktionsparameter verändert und die Reaktionsprodukte NMR-spektroskopisch untersucht. So führte eine Erhöhung der Äquivalente an *n*BuLi bzw. an NFSI zu einer deutlichen Verbesserung der Ausbeute. Ebenso erwies es sich als hilfreich, die Temperatur für die Zugabe des Elektrophils von -78 °C auf -100 °C zu senken, da bei der Zugabe von NFSI eine deutlich erkennbare Wärmeentwicklung einsetzte. Allerdings wurde neben der mono- auch die difluorierte Cymantrenverbindung in einem nicht geringen Anteil von 20 % erhalten.

3.2.5 Darstellung von fluorierten Derivaten von **2**

3.2.5.1 Darstellung von **6**

Ein Ziel dieser Arbeit war es, ein Carbonyl vom Cymantren **1** gegen einen Phosphanliganden zu substituieren, um zu dessen Triarylphosphanverbindung zu gelangen. Für die Fluorverbindungen wurde Triphenylphosphan, das in der Literatur verbreitetste Phosphan, gewählt. Wie in Abbildung 16 dargestellt, wurden verschiedene Syntheserouten für die Darstellung von Dicarboxyl(fluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **6** getestet. Die Fluorierung von Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** konnte dadurch erreicht werden, dass man **2** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF, wie in Abbildung 24 dargestellt, mit $n\text{BuLi}$ umsetzte und anschließend NFSI zu der Reaktionslösung hinzufügte.

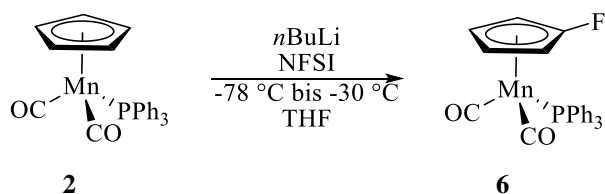


Abbildung 24: Darstellung von Dicarboxyl(fluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **6** aus Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2**.

Die Ausbeute, sowie die Menge an gewonnenem Produkt im Vergleich zum zurückgewonnenen Edukt konnte dadurch gesteigert werden, indem die Reaktionslösung vor der Elektrophilzugabe langsam bis auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und anschließend für die Zugabe von NFSI wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wurde. Ein großer Überschuss an NFSI, wie er bei der Darstellung von Monofluorcymantren **5** noch hilfreich war, führte je nach Größe des Überschusses zu einer teilweisen bis vollständigen Zersetzung von Produkt und Edukt. Als Zersetzungsprodukt konnte über $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie die Bildung von Difluortriphenylphosphoran beobachtet werden. Bei der alternativen Syntheseroute erfolgte die Substitution vom Carbonyl- gegen den Phosphanliganden, wie in Abbildung 25 dargestellt, durch die Bestrahlung von Fluorcymantren **5**.

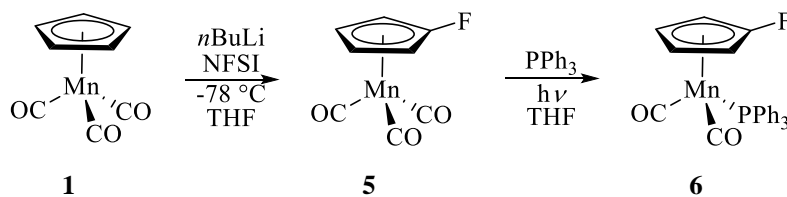


Abbildung 25: Darstellung von Dicarbonyl(fluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **6** aus Fluorcymantren **5**.

Der Ligandenaustausch von **5** erfolgte dabei wesentlich schneller und vollständiger im Vergleich zu der Umsetzung von Cymantren **1** zu **2**. Dadurch konnte **6** fast sauber aus einem Gemisch von Fluorcymantren **5** und etwas Cymantren **1** erhalten werden. Die oben beschriebene Zersetzungsreaktion konnte ebenfalls zur Aufreinigung von unterschiedlich stark fluorierten Verbindungen eingesetzt werden, wenn nur eine geringere Verunreinigung vorlag. So wurde jeweils das weniger stark fluorierte Produkt leicht bevorzugt zersetzt, wodurch unter Produktverlusten kleinere Mengen an Edukt entfernt werden konnten. Ein vergleichbarer Ansatz zur Aufreinigung von Produktgemischen wird bei Ferrocenverbindungen mittels der oxidativen Aufreinigung erreicht.^[84] Dafür wurden die Produkte z.B. in Diethylether gelöst und mit verschiedenen stark konzentrierten wässrigen Lösungen von Eisen(III)chlorid extrahiert.^[84] **6** konnte durch beide Syntheserouten erfolgreich dargestellt werden, wobei die Darstellungsmethode auf dem in Abbildung 25 gezeigten Reaktionsweg mit einer Gesamtausbeute von 47 % das bessere Ergebnis erzielte. **6** wurde NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert.

3.2.5.2 Darstellung von höherfluorierten Derivaten von **2**

Von der monofluorierten Verbindung **6** ausgehend sollten in dieser Arbeit die höher fluorierten Derivate dargestellt werden. Für diese Synthesen wurde in der Literatur bei Cymantren- und Ferrocenverbindungen üblicherweise frisch hergestelltes LiTMP bei -78°C bzw. -30°C benötigt und über mehrere Stunden zur Reaktion gebracht.^[56,85] Bei den in dieser Arbeit dargestellten mehrfach halogenierten Verbindungen war es ausreichend, die etwas schwächere Lithiumbase LDA bei -78°C in THF mit einer Reaktionszeit von zwei Stunden zu verwenden. Die erhaltenen Ausbeuten lagen mit 74 % für **7** und 65 % für **8** allerdings etwas unter denen, die mit den anderen Halogenen erreicht wurden. Das dürfte auf die generell schlechteren Ausbeuten der Fluorierungen und der teilweisen Bildung von Difluortriphenylphosphoran zurückzuführen sein. Die Synthese von **7** und **8** ist in Abbildung 26 dargestellt.

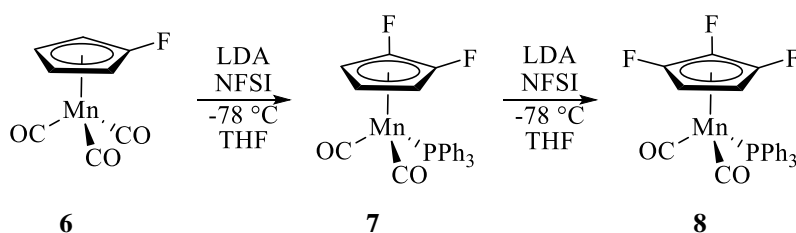


Abbildung 26: Darstellung von Dicarbonyl(1,2-difluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **7** und Dicarbonyl(1,2,3-trifluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **8**.

Anders als bei den vorher angesprochenen Reaktionen der Cymantren- und Ferrocenderivate wurden sämtliche Edukte ausschließlich in *ortho*-Position lithiiert und anschließend mit dem Elektrophil substituiert.^[55c] Die hier dargestellten Cymantrenverbindungen reagieren somit unter mildereren Bedingungen mit Lithiumbasen. Außerdem bildeten sich bei der Darstellung keine unerwünschten, chromatographisch nicht trennbare, Produktgemische.

7 und **8** wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von **7** und **8** Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.2.5.3 Molekülstruktur von **7**

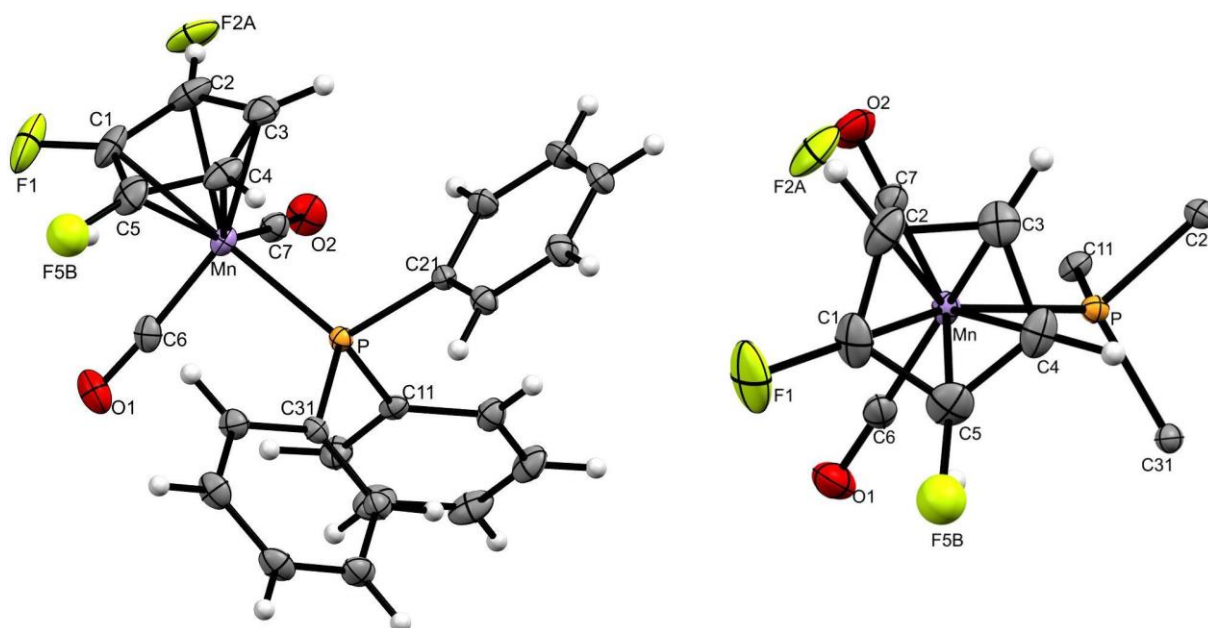


Abbildung 27: Molekülstruktur von **7** (links); ein Fluoratom ist über die zwei Lagen F2A (75 %) und F5B (25 %) fehlgeordnet; in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Molekülen in einer Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 27 (links) dargestellt. Die Fluoratome liegen mit 0.067 \AA (F1), 0.090 \AA (F2A) und 0.152 \AA (F5B) leicht oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylringes. Die C-F-Bindungslänge von F1 befindet sich im üblichen Bereich (Tabelle 3).^[72,86] Das zweite Fluoratom ist über die zwei Lagen F2A (75 %) und F5B (25 %) fehlgeordnet. Die Fluoratome befinden sich, wie in Abbildung 27 (rechts) ersichtlich, mit einem Torsionswinkel von -160.16° (P-Mn-Ct-F1), 130.02° (P-Mn-Ct-F2B) und -91.17° (P-Mn-Ct-F5B) auf der zum Triphenylphosphan abgewandten Seite des Cp-Rings.

3.2.5.4 Molekülstruktur von **8**

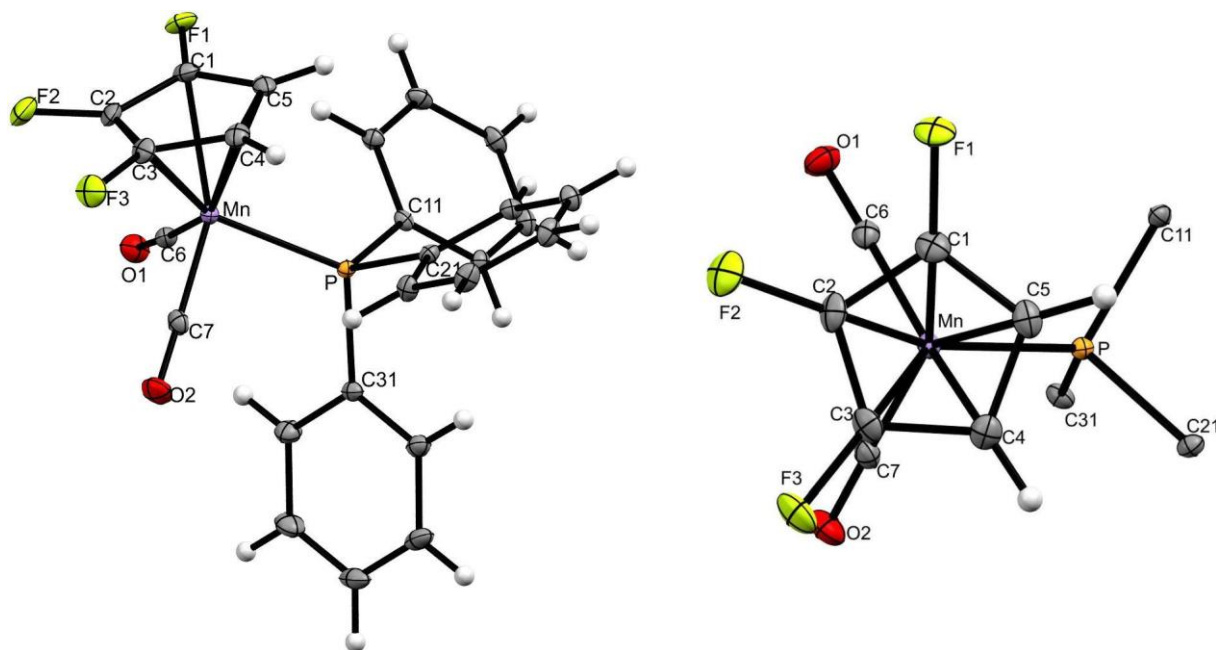


Abbildung 28: Molekülstruktur von **8** (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

8 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 28 (links) dargestellt. Die Fluoratome liegen 0.092 \AA (F1), 0.078 \AA (F2) und 0.086 \AA (F3) leicht oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylringes. Die C-F-Bindungslängen der Fluoratome befinden sich im üblichen Bereich (Tabelle 3).^[72,86] Die Fluoratome befinden sich, wie in Abbildung 28 (rechts) ersichtlich, mit einem Torsionswinkel von 90.09° (P-Mn-Ct-F1), 161.70° (P-Mn-Ct-F2) und -127.06° (P-Mn-Ct-F3) auf der zum Triphenylphosphan abgewandten Seite des Cp-Rings.

3.2.5.5 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 7 und 8

Sämtliche Substituenten befinden sich mit einem möglichst großen Abstand zum Triphenylphosphan oberhalb der vom Cyclopentadienyl aufgespannten Ringebene. Für die Abstände zwischen dem Mangan- und dem Phosphoratom sowie vom Manganatom zum Cp-Ring ergaben sich keine signifikanten Änderungen bzw. Tendenzen. Dies könnte mit der Fehlordnung des Cp-Ringes von **7** sowie den unterschiedlichen Messtemperaturen zusammenhängen, welche eine genauere Vergleichbarkeit der Messergebnisse verhindert.

In Tabelle 3 wurden die wichtigsten Abstände von den dargestellten fluorierten Produkten **7** und **8** und deren vorher besprochenen Kristallstrukturen für eine bessere Übersichtlichkeit zusammengefasst.

Tabelle 3: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 7 und 8.

Verbindung	7	8
Bindungslängen [Å]		
Mn-Cp	1.768	1.764
Mn-P	2.2375(7)	2.239(1)
Mn-C6	1.774(3)	1.784(2)
Mn-C7	1.768(2)	1.781(2)
C6-O1	1.159(5)	1.155(3)
C7-O2	1.160(3)	1.158(3)
C-F1	1.342	1.374(3)
C-F2	1.302(3) ^[I] , 1.18(1) ^[II]	1.360(5)
C-F3		1.335(3)
Bindungs- und Torsionswinkel [°]		
P-Mn-Ct-F1	-160.16	90.09
P-Mn-Ct-F2	130.02 ^[I] , -91.17 ^[II]	161.70
P-Mn-Ct-F3		-127.06

[I] Fluoratom mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % (F2A).

[II] Fluoratom mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 % (F5B).

Intramolekulare Abstände [Å]		
F1...ECp	0.067	0.092
F2...ECp	0.090 ^[I] , 0.152 ^[III]	0.078
F3...ECp		0.086

3.2.5.6 Spektroskopische Charakterisierung der fluorierten Derivate von 2

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Banden für die fluorierten Produkte sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen für die Verbindungen 6 bis 8.

Verbindung	2	6	7	8
IR (KBr) [cm^{-1}]	1920	1938	1940	1946
	1857	1870	1878	1887

Bei den IR-spektroskopischen Charakterisierungen der Verbindungen **6** bis **8** konnte mit steigendem Substitutionsgrad an elektronenziehenden Substituenten am Cyclopentadienylring eine Verschiebung der beiden starken Carbonyl-Banden in Richtung höherer Wellenzahlen beobachtet werden.

Bei den NMR-spektroskopischen Charakterisierungen der fluorierten Derivate **6** bis **8** zeigten sowohl die aufgenommenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{19}F - als auch die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eine fortlaufende Verschiebung für die jeweiligen Signale der fluortragenden Kohlenstoffatome, der Fluoratome bzw. das Phosphoratom zu Werten des höheren Feldes. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum waren diverse $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/^{19}\text{F}$ -Kopplungen ($^1J_{\text{C-F}}$, $^3J_{\text{C-F}}$) erkennbar. Die Kopplungen für die $^1J_{\text{C-F}}$ -Kopplungen befanden sich mit einer Größenordnung von 271.2 Hz bis 276.1 Hz in dem Bereich, welchen *S. Weigand* in seiner Dissertation für die $^1J_{\text{C-F}}$ mit 273.0 Hz in 1-Fluor-2-(2-pyridyl)-ferrocen angegeben hatte.^[87] Eine weitere Kopplung in den erhaltenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde durch die Kopplung zwischen dem Phosphoratom und den *ipso*-, *ortho*- und *meta*-ständigen Kohlenstoffatomen in den Phenylringen vom Triphenylphosphan erhalten. Die Signale für die beiden Carbonyle und der *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe am Triphenylphosphan wurden mit steigendem Substitutionsgrad zu Werten des tieferen Feldes verschoben. Die Verschiebung der Signale in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu Werten des höheren Feldes hatte

zwischen dem unsubstituierten Edukt **2** und den Verbindungen **6** bis **8** in einem ähnlichen Abstand pro substituiertem Fluoratom. Die wichtigsten NMR-Signale der Verbindungen **6** bis **8** sowie für **2** wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Wichtige NMR-Signale und Kopplungen der Verbindungen 6 bis 8 in CDCl₃.

Verbindung	2	6	7	8 (F2)	8 (F1, F3)
¹ H (Cp)					
	4.31	4.23 3.94	4.31 3.48		3.44
¹³ C{ ¹ H}					
δ (CF) [ppm]		142.9 (d)	127.6 (dd)	123.8 (ddd)	114.7 (dt)
¹ J _{C-F} [Hz]		271.1	272.4	276.1	274.2
³ J _{C-F} [Hz]			10.9	8.2	11.2
⁵ J _{C-F} [Hz]				3.9	
δ (CO) [ppm]	232.8	231.6	230.5		229.0
J _{C-P} (CO) [Hz]	26.8	23.6	22.6		22.5
δ (iC) [ppm]	138.2	137.7	137.1		136.5
J _{C-P} (iC) [Hz]	40.4	40.8	41.7		42.3
¹⁹ F					
δ [ppm]		-171.10		-203.69 (td)	-187.80 (d)
J _{F-F} [Hz]				17.9, 3.7	18.0
³¹ P{ ¹ H}					
δ [ppm]	93.1	91.6	88.5		87.8

3.2.5.7 Darstellung von höherfunktionalisierten Derivaten von **2** ausgehend von **8**

Von **8** ausgehend wurde, wie in Abbildung 29 dargestellt, weiter versucht, die restlichen beiden Protonen am Cyclopentadienylring mit LDA gegen Fluor zu substituieren.

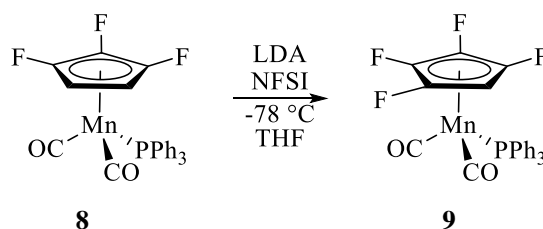


Abbildung 29: Versuchte Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **9**.

Allerdings wurde bei der Reaktion mit LDA hauptsächlich das unreaktierte Edukt **8** zurückgewonnen. Des Weiteren erhielt man sehr wenig vierfach fluoriertes Produkt **9** und wenig von einem Nebenprodukt **10** (Abbildung 30), bei welchem der Benzosulfonylrest vom NFSI an den Cyclopentadienylring übertragen wurde.

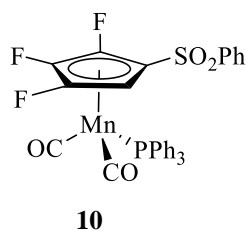


Abbildung 30: Nebenprodukt bei der versuchten Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **9**.

Die Bildung der Sulfonylverbindung **10** wurde ebenso bei Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe und von *M. S. Inkpen et al.* bei der Fluorierung von Ferrocen beobachtet.^[88] Dicarbonyl(2,3,4-trifluor-1-sulfonylcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **10** konnte durch die geringere Kristallisationstendenz leider nicht durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden, sondern konnte durch NMR-spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Der Grund für die, wie in Abbildung 29 dargestellt, nicht stattfindende Substitution des Protons durch Fluor zur Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **9** dürfte an der Größe von NFSI liegen. Die sterischen Einschränkungen, welche das Elektrophil an dem Lithium/Fluor Austausch hindert, waren bereits in der Kristallstruktur von der dreifach fluorierten Verbindung **8** ersichtlich (Abbildung 28). Dabei befanden sich die zwei

verbliebenen Protonen am Cyclopentadienylring genau oberhalb vom Triphenylphosphan und lassen dem Elektrophil somit keinen Platz für eine elektrophile Substitution.

Dass die erfolgreiche Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **9** (Abbildung 29) an der Reaktion der Lithiumverbindung mit NFSI gescheitert ist, konnte überdies dadurch gezeigt werden, dass die Reaktion von der lithiierten Verbindung mit Hexachlorethan wie erwartet zu Dicarbonyl(1-chlor-2,3,4-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **11** als Produkt ablief. Die durchgeführte Synthese von **11** und die Weiterreaktion zu dem am Cyclopentadienylring perfunktionalisierten Derivat **12** sind in Abbildung 31 dargestellt.

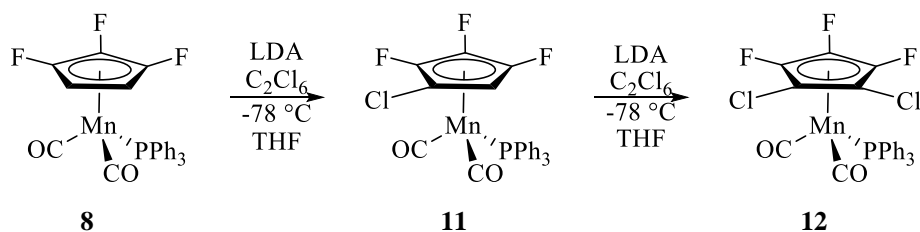


Abbildung 31: Weitere Umsetzung der trifluorierten Verbindung **8** mit LDA und C_2Cl_6 zu **11** und **12**.

Ein zweifacher Überschuss an LDA und Elektrophil führte anders als bei den am Cp-Ring ausschließlich mit Chlor- oder Brom-substituierten Derivaten nicht zu einer direkten Darstellung von Dicarbonyl(1,2-dichlor-3,4,5-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **12** aus Dicarbonyl(1,2,3-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **8**. Es bildete sich neben Dicarbonyl(1-chlor-2,3,4-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **11** nur zu einem geringen Anteil das perhalogenierte Produkt **12**. Um die perhalogenierte Verbindung **12** zu synthetisieren, wurde **11** mit LDA und Hexachlorethan umgesetzt. Die Ausbeute betrug 83 % für die Darstellung von **11** und 80 % für die Synthese von **12**.

11 und **12** wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von der perhalogenierten Verbindung **12** Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.2.5.8 Molekülstruktur von 12

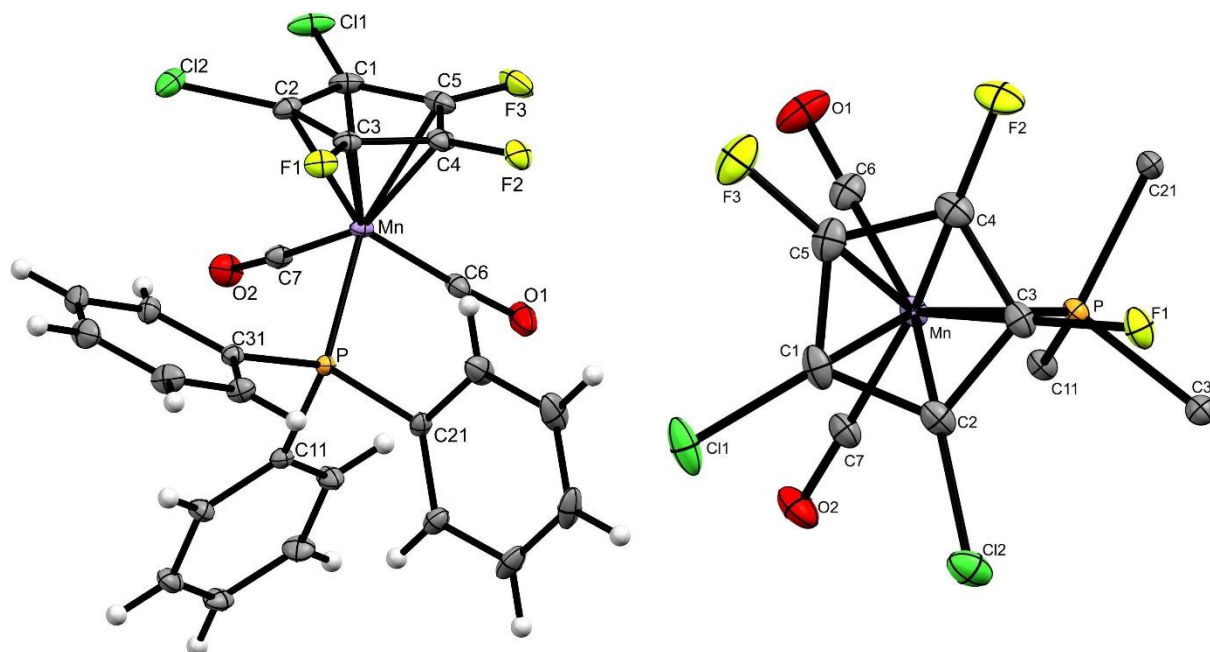


Abbildung 32: Molekülstruktur von 12 (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

12 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 32 (links) dargestellt. Die Kohlenstoff/Fluor und Kohlenstoff/Chlor Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 6).^[72,86,89] Oberhalb vom Triphenylphosphan befindet sich ein an den Cyclopentadienylring gebundenes Fluoratom.

Tabelle 6: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus der Kristallstruktur von 12.

12		12	
Bindungslängen [Å]		Intramolekulare Abstände [Å]	
Mn-Cp	1.749	C11...ECp	0.204
Mn-P	2.2703(4)	C12...ECp	0.215
Mn-C6	1.786(2)	F1...ECp	0.135
Mn-C7	1.805(1)	F2...ECp	0.171
C6-O1	1.152(3)	F3...ECp	0.090
C7-O2	1.143(2)		
C1-Cl1	1.709(2)		

		Bindungs- und Torsionswinkel [°]	
C2-Cl2	1.706(2)	P-Mn-Ct-C11	-149.31
C3-F1	1.331(2)	P-Mn-Ct-C12	-77.35
C4-F2	1.340(2)	P-Mn-Ct-F1	-4.38
C5-F3	1.343(2)	P-Mn-Ct-F2	67.45
		P-Mn-Ct-F3	139.05

Im Vergleich zu dem Trifluorderivat **8** hat sich bei **12** der Abstand zwischen dem Manganatom und dem Cp-Ring von 1.764 Å auf 1.749 Å verkürzt. Die Bindungslänge zwischen dem Mangan- und dem Phosphoratom wurde dagegen von 2.239(1) Å auf 2.2703(4) Å deutlich verlängert.

3.2.5.9 Spektroskopische Charakterisierung der fluorierten Derivate von **2**

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Signale für die mit Fluor und Chlor funktionalisierten Derivate von **2** sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen für die Verbindungen **11 und **12**.**

Verbindung	8 ^[III]	11	12
IR (ATR) [cm ⁻¹]	1946	1957	1962
	1887	1900	1903

Bei den IR-spektroskopischen Charakterisierungen der Verbindungen **11** und **12** konnte mit steigendem Substitutionsgrad an elektronenziehenden Substituenten am Cyclopentadienylring eine weitere Verschiebung der beiden starken Carbonyl-Banden in Richtung höherer Wellenzahlen beobachtet werden.

In den ¹⁹F-NMR-Spektren für die mit unterschiedlichen Halogenen substituierten Derivate **11** und **12** konnte im Vergleich zu dem Trifluorderivat **8** eine weitere Verschiebung der einzelnen Signale zu Werten des höheren Feldes beobachtet werden. Wie bei den chlorierten und bromierten Derivaten von **2** waren diese Verschiebungen des Signales zwischen den vierfach- und fünfach-substituierten Derivaten größer als zwischen niedrigeren Funktionalisierungsgraden

[III] **8** wurde als KBr-Presslig gemessen.

des Cyclopentadienylringes. Die Signale aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **8** (CDCl_3), **11** (C_6D_6) und **12** (CDCl_3).

Verbindung	8	11	12
δ [ppm]	87.8	85.3	81.4

3.2.5.10 Fluorierung mit verschiedenen Elektrophilen

Aus dem Grund, dass die Umsetzung mit Hexachlorethan zu den mit Fluor und Chlor substituierten Derivaten **11** und **12** führte, wurde versucht, ein sterisch weniger anspruchvolles Fluorierungsmittel als NFSI für einen erfolgreichen Lithium/Fluoraustausch zu finden. Als nicht erfolgreich erwiesen sich dabei Xenondifluorid und Selektfluor[®] (Abbildung 33).^[90]

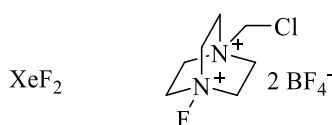


Abbildung 33: Mögliche alternative Fluorierungsmittel; Xenondifluorid (links), Selektfluor[®] (rechts).

Bei diesen Umsetzungen wurde als Reaktionsprodukt jeweils lediglich das Edukt zurückgewonnen.

3.2.6 Darstellung von chlorierten Derivaten von **2**

3.2.6.1 Darstellung von **14**

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit stellte die Synthese von chlorierten Derivaten von **2** dar. Für die Darstellung der monochlorierten Verbindung **14** wurden, wie auch für die Fluorverbindungen, verschiedene Syntheserouten auf ihre Ausbeute sowie auf ihren Umsatz zum Produkt getestet. Zum einen wurde, wie in Abbildung 34 dargestellt, zunächst versucht **2**, mittels *n*BuLi zu lithieren und anschließend mit dem Elektrophil Hexachlorethan zu chlorieren.

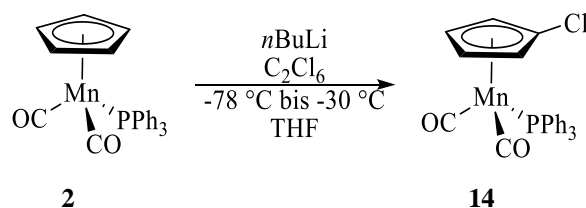


Abbildung 34: Darstellung von Dicarbyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **14** aus Dicarbylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2**.

Wie schon bei der Darstellung der monofluorierten Verbindung **6** konnte der Umsatz über diese Syntheseroute dadurch gesteigert werden, die Temperatur der Reaktionslösung während der Lithiierung von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam auf bis zu $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ansteigen zu lassen. Alternativ konnte Dicarbyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **14** auch über die Liganden-substitution vom Carbonyl zum Triphenylphosphan von **13** ausgehend dargestellt werden (Abbildung 35).

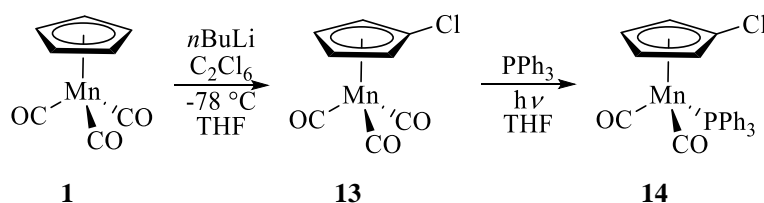


Abbildung 35: Darstellung von Dicarbyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **14** aus Chlorcymantren **13**.

Chlorcymantren **13** wurde auf dem in der Literatur beschriebenen Weg ausgehend von Cymantren **1** dargestellt.^[91] Als Elektrophil wurde bei allen Chlorierungen Hexachlorethan verwendet. Da die in dieser Arbeit synthetisierten Chlororderivate üblicherweise die besten Ausbeuten lieferten, wurde für die Darstellung von Dicarbyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **14** zusätzlich noch ein dritter alternativer, in Abbildung 36 dargestellter, Syntheseweg auf dessen Durchführbarkeit getestet.

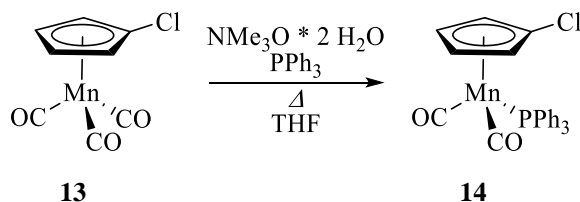


Abbildung 36: Darstellung von Dicarbyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **14** aus Chlorcymantren **13** mit Trimethylamin-*N*-oxid.

Für die oxidative Substitution wurde im Gegensatz zu *Field et al.* darauf verzichtet, das Trimethylamin-*N*-oxid vor der Verwendung zu entwässern, da es bei weiter durchgeführten Synthesen keinen signifikanten Vorteil im Vergleich zum Dihydrat zu haben schien.^[70] Bei der Darstellung kam es bereits bei Raumtemperatur zu einer Gasentwicklung. Für die erfolgreiche Synthese von Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **14** war es dennoch notwendig, die Reaktionslösung über mehrere Stunden unter Rückfluss zu erhitzen. Im Gegensatz zur Synthesemethode von **14** über die Bestrahlung von Chlormantren wurden bei der oxidativen Substitution nicht reagierte Eduktreste zurückgewonnen. Für eine bessere Übersicht sind die Ergebnisse der verschiedenen Syntheserouten in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellung von 14 aus den verschiedenen Syntheserouten.

Reaktionsweg	Abbildung 34	Abbildung 35	Abbildung 36
Gesamtausbeute [%]	41	50	23

Die monochlorierte Verbindung **14** konnte durch alle Syntheserouten erfolgreich dargestellt werden, wobei die Darstellungsmethode auf dem in Abbildung 35 dargestellten Reaktionsweg mit einer Gesamtausbeute von 50 % das beste Ergebnis erzielte. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Syntheseroute bestand darin, dass bei der Darstellung keine nicht oder nur schwer abtrennbaren Nebenprodukte entstanden sind.

Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **14** wurde NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von **14** Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.2.6.2 Molekülstruktur von 14

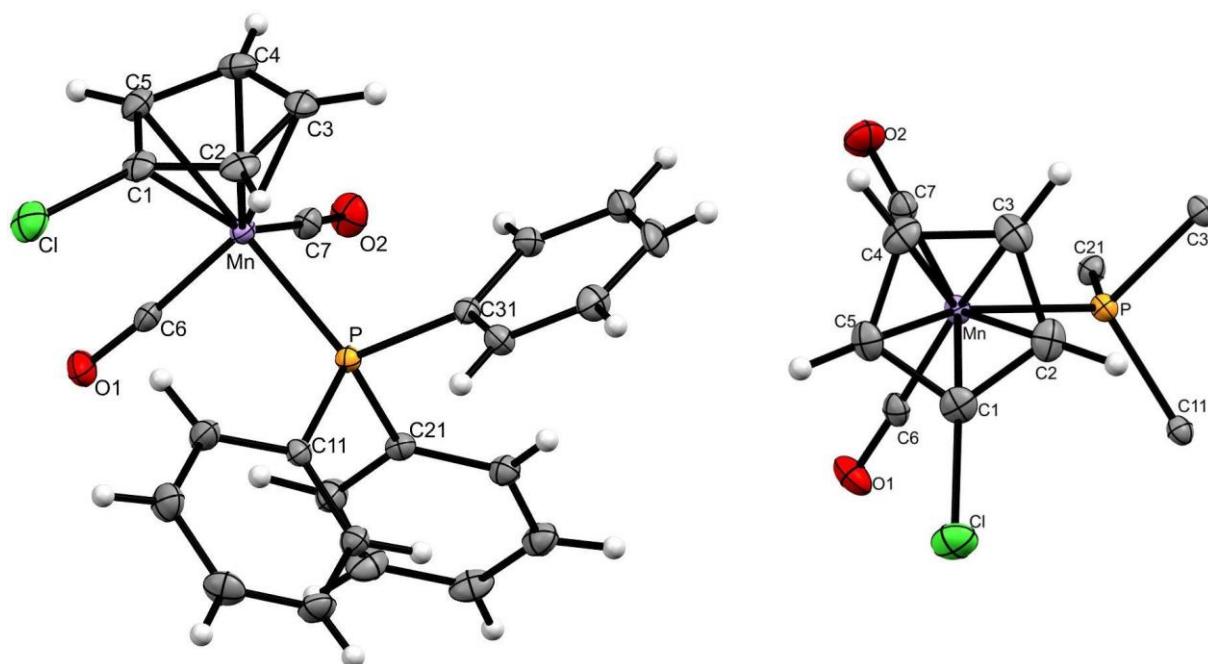


Abbildung 37: Molekülstruktur von 14 (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

14 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 37 (links) dargestellt. Die C-Cl-Bindungslänge befindet sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 13).^[89] Das Chloratom befindet sich, wie in Abbildung 37 (rechts) ersichtlich, mit einem Torsionswinkel von -91.31° (P-Mn-Ct-Cl1), im Gegensatz zu den anderen besprochenen monosubstituierten Verbindungen, nicht auf der zum Triphenylphosphan möglichst abgewandten Seite des Cp-Rings.

3.2.6.3 Darstellung von höherchlorierten Derivaten von 2

Von der einfach chlorierten Verbindung 14 ausgehend sollten in dieser Arbeit die höher chlorierten Derivate von 2 dargestellt werden. Wie bei den Darstellungen von den mehrfach fluorierten Derivaten 7 und 8 war es ausreichend, die Lithiumbase LDA bei -78°C in THF mit einer Reaktionszeit von zwei Stunden zu verwenden. Die Darstellung der mehrfach chlorierten Derivate 15 bis 17 ist in Abbildung 38 dargestellt.

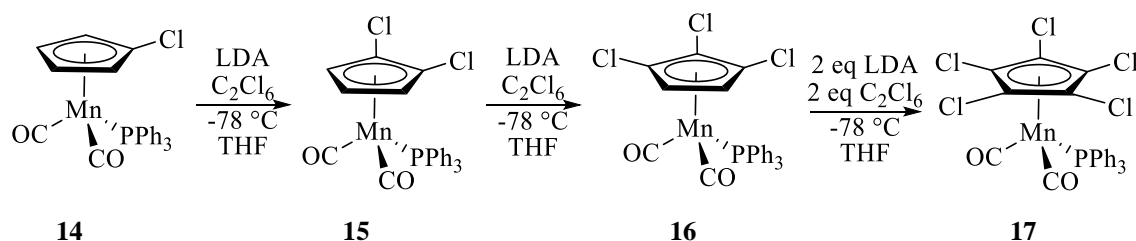


Abbildung 38: Darstellung der mehrfach chlorierten Verbindungen **15** bis **17**.

Wie schon bei den Fluorverbindungen wurden sämtliche Edukte ausschließlich in *ortho*-Position lithiiert und anschließend mit dem Elektrophil substituiert. Außerdem reagierte das Edukt vollständig zum erwünschten Produkt. Im Gegensatz zu der Darstellung der Fluorverbindungen (Kapitel 3.2.5.1 und 3.2.5.2) war es bei den in Abbildung 38 dargestellten Reaktionsschritten von Vorteil, einen geringen Überschuss an LDA und Hexachlorethan zuzugeben, um zu garantieren, dass die Umsetzung vollständig ablief. Ein Überschuss an LDA führte, im Gegensatz zu den später in dieser Arbeit durchgeführten Bromierungen und Iodierungen, ebenso nicht zu einem Produktgemisch mit höher als gewünscht substituierten Derivaten.

Das vierfach chlorierte Derivat **18** konnte auf dem oben dargestellten Syntheseweg (Abbildung 38) mit LDA nicht in einer akzeptablen Ausbeuten erhalten werden. Bei der Umsetzung von der dreifach chlorierten Verbindung **16** mit einem Äquivalent LDA und Hexachlorethan wurde fast ausschließlich das perchlorinierte Produkt **17** sowie nicht umgesetztes Edukt **16** erhalten. Um das vierfach chlorierte Produkt **18** zu synthetisieren, wurde die perchlorierte Verbindung **17**, wie in Abbildung 39 dargestellt, mit *t*BuLi für die Substitution von Chlor zu Lithium bei -78 °C in THF umgesetzt und mit Methanol anschließend protoniert.

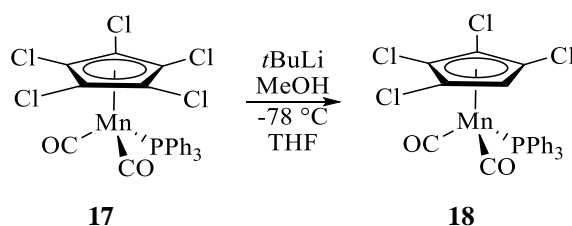


Abbildung 39: Darstellung von Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **18**.

Bei der säulenchromatischen Aufreinigung der einzelnen Produkte wurde bei den dargestellten Chlorverbindungen festgestellt, dass die chlorierten Produkte **17** und **18** einen signifikant größeren R_f -Wert besitzen als alle weiteren halogenierten Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I)-Derivate in dieser Arbeit. Der R_f -Wert für das perchlorierte Derivat **17** war

in Silicagel um ein siebenfaches größer, als der für die monochlorierte Verbindung **14**. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die einzelnen durch Dünnschichtchromatographie an Silicagel und Aluminiumoxid gemessenen R_f -Werte in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: R_f -Werte von **2 und von den chlorierten Verbindungen **13** bis **18** in *i*Hexan.**

Verbindung	2	14	15	16	18	17
R_f -Werte						
Silicagel	0.05	0.06	0.06	0.08	0.21	0.42
Aluminiumoxid	0.20	0.20	0.20	0.24	0.41	0.59

Die Darstellungen der chlorierten Derivate von Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** erfolgten in guten sowie gut reprozierbaren Ausbeuten. Die einzelnen Ausbeuten für die Darstellungen der chlorierten Derivate von **2** sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von **15 bis **18**.**

Produkt	15	16	18	17
Ausbeute [%]	83	84	65	74

Die chlorierten Verbindungen **15** bis **18** wurden über NMR- und IR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von diesen Verbindungen Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.2.6.4 Molekülstrukturen von 15 und 16

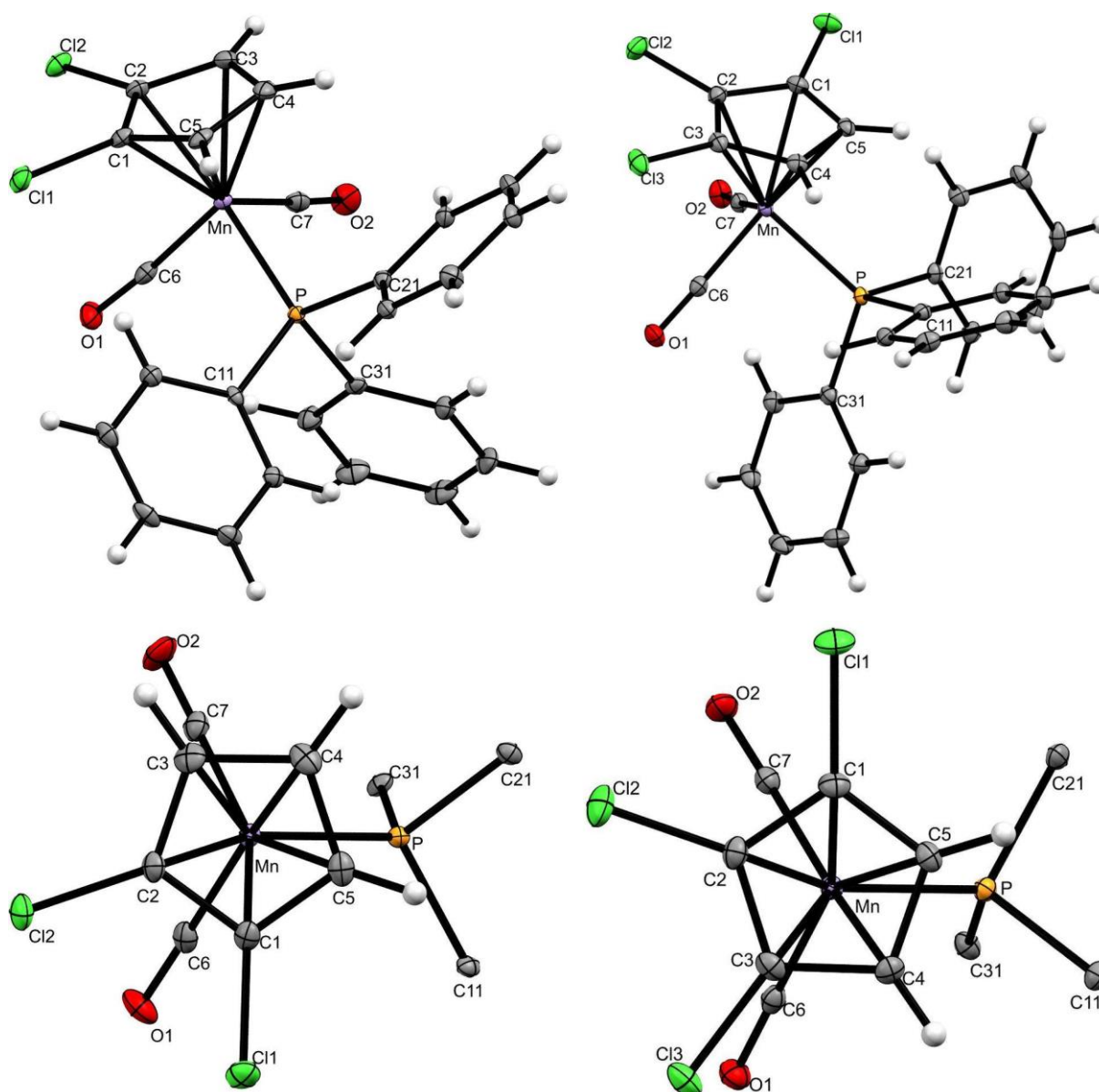


Abbildung 40: Molekülstruktur von 15 (oben links) und 16 (oben rechts); in der *top-view*-Ansicht von 15 (unten links) und 16 (unten rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

15 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, **16** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$. Die asymmetrischen Einheiten bestehen jeweils aus dem Einzelmolekül und sind in Abbildung 40 (oben) dargestellt. Die C-Cl-Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 13).^[89] Die Kristallstrukturen von **14**, **15** und **16** verbindet ein Chlorsubstituent, welcher einen Torsionswinkel zu dem Triphenylphosphan von nahezu 90° besitzt. Bei **16** ähneln die angegebenen Torsionswinkel (Tabelle 13) sehr den Winkeln, welche die Fluoratome bei der Kristallstruktur vom dreifach fluorierten Derivat **8** in Kapitel 3.2.5.4 besitzen.

3.2.6.5 Molekülstruktur von 18

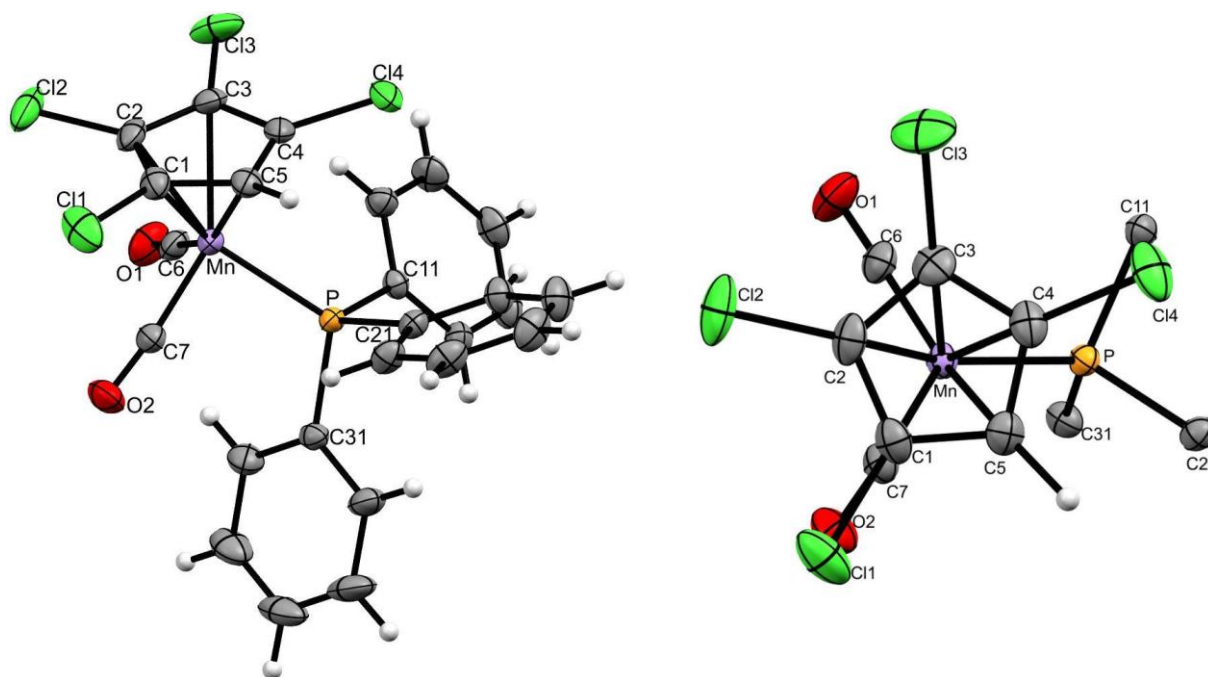


Abbildung 41: Molekülstruktur von 18 (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 41 (links) dargestellt. Die Chloratome liegen 0.160 Å (C11), 0.174 Å (C12), 0.153 Å (C13) und 0.214 Å (C14) oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylrings. Die C-Cl Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 13). Die Chloratome besitzen einen Torsionswinkel von -121.54° (P-Mn-Ct-C11), 166.99° (P-Mn-Ct-C12), 94.32° (P-Mn-Ct-C1) und 22.68° (P-Mn-Ct-C14) zu dem Triphenylphosphan. Das Proton liegt mit einem Torsionswinkel von -48.01° (P-Mn-Ct-H) etwas weiter entfernt vom Triphenylphosphan als das Chloratom C14.

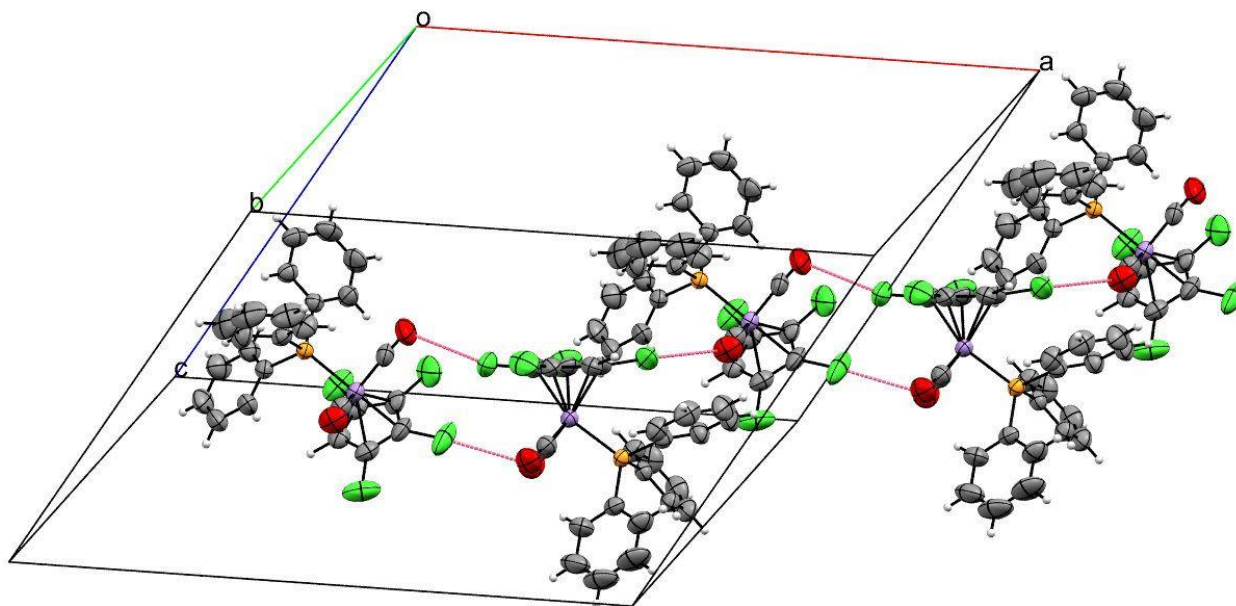


Abbildung 42: Helixförmige Anordnung von Molekülen entlang a,b -Diagonale; zur besseren Übersichtlichkeit ist nur eine Kette dargestellt.

Entlang der a,b -Diagonale bilden sich zwei gegenläufig helixförmige Ketten von Molekülen, welche über Wechselwirkungen zwischen zwei Carbonylsauerstoff- und zwei Chloratomen am Cyclopentadienylring miteinander verknüpft sind (Tabelle 12).

Tabelle 12: Wechselwirkung zwischen Chlor- und Carbonylsauerstoffatomen in der Kristallstruktur von 18.

Wechselwirkung	Länge [Å]	Länge-VdW [Å]	Symm. Op. 1	Symm. Op. 2
Cl2 \cdots O1	3.193	-0.077	x, y, z	$1-x, y, 1.5-z$
Cl4 \cdots O2	2.980	-0.290	x, y, z	$\frac{1}{2}-x, -1/2+y, 1.5-z$

3.2.6.6 Molekülstruktur von 17

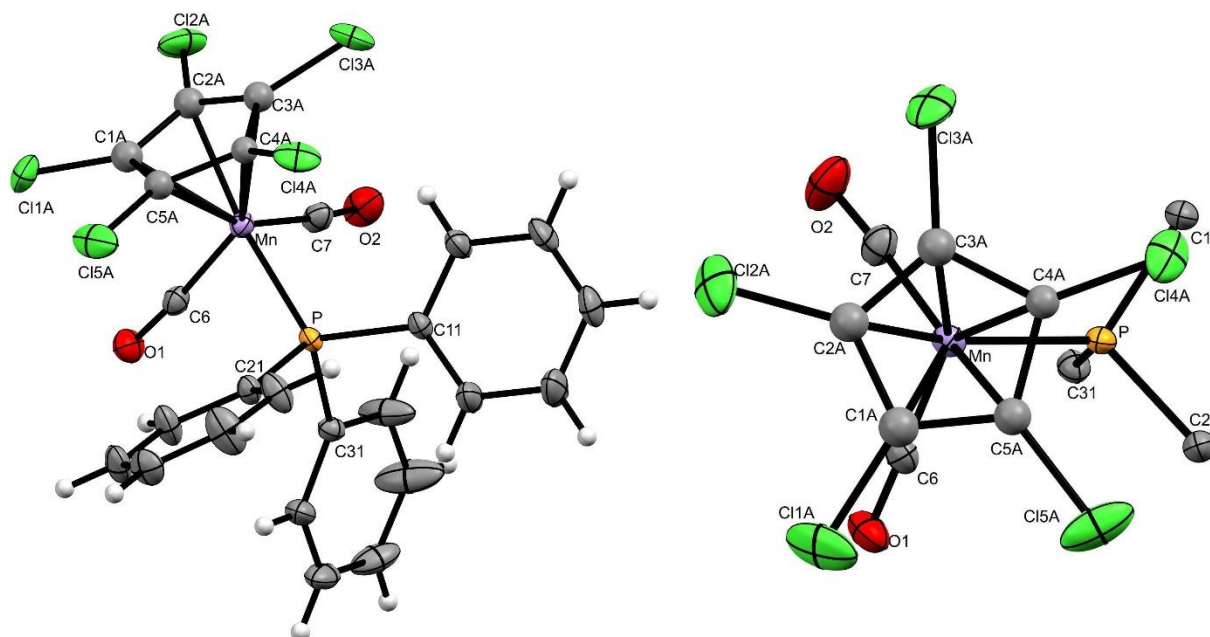


Abbildung 43: Molekülstruktur von 17; in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenyrringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

17 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. In der Struktur befinden sich zwei Rotations-Isomere des perchlorierten Cp-Ringes im Verhältnis 41 (A) : 59 (B). Die Kohlenstoffatome sind isotropisch verfeinert und die Kohlenstoff/Chlor-Bindungen *restrained*. Der substituierte Cp-Ring in Stellung B (59 %) ist zu dem in Abbildung 43 (links) gezeigten Cp-Ring in Stellung A (41 %) sowohl leicht verdreht (ca. 10°) als auch gekippt (ca. 5°). Die C-Cl-Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 13).^[89]

3.2.6.7 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 14 bis 18

Für den Abstand zwischen dem Manganatom und dem Cyclopentadienylring konnte mit steigendem Funktionalisierungsgrad des Cp-Ringes keine signifikante Änderung festgestellt werden. Im Gegensatz dazu verlängerte sich der Mangan/Phosphor-Bindungsabstand zwischen dem unsubstituierten Derivat und der perchlorierten Verbindung von 2.236(3) Å auf 2.2630(6) Å.^[92] Sämtliche Chloratome befinden sich oberhalb der vom Cyclopentadienyl

aufgespannten Ringebene. In den Molekülstrukturen von **14** bis **16** ist zudem auffällig, dass sich jeweils ein Chloratom mit einem Torsionswinkel von ca. 90° zum Triphenylphosphan am Cp-Ring befindet. In Tabelle 13 wurden die wichtigsten Abstände von den dargestellten chlorierten Produkten **14** bis **18** und deren vorher besprochenen Kristallstrukturen für eine bessere Übersichtlichkeit zusammengefasst.

Tabelle 13: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 14 bis 18.

Verbindung	14	15	16	18	17 (Stellung A)	17 (Stellung B)
Bindungslängen [Å]						
Mn-Cp	1.786	1.773	1.773	1.779	1.748	1.790
Mn-P	2.241(1)	2.234(1)	2.2408(5)	2.2586(8)	2.2630(6)	2.2630(6)
Mn-C6	1.771(4)	1.775(3)	1.782(2)	1.774(6)	1.779(2)	1.779(2)
Mn-C7	1.772(3)	1.778(3)	1.777(2)	1.770(3)	1.784(2)	1.784(2)
C6-O1	1.156(5)	1.165(3)	1.157(2)	1.157(9)	1.151(3)	1.151(3)
C7-O2	1.161(5)	1.161(3)	1.160(2)	1.158(4)	1.152(3)	1.152(3)
C-Cl1	1.729(4)	1.713(3)	1.716(2)	1.717(5)	1.733(6)	1.691(4)
C-Cl2		1.716(5)	1.710(2)	1.705(6)	1.686(6)	1.716(4)
C-Cl3			1.711(2)	1.710(6)	1.71(1)	1.704(7)
C-Cl4				1.712(5)	1.644(8)	1.745(6)
C-Cl5					1.715(7)	1.698(5)
Bindungs- und Torsionswinkel [°]						
P-Mn-Ct-Cl1	-91.31	-89.85	89.64	-121.54	-121.34	-138.17
P-Mn-Ct-Cl2		-160.63	161.16	166.99	166.60	150.03
P-Mn-Ct-Cl3			-127.01	94.32	94.49	78.93
P-Mn-Ct-Cl4				22.68	22.12	5.79
P-Mn-Ct-Cl5					-50.34	-66.11

Intramolekulare Abstände [Å]						
Cl1···ECp	0.130	0.127	0.159	0.160	0.147	0.203
Cl2···ECp		0.117	0.149	0.174	0.132	0.168
Cl3···ECp			0.196	0.153	0.101	0.257
Cl4···ECp				0.214	0.198	0.244
Cl5···ECp					0.202	0.219

3.2.6.8 Spektroskopische Charakterisierung der chlorierten Derivate von **2**

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Banden für die chlorierten Produkte sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der chlorierten Derivate von **2.**

Verbindung	2	14	15	16	18	17
IR (KBr) [cm^{-1}]	1920	1939	1937	1937	1952	1968
	1857	1875	1880	1881	1896	1917

Bei den IR-spektroskopischen Charakterisierungen der chlorierten Verbindungen **14** bis **18** konnte mit steigendem Substitutionsgrad an elektronenziehenden Substituenten am Cyclopentadienylring eine Verschiebung der beiden starken Carbonyl-Banden in Richtung höherer Wellenzahlen beobachtet werden.

Für die Carbonylsignale und das *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylringe am Triphenylphosphan wurde in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierungen eine geringe Verschiebung zu Werten des höheren Feldes beobachtet. Das Phosphoratom führte zu einer $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Kopplung von den *ipso*-, *ortho*- und *meta*-ständigen Kohlenstoffatomen der Phenylringe vom Triphenylphosphan. Die Verschiebung der Signale in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu Werten des höheren Feldes hatte zwischen dem unsubstituierten Edukt **2** und den Verbindungen **14** bis **16** in einem ähnlichen Abstand pro substituiertem Chloratom. Dieser Abstand vergrößerte sich für das vierfach- **18** und perchlorierte Derivat **17**. Die wichtigsten NMR-Signale der Verbindungen **14** bis **18** sowie für **2** wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der chlorierten Derivate von **2 in CDCl_3 .**

Verbindung	2	14	15	16	18	17 ^[IV]
^1H (Cp)						
δ [ppm]	4.31	4.48 4.00	4.34 3.71	3.90	4.10	

[IV] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde bei 68 MHz aufgenommen, da sich eine Hälfte des Carbonylsignals bei 101 MHz überlagert.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$						
δ (CO) [ppm]	232.8	231.8	230.7	229.7	229.2	228.7
$J_{\text{C-P}}$ (CO) [Hz]	26.8	23.5	23.3	23.6	23.7	19.9
δ (iC) [ppm]	138.2	137.7	137.0	136.5	135.1	133.9
$J_{\text{C-P}}$ (iC) [Hz]	40.4	41.2	41.6	42.1	42.7	42.7
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$						
δ [ppm]	93.1	91.9	90.1	88.6	85.5	82.5

3.2.7 Darstellung von bromierten Derivaten von **2**

3.2.7.1 Darstellung von **20**

Wie auch bei den fluorierten oder chlorierten Verbindungen in den Kapiteln 3.2.5 und 3.2.6 wurden für die Darstellung der monobromierten Verbindung **20** zwei unterschiedliche Syntheserouten auf ihre Ausbeute getestet. Zum einen wurde, wie in Abbildung 44 dargestellt, zuerst versucht, Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** mit *n*BuLi zu lithiieren und mit 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan zu bromieren.

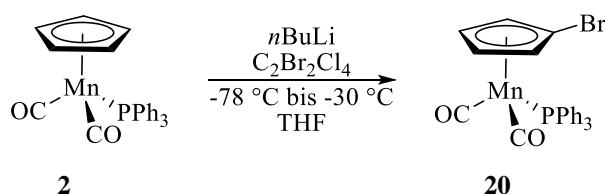


Abbildung 44: Darstellung von Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** aus Dicarbonylcyclopentadienyldrphenylphosphanmangan(I) **2**.

Bei der Bromverbindung **20** verlief diese Darstellung deutlich schlechter als es bei der Fluorierung und Chlorierung der Fall war. Das erhaltene Reaktionsprodukt bestand zu 64 % aus Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** und zu 36 % aus Dicarbonylcyclopentadienyldrphenylphosphanmangan(I) **2**. Die Ausbeute belief sich auf 44 % bezogen auf die erhaltene Menge von **20**. Alternativ konnte **20** auch über die Ligandensubstitution vom Carbonyl gegen Triphenylphosphan in **19** dargestellt werden (Abbildung 45).

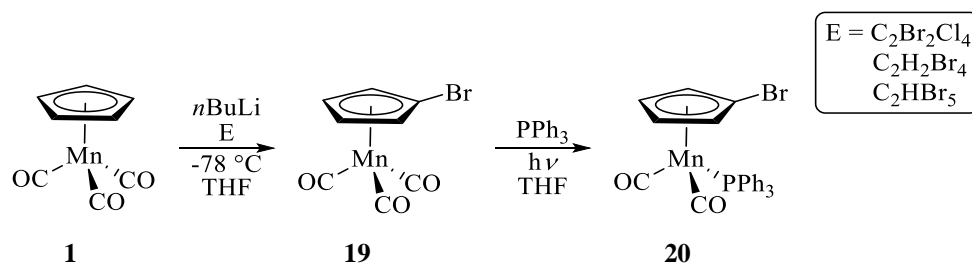


Abbildung 45: Darstellung von Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** aus Bromcymantren **19**.

Bromcymantren **19** wurde dabei auf dem in der Literatur beschriebenen Weg aus Cymantren **1** dargestellt.^[91] Für diese Synthese von **19** wurden verschiedene Elektrophile, wie 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan, 1,1,2,2-Tetrabrommethan und Pentabrommethan, verwendet. In der Literatur wurde für diese und z.B. die Darstellung von Bromferrocen von den angegebenen Bromierungsmitteln in der Regel $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ als Elektrophil eingesetzt.^[93] Die erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellung von **20** aus den verschiedenen Syntheserouten.

Reaktionsweg	Abbildung 44	Abbildung 45
Gesamtausbeute [%]	26	45

Ein Problem, welches bei der Reaktion mit 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan als Elektrophil auftrat, war, dass neben dem gewünschten Produkt **19** noch das chlorierte Produkt **13** gebildet wurde. Obwohl das Pentabrommethan als Elektrophil die besten Ergebnisse lieferte, wurde für die Reaktion in der Regel 1,1,2,2-Tetrabrommethan aufgrund der geringeren Toxizität, der besseren Verfügbarkeit und des deutlich geringeren Preises verwendet. So wurde das Pentabrommethan vor allem für die Darstellungen von möglichst analytisch reinen Produkten eingesetzt, welche zudem säulenchromatographisch schlecht vom eingesetzten Edukt abtrennbar waren.

Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** wurde NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von **20** Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatographischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.2.7.2 Molekülstruktur von 20

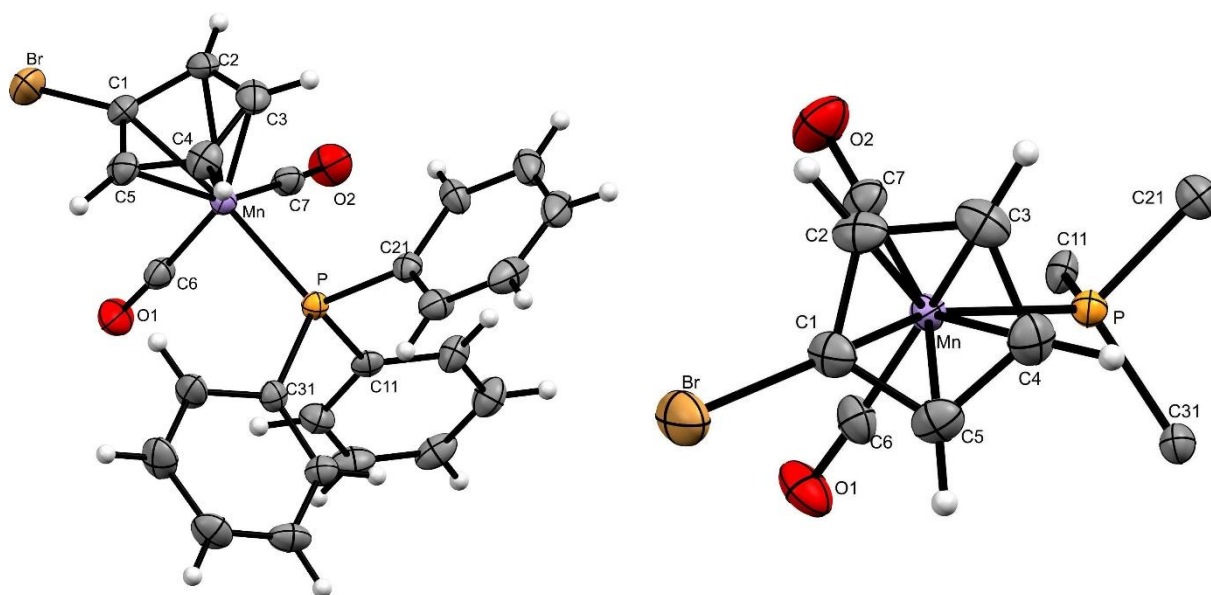


Abbildung 46: Molekülstruktur von 20 (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 46 (links) dargestellt. Die C-Br-Bindungslänge befindet sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 19).^[91b,94] Im Gegensatz zu der analogen Monochlorverbindung **14** steht das Bromatom, wie zu erwarten, möglichst weit entfernt vom Triphenylphosphan.

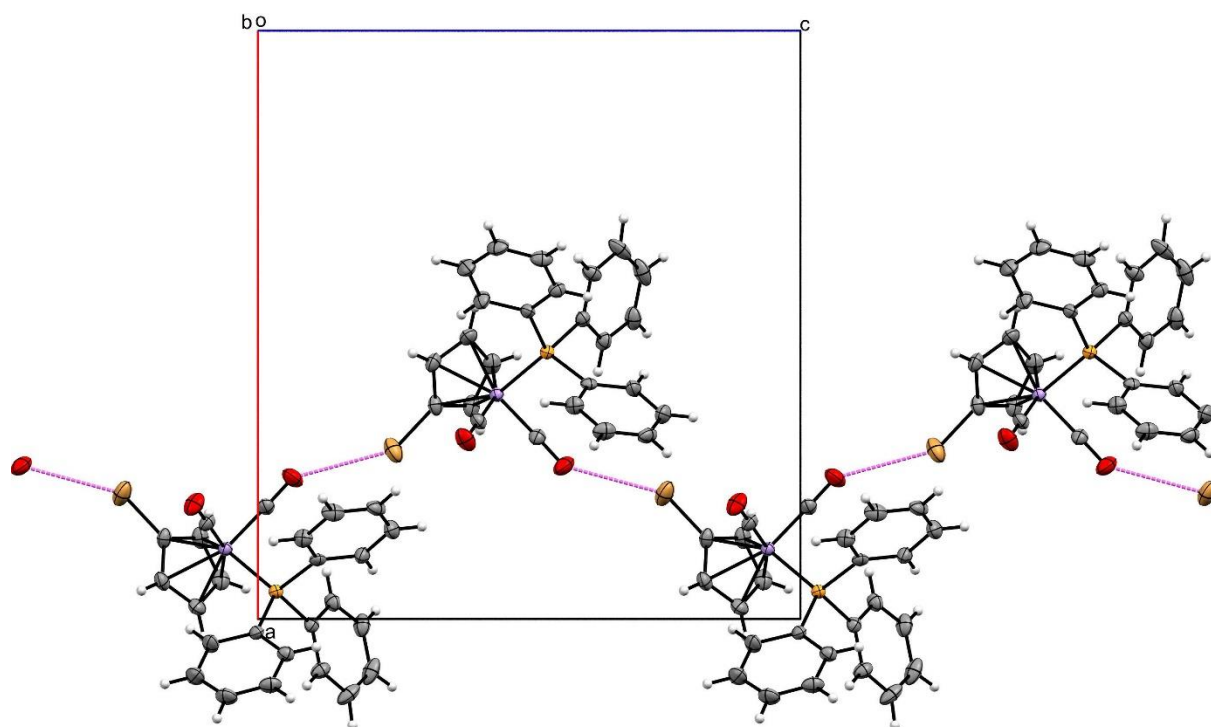


Abbildung 47: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Molekülstruktur von **20**.

Besonders zu erwähnen ist, dass sich, wie in Abbildung 47 dargestellt, entlang der *c*-Achse eine planare *zick-zack*-Kette von Molekülen über eine intermolekulare Wechselwirkung vom Bromatom zu einem Carbonylsauerstoff mit einem Abstand von 3.146 Å bildet (Tabelle 17).

Tabelle 17: Wechselwirkung zwischen einem Bromatom und Carbonylsauerstoff in der Kristallstruktur von **20**.

Wechselwirkung	Länge [Å]	Länge-VdW [Å]	Symm. Op. 1	Symm. Op. 2
Br \cdots O2	3.146	-0.224	x, y, z	1.5-x, y, -1/2+z

3.2.7.3 Darstellung von höherbromierten Derivaten von **2**

Von Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** ausgehend sollten in dieser Arbeit ebenfalls die höher bromierten Derivate dargestellt werden. Wie bei den Darstellungen von den mehrfach fluorierten und chlorierten Derivaten war es für die Synthese ausreichend, die schwache Lithiumbase LDA bei -78 °C in THF mit einer Reaktionszeit von zwei Stunden für die Lithiierung zu verwenden. Als Elektrophil wurden, wie schon bei der Synthese von Bromcymantren **19**, die Bromierungsmittel 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan,

1,1,2,2-Tetrabrommethan und Pentabrommethan verwendet. Die Darstellung der mehrfach bromierten Derivate **21** bis **24** ist in Abbildung 48 dargestellt.

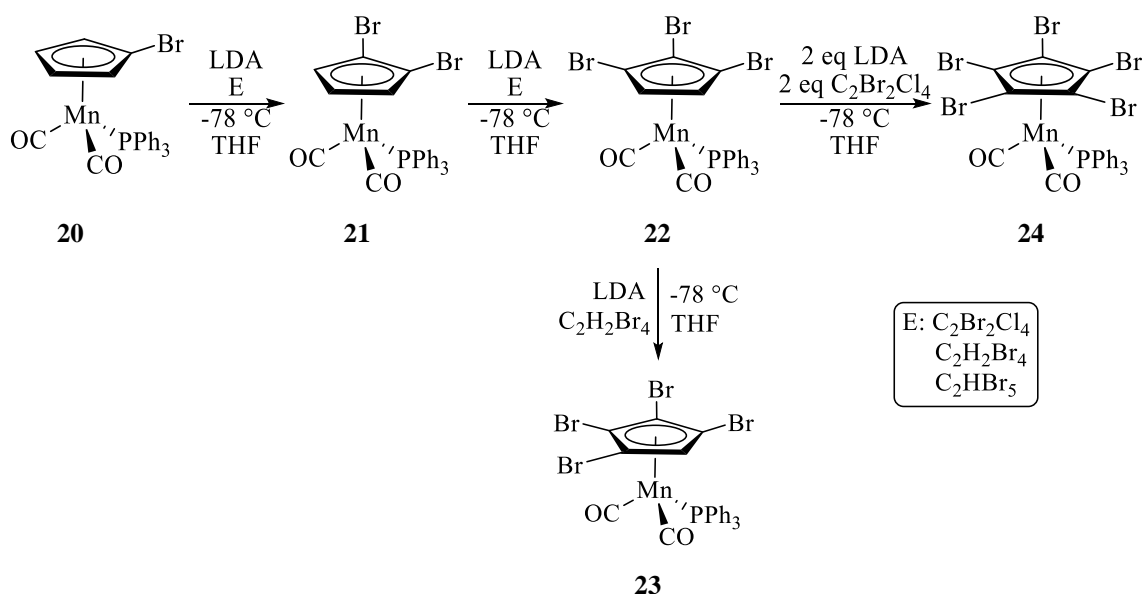


Abbildung 48: Darstellung der bromierten Derivate **21** bis **24**.

Während die Synthesen bis zu dem dreifach bromierten Produkt **22** ohne weiteres mit allen drei eingesetzten Elektrophilen zu den gewünschten Produkten führten, wurden bei der weiteren Umsetzung je nach Elektrophil unterschiedliche Produkte als Hauptprodukt bzw. einziges Produkt erhalten. So wurde nur mit dem 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan als verwendetes Elektrophil zu der perhalogenierten Verbindung **24** in einer zufriedenstellenden Ausbeute und Umsatzrate erhalten. Bei der Umsetzung von 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **22** mit LDA und 1,1,2,2-Tetrabrommethan wurde fast ausschließlich das vierfach bromierte Produkt **23** erhalten. Zudem war es praktisch nicht möglich, **23** mit LDA und 1,1,2,2-Tetrabrommethan weiter zu **24** zu substituieren. Mit Pentabrommethan als Elektrophil verlief die Darstellung der einzelnen Produkte bis **22** problemlos in guten Ausbeuten. Danach konnte das Edukt nicht mehr weiter mit Pentabrommethan zu **23** oder **24** substituiert werden. Die einzelnen Ausbeuten sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von **21**, **22** und **24**.

Produkt	21	22	24
Ausbeute [%]	75	79	84

Eine weitere Syntheseroute zu 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **23** stellte, wie schon bei der Darstellung der vierfach chlorierten

Verbindung **18**, die Umsetzung von dem perhalogenierten Produkt mit *n*BuLi und Methanol dar. Auf dem gleichen Syntheseweg konnte ebenso das 1,2,4-dreifach bromierte Derivat dargestellt werden. Dafür wurden bei der Synthese von 1,2,4-Tribromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **25** zwei Äquivalente anstatt von einem Äquivalent *n*BuLi verwendet. Die beiden Umsetzungen sind in Abbildung 49 dargestellt.

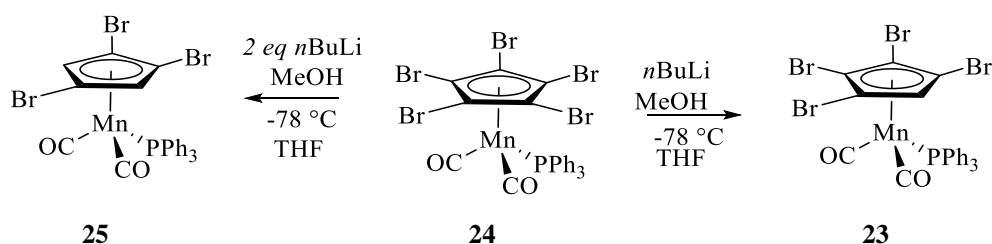


Abbildung 49: Darstellung von **23** und **25**.

Die Produkte **23** und **25** ließen sich auf diesem Reaktionsweg fast rein und in guten Ausbeuten synthetisieren. Die Ausbeute betrug 74 % für die Darstellung von **25** und 88 % für die Synthese von **23**.

Die bromierten Produkte wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von allen Bromderivaten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatographischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

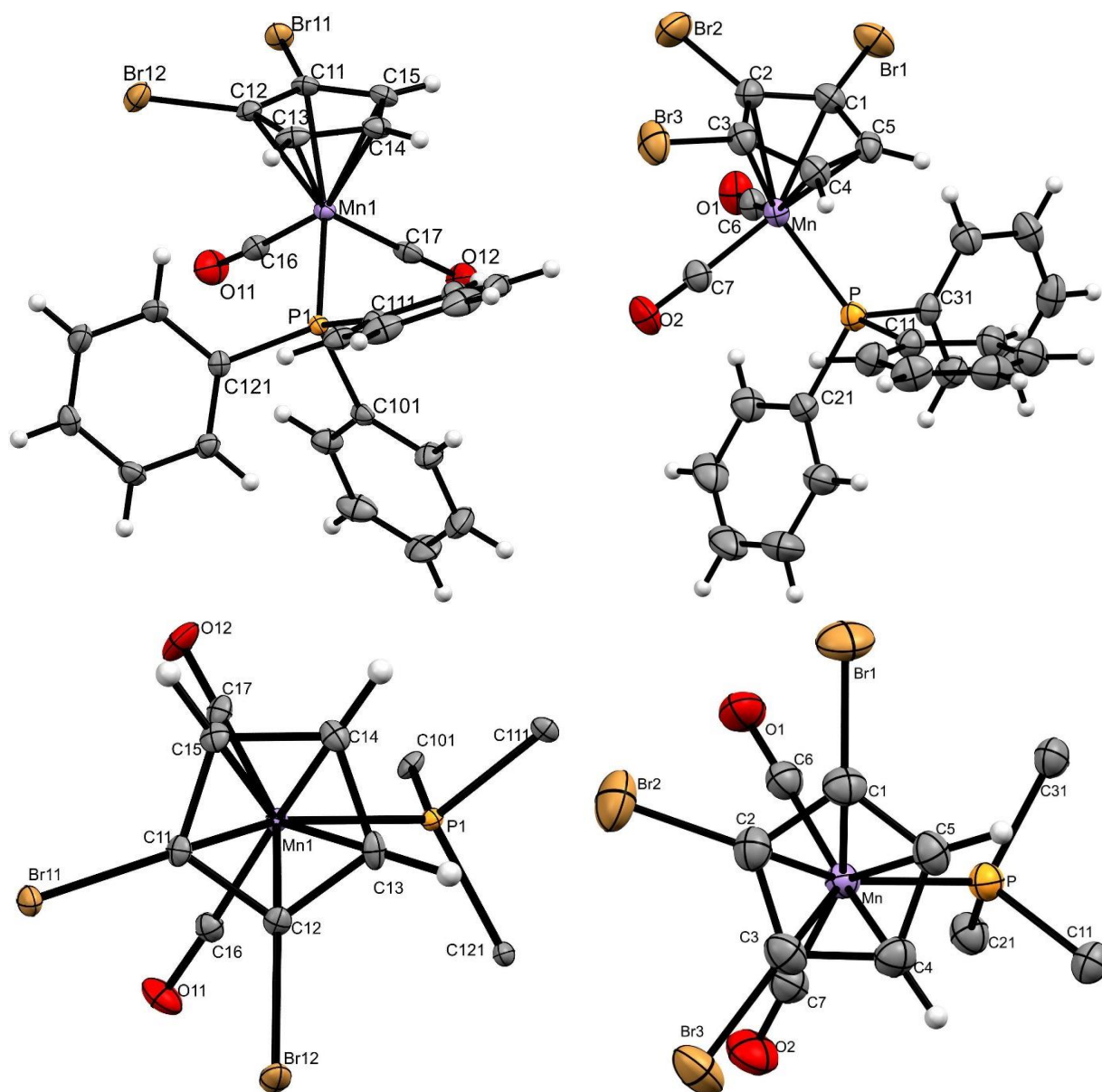
3.2.7.4 Molekülstrukturen von **21** und **22**

Abbildung 50: Molekülstruktur von **21** (oben links) und **22** (oben rechts); in der *top-view*-Ansicht von **21** (unten links) und **22** (unten rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

21 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, **22** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$. Die asymmetrische Einheit von **22** besteht aus dem Einzelmolekül. Bei **21** befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle, welche sich durch die Anordnung des Triphenylphosphans in Bezug zum Cyclopentadienyling unterscheiden. Die beiden Molekülstrukturen sind in Abbildung 50 (oben) dargestellt. Die C-Br-Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich

(vgl. Tabelle 19).^[89b,94] Wie bereits bei den chlorierten Derivaten befindet sich ein Bromsubstituent am Cyclopentadienylring, welcher einen Torsionswinkel zu dem Triphenylphosphan von ca. 90° besitzt.

3.2.7.5 Molekülstrukturen von 23 und 25

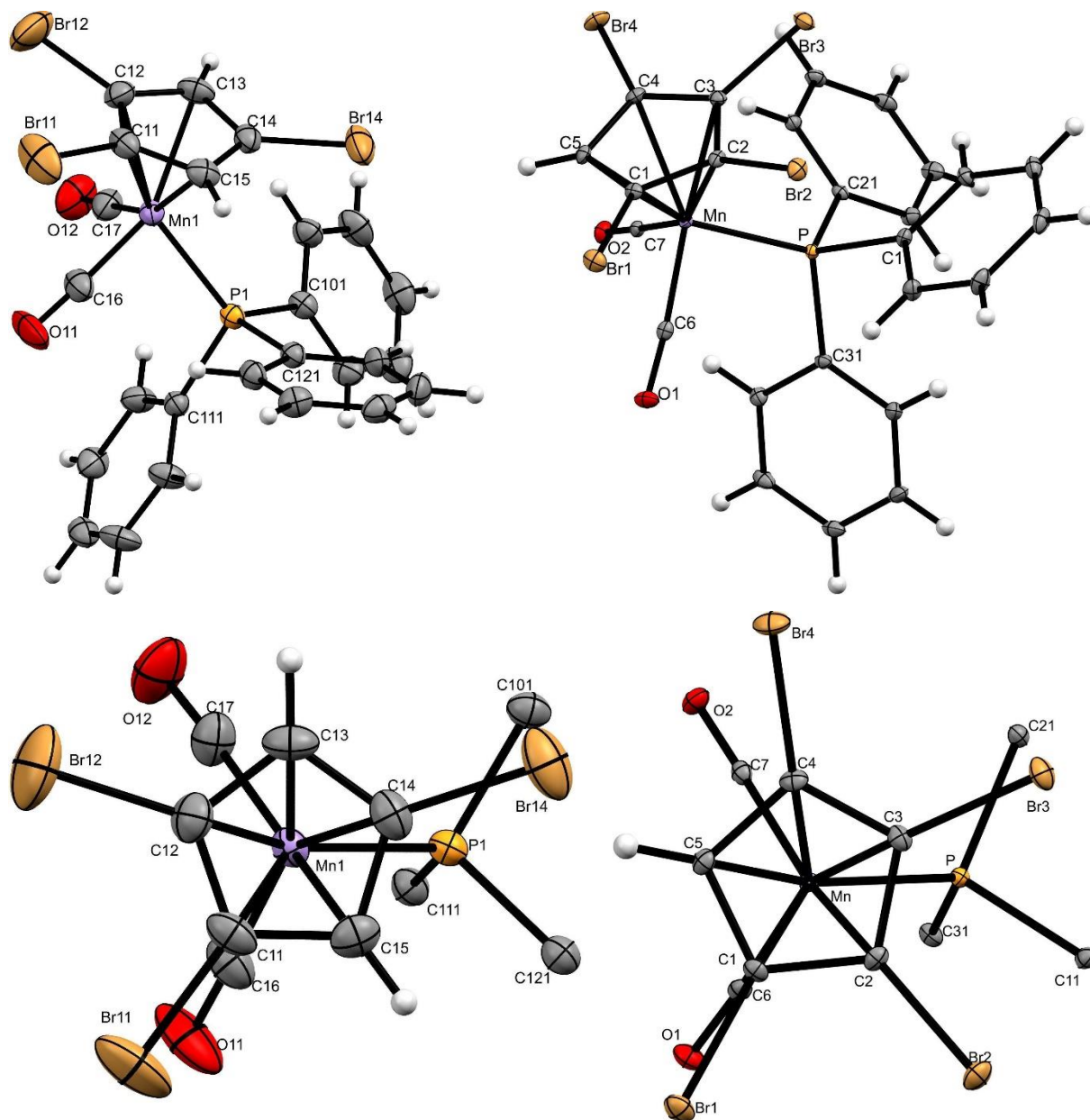


Abbildung 51: Molekülstruktur von 25 (oben links) und 23 (oben rechts); in der *top-view*-Ansicht von 25 (unten links) und 23 (unten rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

25 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, **23** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit von **23** besteht aus dem Einzelmolekül. Bei **25** befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle, welche sich durch die Anordnung des Triphenylphosphans in Bezug zum Cyclopentadienyling unterscheiden. Die beiden Molekülstrukturen sind in Abbildung 51 (oben) dargestellt. Die C-Br-Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 20).^[89b,94] Auffällig ist bei der Molekülstruktur von 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **23**, dass sich das verbliebene Proton nicht wie erwartet in der sterisch anspruchsvollsten Position des Cyclopentadienylinges befindet, sondern einen Torsionswinkel von 166.54° zum Triphenylphosphan aufweist. Zusätzlich liegen die beiden Bromatome, welche sich räumlich über dem Phosphan befinden, mit einem Abstand von 0.422 \AA und 0.321 \AA vergleichsweise weit oberhalb der vom Cp-Ring aufgespannten Ringebene.

3.2.7.6 Molekülstruktur von 24

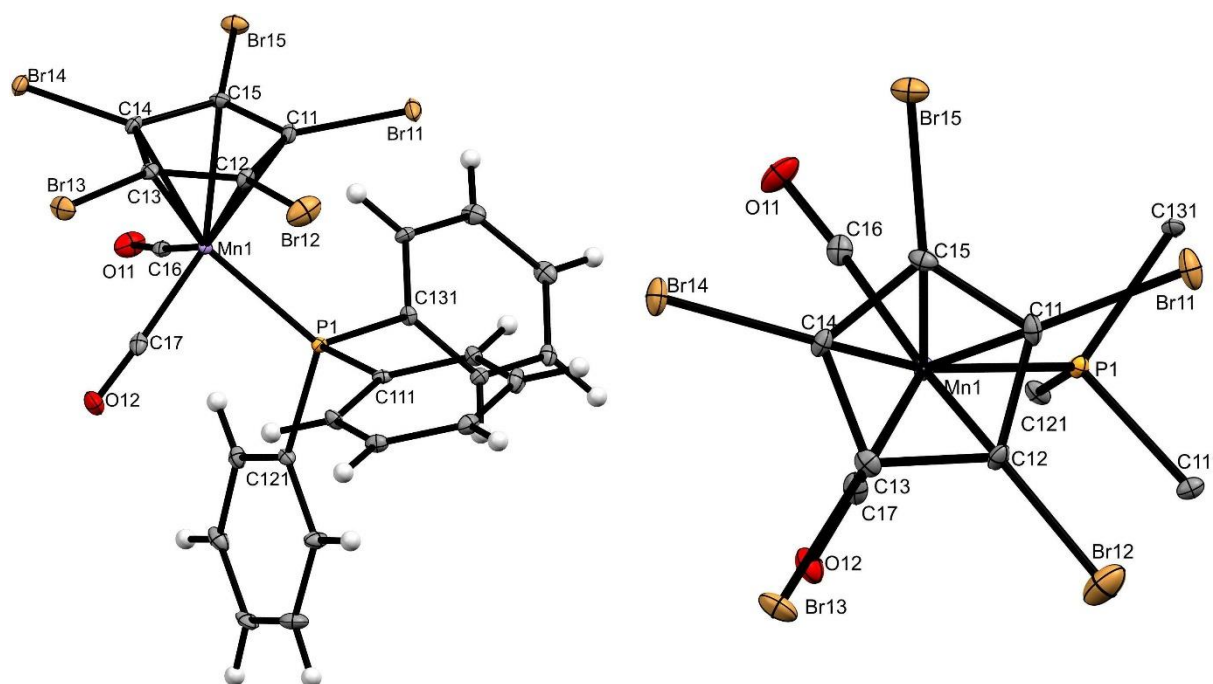


Abbildung 52: Molekülstruktur von **24** (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

24 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle, die sich in der Anordnung des Triphenylphosphans in

Bezug zum Cyclopentadienylring unterscheiden. Dabei sind die Phenylringe am Triphenylphosphan in Stellung A, welche in Abbildung 52 dargestellt ist, leicht verdreht zu Stellung B. Die C-Br-Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 20).^[89b,94] In der Elementarzelle befinden sich Hohlräume, welche ca. 1 % des Zellvolumens einnehmen.

3.2.7.7 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von **20** bis **25**

Wie bei den chlorierten Derivaten konnte für den Abstand zwischen dem Manganatom und dem Cyclopentadienylring mit steigendem Funktionalisierungsgrad des Cp-Ringes keine signifikante Änderung festgestellt werden. Im Gegensatz dazu verlängerte sich der Mangan/Phosphor-Bindungsabstand zwischen dem unsubstituierten Derivat **2** und der perbromierten Verbindung **24** von 2.236(3) Å auf 2.256(1) Å.^[92] Die Mangan/Phosphor-Bindung vom perbromierten Derivat **24** ist mit einer Länge von 2.256(1) Å kürzer als die von der perchlorierten Verbindung **17** mit 2.2630(6) Å. Wie bei allen weiteren halogenierten Derivaten von **2** befinden sich die Bromatome oberhalb der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene. In Tabelle 19 und Tabelle 20 wurden die wichtigsten Abstände von den dargestellten bromierten Produkten **20** bis **25** und deren vorher besprochenen Kristallstrukturen für eine bessere Übersichtlichkeit zusammengefasst.

Tabelle 19: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 20 bis 22.

Verbindung	20	21 (Stellung A)	21 (Stellung B)	22
Bindungslängen [Å]				
Mn-Cp	1.784	1.781	1.770	1.775
Mn-P	2.229(2)	2.244(1)	2.243(1)	2.249(1)
Mn-C6	1.774(7)	1.788(3)	1.776(4)	1.768(3)
Mn-C7	1.754(8)	1.779(4)	1.781(4)	1.777(4)
C6-O1	1.160(9)	1.150(4)	1.150(6)	1.162(5)
C7-O2	1.18(1)	1.154(5)	1.159(5)	1.154(5)
C-Br1	1.844(8)	1.871(4)	1.865(5)	1.871(4)
C-Br2		1.872(3)	1.874(3)	1.867(4)
C-Br3				1.867(4)
Bindungs- und Torsionswinkel [°]				
P-Mn-Ct-Br1	-158.08	-162.56	-91.73	89.38
P-Mn-Ct-Br2		-91.04	-163.53	160.98
P-Mn-Ct-Br3				-127.00
Intramolekulare Abstände [Å]				
Br1...ECp	0.177	0.170	0.212	0.195
Br2...ECp		0.222	0.140	0.163
Br3...ECp				0.221

Tabelle 20: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 23 bis 25.

Verbindung	25 (Stellung A)	25 (Stellung B)	23	24 (Stellung A)	24 (Stellung B)
Bindungslängen [Å]					
Mn-Cp	1.774	1.784	1.785	1.783	1.773
Mn-P	2.253(1)	2.252(1)	2.2629(7)	2.256(1)	2.256(1)
Mn-C6	1.772(7)	1.775(7)	1.791(2)	1.793(5)	1.783(4)
Mn-C7	1.783(8)	1.782(7)	1.786(2)	1.801(6)	1.784(6)
C6-O1	1.145(9)	1.16(1)	1.150(3)	1.142(7)	1.164(5)
C7-O2	1.15(1)	1.153(8)	1.152(3)	1.139(7)	1.154(7)
C-Br1	1.873(6)	1.873(7)	1.861(2)	1.864(5)	1.869(5)
C-Br2	1.870(7)	1.870(7)	1.869(2)	1.840(6)	1.872(5)
C-Br3			1.867(2)	1.857(4)	1.865(5)
C-Br4	1.875(6)	1.872(6)	1.866(2)	1.881(6)	1.867(6)
C-Br5				1.868(5)	1.869(4)
Bindungs- und Torsionswinkel [°]					
P-Mn-Ct-Br1	-125.58	93.72	-121.35	21.16	89.94
P-Mn-Ct-Br2	162.99	21.58	-50.54	-50.90	17.70
P-Mn-Ct-Br3			22.24	-122.72	-55.29
P-Mn-Ct-Br4	19.24	-122.70	95.21	164.72	-127.43
P-Mn-Ct-Br5				93.85	160.93

Intramolekulare Abstände [Å]					
Br1···ECp	0.170	0.113	0.262	0.202	0.191
Br2···ECp	0.202	0.319	0.422	0.351	0.260
Br3···ECp			0.321	0.178	0.244
Br4···ECp	0.235	0.242	0.183	0.193	0.226
Br5···ECp				0.216	0.131

3.2.7.8 Spektroskopische Charakterisierung der bromierten Derivate von **2**

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Banden für die bromierten Produkte sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der bromierten Derivate von **2.**

Verbindung	2	20	21	22	23	24 ^[V]
						1957
IR (KBr) [cm^{-1}]	1920	1933	1941	1950	1956	1946
	1857	1868	1880	1890	1899	1909
						1893

Bei den IR-spektroskopischen Charakterisierungen der Verbindungen **20** bis **24** konnte, wie bereits bei den Fluor- und Chlorderivaten, mit steigendem Substitutionsgrad an elektronenziehenden Substituenten am Cyclopentadienylring eine Verschiebung der beiden starken Carbonyl-Banden in Richtung höherer Wellenzahlen beobachtet werden. Bei dem perbromierten Derivat **24** wurden bei der IR-spektroskopischen Charakterisierung vier Signale für die Carbonylliganden (jeweils zwei Dubletts) beobachtet. Dies kann auf Festkörpereffekte im KBr-Pressling zurückzuführen sein.

Für die Carbonylsignale und das *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylringe am Triphenylphosphan wurde in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierungen eine geringe Verschiebung zu Werten des höheren Feldes beobachtet. Das Phosphoratom führte zu einer $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Kopplung von den *ipso*-, *ortho*- und *meta*-ständigen Kohlenstoffatomen der Phenylringe vom Triphenylphosphan. Die Verschiebung des Signals in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu Werten des höheren Feldes hatte zwischen dem unsubstituierten Edukt **2** und den Verbindungen **20** bis **25** in einem ähnlichen Abstand pro substituiertem Bromatom. Dieser Abstand vergrößerte sich für das vierfach- **23** und perbromierte Derivat **24**. Die mit steigendem Substitutionsgrad erhaltenen chemischen Verschiebungen der Signale verlaufen mit etwas kleineren Unterschieden analog zu den in Tabelle 15 beschriebenen Werten für die chlorierten Derivate. Die wichtigsten NMR-Signale der Verbindungen **20** bis **24** sowie für das unsubstituierte Derivat **2** wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in Tabelle 22 zusammengefasst.

[V] Aufgrund von Festkörpereffekten im KBr-Pressling wurden vier Carbonylsignale (zwei Dubletts) beobachtet.

Tabelle 22: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der bromierten Derivate von **2 in CDCl₃.**

Verbindung	2	20	21	22	23 ^[VI]	24 ^[VII]
¹ H (Cp)						
δ [ppm]	4.31	4.52 4.01	4.42 3.73	4.01	4.19	
¹³ C{ ¹ H}						
δ (CO) [ppm]	232.8	231.8	231.0	230.4		229.9
J_{C-P} (CO) [Hz]	26.8	24.2	23.8	22.3		24.3
δ (iC) [ppm]	138.2	137.7	137.1	136.6	135.1	133.7
J_{C-P} (iC) [Hz]	40.4	41.0	41.5	42.2	42.6	42.6
³¹ P{ ¹ H}						
δ [ppm]	93.1	91.8	90.2	88.7	85.6	82.6

3.2.8 Darstellung von iodierten Derivaten von **2**

3.2.8.1 Darstellung von **27**

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit stellte die Synthese iodierter Derivate von **2** dar. Für die Darstellung der monoiodierten Verbindung **27** wurde anders als bei den vorherigen Halogenverbindungen nur ein Reaktionsweg verwendet. Das lag an der schon deutlich abfallenden Ausbeute von der Darstellung der monochlorierten (**14**) zu der monobromierten Verbindung **20**. Somit wurde nur die in der Literatur bekannte Darstellung (Abbildung 53) von **26** und **27** angewendet.^[69b]

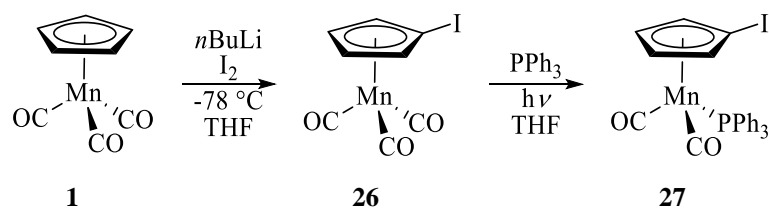


Abbildung 53: Darstellung von Dicarbonyl(iodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **27.**

[VI] Carbonylsignal konnte nicht beobachtet werden.

[VII] Daten aus der ¹³C{¹H}-NMR-Messung bei 68 MHz, da bei 101 MHz nur das rechte Signal des Dubletts vom iC-Atom sichtbar war.

Es wurde zunächst Iodcymantren synthetisiert. Aus diesem wurde, wie auch bei den anderen halogenierten Cymantrenverbindungen, über die Bestrahlung der Probe in THF ein Ligandenaustausch vom Carbonyl- zum Triphenylphosphanliganden durchgeführt. Die Ausbeute für die Darstellung von Dicarbonyl(iodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **27** aus Cymantren **1** betrug 75 %. Als Elektrophil für die Iodierung wurde elementares Iod verwendet.

Dicarbonyl(iodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **27** wurde NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von **27** Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatographischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.2.8.2 Molekülstruktur von 27

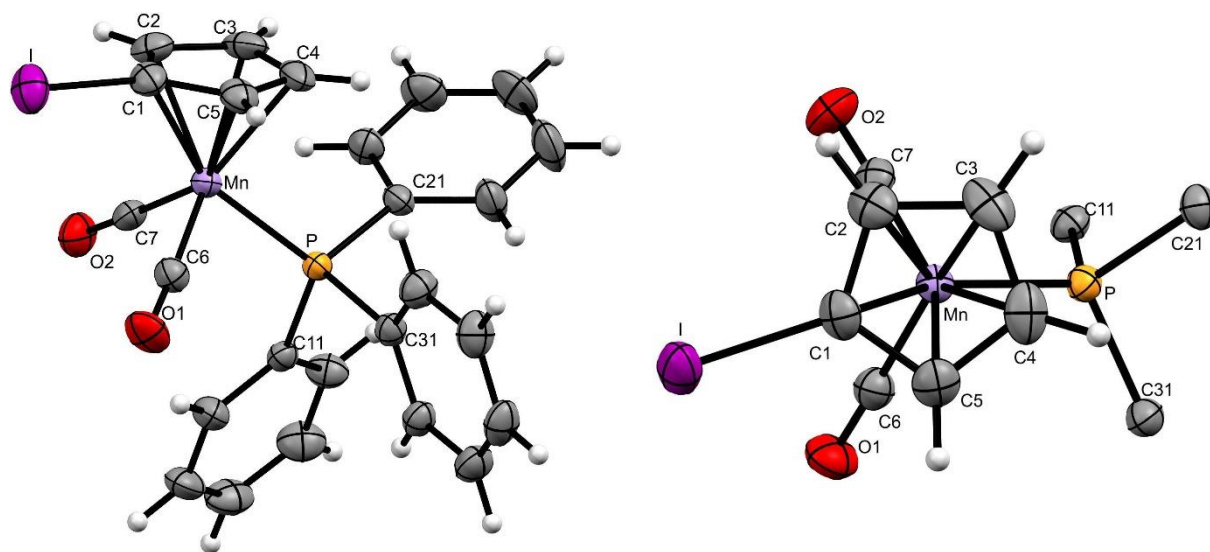


Abbildung 54: Molekülstruktur von **27** (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

27 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 54 (links) dargestellt. Die C-I-Bindungslänge befindet sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 25).^[89b,95] Im Gegensatz zu der analogen Monochlorverbindung **14** steht das Iodatome, wie das Bromatom von Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20**, auf der vom Triphenylphosphan räumlich möglichst weit entfernten Seite vom Cyclopentadienylring.

3.2.8.3 Darstellung von höheriodierten Derivaten von 2

Von Dicarboxyl(iodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **27** ausgehend sollten in dieser Arbeit die höher iodierten Derivate dargestellt werden. Wie bei den Darstellungen der anderen mehrfach halogenierten Derivate war es für die Metallierung ausreichend, die Lithiumbase LDA bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF mit einer Reaktionszeit von zwei Stunden zu verwenden. Als Elektrophil wurde, wie schon bei der Synthese von Iodcymantren **26**, elementares Iod verwendet. Die Darstellung der mehrfach iodierten Derivate **28** bis **30** ist in Abbildung 55 dargestellt.

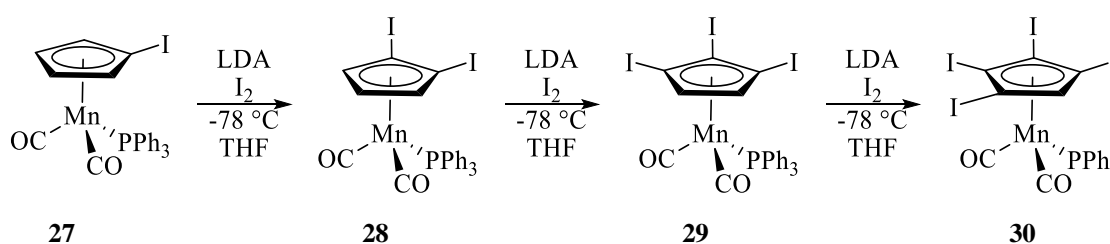


Abbildung 55: Darstellung der iodierten Derivate **28** bis **30**.

Die Synthese verlief bis zum dreifach iodierten Derivat **29** ohne weitere Probleme. Die Stabilität der einzelnen Produkte nahm allerdings wie erwartet mit steigendem Substitutionsgrad an Iod ab. Im Dunklen unter Schutzgas gelagert sind diese trotzdem über eine gewisse Zeit bei Raumtemperatur relativ stabil. Bei der Darstellung von Dicarboxyl(1,2,3,4-tetraiodocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **30** wurde im Vergleich zu den vorangegangenen Reaktionen mit 27 % eine deutlich geringere Ausbeute erzielt. Das lag unter anderem daran, dass die vierfach substituierte Verbindung **30** im Vergleich zu den weiteren iodierten Derivaten deutlich instabiler war und sich selbst bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Schutzgas langsam zersetzte. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des Iodsubstituenten ist es zudem nicht gelungen **30** als einzelnes Produkt in ausreichenden Mengen zu isolieren. Die einzelnen Ausbeuten sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von **28** bis **30**.

Produkt	28	29	30
Ausbeute [%]	79	79	27

Die iodierten Produkte **28** bis **30** wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von **29** und **30** Kristalle für eine

Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden. Da die Strukturanalyse von der zweifach iodierten Verbindung Dicarbonyl(1,2-diodocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **28** eine Verzwilligung im Kristall vorlag, wurde auf eine Beschreibung dieser Struktur verzichtet.

3.2.8.4 Molekülstruktur von **29**

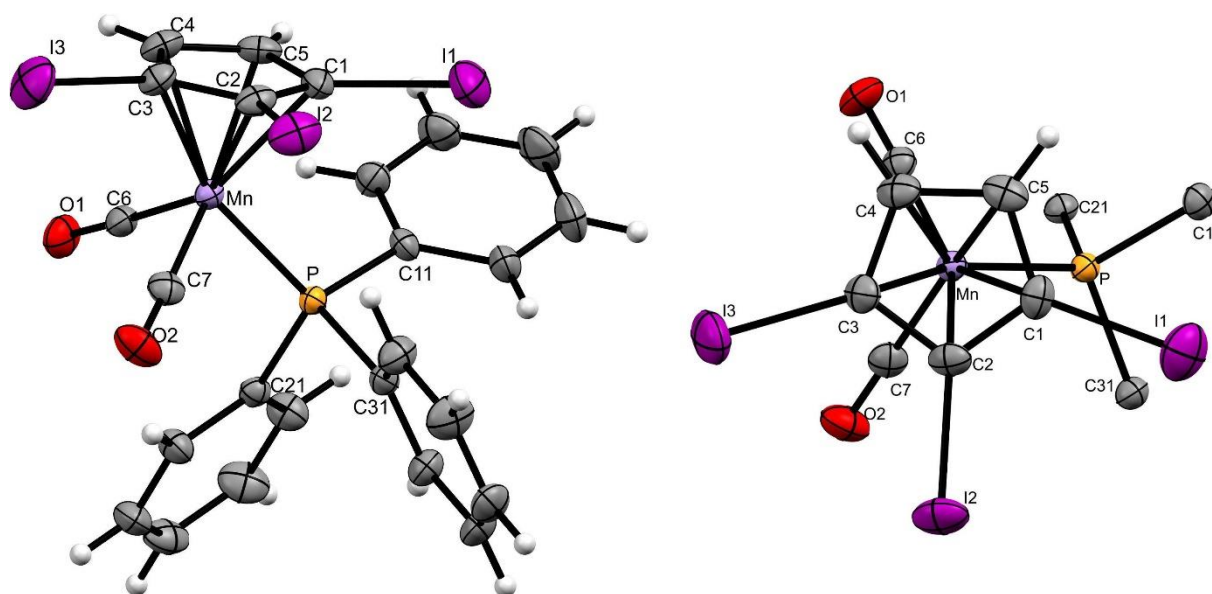


Abbildung 56: Molekülstruktur von **29** (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

29 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 56 (links) dargestellt. Während das Iodatome, welches am weitesten von Phosphanliganden entfernt ist, mit 0,087 Å (I3) nur minimal oberhalb der Cp-Ring Ebene liegt, erhöht sich dieser Abstand bei den zwei weiteren Iodatomen auf 0,254 Å (I2) bzw. 0,287 Å (I1). Die C-I-Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 25).^[89b,95] Im Gegensatz zu den dreifach chlorierten **16** und bromierten **22** Derivaten von Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** befindet sich bei dem Triiodderivat **29**, wie auch bei der Tetraiodverbindung **30** in Stellung B, ein Iodatome über dem Phosphoratom vom Triphenylphosphan und somit zwischen zwei Phenylringen anstatt den möglichst großen Abstand zum Phosphan zu haben.

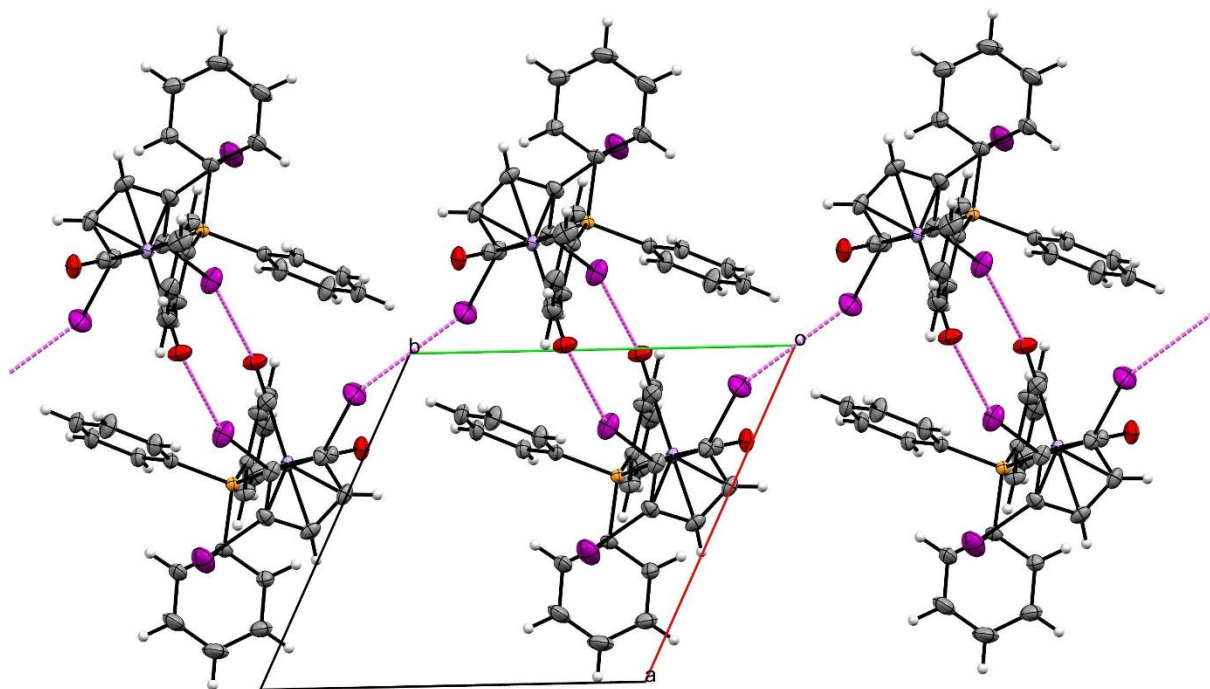


Abbildung 57: Iod-Iod- und Iod-Carbonylsauerstoff-Wechselwirkungen.

Besonders zu erwähnen ist, dass sich über Iod-Iod- und Iod-Carbonylsauerstoff-Wechselwirkungen eine *zick-zack*-förmige Kette in Richtung der *b*-Achse ausbildet (Abbildung 57). Die einzelnen Wechselwirkungen sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: Wichtige Wechselwirkungen von 29.

Wechselwirkung	Länge [Å]	Länge-VdW [Å]	Symm. Op. 1	Symm. Op. 2
I3...I3	3.841	-0.119	x, y, z	$-x, -y, -z$
I2...O2	3.249	-0.251	x, y, z	$x, 1-y, -z$

3.2.8.5 Molekülstruktur von 30

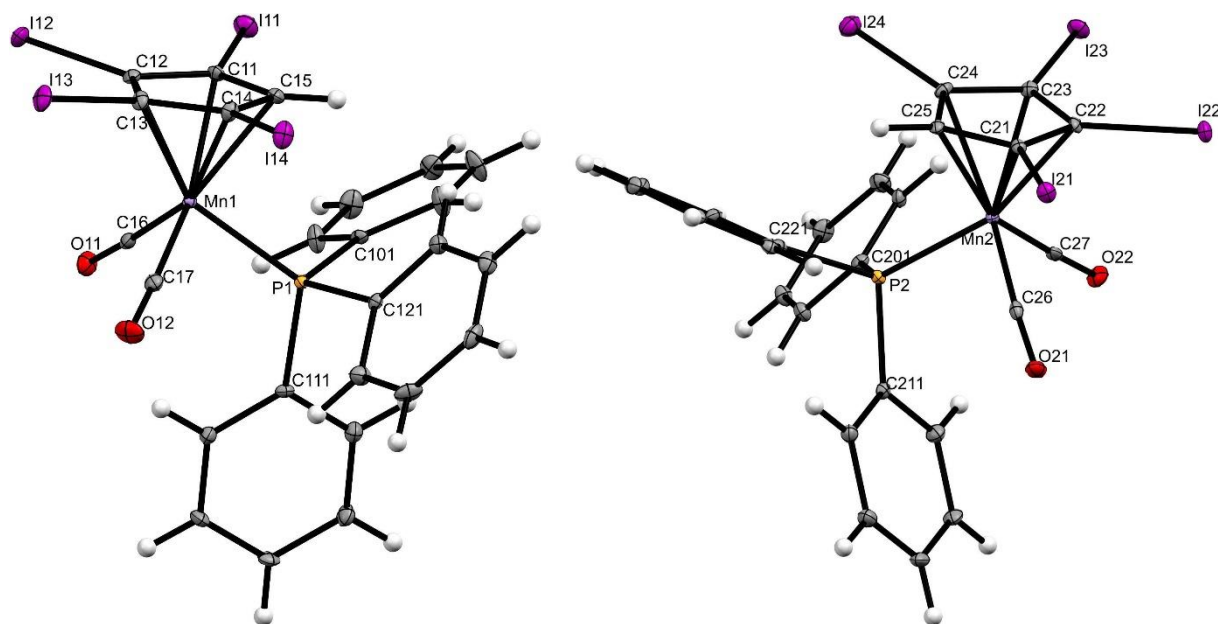


Abbildung 58: Molekülstruktur von 30; Stellung A (links), Stellung B (rechts); die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Dicarbonyl(1,2,3,4-tetraiodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **30** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, die sich in den Stellungen des Cyclopentadienylringes in Bezug zum Triphenylphosphan unterscheiden. In Stellung A, welche in Abbildung 58 auf der linken Seite dargestellt ist, befindet sich das Proton am Cyclopentadienylring mit 2.82° Abweichung über dem Phosphoratom vom Triphenylphosphan. In Bezug dazu ist der Cyclopentadienylring in Stellung B um 33.79° im Gegenuhrzeigersinn zum Phosphor gedreht (Abbildung 59).

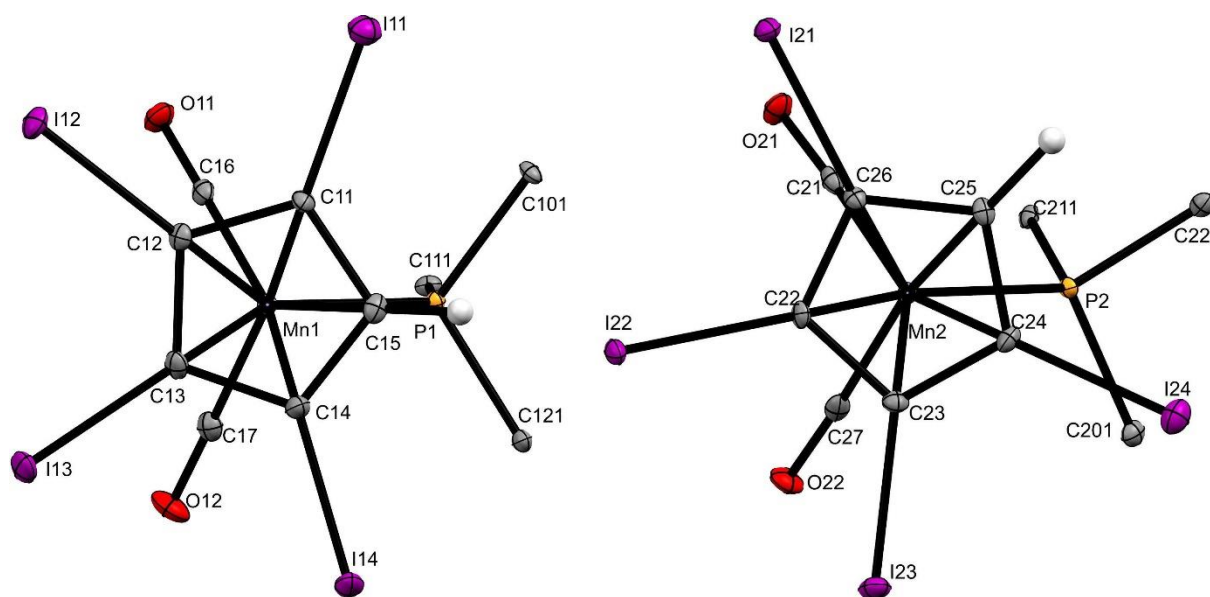


Abbildung 59: *Top-view*-Ansicht von **30**; Stellung A (links), Stellung B (rechts); zur Übersichtlichkeit sind die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Iodatome liegen mit 0.144 Å bis 0.387 Å in Stellung A und 0.191 Å bis 0.275 Å in Stellung B oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylrings. Wie schon bei der Struktur von Dicarbonyl-(1,2,3-triiodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **29** sind die über dem Phosphanliganden befindlichen Iodatome am weitesten von der Cp-Ringebene entfernt. Die C-I-Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 25).^[89b,95] Es ist zudem ersichtlich, dass die Phenylringe in Stellung A im Vergleich zu B verdreht sind, um eine größere Distanz zwischen dem Iod- und dem Kohlenstoffatom zu ermöglichen.

3.2.8.6 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von **27**, **29** und **30**

Wie bei den weiteren halogenierten Derivaten von **2** konnte für den Abstand zwischen dem Manganatom und dem Cyclopentadienylring mit steigendem Funktionalisierungsgrad des Cp-Ringes keine signifikante Änderung festgestellt werden. Im Gegensatz dazu verlängerte sich der Mangan/Phosphor-Bindungsabstand zwischen dem unsubstituierten Derivat und der perbromierten Verbindung von 2.236(3) Å auf 2.256(1) Å.^[92] Die Vergrößerung des Mangan-Phosphor-Abstandes befindet sich in dem Bereich, der für die chlorierten und bromierten Derivate erhalten wurde. In Tabelle 25 wurden die wichtigsten Abstände von den dargestellten

iodierten Produkten **27**, **29** und **30** und deren vorher besprochenen Kristallstrukturen für eine bessere Übersichtlichkeit zusammengefasst.

Tabelle 25: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 27 bis 30.

Verbindung	27	29	30 (Stellung A)	30 (Stellung B)
Bindungslängen [Å]				
Mn-Cp	1.777	1.788	1.770	1.783
Mn-P	2.236(2)	2.260(2)	2.237(2)	2.256(2)
Mn-C6	1.779(4)	1.771(9)	1.782(7)	1.789(7)
Mn-C7	1.778(5)	1.778(7)	1.799(7)	1.787(6)
C6-O1	1.147(5)	1.16(1)	1.157(9)	1.157(9)
C7-O2	1.147(7)	1.152(9)	1.15(1)	1.154(8)
C-I1	2.076(7)	2.08(1)	2.047(8)	2.095(5)
C-I2		1076(7)	2.079(6)	2.085(6)
C-I3		2.07(1)	2.071(6)	2.086(6)
C-I4			2.083(8)	2.075(6)
Bindungs- und Torsionswinkel [°]				
P-Mn-Ct-I1	-161.95	-18.89	68.91	116.48
P-Mn-Ct-I2		-91.26	140.80	-170.48
P-Mn-Ct-I3		-162.66	-147.31	-98.37
P-Mn-Ct-I4			-74.88	-26.56
Intramolekulare Abstände [Å]				
I1...ECp	0.122	0.287	0.275	0.175
I2...ECp		0.254	0.230	0.144
I3...ECp		0.087	0.272	0.267
I4...ECp			0.191	0.387

3.2.8.7 Spektroskopische Charakterisierung der iodierten Derivate von **2**

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Banden für die iodierten Produkte sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der iodierten Derivate von **2.**

Verbindung	2	27	28	29	30
IR (ATR) [cm^{-1}]	1920	1916	1941	1939	1939
	1857	1851	1883	1878	1883

Bei den IR-spektroskopischen Charakterisierungen der iodierten Verbindungen **27** bis **30** konnte mit steigendem Substitutionsgrad an elektronenziehenden Substituenten am Cyclopentadienylring eine geringe Verschiebung der beiden starken Carbonyl-Banden in Richtung höherer Wellenzahlen beobachtet werden. Der Sprung von Dicarbonyl(iodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **27** auf das zweifach iodierte Derivat **28** ist dabei vergleichsweise groß.

Für die Carbonylsignale und das *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylringe am Triphenylphosphan wurde in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierungen eine geringe Verschiebung zu Werten des höheren Feldes beobachtet. Das Phosphoratom führte zu einer $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Kopplung von den *ipso*-, *ortho*- und *meta*-ständigen Kohlenstoffatomen der Phenylringe vom Triphenylphosphan. Die Verschiebung des Signals in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu Werten des höheren Feldes hatte zwischen dem unsubstituierten Edukt **2** und den Verbindungen **27** bis **30** in einem ähnlichen Abstand pro substituiertem Bromatom. Dieser Abstand vergrößerte sich zwischen dem dreifach (**29**) und vierfach substituierten Derivat **30** deutlich. Die mit steigendem Substitutionsgrad erhaltenen chemischen Verschiebungen der Signale verlaufen mit etwas kleineren Unterschieden analog zu den in Tabelle 15 beschriebenen Werten für die chlorierten Derivate. Die wichtigsten NMR-Signale der Verbindungen **27** bis **30** sowie für **2** wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der iodierten Derivate von 1 in CDCl₃.

Verbindung	2	27	28	29	30
¹ H (Cp)					
δ [ppm]	4.31	4.59 3.98	4.50 3.72	4.10	4.19
¹³ C{ ¹ H}					
δ (CO) [ppm]	232.8	232.4	232.0	232.1	232.1
J _{C-P} (CO) [Hz]	26.8	28.8	24.7	24.6	23.5
δ (iC) [ppm]	138.2	137.7	137.2	137.2	135.1
J _{C-P} (iC) [Hz]	40.3	40.9	41.3	41.5	41.9
³¹ P{ ¹ H}					
δ [ppm]	93.1	91.8	90.9	89.7	86.5

3.2.8.8 Versuchte Darstellung vom periodierten Derivat 31

Trotz der bereits deutlich geringeren Ausbeute bei der Synthese des Tetraiodderivates **30** wurde versucht, die periodierte Verbindung **31** darzustellen (Abbildung 60).

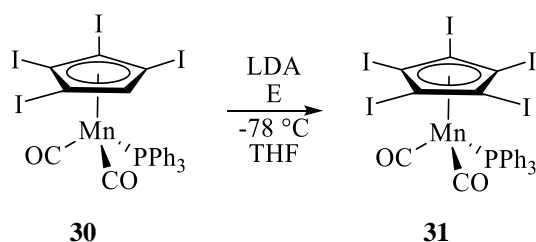


Abbildung 60: Versuchte Darstellung von 31; E = I₂, ICl.

Bei der versuchten Darstellung von der periodierten Verbindung **31** wurde nach der Reaktion eine gelb-braune Lösung erhalten, welche sich bei der säulenchromatischen Aufreinigung bzw. nach kurzer Zeit in Lösung violett färbte und somit auf die Zersetzung des Produktes hindeutete. Es konnte bei der Umsetzung ebenso kaum Edukt zurückgewonnen werden. Um sterische Gründe für eine, wie bei einzelnen Elektrophilen bei der Fluorierung und der Bromierung, nicht ablaufende Reaktion auszuschließen, wurde Iodchlorid als zweites Elektrophil getestet. Auch dieser Versuch führte ausschließlich zu einer Zersetzung des Reaktionsproduktes.

3.3 Darstellung von weiteren funktionalisierten Derivaten von **2**

3.3.1 Darstellung von cyanierten Cymantrenverbindungen und Derivaten von **2**

3.3.1.1 Allgemeines

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit stellte die Synthese von cyanierten Derivaten von Cymantren **1** und Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** dar. Die mit einer Cyanogruppe substituierten Metallocene erlangten in den letzten Jahren wieder mehr Aufmerksamkeit. Arylnitrile befinden sich u. a. in vielen natürlichen Produkten oder Medikamenten.^[96] Eine weitere Anwendung für die Cyanoderivate stellt deren Möglichkeit dar, über eine Verknüpfung von dem Stickstoffatom der Cyanogruppe zu einem Übergangsmetall koordinierte Netzwerke, wie MOFs (metal-organic frameworks), bilden zu können.^[97]

Während die monocyanieren Metallocene, wie etwa Cyanoferrocen oder Cyanocymantren, schon länger in der Literatur bekannt sind und im Fall der Ferrocenverbindung sogar kommerziell erhältlich ist, wurden nur wenige zweifach und keine höher cyanierten Metallocene dargestellt.^[98] Das Dicyanoferrocen wurde erst kürzlich von *M. A. Abdulmalic et al.* beschrieben.^[99] Die bisherigen Syntheserouten für die Darstellung der Nitrilverbindungen verliefen über die jeweilige Formylverbindung oder aus der Reaktion eines Metallhalogenids mit einem cyanierten Cyclopentadienid-Salz.^[98,100]

Im Gegensatz dazu wurden die Cyanoderivate von **2** in der vorliegenden Arbeit, wie die in den Kapiteln 3.2.5 bis 3.2.8 beschriebenen Halogenverbindungen, über den Syntheseweg der Metallierung mittels Lithiumbasen und nachfolgender elektrophilen Substitution dargestellt. Als Elektrophile wurden für die Cyanierung ursprünglich für lange Zeit die Halogencyanverbindungen ClCN, BrCN und ICN verwendet.^[101] Eine verbesserte Möglichkeit für die Darstellung der Nitrile lieferten die Arbeiten von *D. Martin* 1965 mit Phenylcyanat und *A. M. van Leusen* 1970 mit Tosylcyanid als Reagenz.^[102] Das in dieser Arbeit verwendete Elektrophil Dimethylmalononitril (DMMN) wurde 2015 von *J. T. Reeves et al.* in der Literatur als deutlich bessere Alternative zu den bisherigen Reagenzien beschrieben, da sich dieses als effektiv, stabil, sicher und kommerziell gut erhältlich erwies.^[103]

3.3.1.2 Darstellung von 32

Für die Darstellung der monocyanierten Verbindung **37** wurden, wie schon bei den vorher in den Kapiteln besprochenen Halogenverbindungen, verschiedene Reaktionswege untersucht. Zunächst sollte die monocyanierte Cymantrenverbindung **32** dargestellt werden. Dies gelang auf dem üblichen Syntheseweg (Abbildung 61), welcher ebenso für die Monosubstitution der weiteren Cymantrenverbindungen angewandt wurde.

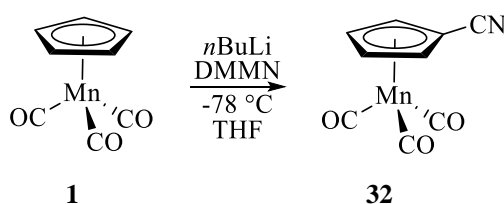


Abbildung 61: Darstellung von Cyanocymantren **32**.

Cyanocymantren **32** wurde zwar bereits 1967 von *A. N. Nesmeynov* beschrieben, die Darstellung über die Metallierung des Cp-Rings und die darauffolgende Umsetzung mit DMMN bot allerdings einen einfacheren Ansatz.^[104] Der von *J. T. Reeves et al.* in der Literatur beschriebene Mechanismus für eine Cyanierung mit DMMN (Abbildung 62) verläuft über einen aus dem lithiierten Produkt und dem Elektrophil gebildeten Übergangszustand und einer *Trans-nitrilierung* zu der gewünschten Nitrilverbindung.^[103]

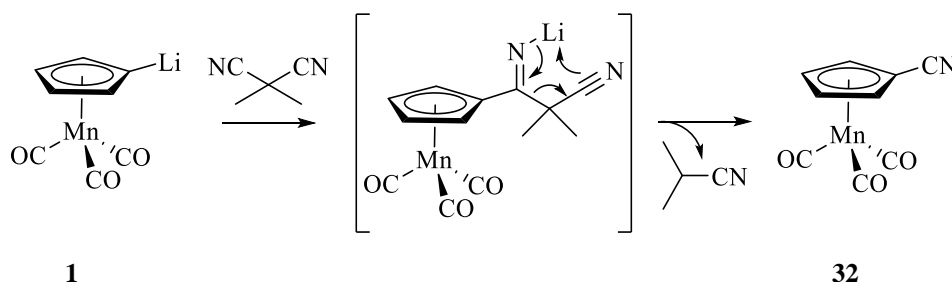


Abbildung 62: Mechanismus für die Darstellung von **32**.

Die Ausbeute der Darstellung von Cyanocymantren **32** betrug 85 %. Diese liegt etwas unter den Ausbeuten, welche mit Ausnahme für Fluorcymantren **5** für die halogenierten Cymantrenverbindungen erhalten wurden. Neben der NMR- und IR-spektroskopischen sowie der massenspektrometrischen Charakterisierung wurden zudem Kristalle für eine Strukturbestimmung erhalten. Der Kristall konnte aus der von der säulenchromatographischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert.

3.3.1.3 Molekülstruktur von 32

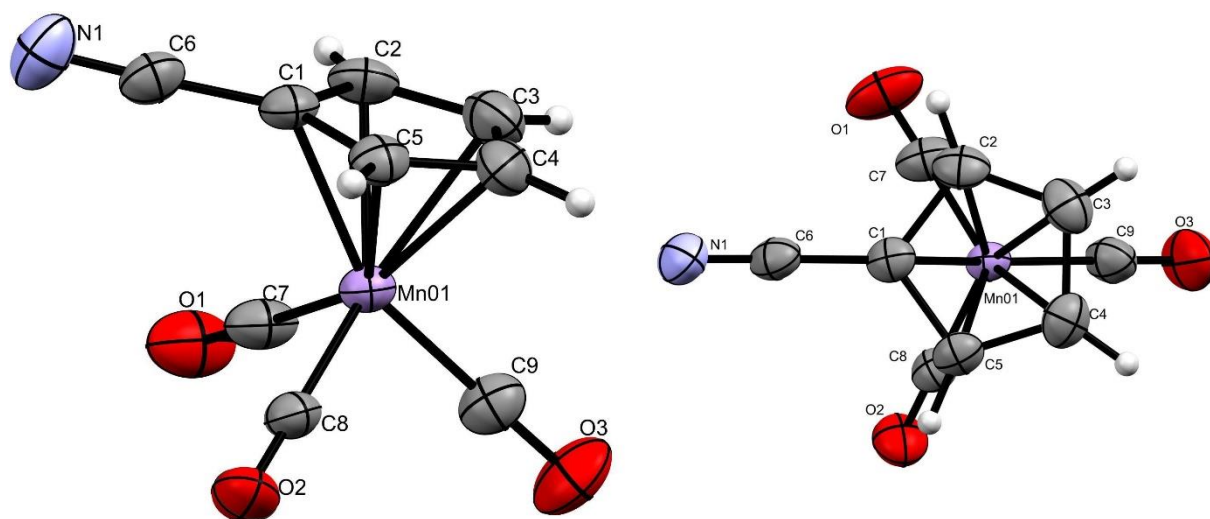


Abbildung 63: Molekülstruktur von 32 (links); *top-view*-Ansicht (rechts); die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

32 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit dem Einzelmolekül in der asymmetrischen Einheit. Die Cyanogruppe liegt mit 0.057 Å für das Kohlenstoffatom und 0.142 Å für das Stickstoffatom oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylringes und befindet sich räumlich oberhalb einer Lücke zwischen zwei Carbonylliganden. Die Bindungslängen der Nitrileinheit sind mit 1.424 Å (C-C) und 1.143 Å (CN) im üblichen Bereich und mit einem Winkel (C-C≡N) von 178.0(3)° nahezu linear (vgl. Tabelle 32).^[105]

3.3.1.4 Darstellung von höhercyanieren Cymantrenderivaten

Von Cyanocymantren **32** ausgehend wurde versucht, die mehrfach substituierten Cyanocymantrenverbindungen zu synthetisieren. Die durchgeführte Synthese ist in Abbildung 64 dargestellt.

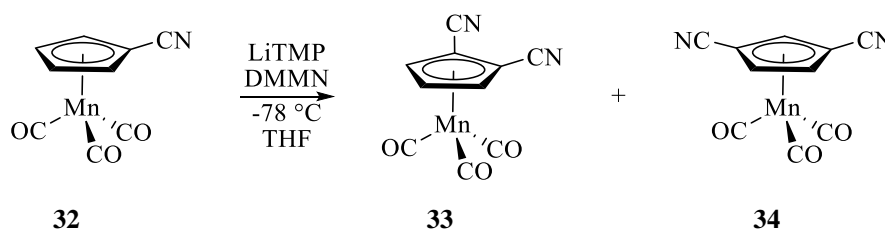


Abbildung 64: Darstellung von mehrfach cyanieren Cymantrenderivaten.

Die Substitution verlief, wie auch die in der Literatur durchgeführten Substitutionen von den Halogencymantrenderivaten mit LiTMP, nicht zu einem einzigen sauberen Produkt.^[56c] Es bildeten sich üblicherweise die 1,2- und die 1,3-dicyanierten Cymantrenverbindungen.

Des Weiteren bildeten sich bei den Umsetzungen von Cymantren **1** und Cyanocymantren **32** mit *n*BuLi bzw. LiTMP und DMMN zudem noch Dimere und Produkte, bei welchen sich ein Teil des Elektrophils an den Cyclopentadienylring addiert hatte. Die erfolgreich identifizierten und charakterisierten Nebenprodukte sind in Abbildung 65 dargestellt.

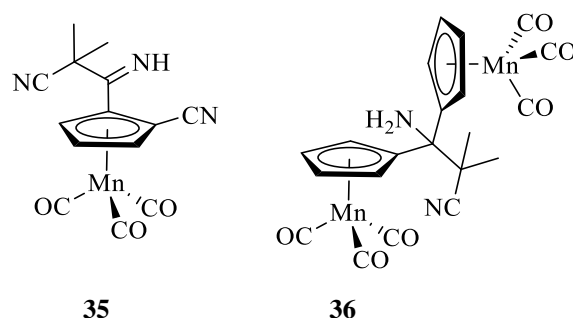


Abbildung 65: Nebenprodukte bei der Darstellung von cyanierten Cymantren-Verbindungen; das Nebenprodukt **35** wurde aus der Darstellung in Abbildung 64, das Nebenprodukt **36** aus der Darstellung in Abbildung 61 erhalten.

Eine Möglichkeit, die in Abbildung 65 dargestellten Nebenprodukten zu bilden, ergibt sich aus der unerwünschten Reaktion von dem von *Reeves et al.* angegebenen Übergangszustand mit Wasser oder einem weiteren Cymantrenmolekül.^[103] Ein Vorschlag für einen Mechanismus ist in Abbildung 66 dargestellt.

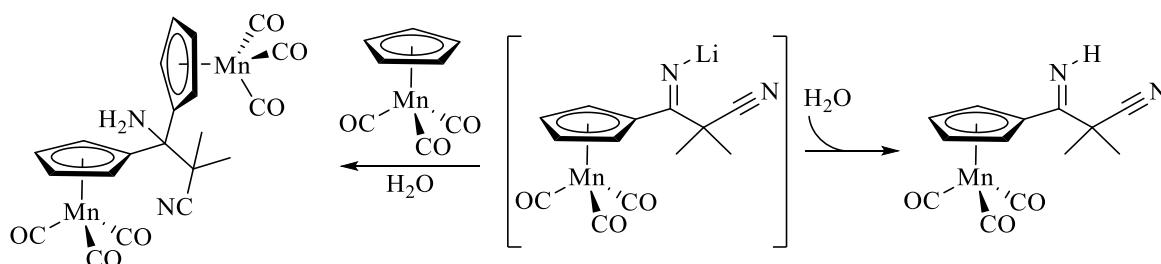


Abbildung 66: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung der erhaltenen Nebenprodukte.

Das als Nebenprodukt erhaltene Dimer 1,1-bis(cymantrenyl)-1-amino-2-cyano-2-methylpropen **36** wurde NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektroskopisch charakterisiert. Von beiden Nebenprodukten konnten zudem Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatographischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.3.1.5 Molekülstruktur von 35

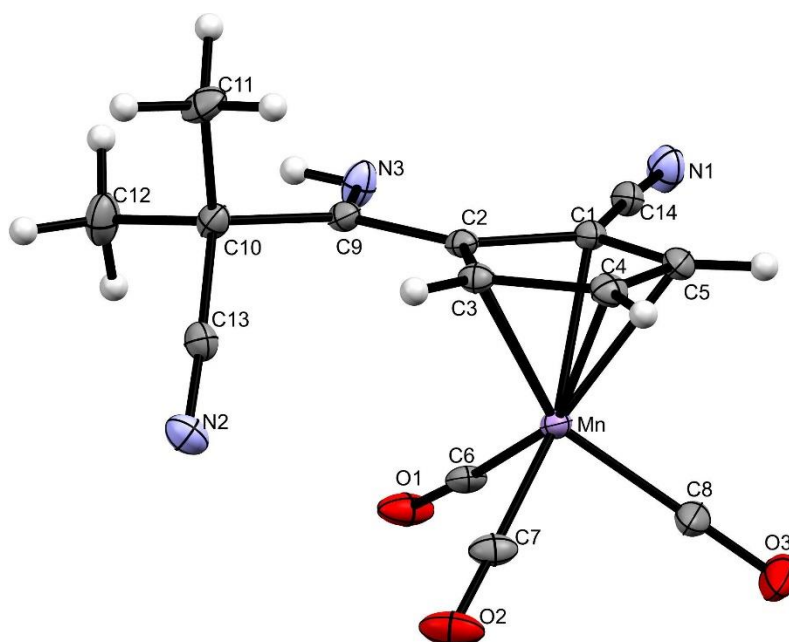


Abbildung 67: Molekülstruktur von 35; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

1-(1-imino-2-cyano-2-methylpropyl)2-cyanocymantren **35** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit dem Einzelmolekül in der asymmetrischen Einheit. Bis auf die Methylgruppe (C11) und eine Cyanogruppe (C13, N2) befinden sich alle weiteren Substituenten am Cp-Ring nahezu in dessen Ebene. Die C-N Bindungslängen befinden sich mit 1.142 Å und 1.143 Å für die beiden Cyanogruppen und mit 1.258 Å für das Imin im üblichen Bereich für eine C-N Dreifach- bzw. Zweifachbindung im Fall des Imins.^[105,106] Mit einem Winkel (C-C≡N) von 175.18° bzw. 177.31° sind die beiden Nitrile beinahe linear. Das Stickstoffatom des zweiten Nitrils (C13, N2) befindet sich mit einer Differenz von 0.043 Å nahezu auf einer Höhe mit dem Manganatom.

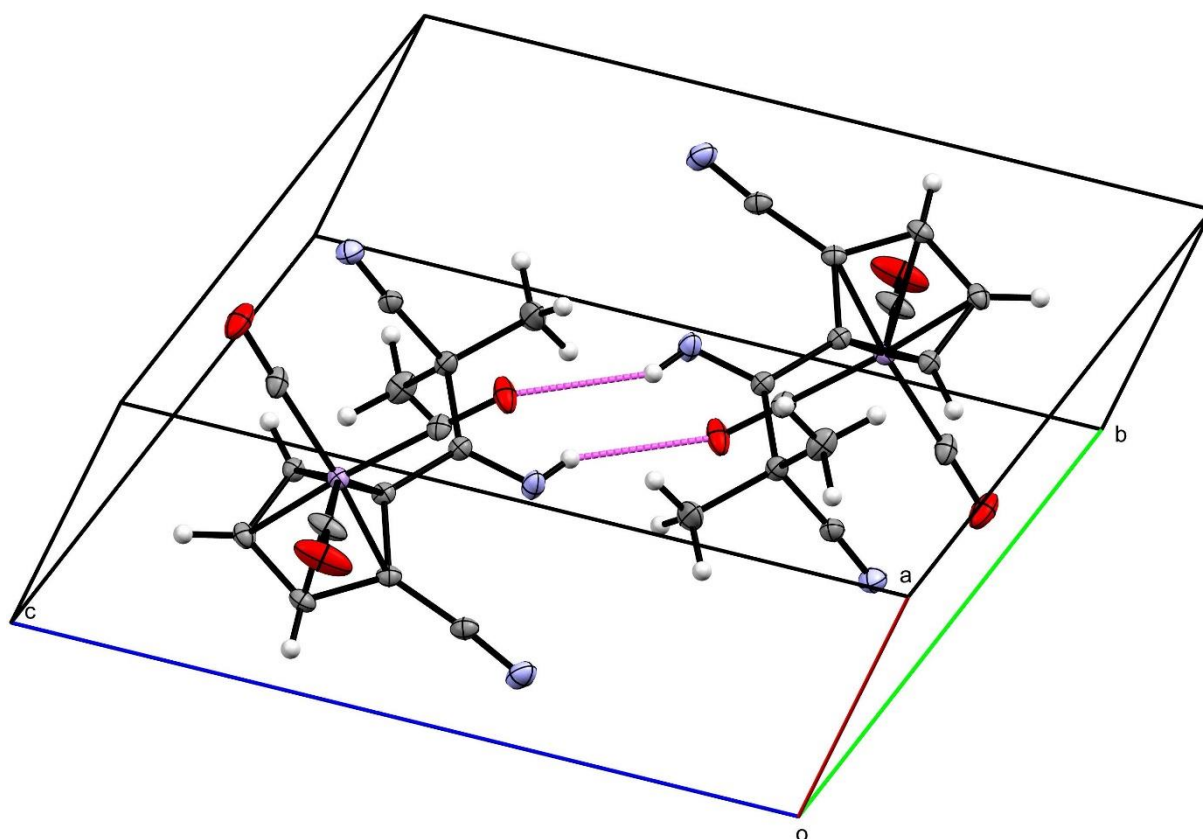


Abbildung 68: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen in der Molekülstruktur von 35.

Besonders zu erwähnen sind die beiden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem der drei Sauerstoffe der Carbonyle und dem Proton des Imins und einem Proton des Cyclopentadienylringes mit einem Stickstoffatom einer Cyanogruppe. Die Wechselwirkungen sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Zusammenfassung der Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N3	H1N	O1	0.77(4)	2.48(4)	3.193(3)	155(3)
C5	H5	N1	0.90(3)	2.46(3)	3.335(3)	164(2)

3.3.1.6 Molekülstruktur von 36

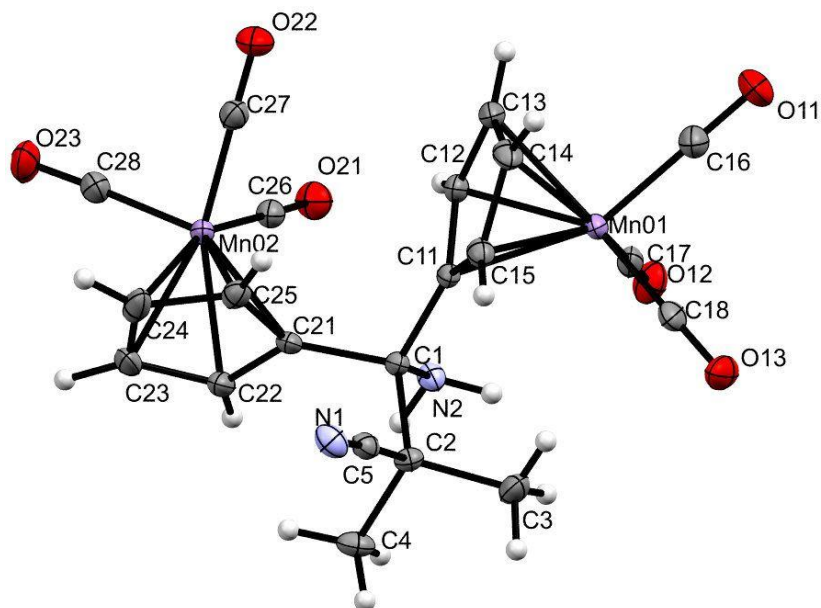


Abbildung 69: Molekülstruktur von 36; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

1,1-bis(cymantrenyl)-1-amino-2-cyano-2-methylpropen **36** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit dem Einzelmolekül in der asymmetrischen Einheit. Das die beiden Cp-Ringe überbrückende Kohlenstoffatom (C1) befindet sich jeweils leicht oberhalb (0.221 Å bzw. 0.252 Å) der beiden Ringebenen. Die beiden Ebenen der Cp-Ringe stehen mit einem Winkel von 86.96° nahezu senkrecht aufeinander.

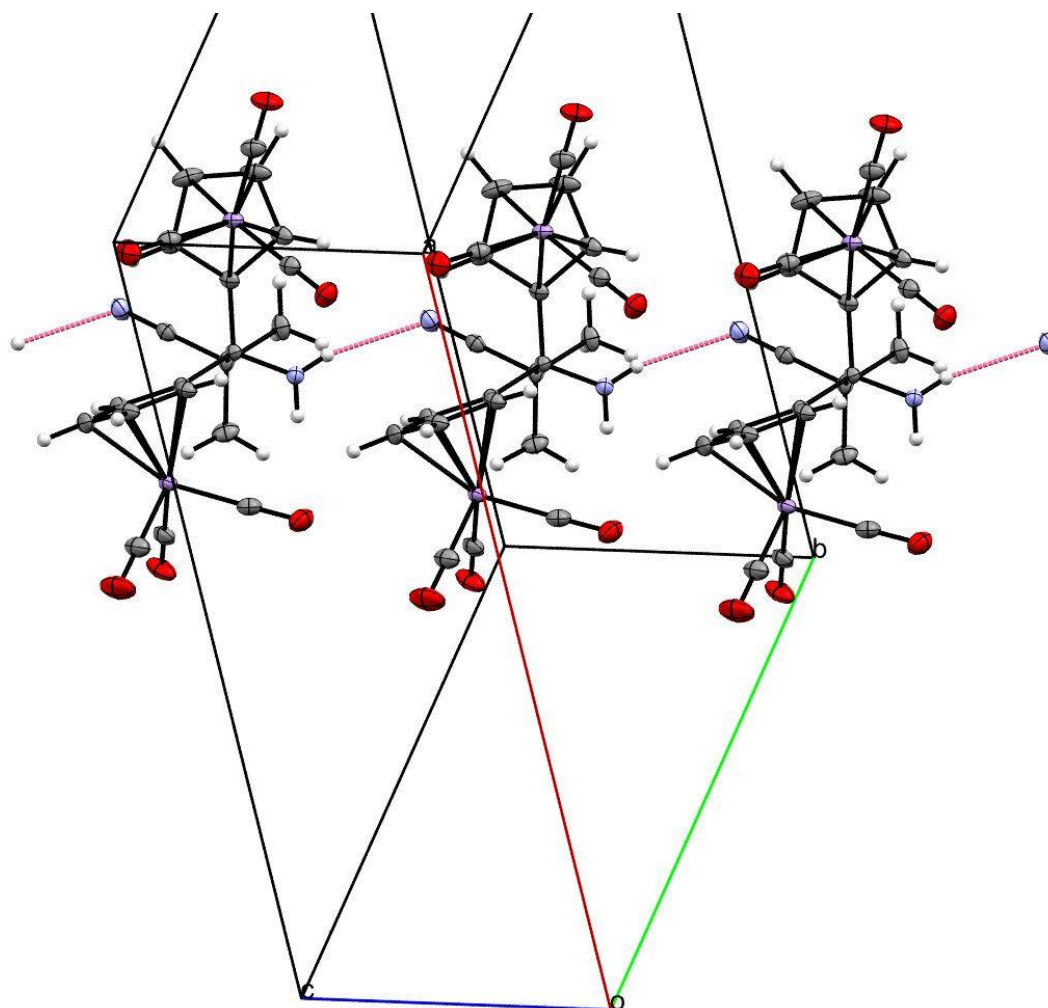


Abbildung 70: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen in der Molekülstruktur von 36.

Besonders zu beachten ist, dass sich jeweils zwischen dem Nitrilstickstoff und der Aminogruppe eines Nachbarmoleküls Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Länge von 2.278 Å bilden, was zu einer Kette an Molekülen entlang der *c*-Achse führt (Abbildung 70). Darüber hinaus bilden sich noch schwächere Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die wichtigsten Wechselwirkungen sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

Tabelle 29: Zusammenfassung der Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D-H···A [°]
N2	H2	N1	0.87(3)	2.28(3)	3.099(3)	157(3)
C4	H4A	O12	0.96(3)	2.52	3.476(3)	173
C23	H23	N1	1.03(3)	2.58(3)	3.443(3)	142(3)
C24	H24	O13	0.97(4)	2.57(4)	3.373(3)	141(3)
C25	H25	O21	0.90(3)	2.58(3)	3.456(3)	164(3)

3.3.1.7 Darstellung von Dicarbonyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **37**

Wie schon bei den Halogenverbindungen sollten in dieser Arbeit die Cyanoderivate des Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** dargestellt werden. Dabei wurden wiederum verschiedene Syntheserouten auf deren Ausbeuten untersucht. Als erstes wurde vergeblich versucht, wie schon bei der vergleichbaren Fluor- **6** oder der Chlorverbindung **14**, Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** mit *n*BuLi und DMMN als Elektrophil in THF umzusetzen (Abbildung 71).

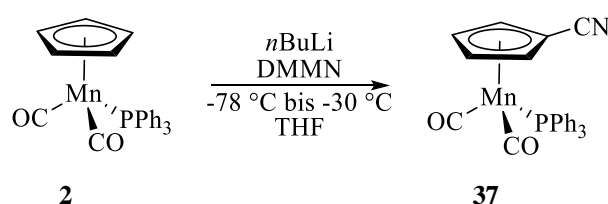


Abbildung 71: Versuchte Darstellung von **37** aus **2**.

Bei der Umsetzung bildeten sich lediglich sehr geringe Mengen (1 bis 2 %) an dem gewünschten Produkt **37**. Das nicht umgesetzte Edukt konnte bei der Umsetzung zu einem großen Teil zurückgewonnen werden. Das ist insofern überraschend, dass die Umsetzung von Cymantren **1** zur Monocyanoverbindung **32** auf diesem Weg ablief und es somit nicht am Elektrophil alleine liegen konnte, dass bei der Reaktion nicht das Produkt gebildet wurde, zumal die Darstellung des lithiierten Zwischenproduktes wie bei den Reaktionen vorher gelingen müsste. Dagegen konnte **37** dargestellt (Abbildung 72) werden, indem die Bromverbindung **20** bei -78 °C mit *n*BuLi und DMMN als Elektrophil umgesetzt wurde.

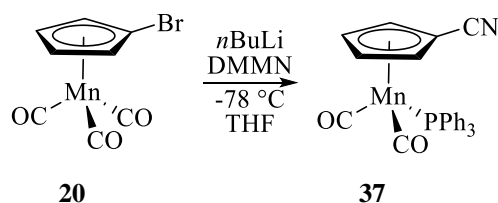


Abbildung 72: Darstellung von **37** durch Substitution von Br durch CN.

Die Ausbeute für die Darstellung von Dicarbonyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **37** aus dem monobromierten Derivat **20** betrug 81 %. Es ist besonders erstaunlich, dass die Reaktion aus Abbildung 72 im Gegensatz zu der in Abbildung 71 ohne Probleme erfolgreich ablief, da bei beiden Umsetzungen die gleiche lithiierte Verbindung als

Zwischenprodukt entstehen sollte. Interessant ist außerdem, dass es bei der Fluorierung mit den erfolgreich ablaufenden Darstellungen aus Kapitel 3.2.5.1 im Vergleich zu den Cyanierungen genau andersherum war, da bei der Fluorierung keine erfolgreiche direkte Umsetzung von der monobromierten **20** zur monofluorierten Verbindung **6** möglich war. Für eine weitere erfolgreiche Methode zur Darstellung von Dicarboxyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **37** wurde Cyanocymantren **32** mit energiereichem Licht bestrahlt, wodurch ein Ligandenaustausch vom Carbonyl- zum Phosphanliganden stattfindet (Abbildung 73).

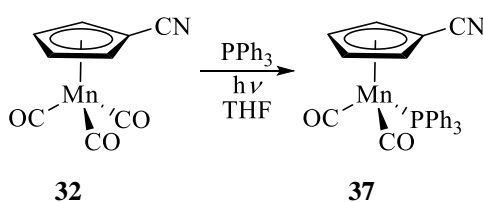


Abbildung 73: Darstellung von **37** über Bestrahlung von **32** in THF.

Bei dieser Umsetzung konnte **37** erfolgreich in einer Ausbeute von 64 % dargestellt werden. Da die Ausbeute für die Darstellung von der Bromverbindung **20** mit 45 % von Cymantren **1** ausgehend die geringste Ausbeute darstellt und diese Syntheseroute über einen Reaktionsschritt mehr verfügt, war die Gesamtausbeute bei der direkten Synthese höher. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Gesamtausbeuten der beiden Darstellungsmöglichkeiten in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 30: Gesamtausbeute für die Darstellung von **37** ausgehend von Cymantren **1**.

Syntheseroute	Abbildung 72	Abbildung 73
Gesamtausbeute [%]	36	54

Wie schon bei der Fluorierung sank die Ausbeute der Umsetzungen mit DMMN als Elektrophil, da der Überschuss an Elektrophil mit dem Phosphan reagiert hat. Dies konnte u. a. durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Dicarboxyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **37** wurde NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatographischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.3.1.8 Molekülstruktur von 37

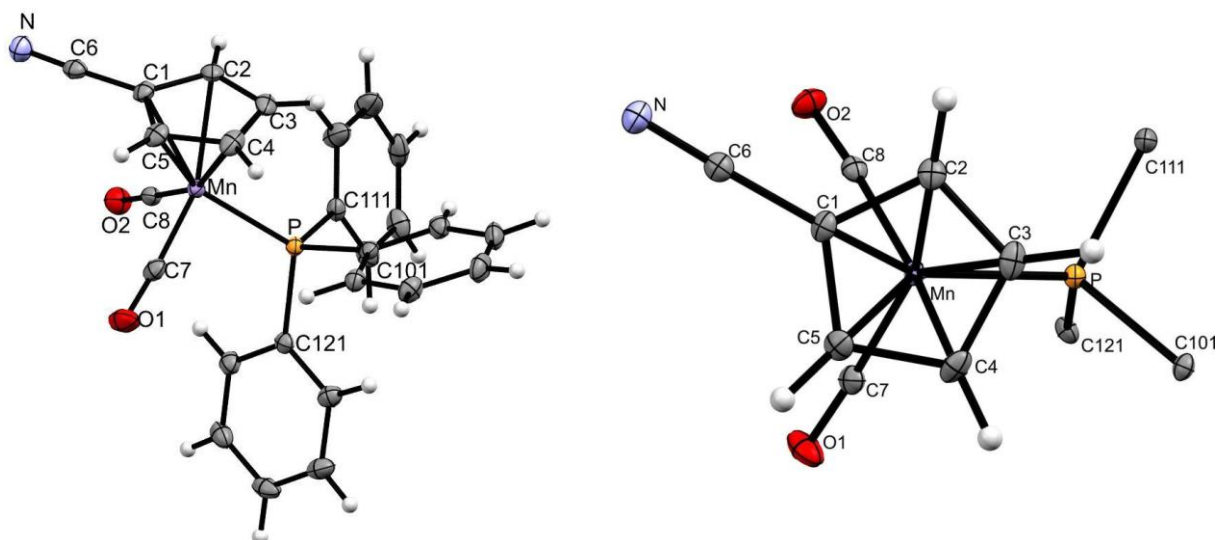


Abbildung 74: Molekülstruktur von 37 (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

37 kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit 8 Molekülen in einer Elementarzelle. Die Cyanogruppe liegt mit 0.011 Å für das Kohlenstoffatom und 0.049 Å für das Stickstoffatom nur minimal über der Ebene des Cyclopentadienylringes. Die Cyanogruppe hat einen Torsionswinkel von 152.46° (P-Mn-Ct-C6) zum Triphenylphosphan. Die Bindungslängen der Cyanogruppe befinden sich mit 1.435(3) Å (C-C) und 1.145(3) Å (C≡N) im üblichen Bereich. Sie ist mit einem Winkel von 177.7(2)° nahezu linear (vgl. Tabelle 32).^[105]

3.3.1.9 Darstellung von höhercyanierten Derivaten von 2

Von Dicarboxyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **37** ausgehend sollten in dieser Arbeit die mehrfach cyaniierten Derivate von **2** dargestellt werden. Hierfür wurden wiederum zwei unterschiedliche Reaktionswege durchgeführt und miteinander verglichen. Zunächst wurde der direkte Substitutionsweg (Abbildung 75) angewendet, welcher auch für die Darstellung mehrfach halogener Derivate von Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** genutzt wurde (Kapitel 3.2.5 bis 3.2.8).

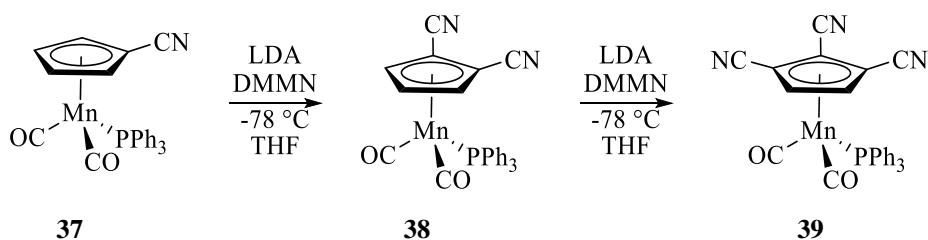


Abbildung 75: Darstellung von **38** und **39** auf einem direktem Reaktionsweg.

Die Umsetzungen zu **38** und **39** zeigten, dass die Ausbeuten und Umsatzraten zu den Produkten mit steigendem Substitutionsgrad stark abgenommen haben. Das lag auch daran, dass die Stabilität in dieser Richtung stark abnahm. Bei der Reaktion von der zweifach **38** zu der dreifach cyanierten Verbindung **39** kam es zu fast keiner Produktbildung. Aus diesem Grund wurde versucht, von der bromierten Verbindung **20**, wie in Abbildung 76 dargestellt, ausgehend zu cyanieren.

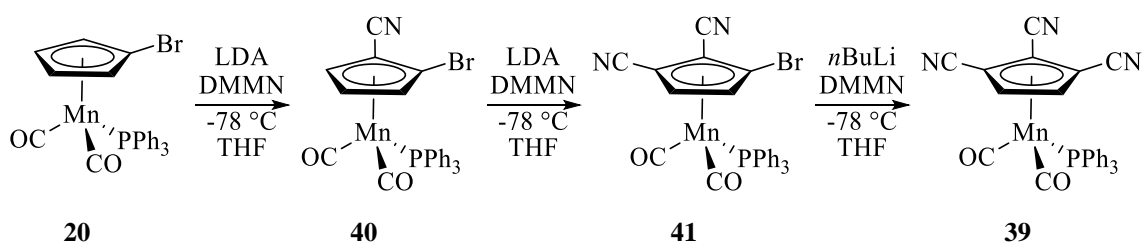


Abbildung 76: Darstellung von **39** ausgehend von Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20**; in der abgebildeten Reaktionsgleichung wurde nur die Bildung des einen Enantiomers von **40** und **41** dargestellt.

Wie schon bei den vorherigen Umsetzungen mit LDA und DMMN wurde ausschließlich in *ortho*-Stellung zum Bromsubstituenten lithiiert. Bei der weiteren Umsetzung von 1-Brom-2-cyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **40** wurde laut den gemessenen $^1\text{H-NMR}$ Spektren wie erwartet ausschließlich das in *ortho*-Stellung zur Cyanogruppe liegende acideste Proton mit LDA substituiert und DMMN zu 1-Brom-2,3-dicyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **41** umgesetzt. Bei den durchgeführten Reaktionen fiel auf, dass es bei der Darstellung zu einer Halogentanreaktion gekommen sein muss, da bei der Umsetzung zu **40** nicht nur das erwünschte Produkt, sondern auch die zweifach cyanierte Verbindung **38** entstanden ist. Bei der weiteren Darstellung von **41** wurde neben dem Produkt, wie zuvor auch das dreifach cyanierte Derivat **39** neben **33** und weiteren Nebenprodukten erhalten. In einem letzten Schritt sollte **41** bei -78°C mit $n\text{BuLi}$ umgesetzt, um Dicarboxyl(1,2,3-tricyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **39** darzustellen. Die erhaltenen Ausbeuten für die Darstellungen wurde in Tabelle 31 zusammengefasst.

Tabelle 31: Ausbeuten für die Darstellungen der cyanierten Derivate von 2.

Produkt	38	39 ^[VIII]	40	41
Ausbeute [%]	47	-	66	21

Die cyanierten Produkte wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden. Die Kristalle von Dicarbonyl(1,2,3-tricyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **39** wurden aus einer Lösung aus *i*Hexan/Ethanol erhalten.

3.3.1.10 Molekülstruktur von 38

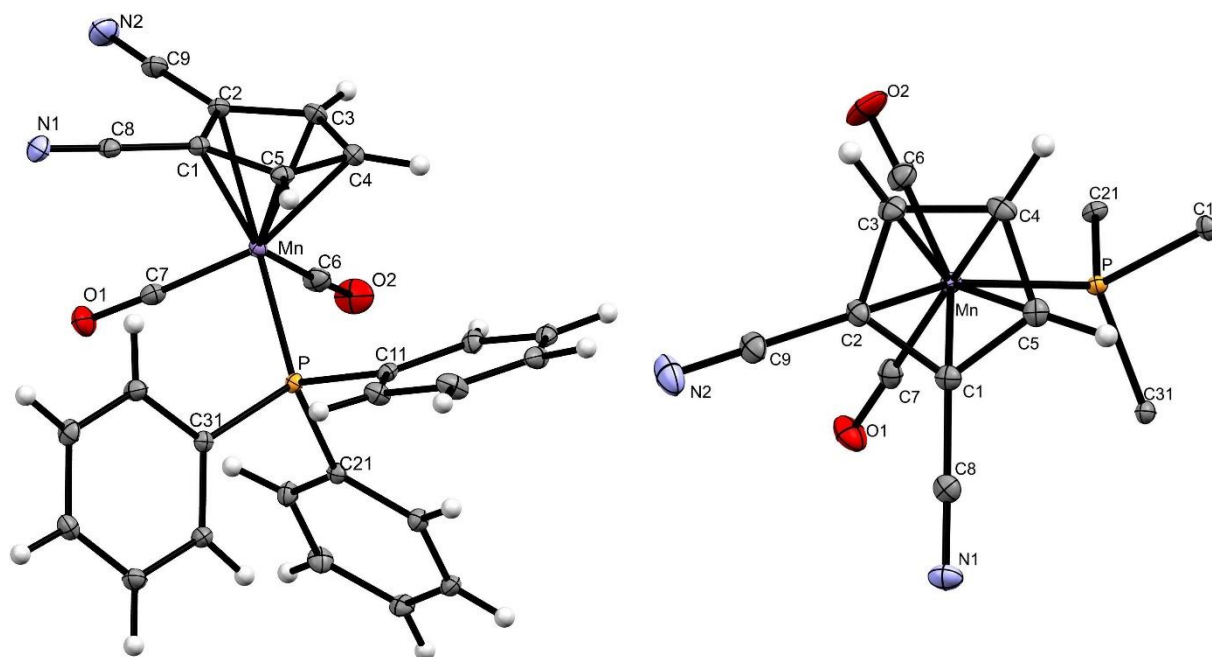


Abbildung 77: Molekülstruktur von 38 (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

38 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen in einer Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 77 (links) dargestellt. In der Elementarzelle befinden sich Hohlräume, welche ca. 3 % des Zellvolumens

[VIII] Eine genauere Ausbeute wurde aufgrund des erhaltenen Produktgemisches nicht bestimmt.

einnehmen. Die Cyanogruppen liegen mit 0.082 Å (C8) und 0.063 Å (C9) für die Kohlenstoffatome und 0.155 Å (N1) und 0.149 Å (N2) für die Stickstoffatome oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylringes und somit weiter entfernt, als es bei der monocyanierten Verbindung **37** der Fall war. Eine Cyanogruppe besitzt einen Torsionswinkel von -88.56° zum Triphenylphosphan. Einen Torsionswinkel von nahezu 90° zwischen einem Substituenten am Cyclopentadienylring und dem Phosphan kann ebenfalls bei den zweifach und dreifach chlorierten und bromierten Derivaten von **2** beobachtet werden. Die Bindungslängen der beiden Cyanosubstituenten befinden sich im üblichen Bereich.^[105] Die Cyanogruppen sind mit einem Winkel von $179.4(2)^\circ$ (C1-C8-N1) und $178.3(3)^\circ$ (C2-C9-N2) nahezu linear (vgl. Tabelle 32).

3.3.1.11 Molekülstruktur von **39**

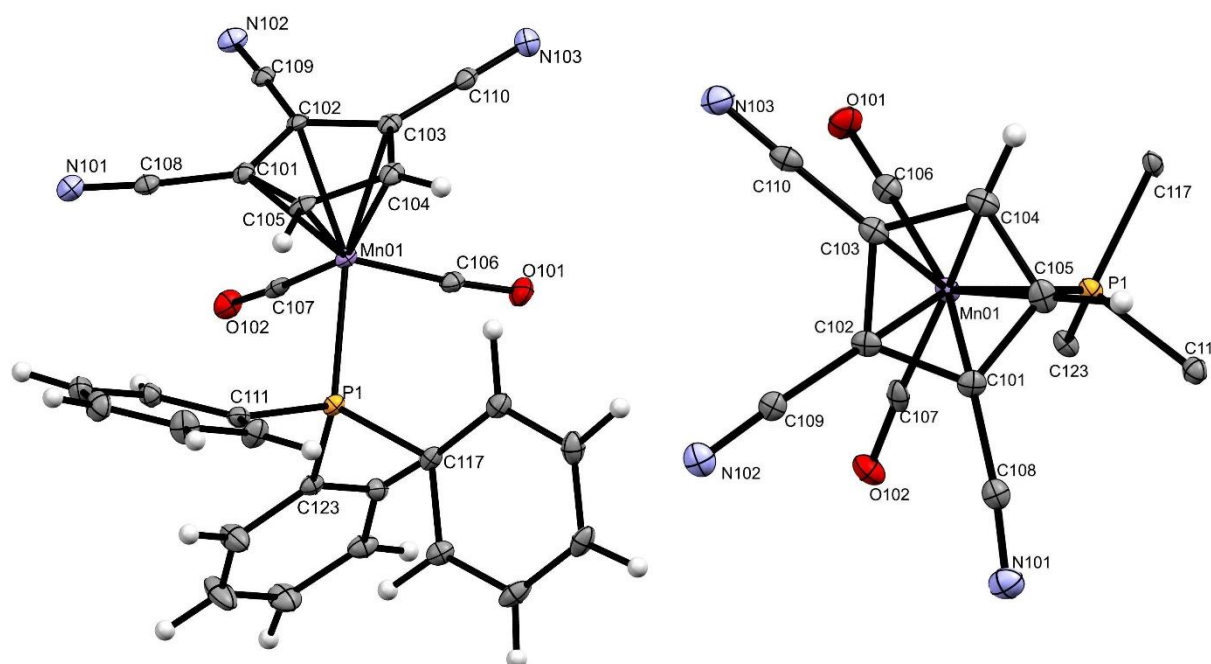


Abbildung 78: Molekülstruktur von **39** in Stellung A (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Dicarbonyl(1,2,3-tricyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **39** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen, welche sich in der Orientierung der Phenylringe des Triphenylphosphans leicht unterscheiden. In der Elementarzelle befinden sich Hohlräume, welche ca. 14 % des Zellvolumens einnehmen. Für die Strukturverfeinerung wurde zusätzlich ein *Platon Squeeze* angewendet. Während die drei

Cyanogruppen in Stellung B und zwei in Stellung A nahezu linear sind, weicht der dritte Cyanosubstituent, wie in Abbildung 78 ersichtlich, in Stellung A mit einem Bindungswinkel von $174.3(4)^\circ$ etwas von der Linearität ab. Die Bindungslängen der drei Cyanosubstituenten befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 32).^[105]

3.3.1.12 Molekülstrukturen von 40 und 41

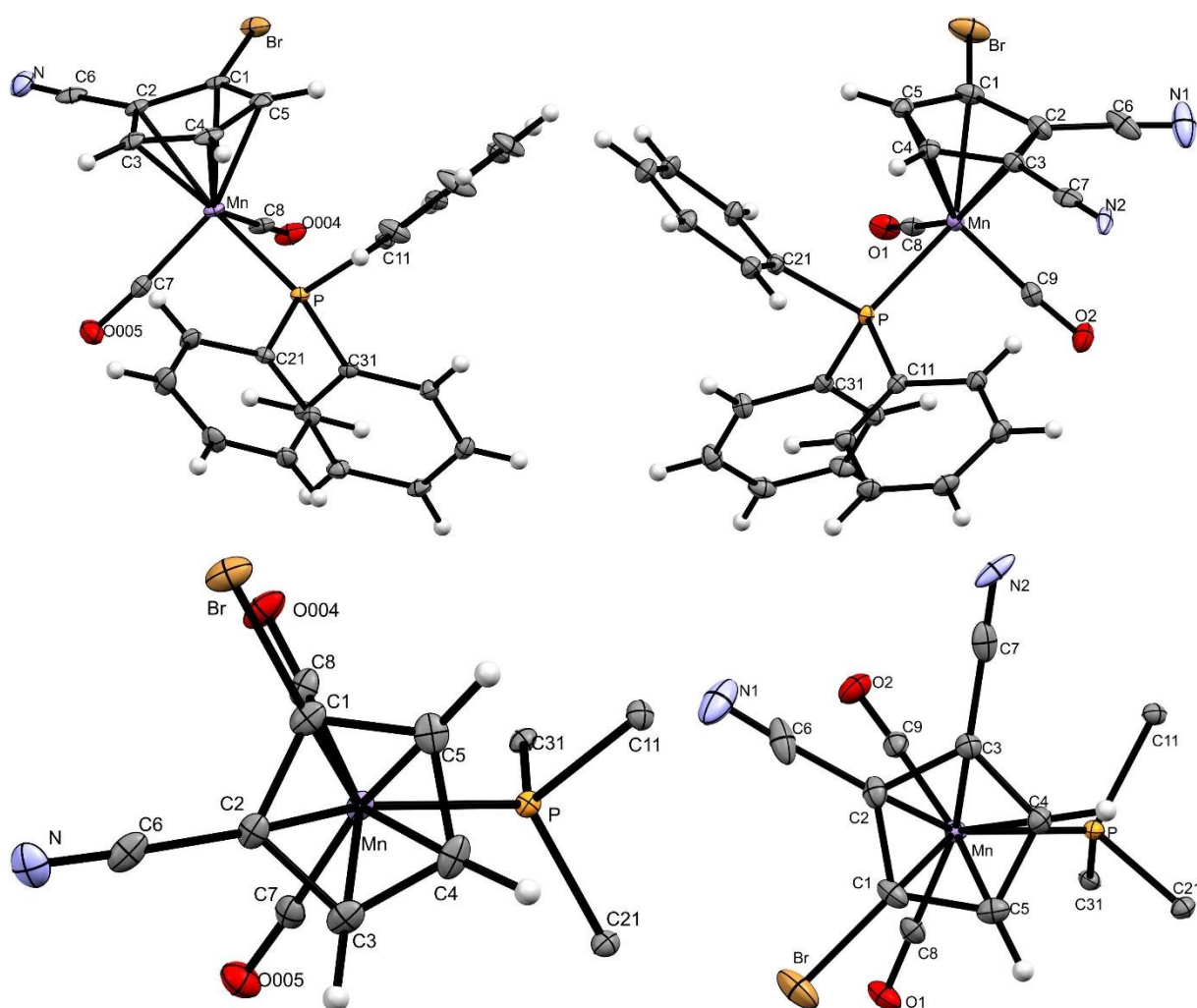


Abbildung 79: Molekülstruktur von 40 (oben links) und 41 (oben rechts); in der *top-view*-Ansicht von 40 (unten links) und 41 (unten rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

40 und 41 kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit besteht jeweils aus dem Einzelmolekül (Abbildung 79 oben). In der Elementarzelle von 1-Brom-2-cyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) 40 befinden sich Hohlräume,

welche ca. 2 % des Zellvolumens einnehmen. Bei der Struktur von 1-Brom-2,3-dicyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **41** befinden sich die beiden Cyano-
gruppen auf der gleichen Seite vom Bromatom. Während sich die Bindungslängen bei **40** für die
Substituenten im üblichen Bereich befinden, sind die beiden C≡N-Bindungen von **41** mit einer
Bindungslänge von 1.045(9) Å (C6≡N1) und 0.998(7) Å (C7≡N2) im Vergleich zu den in der
Literatur bzw. weiteren Nitrilverbindungen in dieser Arbeit vergleichsweise kurz.^[89,105] Die
Cyanogruppen sind mit einem Winkel von 177.7(4)° (C2-C6-N) bei **40** bzw. 177.4(7)° (C2-C6-
N1) und 179.3(6)° (C3-C7-N2) bei **41** nahezu linear (vgl. Tabelle 32).

3.3.1.13 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen **32** und **37** bis **41**

Bei den Strukturen der cyanierten Derivate von Dicarbonylcyclopentadienyldrphenylphosphan-
mangan(I) **2** konnte mit steigendem Funktionalisierungsgrad eine geringe Verkürzung des
Abstandes zwischen dem Manganatom und dem Cyclopentadienylring beobachtet werden. Die
Länge zwischen dem Mangan- und Phosphoratom des Phosphans wurde dagegen von 2.236(3) Å
bei der unsubstituierten Verbindung **2** bzw. 2.2469(6) Å bei der monocyanierten Verbindung **37**
zu 2.268(1) Å bei dem dreifach cyanierten Derivat **39** größer. Die Bindungslängen der
Carbonylliganden blieben bis auf statistische Änderungen gleich. In der Tabelle 32 wurden für
eine bessere Übersichtlichkeit die wichtigsten Abstände und Winkel der Kristallstrukturen von
den cyanierten Derivaten zusammengefasst.

Tabelle 32: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der cyanierten Verbindungen.

Verbindung	32	37	38	39 (Stellung A)	39 (Stellung B)	40	41
Bindungslängen [Å]							
Mn-Cp	1.766	1.777	1.772	1.774	1.768	1.779	1.772
Mn-P		2.2469(6)	2.2552(7)	2.260(1)	2.268(1)	2.2424(9)	2.268(1)
Mn-C (CO)	1.786(3)	1.776(2)	1.784(2)	1.786(4)	1.780(4)	1.799(4)	1.797(4)
Mn-C (CO)	1.792(2)	1.777(2)	1.792(2)	1.788(4)	1.784(4)	1.784(3)	1.803(5)
Mn-C (CO)	1.798(3)						
C-O1	1.147(4)	1.157(3)	1.148(3)	1.148(5)	1.160(5)	1.157(4)	1.148(5)
C-O2	1.144(3)	1.161(2)	1.151(3)	1.155(5)	1.161(5)	1.147(5)	1.144(6)
C-O3	1.138(4)						
C-C (CN1)	1.424(5)	1.435(3)	1.435(3)	1.433(5)	1.429(6)	1.451(5)	1.467(9)
C-N (CN1)	1.143(5)	1.145(3)	1.144(3)	1.140(5)	1.146(5)	1.113(5)	1.045(9)
C-C (CN2)			1.434(4)	1.430(6)	1.434(6)		1.471(7)
C-N (CN2)			1.140(4)	1.147(5)	1.142(6)		0.998(7)
C-C (CN3)				1.434(6)	1.441(6)		
C-N (CN3)				1.143(6)	1.138(6)		
C-Br						1.875(4)	1.873(5)

Bindungs- und Torsionswinkel [°]							
C-C-N (CN1)	178.0(3)	177.7(2)	179.4(2)	174.3(4)	177.7(5)	177.7(4)	177.4(7)
C-C-N (CN2)			178.3(3)	177.2(4)	178.4(4)		179.3(6)
C-C-N (CN3)				178.4(4)	177.9(5)		
P-Mn-Ct-C (CN1)		152.46	-88.56	-75.95	-142.82	-169.40	151.79
P-Mn-Ct-C (CN2)			-160.47	-146.08	144.75		80.70
P-Mn-Ct-C (CN3)				141.20	73.13		
P-Mn-Ct-Br						119.20	-135.09
Intramolekulare Abstände [Å]							
C ^{···} ECp (CN1)	0.057	0.011	0.082	0.054	0.021	0.080	0.059
N ^{···} ECp (CN1)	0.142	0.049	0.155	0.113	0.021	0.163	0.088
C ^{···} ECp (CN2)			0.063	0.050	0.089		0.118
N ^{···} ECp (CN2)			0.149	0.108	0.186		0.204
C ^{···} ECp (CN3)				0.026	0.114		
N ^{···} ECp (CN3)				0.075	0.220		
Br ^{···} ECp						0.131	0.209

3.3.1.14 Spektroskopische Charakterisierung der cyanierten Derivate von 2

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Signale für die cyanierten Produkte sind in Tabelle 33 zusammengefasst.

Tabelle 33: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen (KBr) der cyanierten Derivate von 2.

Verbindung	2	37	38	20	40
IR (CO) [cm^{-1}]	1920	1937	1955	1933	1951
	1857	1869	1905, 1898	1868	1902, 1890
IR (CN) [cm^{-1}]		2237	2236		2235

Bei den IR-spektroskopischen Charakterisierungen konnte mit steigendem Substitutionsgrad an elektronenziehenden Substituenten am Cyclopentadienylring eine Verschiebung der beiden starken Carbonyl-Banden in Richtung höherer Wellenzahlen beobachtet werden. Diese Verschiebung war durch den stärkeren elektronenziehenden Effekt der Cyanogruppe im Vergleich zu den in den vorherigen Kapiteln besprochenen Halogenderivaten größer. Bei Dicarbonyl(1,2-dicyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **38** und 1-Brom-2-cyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **40** wurden bei der IR-spektroskopischen Charakterisierung drei Signale für die Carbonylliganden beobachtet. Dies kann auf Festkörpereffekte im KBr-Pressling zurückzuführen sein.

Für die Carbonylsignale und das *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylringe am Triphenylphosphan wurden in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierungen eine Verschiebung zu Werten des höheren Feldes beobachtet. Das Phosphoratom führte zu einer $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Kopplung von den *ipso*-, *ortho*- und *meta*-ständigen Kohlenstoffatomen der Phenylringe vom Triphenylphosphan. Die Verschiebung des Signals in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu Werten des höheren Feldes hatte im Gegensatz zu den Verschiebungen der Halogenderivate nicht in einem ähnlichen Abstand pro substituierter funktioneller Gruppe. Während der Abstand zwischen dem unsubstituierten Derivat **2** und dem Monocyanderivat **37** sowie zwischen der zweifach (**38**) und dreifach (**39**) substituierten Verbindung mit ca. 5 ppm groß ausfällt, betrug der Unterschied der chemischen Verschiebung der Signale zwischen **37** und **38** lediglich 3.1 ppm. Bei den mit Brom- und Cyanogruppen funktionalisierten Derivaten **40** und **41** war die in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erhaltene Verschiebung zu Werten des höheren Feldes ausgehend von der Monobromverbindung **20** mit jeweils 4.3 ppm gleich groß. Die

Verschiebungen fielen wie erwartet deutlich größer als bei den in den vorherigen Kapiteln besprochenen Halogenverbindungen aus. Da von den beiden dreifach am Cyclopentadienylring funktionalisierten Derivaten **39** und **41** entweder keine ausreichende Menge an Produkt bzw. kein analytisch reines Produkt erhalten werden konnte, wurde bei diesen Verbindungen auf die Messung von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren verzichtet. Die wichtigsten NMR-Signale der Verbindungen **37** bis **41** sowie die der beiden Edukte Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** und Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der cyanierten Derivate von **2 in CDCl_3 .**

Verbindung	2	37	38	39	20	40	41
^1H (Cp)							
δ [ppm]	4.31	4.81 4.27	4.88 4.03		4.52 4.01	4.66 4.58 3.95	4.51 4.31
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$							
δ (CO) [ppm]	232.8	230.3	227.8		231.8		
$J_{\text{C-P}}$ (CO) [Hz]	26.8	26.6	27.3		24.2		
δ (CN) [ppm]		116.7	113.7			115.4	
δ (iC) [ppm]	138.2	136.7	135.4		137.7	136.2	
$J_{\text{C-P}}$ (iC) [Hz]	40.3	42.3	44.1		41.0	42.8	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$							
δ [ppm]	93.1	88.4	85.3	81.2	91.8	87.5	83.2

3.3.2 Darstellung von Thioetherderivaten von 2

3.3.2.1 Allgemeines

Wie auch die vorher beschriebenen Cyano-Derivate in Kapitel 3.3.1 gehören die mehrfach chalcogensubstituierten Metallocene zu einem, im Vergleich zu den Halogen- oder Alkyl- und Arylverbindungen, wenig erforschten Gebiet. Innerhalb dieser Gruppe an Verbindungen wurden vergleichsweise noch mehr Produkte mit einem Schwefel- als mit einem Sauerstoffsubstituenten in der Literatur beschrieben. Dieses kann zum einen auf den aus dem Hammett-Parameter ersichtlichen, elektronenschiebenden Charakter der Sauerstoffsubstituenten geschlossen werden.^[107] Zum anderen dürfte es an der besseren Zugänglichkeit der Thioverbindungen durch die vielfältig kommerziell erhältlichen Disulfide als Elektrophile liegen. Die mit mindestens zwei Alkyl- und Arylthio substituierten Metallocene wurden als Katalysatoren von asymmetrischen Darstellungen eingesetzt.^[108] Ursächlich dafür ist die Möglichkeit der Thioether als labile Donoren gegenüber katalytisch aktiven Metallionen, wie Pd(II), zu fungieren.^[109]

Während in der Literatur einige Verbindungen von einem einfach mit einem Alkyl- bzw. Arylthioether am Cp-Ring substituierten Metallocen bekannt waren, wurden nur sehr wenige persubstituierte Thioverbindungen beschrieben. Zu den wenigen gehörten u. a. das im Arbeitskreis dargestellte Pentakis(methylthio)cymantren und die erst kürzlich veröffentlichten Pentakis(methylthio)- und Pentakis(phenylthio)ferrocen.^[110] Während die Cymantrenverbindung von Bromtetrachlorcymantren ausgehend zu der Thioverbindung umgesetzt wurde, wurde bei den beiden Ferrocenverbindungen ein, wie in Abbildung 80 dargestellt, von Monobromferrocen ausgehender Syntheseweg gewählt.

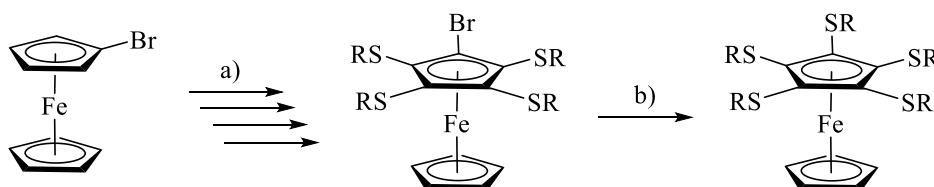


Abbildung 80: Darstellung von Pentakis(methylthio)- bzw. Pentakis(phenylthio)ferrocen; a) 1) LiTMP, 2) S₂R₂ in THF bei -30 °C, b) nBuLi, 2) S₂R₂ in Et₂O bei -78 °C; R = Me, Ph.

3.3.2.2 Darstellung der monosubstituierten Thioetherderivate von **2**

In dieser Arbeit wurden, wie bereits in den vorherigen Kapiteln, beide Darstellungsrouten für die Darstellung der persubstituierten Derivate von **2** auf ihr Gelingen untersucht und miteinander verglichen. Als Elektrophile wurden, wie in der Literatur üblich, vor allem Dimethyl- und Diphenyldisulfid eingesetzt.^[109,110]

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit stellte die Synthese von Alkyl- und Arylthioderivaten von Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** dar. Neben der Darstellung der monofunktionalisierten Verbindungen **42** bis **44** (Abbildung 81) sollten wie bei den Halogenverbindungen auch die persubstituierten Derivate von **2** synthetisiert werden.

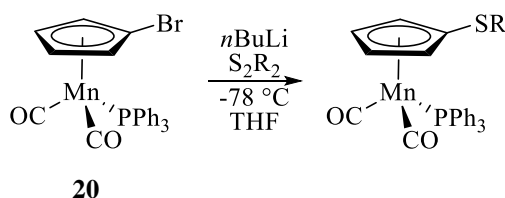


Abbildung 81: Darstellung von **42** (R = Me), **43** (R = Ph) und **44** (R = benzothiazol).

Für die Darstellung der monosubstituierten Alkyl und -arylthio Verbindungen **42** bis **44** wurde von Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** ausgehend mit *n*BuLi lithiiert und mit dem jeweiligen Dialkyl- bzw. Diaryldisulfid als Elektrophil umgesetzt. Die Ausbeuten von den in Abbildung 81 dargestellten Produkten sind in Tabelle 35 zusammengefasst.

Tabelle 35: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von **42** bis **44**.

Produkt	42	43	44
Ausbeute [%]	73	79	83

42, **43** und **44** wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von **42** und **44** Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.3.2.3 Molekülstruktur von 42

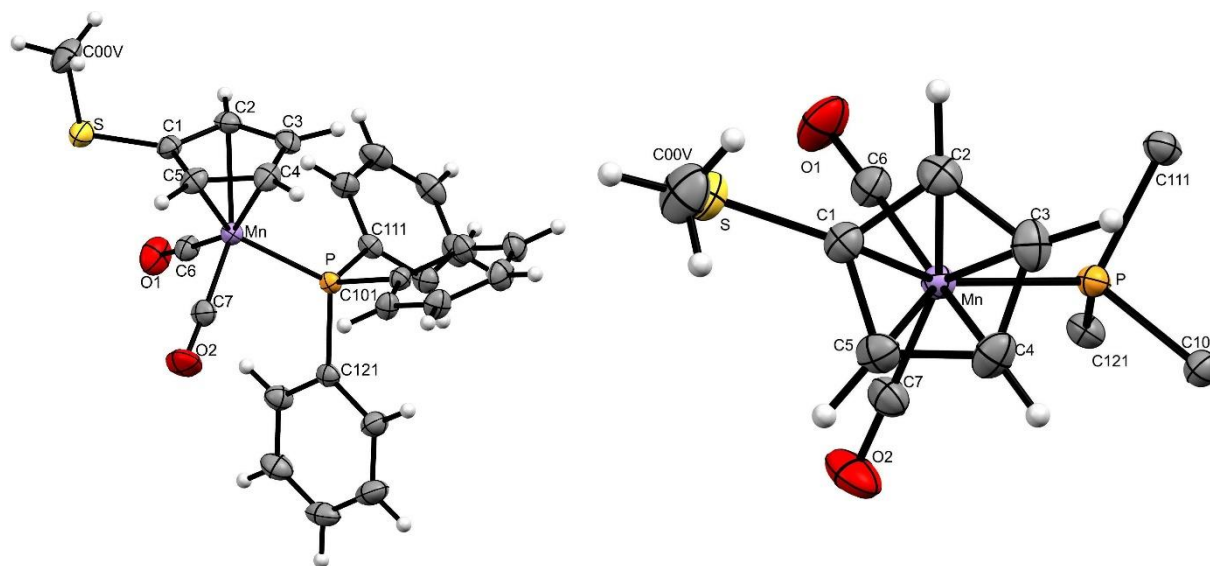


Abbildung 82: Molekülstruktur von 42 (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Dicarbonyl[(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I) **42** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 82 (links) dargestellt. Das Schwefelatom liegt mit 0.081 Å leicht oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylringes auf der zum Triphenylphosphan abgewandten Seite. Der Winkel am Schwefelatom liegt mit $99.0(1)^\circ$ wie die Kohlenstoff-Schwefel-Bindungslänge im üblichen Bereich.^[111] Die Methylgruppe (C00V) zum Schwefelatom steht mit einem Torsionswinkel von $83.9(2)^\circ$ (C5-C1-S-C00V) fast senkrecht mit einem Abstand von 1.858 Å zur Ebene vom Cp-Ring nach oben über der vom Cp-Ring aufgespannten Ringebene.

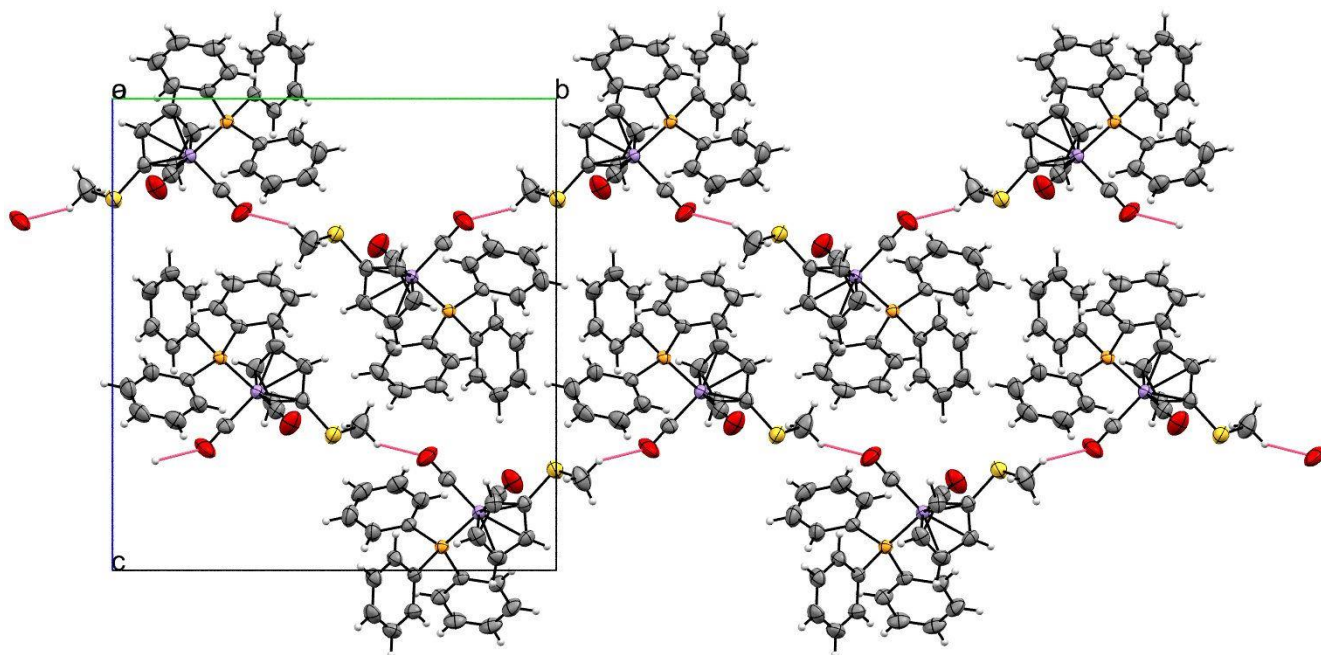


Abbildung 83: Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen in der Molekülstruktur von 44.

Es bildet sich entlang der *b*-Achse eine helicale Kette aus 180° zueinander verdrehten Molekülen, welche durch eine nicht klassische Wasserstoffbrückenbindung über eine Wechselwirkung vom Carbonylsauerstoff zum Proton an der Methylgruppe mit einem Abstand von 2.595 Å miteinander verknüpft sind (Tabelle 36).

Tabelle 36: Zusammenfassung der Abstände der nicht klassischen Wasserstoffbrückenbindungen.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D-H···A [°]
C00V	H00B	O2	0.96	2.60	3.245(4)	125

3.3.2.4 Molekülstruktur von 44

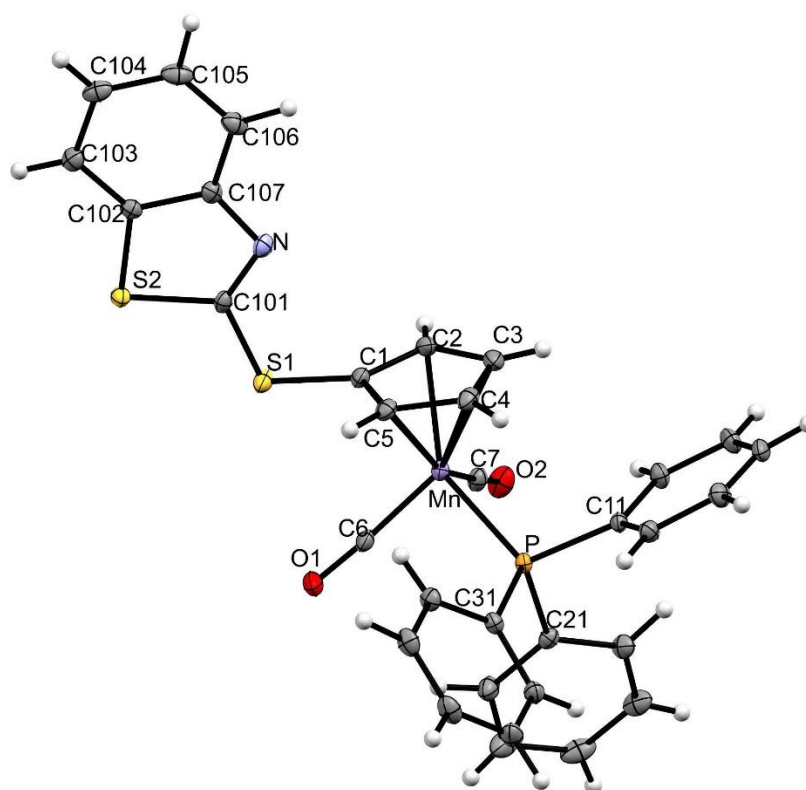


Abbildung 84: Molekülstruktur von 44; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

(Benzothiazylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **44** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 84 dargestellt. Das Schwefelatom liegt mit 0.090 Å leicht oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylrings. Der Winkel am Schwefelatom liegt mit 99.7(1)° leicht unterhalb von den beiden Winkeln, welche *T. Weidner et al.* für 1,1'-Bis(benzothiazolylthio)ferrocen mit 102.61(8)° und 101.88(8)° angegeben hatten.^[112] Der Thioethersubstituent steht mit einem Torsionswinkel von 81.5(2)° (C5-C1-S1-C101), wie bei dem Methylthioderivat **42** (83.9(2)°), axial von der vom Cp-Ring aufgespannten Ringebene. Die Winkel im Benzothiazol, welche das Stickstoff- bzw. das Schwefelatom einschließen, befinden sich mit 109.6(2)° (C101-N-C107) und 88.3(1)° (C101-S2-C102) sehr nah an der in der Literatur für eine vergleichbare Verbindung beschriebenen Werten.^[112] Die weiteren Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich.

3.2.2.5 Spektroskopische Charakterisierung der monofunktionalisierten Thioether-Derivate von **2**.

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Banden für die Produkte **42** bis **44** sind in Tabelle 37 zusammengefasst.

Tabelle 37: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen für die Verbindungen **2 und **42** bis **44**.**

Produkt	2	42	43	44
IR (ATR) [cm^{-1}]	1920	1927	1930	1935
	1857	1862	1866	1869

Bei den IR-spektroskopischen Charakterisierungen der Verbindungen **42** bis **44** konnte eine kleine Verschiebung der beiden starken Carbonyl-Banden in Richtung höherer Wellenzahlen beobachtet werden. Die Lage der beiden Signale war zwischen den mit Thioethern funktionalisierten Cyclopentadienylringen Derivaten sehr ähnlich.

Für die Carbonylsignale und das *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylringe am Triphenylphosphan wurden in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierungen eine geringe Verschiebung zu Werten des höheren Feldes beobachtet. Das Phosphoratom führte zu einer $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Kopplung von den *ipso*-, *ortho*- und *meta*-ständigen Kohlenstoffatomen der Phenylringe vom Triphenylphosphan. Das mit einer Methylthio-Gruppe funktionalisierte Derivat **42** wies im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur eine sehr geringe Verschiebung zu Werten des höheren Feldes des Signals von 0.6 ppm im Vergleich zu **2** auf. Die Lage des Signals für das Phosphoratom für das Phenylthioderivat **43** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war mit 91.3 ppm in einem Bereich in welchem sich die monohalogenierten Derivate von Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** befanden. Für das Benzothiazoyl-Derivat **44** wurde im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, wie in den weiteren spektroskopischen Charakterisierungen, mit 3.2 ppm die größte Verschiebung zu Werten des höheren Feldes erhalten. Diese befand sich von der Größenordnung zwischen den Monohalogen- (**6**, **14**, **20** und **27**) und dem Monocyanderivat **37**. Die wichtigsten NMR-Signale der Verbindungen **42** bis **44** sowie für **2** wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in Tabelle 38 zusammengefasst.

Tabelle 38: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Verbindungen 2 und 42 bis 44 in CDCl₃.

Verbindung	2	42	43	44
¹ H				
δ (Cp) [ppm]	4.31	4.47 4.04	4.65 4.12	4.85 4.25
¹³ C{ ¹ H}				
δ (CO) [ppm]	232.8	232.2	231.7	230.9
J _{C-P} (CO) [Hz]	26.8	25.9	25.1	23.8
δ (iC) [ppm]	138.2	137.9	137.7	137.3
J _{C-P} (iC) [Hz]	40.4	40.7	41.0	41.6
³¹ P{ ¹ H}				
δ [ppm]	93.1	92.5	91.3	89.9

3.3.2.6 Darstellung von perfunktionalisierten Derivaten von 2

Des Weiteren wurde versucht, die persubstituierten Methyl- und Phenylthio-Derivate von **2** zu synthetisieren. Hierfür wurden zwei verschiedene Synthesestrategien angewendet. Zum einen wurde, wie in Abbildung 85 dargestellt, von Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** ausgehend in *ortho*-Stellung mit LDA lithiiert und mit Dimethyldisulfid als Elektrophil umgesetzt.

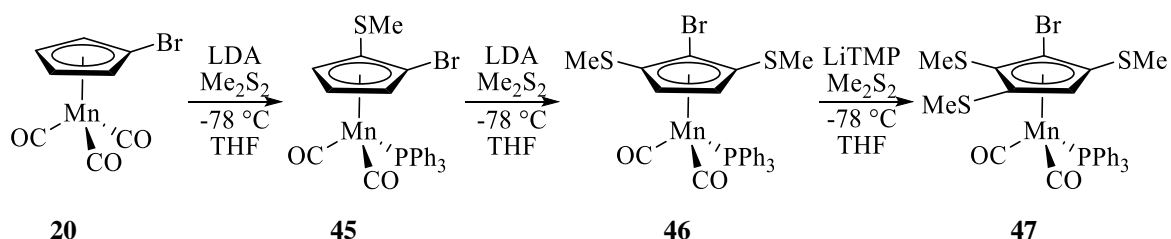


Abbildung 85: Darstellung der Brom(methylthio)-Derivate 45 bis 47 ausgehend von 20.

Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs wurde dieser Syntheseweg nur mit Dimethyldisulfid als Elektrophil durchgeführt. Bis zu 1-Brom-2,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **46** führte die Reaktion ohne Probleme in Ausbeute und Umsatzrate zum erwünschten Produkt. Für die Darstellung der vierfach am Cp-

Ring substituierten Verbindung **47** musste das Edukt mit LiTMP lithiiert werden, da die Umsetzung mit LDA jeweils nur zu der Zurückgewinnung des Eduktes führte. Trotzdem war die Ausbeute für diesen Reaktionsschritt mit LiTMP im Vergleich zu beiden vorigen bereits deutlich schlechter. Bei einer weiteren Synthese von 1-Brom-2,3,5-tris(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **47** mit LiTMP war das perfunktionalisierte Derivat **48** in der massenspektrometrische Analyse in geringer Menge nachweisbar (Abbildung 86).

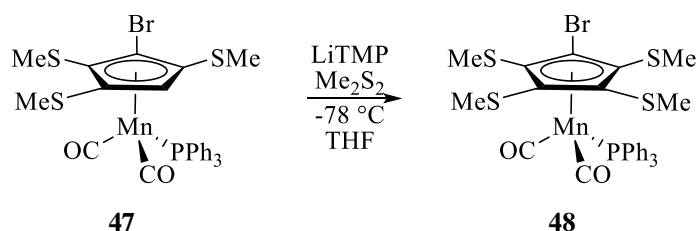


Abbildung 86: Darstellung von 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **48**.

Die Ausbeuten wurden zur besseren Übersichtlichkeit in Tabelle 39 zusammengefasst.

Tabelle 39: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von **45** bis **47**.

Produkt	45	46	47
Ausbeute [%]	79	63	21

Die Produkte wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.3.2.7 Molekülstruktur von 46

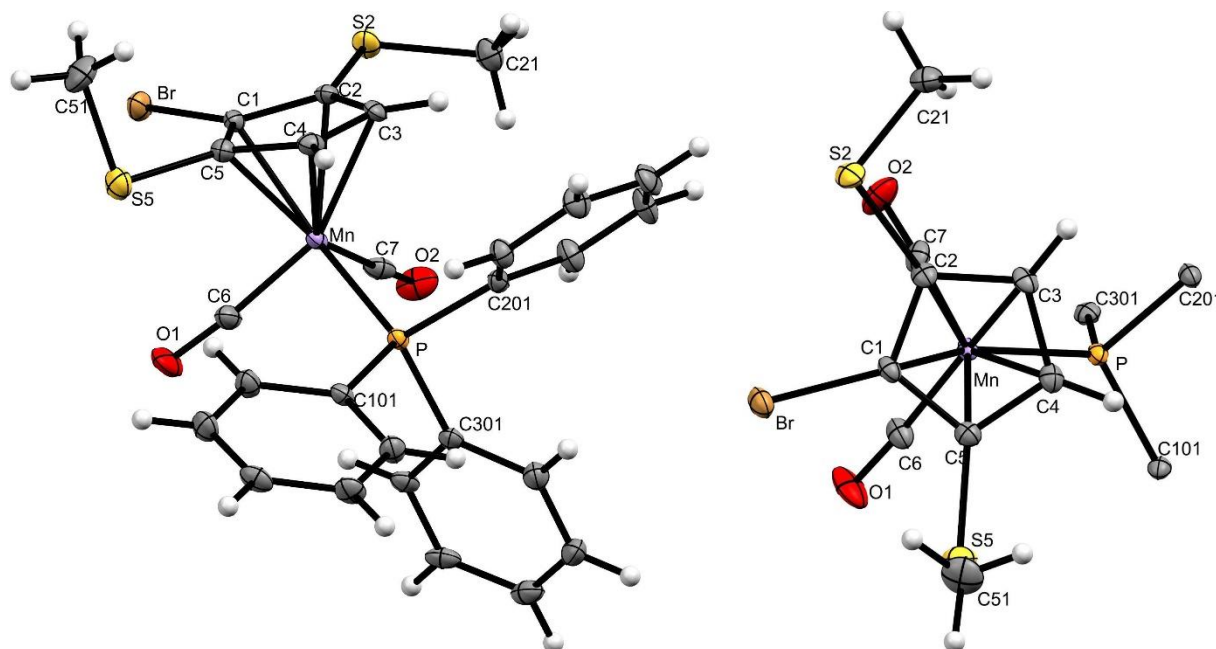


Abbildung 87: Molekülstruktur von 46 (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

46 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 87 (links) dargestellt. Während sich eine Methylgruppe ca. 1.814 Å (C51) oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylringes erstreckt, befindet sich die Methylgruppe des zweiten Thioethers mit -0.316 Å (C21) knapp unterhalb der Cyclopentadienylringebene auf der Seite des Manganatoms. Die Torsionswinkel für die Ausrichtung der Thioether sind 19.9(3)° (C3-C2-S2-C21) und 88.0(3)° (C4-C5-S5-S51) für den zweiten Thiosubstituenten. Diese Anordnung der Methylthiogruppen entspricht denen von 1-Chlor-2,5-bis(methylthio)ferrocen, welches von *S. Bernhartzeder et al.* in der Literatur beschrieben wurde.^[111] Die Heteroatome befinden sich mit 0.162 Å (S2) bzw. 0.078 Å (S5) für die beiden Schwefelatome und 0.114 Å (Br) für das Bromatom oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylringes. Die Bindungslängen für die Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen befinden sich wie die C-S-C Bindungswinkel im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 42).^[111]

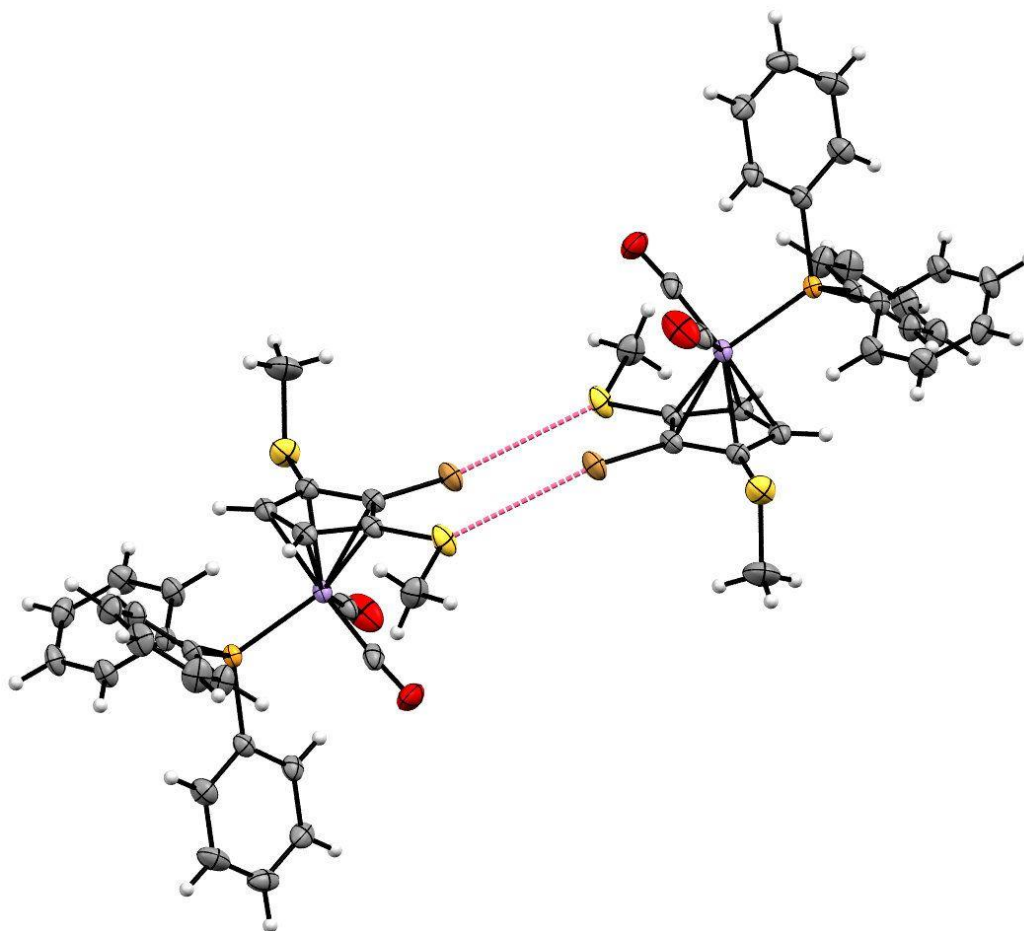


Abbildung 88: Schwefel/Brom-Wechselwirkungen von 46.

Besonders zu erwähnen ist, dass sich durch eine Wechselwirkung zwischen dem Schwefelatom der äquatorial stehenden Methylthiogruppe und dem Bromatom des Nachbarmoleküls mit einem Abstand von 3.4141(9) Å (S2-Br), entlang der *a*-Achse, ein Dimer bildet (Tabelle 40).

Tabelle 40: Wechselwirkung zwischen dem Brom- und einem Schwefelatom.

Wechselwirkung	Länge [Å]	Länge-VdW [Å]	Symm. Op. 1	Symm. Op. 2
Br \cdots S1	3.4141(9)	-0.236	x, y, z	-x, 1-y, 1-z

Zusätzlich ergeben sich noch weitere nicht klassische Wasserstoffbrückenbindungen, welche in Tabelle 41 zusammengefasst sind.

Tabelle 41: Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen in der Molekülstruktur von 46.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
C3	H3	O1	0.93	2.51	3.249(4)	137
C21	H21A	O1	0.96	2.48	3.429(4)	168
C102	H102	O2	0.93	2.46	3.192(4)	136
C106	H106	S5	0.93	2.80	3.636(4)	151

3.3.2.8 Molekülstruktur von 47

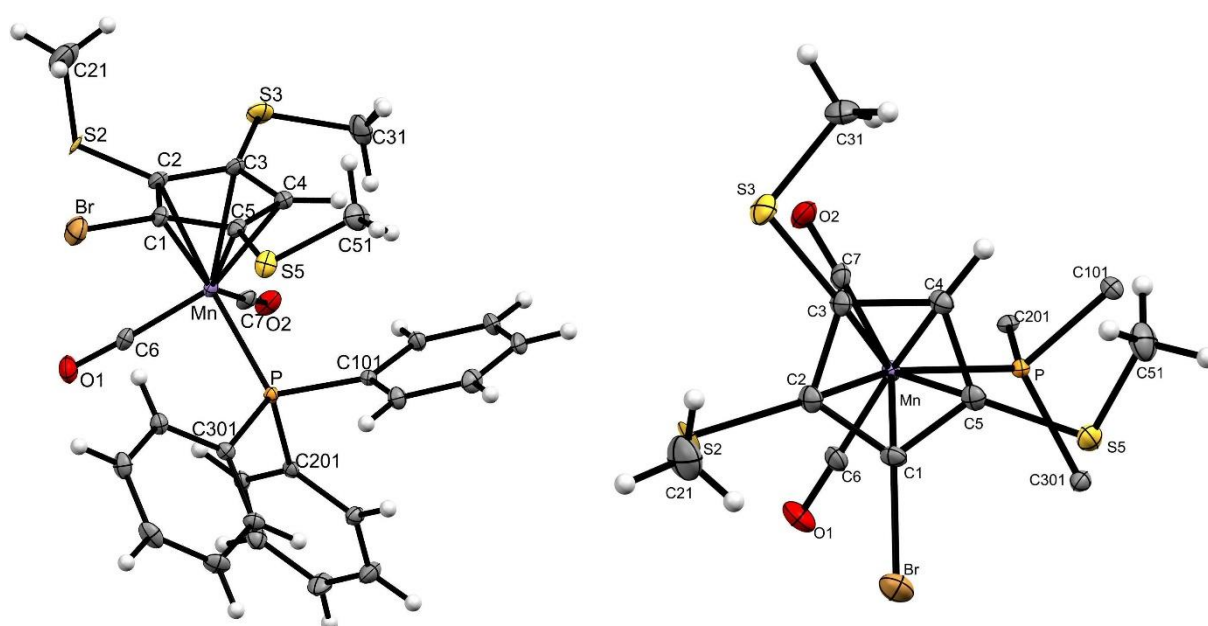


Abbildung 89: Molekülstruktur von 47 (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

47 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 89 (links) dargestellt. Wie schon bei **46** befindet sich eine Methylgruppe 1.902 Å (C21) axial von der Ebene des Cyclopentadienylringes. Die beiden weiteren Methylgruppen liegen mit 0.022 Å (C31) und 1.032 Å (C51) weniger equatorial zu der Cp-Ringebene zu dessen unsubstituierten Kohlenstoffatom hingewandt. Das Schwefelatom des leicht oberhalb der Ebene liegenden Thioethers befindet sich in einem Abstand von 3.599(2) Å (S5-P) über dem Phosphoratom des Triphenylphosphans. Die Heteroatome liegen 0.286 Å für das Bromatom und 0.105 Å (S2), 0.236 Å (S3) bzw. 0.169 Å (S5) für die Schwefelatome

oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylringes. Die Bindungslängen und Bindungswinkel befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 42).^[111]

3.3.2.9 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von **46** und **47**

Die Verlängerung des Mangan/Phosphor-Abstandes setzte sich mit der Substitution von Methylthiogruppen von 2.229(2) Å beim monobromierten Derivat **20** über 2.2413(8) Å bei 1-Brom-2,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **46** bis 2.256(1) Å bei dem tetrafunktionalisiertem Derivat **47** fort. Die erhaltenen Abstände zwischen dem Mangan- und Phosphoratom von **46** und **47** lagen im Bereich von den gleichwertig mit Brom funktionalisierten Derivaten (Tabelle 19 und Tabelle 20). Es ist außerdem auffällig, dass in den Molekülstrukturen von **46** und **47** jeweils nur eine Methylthiogruppe axial zum Cp-Ring steht. Diese Anordnung der Methylthiogruppen konnte bereits von *S. Bernhartzeder et al.* bei 1-Chlor-2,5-bis(methylthio)ferrocen beobachtet werden.^[111] In der Tabelle 42 wurden die wichtigsten Abstände und Winkel von den über den bottom-up Syntheseweg dargestellten Produkten und deren vorher besprochenen Kristallstrukturen für eine bessere Übersichtlichkeit zusammengefasst.

Tabelle 42: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen **46 und **47**.**

Verbindung	46	47
Bindungslängen [Å]		
Mn-Cp	1.770	1.791
Mn-P	2.2413(8)	2.256(1)
Mn-C6	1.770(3)	1.790(5)
Mn-C7	1.766(3)	1.778(5)
C6-O1	1.158(4)	1.152(7)
C7-O2	1.159(4)	1.158(6)
C1-Br	1.879(3)	1.885(5)
C2-S2	1.758(3)	1.812(5)
C3-S3		1.739(5)
C5-S5	1.752(3)	1.754(5)

Bindungs- und Torsionswinkel [°]		
C2-S2-C21	102.4(2)	97.0(3)
C3-S3-C31		100.5
C5-S5-C51	99.4(2)	101.8(3)
C-C2-S2-C21	19.9(3)	77.6(6)
C-C3-S3-C31		12.7(6)
C-C5-S5-C51	88.0(3)	26.1(5)
Intramolekulare Abstände [Å]		
Br \cdots ECp	0.114	0.286
S2 \cdots ECp	0.162	0.105
S3 \cdots ECp		0.236
S5 \cdots ECp	0.078	0.169
C21 \cdots ECp	1.814	1.902
C31 \cdots ECp		0.022
C51 \cdots ECp	-0.316	1.032

3.3.2.10 Spektroskopische Charakterisierung der Brom(methylthio)-Derivate von 2

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Banden für die Produkte **45** bis **47**, sowie das für die Darstellungen verwendete monobromierte Derivat **20**, sind in Tabelle 43 zusammengefasst.

Tabelle 43: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Verbindungen **20 und **45** bis **47**.**

Produkt	20 ^[IX]	45	46	47
IR (ATR) [cm ⁻¹]	1933	1935	1941	1941
	1868	1874	1880	1885

Bei der IR-spektroskopischen Charakterisierung von 1-Brom-2-(methylthio)cyclopentadienyl-dicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **45** konnte eine Verschiebung der beiden starken Carbonyl-Banden in Richtung höherer Wellenzahlen im Vergleich zum als Edukt verwendeten Monobromderivat **20** beobachtet werden.

[IX] **20** wurde als KBr-Pressling gemessen.

Für die Carbonylsignale und das *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylringe am Triphenylphosphan wurden in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierungen eine geringe Verschiebung zu Werten des höheren Feldes beobachtet. Das Phosphoratom führte zu einer $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Kopplung von den *ipso*-, *ortho*- und *meta*-ständigen Kohlenstoffatomen der Phenylringe vom Triphenylphosphan. Die Verschiebung des Signals in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu Werten des höheren Feldes wurde mit steigendem Substitutionsgrad schrittweise größer. Wie erwartet ist diese Änderung der chemischen Verschiebung der Signale bei der Substitution des Thioethers geringer als mit einem Bromatom (vgl. Tabelle 22). Die Annahme beruhte auf dem geringeren Elektronenziehenden Effekt der Thioethern gegenüber dem Bromsubstituenten.^[107] Die wichtigsten NMR-Signale der Verbindungen **45** bis **48** sowie für **20** wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in Tabelle 44 zusammengefasst.

Tabelle 44: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Verbindungen 20 und 45 bis 47 in CDCl_3 .

Verbindung	20	45	46	47 ^[X]
^1H				
δ (Cp) [ppm]	4.52	4.46		
	4.01	4.36	3.93	3.81
δ (Me) [ppm]		3.69		2.40
		2.36	2.23	2.06
				1.98
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
δ (CO) [ppm]	231.8	231.4	230.8	
$J_{\text{C-P}}$ (CO) [Hz]	24.2	23.6	23.4	
δ (<i>i</i> C) [ppm]	137.7	137.4	137.2	
$J_{\text{C-P}}$ (<i>i</i> C) [Hz]	41.0	41.3	41.2	
δ (Me) [ppm]		19.9	18.9	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$				
δ [ppm]	91.8	90.9	89.4	87.0

[X] Es wurde von **47** kein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

3.3.2.11 Darstellung von perfunktionierten Derivaten von 2 ausgehend von 24

Als zweiter Syntheseweg für die Darstellung von den permethylthio- und perphenylthio-Derivaten wurde der im Arbeitskreis klassisch angewandte Reaktionsweg für diese Art von Substituenten verwendet.^[57] Es wurde von der pentabromierten Verbindung **24** ausgehend schrittweise das Brom mit der Thioetherfunktion substituiert. Hierfür wurde die Bromverbindung, wie bei der Darstellung der monosubstituierten Verbindungen **42** bis **44**, mit *n*BuLi lithiiert und anschließend mit dem jeweiligen Elektrophil umgesetzt (Abbildung 90).

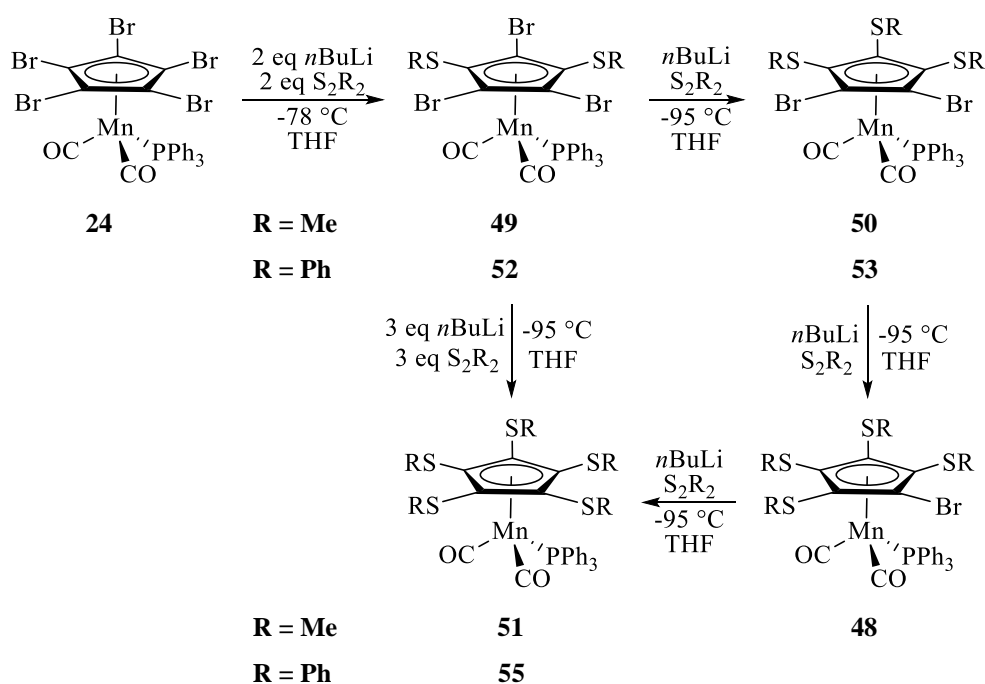


Abbildung 90: Darstellung der Permethyl- und Perphenylthioderivate von 2.

Wie in der Literatur von *K. Sünkel et al.* angegeben, wurde durch die Synthese mit zwei Äquivalenten *n*BuLi die Pentabromverbindung **24** in 1,3-Stellung zweifach metalliert und mit dem jeweiligen Elektrophil zu **49** bzw. **52** umgesetzt.^[57] Die weiteren Reaktionen bis zu den persubstituierten Verbindungen wurden, im Gegensatz zu dem ersten Reaktionsschritt, bei $-95\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dies verhinderte, dass die Methyl- bzw. Phenylthiosubstituenten vom *n*BuLi angegriffen wurden. Dies war bei der äquivalenten Synthese, welche während einer im Arbeitskreis angefertigten Bachelorarbeit angefertigt wurde, ausgehend vom 1,2,4-tribrom-3,5-bis(methylthio)ferrocen der Fall, wenn eine Reaktionstemperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ oder höher gewählt wurde.^[113] Ein Problem, welches während den Darstellungen auftrat war, dass es zu einer Substitution von Brom bzw. dem bei der Reaktion entstandenen lithiierten Zwischenprodukt mit

einem Wasserstoffatom kommen konnte. Diese Nebenprodukte wurden, wenn möglich und nötig, säulenchromatographisch über Silicagel abgetrennt.

Bei der versuchten Darstellung der perphenylthiosubstituierten Verbindung **55** aus 1,2-Dibrom-3,4,5-tris(phenylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **53** wurde fast ausschließlich die vierfach substituierte Verbindung **54** erhalten. Dies könnte vor allem an dem deutlich größeren sterischen Anspruch der Phenyl- im Vergleich zu der Methylgruppe liegen. Neben der schrittweisen Darstellung des Permethylthio-Derivates **51** war es zudem möglich dieses in einem Schritt ausgehend von 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **49** mit drei Äquivalenten *n*BuLi und Elektrophil zu synthetisieren.

Die Verbindungen **48** bis **52** wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Die bei den Umsetzungen erzielten Ausbeuten sind in Tabelle 45 zusammengefasst.

Tabelle 45: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von 48 bis 52.

Produkt	49	50	48	51 ^[XI]	52
Ausbeute [%]	87	35	48	47	79

Des Weiteren konnten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

[XI] Darstellung aus **49**.

3.3.2.12 Molekülstruktur von 49

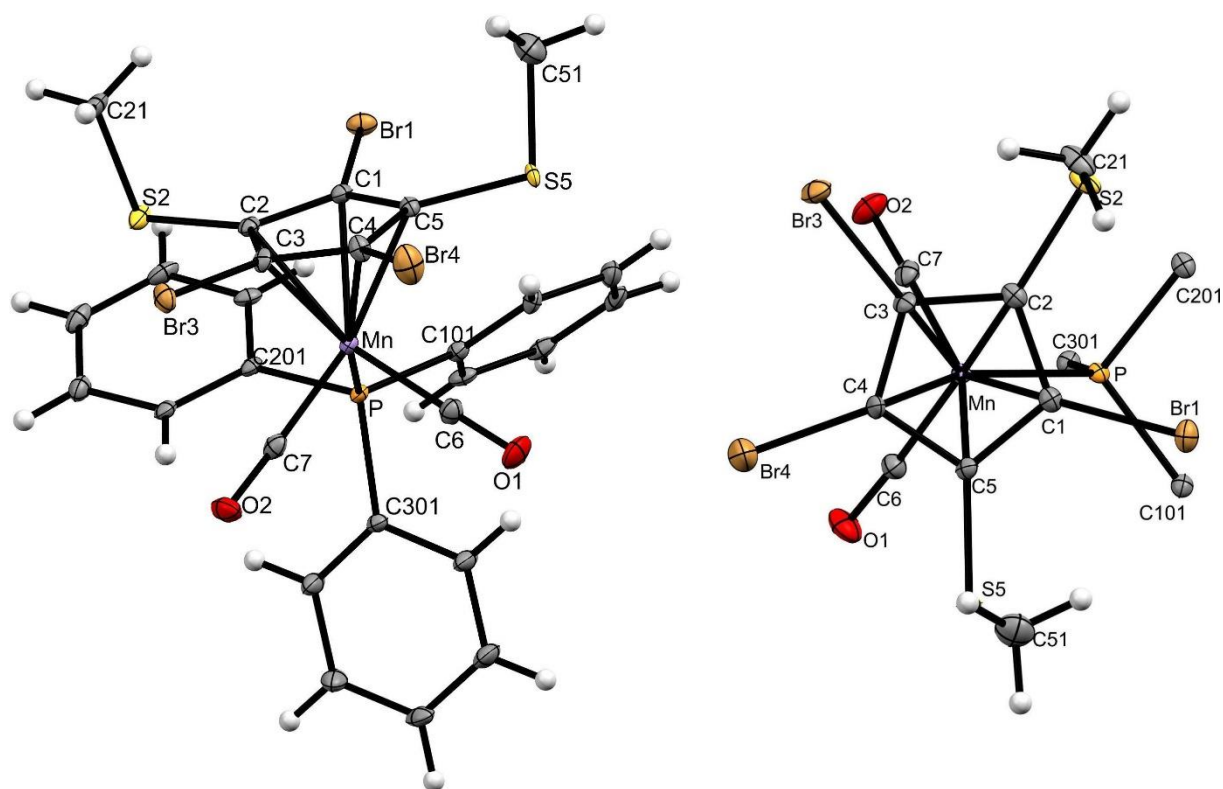


Abbildung 91: Molekülstruktur von 49 (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

49 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 91 (links) dargestellt. Die zwei Methylgruppen liegen 1.930 \AA (C21) bzw. 1.673 \AA (C51) axial von der Ebene des Cyclopentadienylringes. Während die eine Methylgruppe mit einem Torsionswinkel von $80.3(4)^\circ$ (C3-C2-S2-C21) fast senkrecht nach oben steht, besitzt die zweite Thioethergruppe einen Torsionswinkel von $68.0(5)^\circ$ (C1-C5-S5-S51). Die beiden Methylgruppen sind jeweils in die gleiche Richtung gekippt. Das zwischen den beiden Methylthiogruppen liegende Bromatom befindet sich räumlich oberhalb vom Triphenylphosphan. Die Bindungslängen und die C-S-C-Bindungswinkel befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 46).^[111]

3.3.2.13 Molekülstruktur von 51

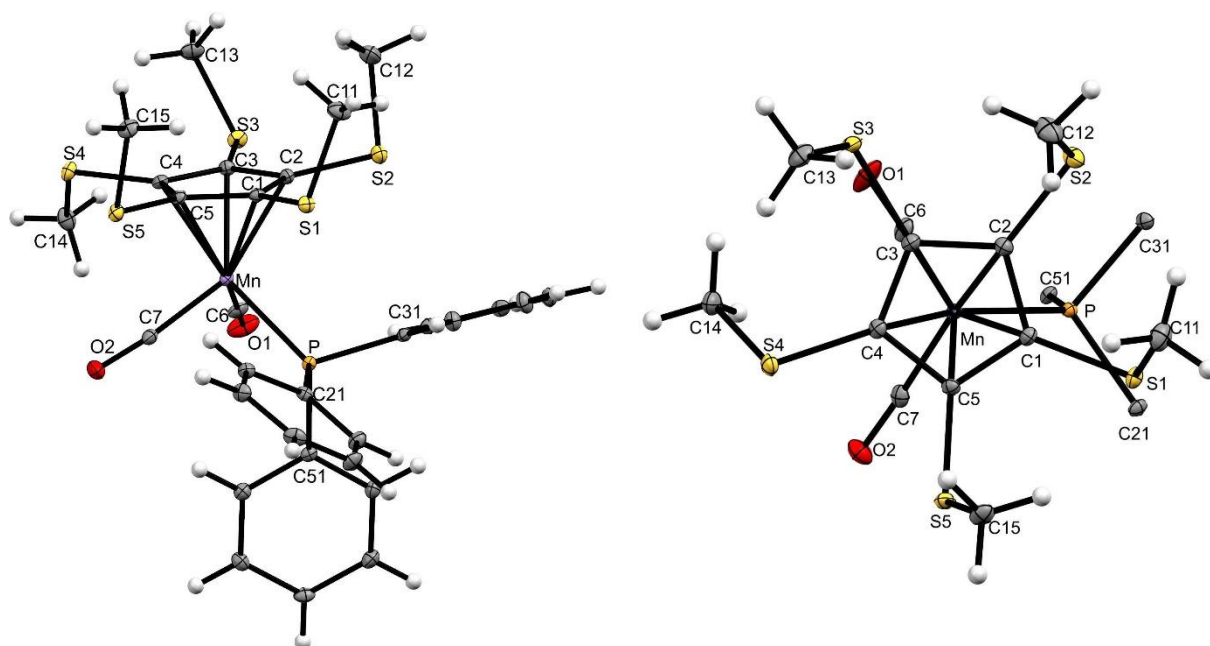


Abbildung 92: Molekülstruktur von 51 (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Dicarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I) **51** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 92 (links) dargestellt. Von den fünf Methylgruppen befinden sich vier axial zu der Ebene des Cyclopentadienylringes. Die jeweiligen Torsionswinkel für die axial abgewinkelten Thioether sind mit $63.7(2)^\circ$ (C2-C1-S1-C11), $68.4(2)^\circ$ (C3-C2-S2-C12), $62.7(2)^\circ$ (C4-C3-S3-C13) und $67.8(2)^\circ$ (C1-C5-S5-C15) alle in einem ähnlichen Bereich. Die fünfte Methylgruppe, welche sich räumlich am weitesten vom Triphenylphosphan entfernt befindet, ist mit einem Torsionswinkel von $50.5(2)^\circ$ (C3-C4-S4-C14) in der Mitte zwischen einer axialen und äquatorialen Position. Die Schwefelatome liegen mit 0.124 \AA (S1), 0.210 \AA (S2), 0.117 \AA (S3), 0.152 \AA (S4) und 0.108 \AA (S5) alle oberhalb der Ebene des Cp-Ringes. Die Bindungslängen und die C-S-C-Bindungswinkel befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 46).^[111]

3.3.2.14 Molekülstruktur von 52

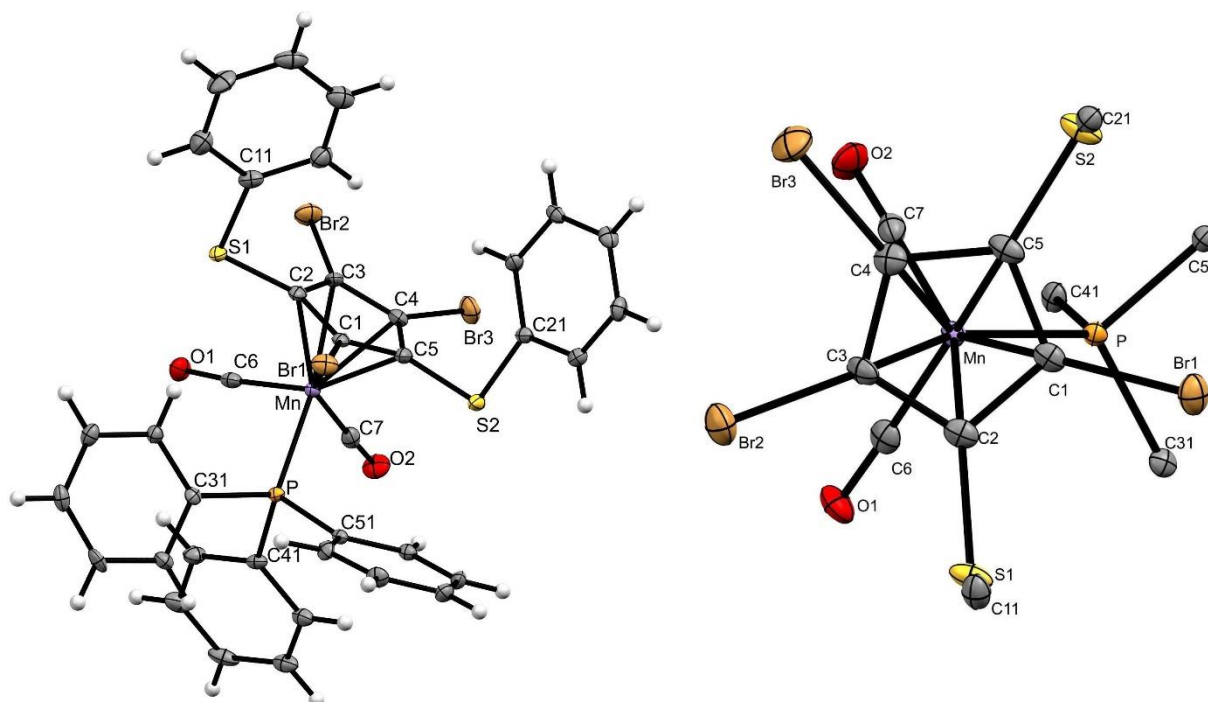


Abbildung 93: Molekülstruktur von 52 (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

52 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 93 (links) dargestellt. Die beiden Phenylgruppen der Thioether befinden sich axial zu der Ebene des Cyclopentadienylringes. Sie stehen beide mit einem sehr ähnlichen Torsionswinkel zum Cp-Ring von $83.6(7)^\circ$ (C1-C2-S1-C11) bzw. $-83.5(7)^\circ$ (C1-C4-S2-C21), wie in Abbildung 93 gut in der *top-view*-Ansicht ersichtlich, fast senkrecht zur Ringebene axial nach oben. Die funktionellen Gruppen am Cp-Ring befinden sich jeweils oberhalb der Ringebene. Die Bindungslängen und die C-S-C-Bindungswinkel befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 46).^[109b,110]

3.3.2.15 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 49 bis 52

Im Gegensatz zu den nicht perfunktionalisierten Derivaten in Kapitel 3.3.2.6 stehen bei **49**, **51** und **52** sämtliche Thioethergruppen aus sterischen Gründen axial zum Cp-Ring. Wie bei Pentakis(methylthio)cymantren befinden sich nicht alle Methylgruppen der Thioether auf der

vom Mangan abgewandten Seite des Cyclopentadienylringes.^[57c] In der Tabelle 46 wurden die wichtigsten Abstände und Winkel von den über den *top-down*-Syntheseweg dargestellten Produkten und deren vorher besprochenen Kristallstrukturen für eine bessere Übersichtlichkeit zusammengefasst.

Tabelle 46: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 49, 51 und 52.

Verbindung	49	51	52
Bindungslängen [Å]			
Mn-Cp	1.781	1.785	1.774
Mn-P	2.272(1)	2.2660(6)	2.270(2)
Mn-C6	1.784(6)	1.786(2)	1.790(8)
Mn-C7	1.792(5)	1.776(2)	1.789(7)
C6-O1	1.154(7)	1.153(3)	1.154(9)
C7-O2	1.144(7)	1.161(2)	1.149(9)
C1-Br1	1.868(5)		1.852(7)
C3-Br3(2)	1.864(5)		1.876(6)
C4-Br4(3)	1.860(5)		1.870(7)
C1-S1		1.768(2)	1.763(8)
C2-S2	1.755(5)	1.757(2)	1.748(8)
C3-S3		1.767(2)	
C4-S4		1.763(2)	
C5-S5	1.755(5)	1.762(2)	
Bindungs- und Torsionswinkel [°]			
C1-S1-C11		99.9(1)	101.3(3)
C2-S2-C12	100.2(3)	98.9(1)	100.7(3)
C3-S3-C13		99.8(1)	
C4-S4-C14		104.0(1)	
C5-S5-C15	103.4(3)	100.2(1)	
C-C1-S1-C11		63.7(2)	83.6(7)
C-C2-S2-C12(21)	80.3(4)	68.4(2)	87.9(7)
C-C3-S3-C13(31)		62.7(2)	
C-C4-S4-C14(41)		50.5(2)	
C-C5-S5-C15(51)	68.0(5)	67.8(2)	

Intramolekulare Abstände [Å]			
Br1···ECp	0.279		0.230
Br3(2)···ECp	0.202		0.196
Br4(3)···ECp	0.261		0.197
S1···ECp		0.124	0.180
S2···ECp	0.135	0.210	0.121
S3···ECp		0.117	
S4···ECp		0.152	
S5···ECp	0.049	0.108	
C11···ECp		1.782	1.876
C12(21)···ECp	1.930	1.961	1.945
C13(31)···ECp		1.742	
C14(41)···ECp		-1.050	
C15(51)···ECp	1.673	1.798	

3.3.2.16 Spektroskopische Charakterisierung der Thioetherderivate von 2

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Banden für die Produkte **49**, **51** und **52** sind in Tabelle 47 zusammengefasst.

Tabelle 47: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen von **24, **49**, **51** und **52**.**

Verbindung	24 ^[XII]	49	51	52
	1957			
IR (ATR) [cm ⁻¹]	1946	1942	1939	1963
	1909	1889	1885	1924
	1893			

Bei den IR-spektroskopischen Charakterisierungen der Verbindungen **49** und **51** konnte im Vergleich zu dem perbromierten Derivat **24** mit steigendem Brom/Methylthio-Austausch am Cyclopentadienylring eine Verschiebung der beiden starken Carbonyl-Banden in Richtung niedrigerer Wellenzahlen beobachtet werden.

[XII] **24** wurde als KBr-Pressling gemessen. Aufgrund von Festkörperefekten im KBr-Pressling wurden vier Carbonylsignale (zwei Dubletts) beobachtet.

Entgegen den Erwartungen kam es in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nicht zu einer Verschiebung der Signale zu Werten des tieferen Feldes bei einer steigenden Brom/Methylthio-Substitution. Diese Annahme beruhte auf der geringeren Verschiebung zu Werten des höheren Feldes der in Kapitel 3.3.2.10 beschriebenen Brommethylthio-Derivate von **2** im Vergleich zu den gleichwertig mit Brom funktionalisierten Derivaten. Stattdessen wurde eine geringe Verschiebung zu Werten des höheren Feldes bei den Methylthio- und Phenylthio-Derivaten beobachtet. Für das Signal der Methylgruppe der Thioester ergab sich mit steigendem Funktionalisierungsgrad von Methylthio in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eine Verschiebung zu Werten des höheren Feldes. Für die erhaltenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde eine Verschiebung des Substanzsignals zu Werten des höheren Feldes mit steigendem Grad an Alkyl- bzw. Arylthio-Substituenten im Vergleich zu der perbromierten Ausgangsverbindung **24** erwartet. Die Annahme beruhte auf dem geringeren elektronenziehenden Effekt der Thioether gegenüber dem Bromsubstituenten und den Beobachtungen aus den Darstellungen der mit Brom und methylthiofunktionalisierten Verbindungen **45** bis **47**.^[107] (vgl. Tabelle 22 und Tabelle 44).

Tabelle 48: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von 24, und 48 bis 52 in CDCl_3 .

Verbindung	24	49	50 ^[XIII]	48 ^[XIII]	51 ^[XIV]	52
^1H						
δ (Me) [ppm]		2.26	2.36 2.30	2.44 2.37	2.38	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$						
δ (CO) [ppm]	229.9	229.7				229.2
$J_{\text{C-P}}$ (CO) [Hz]	24.3	24.4				24.6
δ (iC) [ppm]	133.5 ^[XV]	134.5			135.9	134.5
$J_{\text{C-P}}$ (iC) [Hz]		42.4			41.4	42.2
δ (Me) [ppm]		19.5			20.2	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$						
δ [ppm]	82.6	82.2	81.9	81.7	82.3	82.3

[XIII] Aufgrund geringer Produktmengen wurden keine $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gemessen.

[XIV] Carbonylsignal wurde nicht beobachtet.

[XV] Nur das rechte Signal des Dubletts sichtbar.

3.4 Weitere Phosphanderivate von Cymantren 1

3.4.1 Darstellung von 3, 4, 56 und 57

Wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben, wurden in dieser Arbeit verschiedene Phosphane für die Substitution der Carbonylliganden verwendet. Neben den hauptsächlich beschriebenen Triphenylphosphanverbindungen (Kapitel 3.2 bis 3.3) wurde ebenso Tricyclohexylphosphan und DPPE als Ligand verwendet. Die Darstellung dieser Verbindungen verlief analog zu denen mit Triphenylphosphan. Es fiel allerdings schnell auf, dass die in diesem Kapitel beschriebenen Grundkörper sich weniger gut für eine erfolgreiche Synthese von mehrfach substituierten Derivaten eigneten. So waren jeweils weder die Protonen am unsubstituierten noch am monochlorierten Cyclopentadienylring acid genug für eine Lithiierung, ohne das Edukt zu zerstören. Die beiden unsubstituierten (**3** bzw. **4**) und monochlorierten Verbindungen (**56** bzw. **57**) wurden, wie in Abbildung 94 dargestellt, durch die Bestrahlung von Cymantren **1** bzw. Chlorcymantren **13** mit dem jeweiligen Phosphan in THF synthetisiert.

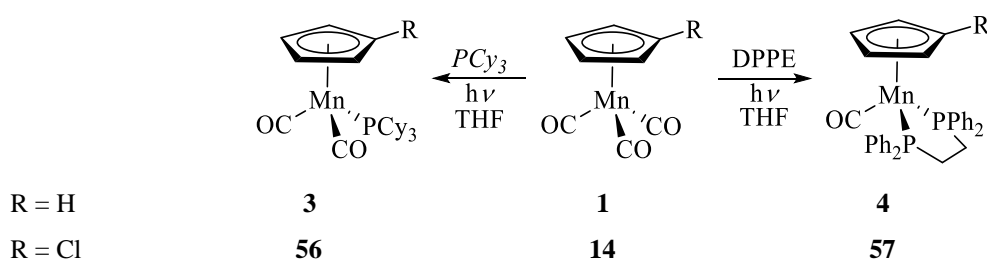


Abbildung 94: Darstellung der Phosphanverbindungen 3, 4, 56 und 57.

Die bei den Synthesen erhaltenen Ausbeuten und die Mengen an zurückgewonnenem Edukt sind in Tabelle 49 zusammengefasst. Aufgrund eines Eduktgemisches aus Cymantren **1** und Chlorcymantren **14** bei der Darstellung von **56** wurde diese Ausbeute nicht bestimmt.

Tabelle 49: Erhaltene Ausbeuten für die Darstellungen von den Phosphanverbindungen 3, 4 und 57.

Produkt	3	4	57
Ausbeute [%]	6	28	40
Edukt [%]	45	45	17

Bei den Umsetzungen aus Abbildung 94 konnte neben den Produkten jeweils ein nicht zu vernachlässigender Anteil an nicht umgesetztem Edukt zurückgewonnen werden. Der erhaltene

Anteil an unreaktiertem Edukt war vor allem bei den Synthesen mit Cymantren **1** als Ausgangsverbindung besonders hoch. Dieser Umstand konnte bereits bei den Darstellungen der monohalogenierten Derivate von Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** in einem etwas geringeren Ausmaß beobachtet werden. Um einen höheren Substitutionsgrad am Cyclopentadienylring zu erhalten, wurde vergeblich versucht, **56** bzw. **57** mit LDA und LiTMP bei unterschiedlichen Temperaturen zu lithieren. Als Produkt dieser Umsetzungen wurde stets nur das Edukt zurückgewonnen.

Die Produkte wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von allen oben genannten Verbindungen Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

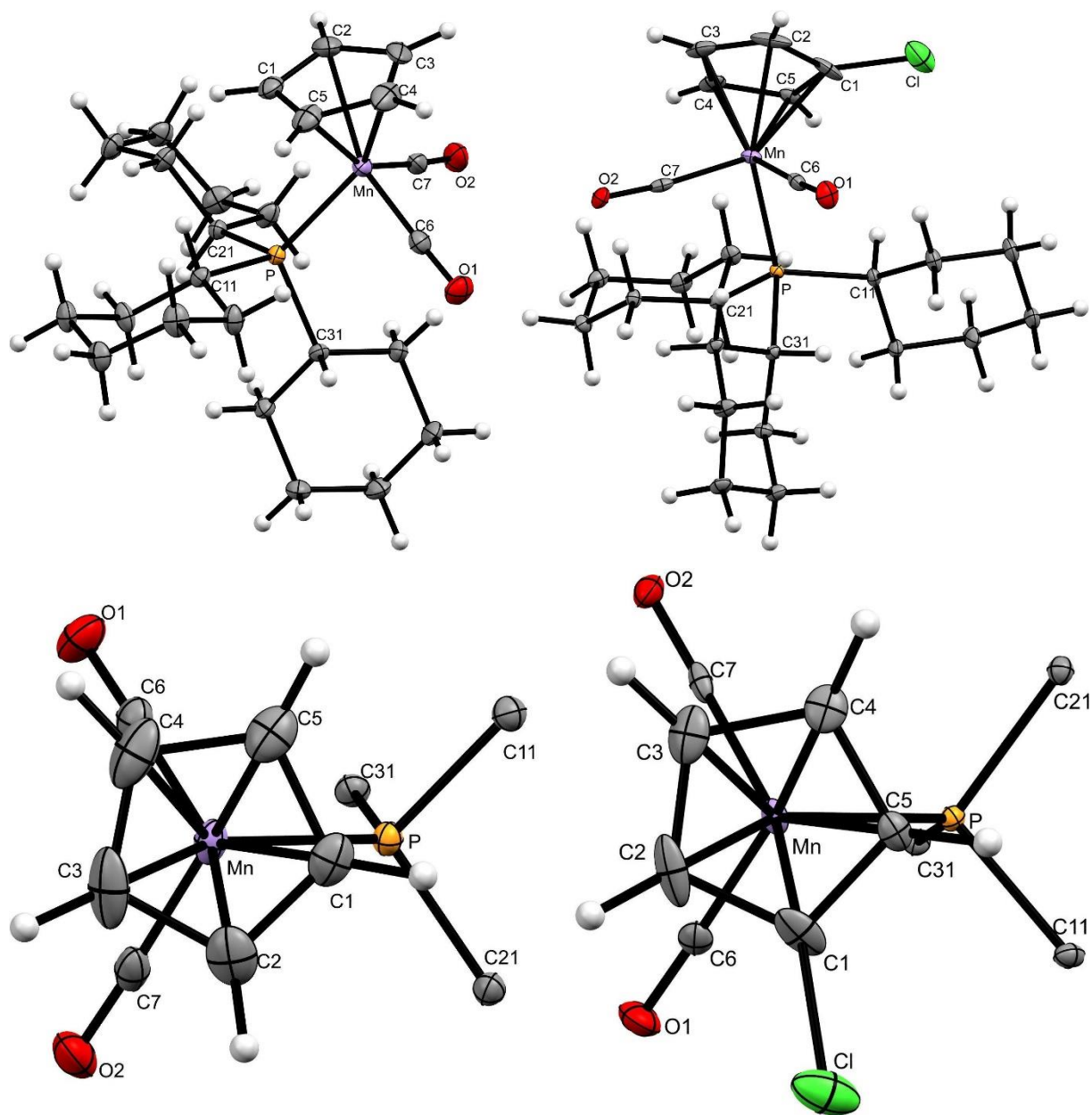
3.4.2 Molekülstrukturen von **3** und **56**

Abbildung 95: Molekülstruktur von **3** (oben links) und **56** (oben rechts); in der *top-view*-Ansicht von **3** (unten links) und **56** (unten rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, **56** in $P2_1/c$. Die drei Cyclohexylringe befinden sich jeweils in der Sesselform. Der Abstand vom Mangan zum Phosphor ist mit 2.2663(6) Å bei **3** größer als bei der analogen Triphenylphosphanverbindung **2** (2.236(3) Å).^[92] Bei der Monochlorverbindung **56** verlängert sich diese Bindungslänge von 2.241(1) Å bei **14** auf 2.275(1) Å bei **56**. Der Abstand zwischen dem Mangan und dem Cyclopentadienyling beträgt bei **56** und der vergleichbaren Verbindung **14** jeweils 1.786 Å. Bei **3** beträgt der Abstand

1.781 Å. Wie auch bei der äquivalenten Verbindung **14** liegt das Chloratom bei **56** nicht auf der sterisch günstigsten Position vom Cyclopentadienylring, sondern besitzt einen Torsionswinkel zum Phosphan von -79.70° (P-Mn-Ct-Cl).

3.4.3 Molekülstrukturen von **4** und **57**

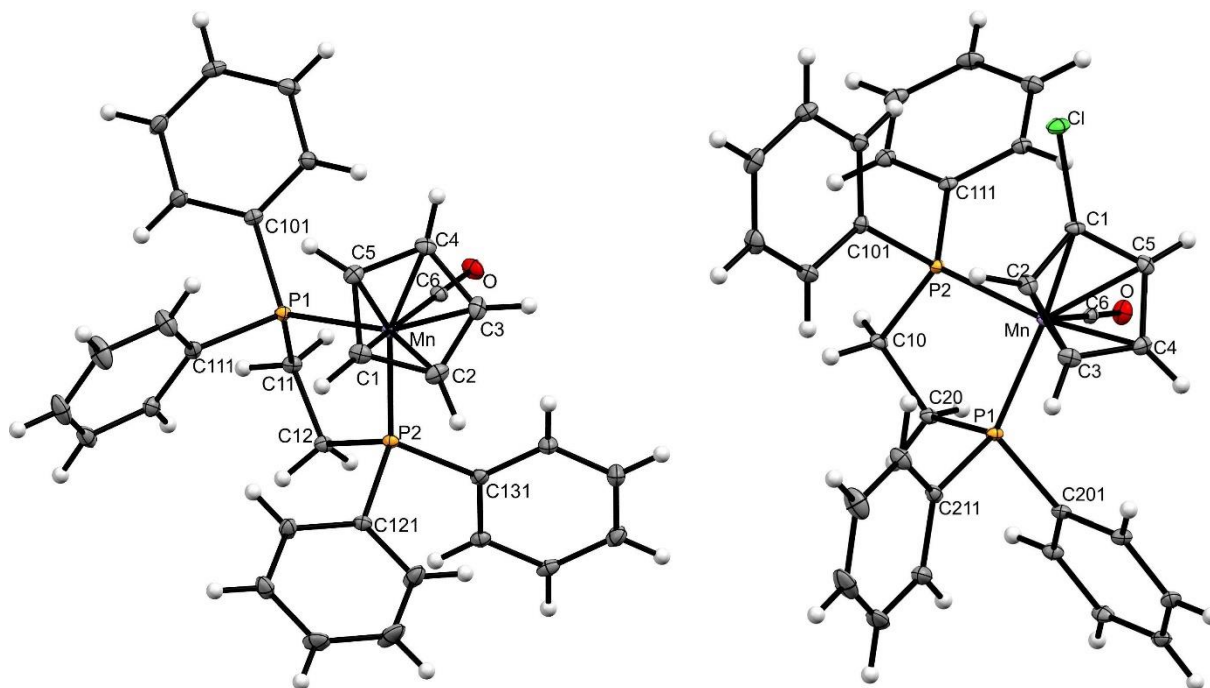


Abbildung 96: Molekülstruktur von **4** (links) und **57** (rechts); die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Carbonylcyclopentadienyl[1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan]mangan(I) **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, Carbonylchlorcyclopentadienyl[1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan]mangan(I) **57** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Abstand vom Mangan zu den beiden Phosphoratomen ist mit $2.1961(8)$ Å und $2.2023(5)$ Å bei **57** größer als bei **4** mit Abständen von $2.1968(5)$ Å und $2.1850(6)$ Å. Die Bindungslänge ist kürzer als bei den analogen Verbindungen mit einem Triphenyl- und Tricyclohexylphosphanliganden. Der *bite*-Winkel beträgt bei **4** $84.87(2)^\circ$. Bei der Monochlorverbindung **57** ist dieser mit $85.64(2)^\circ$ etwas größer. Die Abstände vom Manganatom zum Cyclopentadienylring sind, wie bei den vergleichbaren monodentaten Phosphanverbindungen, bei dem einfach chlorierten Derivat **57** etwas größer, als bei **4**. Dieser Abstand ist zudem kürzer als bei **14** und **56**. Die Bindungslänge vom Manganatom zum Kohlenstoffatom des Carbonylliganden ist mit $1.754(2)$ Å bzw. $1.755(2)$ Å etwas kleiner als bei den analogen Verbindungen mit einem Triphenyl- und Tricyclohexylphosphanliganden. Die

Bindung vom Kohlenstoff- zum Sauerstoffatom ist ungefähr um den gleichen Betrag länger. Wie bei den weiteren in dieser Arbeit besprochenen Molekülstrukturen von monochlorierten Verbindungen befindet sich das Chloratom von Carbonylchlorcyclopentadienyl[1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan]mangan(I) **57** nicht in der sterisch günstigsten Position am Cyclopentadienylring.

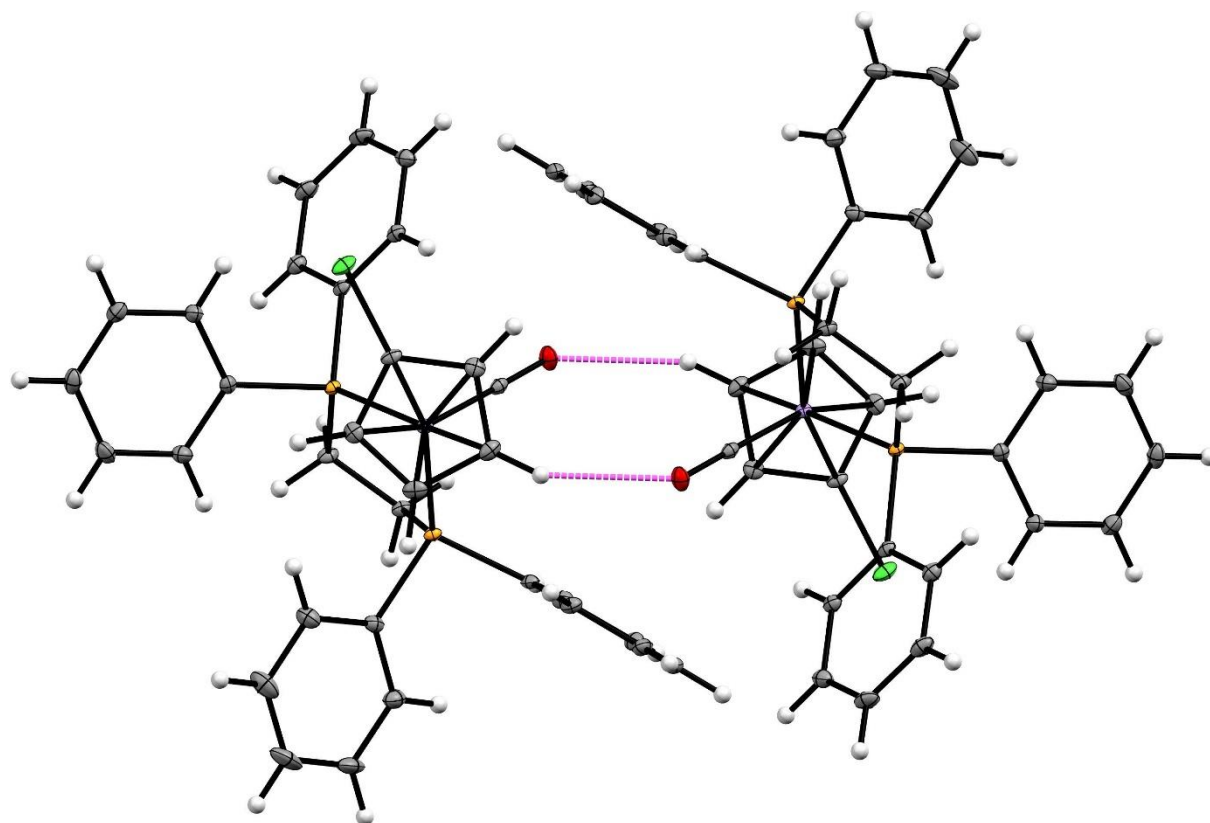


Abbildung 97: Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen in der Molekülstruktur von **57**.

Besonders zu erwähnen ist, dass sich bei **57**, wie in Abbildung 97 dargestellt, bei zwei um 180° gedrehten Molekülen nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Carbonylsauerstoffatom und einem Proton vom Cyclopentadienylring ausbilden (Tabelle 50).

Tabelle 50: Zusammenfassung der Abstände der nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D-H···A [°]
C4	H4	O	0.95	2.35	3.241(3)	155

3.4.4 Spektroskopische Charakterisierung der weiteren Phosphanderivate

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Banden für die Produkte mit einem DPPE-Liganden sind in Tabelle 51 zusammengefasst.

Tabelle 51: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Verbindungen 4 und 57.

Verbindung	4 ^[114]	57
IR (ATR) [cm^{-1}]	1825	1847

Bei den IR-spektroskopischen Charakterisierungen der Verbindungen konnte mit steigendem Substitutionsgrad an elektronenziehenden Substituenten am Cyclopentadienylring eine Verschiebung der beiden starken Carbonyl-Banden in Richtung höherer Wellenzahlen beobachtet werden.

Wie bei den in den vorherigen Kapiteln besprochenen Derivaten von **2** konnte bei den Verbindungen mit einem Tricyclohexylphosphan- oder DPPE-Liganden bei monofunktionalisierten Derivaten eine Verschiebung zu Werten des höheren Feldes des Signales im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zu den Derivaten mit einem unsubstituierten Cp-Ring beobachtet werden. Die wichtigsten NMR-Signale der Verbindungen **3**, **4**, **56** und **57** wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in Tabelle 52 zusammengefasst.

Tabelle 52: Wichtige NMR-Signale und Kopplungen der Verbindungen 3, 4, 56 und 57 in CDCl_3 .

Verbindung	3	56	4	57
^1H (Cp)				
δ [ppm]	4.48	4.63 4.33	4.13	4.44 3.56
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$				
δ [ppm]	92.8	91.8	118.6	117.6

3.5 Halbsandwichkomplexe von Eisen

3.5.1 Allgemeines

Ein weiteres Forschungsfeld dieser Arbeit stellte die Darstellung von perfunktionalisierten Derivaten von Dicarboxylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58** und Dicarboxylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59** dar. Dieser *Pianostool*-Komplex bot, wie auch die anderen in dieser Arbeit besprochenen Mangan- und Cobaltkomplexe, aufgrund der großen Variationsmöglichkeiten, sowohl am Cyclopentadienylring als auch bei der Wahl an verschiedenen Alkyl- bzw. Arylsubstituenten am Eisen, die Aussicht, ein breites Feld an Verbindungen mit unterschiedlichen Eigenschaften darzustellen. Ein großer Vorteil der hier besprochenen Eisen(II)-Komplexe war die einfache und die kostengünstige Darstellbarkeit der Grundverbindungen. Wie das verwandte Ferrocen befolgen die synthetisierten Eisenkomplexe die 18 Valenzelektronenregel, welche 1921 von *I. Langmuir* formuliert wurde.^[7] Die für die in dieser Arbeit als Ausgangsverbindung dienende Dicarboxylcyclopentadienyljodido-eisen(II)-Verbindung **60** wurde erstmals 1955 von *T. S. Piper et al.* beschrieben.^[115] Sie setzten dafür den zuvor synthetisierten Zweikernkomplex Bis(dicarboxylcyclopentadienyleisen) mit elementarem Iod um (Abbildung 98).

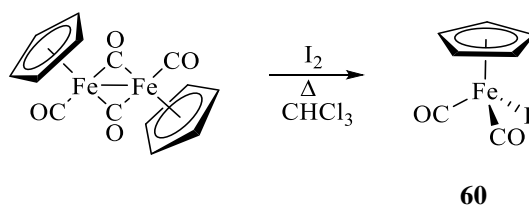


Abbildung 98: Darstellung der Ausgangsverbindung **60**.

58 und **59** wurden über eine Grignard-Reaktion von der Iodverbindung **60** ausgehend synthetisiert. Während **58**, wie von *T. S. Piper* und *G. Wilkinson* in der Literatur beschrieben, in einer akzeptablen Ausbeute (50 %) durch eine einfache Grignard-Reaktion dargestellt werden konnte, wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen nur 5 bis 10 % der Phenylverbindung **59** gebildet.^[116] Eine deutliche Verbesserung der Ausbeute für die Arylverbindungen lieferten *S. Yasuda et al.* mit ihrer Arbeit zu der Palladium-katalysierten Transmetallierung zwischen Dicarboxylcyclopentadienyljodido-eisen(II) **60** und dem Grignard Reagenz (Abbildung 99).^[117]

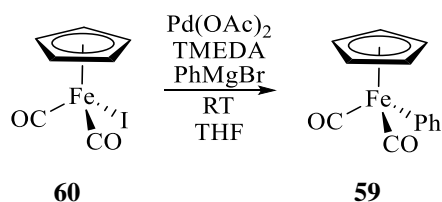


Abbildung 99: Darstellung von **59** nach S. Yasuda *et al.*^[117]

Die Grignard-Reaktion stellt eine bis heute in der organischen Synthese oft eingesetzte Reaktion dar, welche durch die Bildung der von Victor Grignard 1900 erstmals dargestellten Organomagnesium-Verbindungen ermöglicht wurde.^[2,118] Für diese Leistung wurde er 1912 mit dem Nobelpreis geehrt.

Durch die vielen Funktionalisierungsmöglichkeiten sowohl am Cyclopentadienylring als auch durch die Möglichkeit, durch die Grignard-Reaktion auf einem einfachen Syntheseweg unterschiedlichste Alkyl- und Arylsubstituenten an das Eisen zu binden, wurden in der Literatur viele Verbindungen mit einem Dicarboxylcyclopentadienyleisen(II)-Grundkörper beschrieben. Dadurch, dass die Darstellung der Methylverbindung **58** für lange Zeit eine deutlich bessere Ausbeute lieferte als die der Phenylverbindung **59**, wurden in der Literatur deutlich mehr Derivate von **58** als von **59** beschrieben.

Wie auch bei den Cobaltverbindungen, welche in Kapitel 3.6 besprochen werden, ergaben sich zwei unterschiedliche Ansätze für die Darstellung von Derivaten von **58** und **59** mit einem funktionalisierten Cyclopentadienylring. Zum einen bestand die Möglichkeit, den Cp-Ring von **58** und **59** mit einer Lithiumbase zu metallieren und anschließend das gebildete lithiierte Produkt mit einem Elektrophil umzusetzen. Eine weitere Methode für die Darstellung der Derivate von **58** und **59** mit funktionalisierten Cyclopentadienylringen ist die Möglichkeit, wie in Abbildung 100 am Beispiel von der Synthese von Dicarboxylpentamethylcyclopentadienylmethyleisen(II) gezeigt, für die Synthese der Edukte statt des unsubstituierten ein bereits substituiertes Cyclopentadien zu verwenden.^[119]

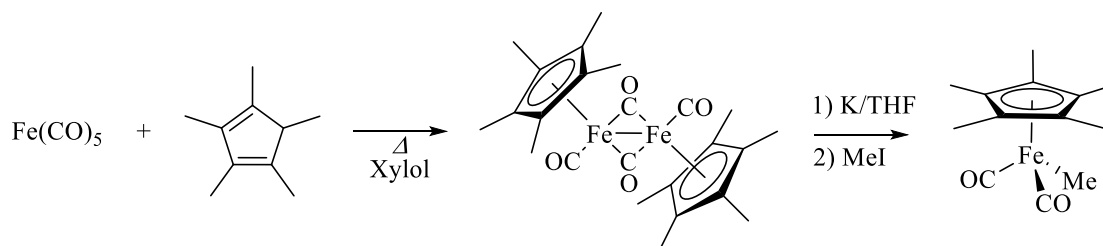


Abbildung 100: Darstellung von Tetracarboxyl-bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-di-eisen(I) und Dicarboxylpentamethylcyclopentadienylmethyleisen(II).

Aus dem Dimer konnten zudem, wie in Abbildung 98 bei der Synthese der unsubstituierten Verbindung dargestellt, mit den elementaren Halogenen die Halogenverbindungen synthetisiert werden.^[119,120]

Den Einfluss der Alkyl- bzw. Arylsubstituenten am Eisenatom auf die Elektronendichte im Cyclopentadienylring und somit auf die Acidität der Protonen am Cp-Ring konnte man an den jeweils bei den für die Lithiierung notwendigen Lithiumbasen erkennen. **59** konnte im Gegensatz zu der Methylverbindung **58**, wie von *T. Yu. Orlova et al.* in der Literatur beschrieben wurde, mit *n*BuLi metalliert werden.^[65,121] Bei **58** musste, wie von *C. L. Sterzo, M. M. Miller* und *J. K. Stille* berichtet, die stärkere Lithiumbase *s*BuLi für die Lithiierung verwendet werden.^[64]

In der Literatur wurden von Dicarboxylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58** hauptsächlich die über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung am Cyclopentadienylring monofunktionalisierten Derivate beschrieben.^[122] Des Weiteren wurden Derivate mit einer Bindung der weiteren Elemente (mit Ausnahme von Pb) der Kohlenstoffgruppe zum Cp-Ring dargestellt.^[123] Von den halogenierten Derivaten von Dicarboxylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58** ist lediglich die Monoiodverbindung literaturbekannt.^[64] Diese wurde vor allem als Edukt für Palladium-katalysierte Kreuzkopplungen zur Bildung von C-C-Bindungen verwendet.^[64,124]

Bei der mit einem Phenylring substituierten Verbindung Dicarboxylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59** sind nur wenige monofunktionalisierte Derivate literaturbekannt. Von *T. Y. Orlova et al.* wurden über die Metallierung mit *n*BuLi verschiedene Alkyl-, Silizium- und Zinnderivate dargestellt.^[65,121] Von den in dieser Arbeit synthetisierten Halogenverbindungen wurde bisher in der Literatur kein Derivat von Dicarboxylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59** erwähnt.

Als Derivate mit einem vollständig funktionalisiertem Cp-Ring wurden $(C_5Me_5)Fe(CO)_2R$ ($R = Me, Ph$) sowie $(C_5Ph_5)Fe(CO)_2Me$ in der Literatur beschrieben.^[125] Diese wurden über den in Abbildung 100 dargestellten Reaktionsweg synthetisiert.

Bisher wurden in der Literatur keine Umsetzungen der monofunktionalisierten Derivate von **58** und **59** mit einer Lithiumbase mit dem Ziel einer weiteren Funktionalisierung des Cyclopentadienylringes, beschrieben. Diese potentielle Substituierbarkeit sollte, wie schon in den weiteren Kapiteln der Mangan- und Cobaltkomplexe erläutert, in dieser Arbeit untersucht werden, um so eine größere Bandbreite an Verbindungen darzustellen.

3.5.2 Darstellung der monofunktionalisierten Derivate 61 bis 64

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, war es ein Ziel dieser Arbeit, Dicarbonylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58** und Dicarbonylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59** erfolgreich am Cp-Ring zu substituieren. Für die Darstellung von Derivaten der hier synthetisierten Eisenkomplexe wurden Chlor und Brom als funktionelle Gruppen am Cp-Ring gewählt. Diese erwiesen sich in der Regel als gut zugänglich für eine erfolgsversprechende Synthese der mono- bzw. perfunktionalisierten Verbindungen. Das für die Darstellungen zugrundeliegende unsubstituierte Edukt Dicarbonylcyclopentadienyljodidoisen(II) **60** wurde, wie in Abbildung 98 ersichtlich, aus der Reaktion von Bis(dicarbonylcyclopentadienyleisen) mit elementarem Iod synthetisiert. Das Dimer wurde darüber hinaus, wie von *V. O. Nyamori et al.* beschrieben, aus Eisenpentacarbonyl und Cyclopentadien dargestellt.^[126]

Die Iodverbindung **60** konnte als dunkelviolett kristallines Produkt erhalten werden. Von **60** ausgehend wurden, wie von *S. Yasuda, H. Yorimitsu, K. Oshima* in der Literatur beschrieben und in Abbildung 101 dargestellt, **58** und **59** als gelbe Feststoffe synthetisiert.^[117]

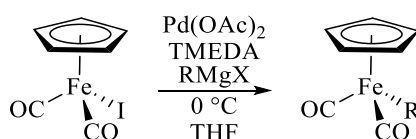


Abbildung 101: Darstellung von **58** und **59**; R = Me und X = Br bei **58**, R = Ph und X = Cl bei **59**; Das Grignardreagenz wurde mit 1.5 bis 2.0 eq, Pd(OAc)₂ und TMEDA mit 0.1 Äquivalenten eingesetzt.

Die Reaktionslösung färbte sich bereits während der Zugabe des Überschusses des jeweiligen Grignard-Reagenzes bei 0 °C von dunkelviolett bis schwarz nach gelb bis hellbraun. Aufgrund der geringen Stabilität der in dieser Arbeit dargestellten Eisenkomplexe wurden sämtliche Reaktionsschritte unter Lichtausschluss durchgeführt und die Produkte bei -30 °C unter Schutzgas (Argon) gelagert. Die Methylverbindungen waren bei den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen instabiler als die Phenylverbindungen. Zusätzlich erwiesen sich die dargestellten Methylverbindungen als flüchtiger.

Für die Darstellung der monohalogenierten Verbindungen **61** bis **64** wurden, wie von *T. Y. Orlova et al.* und *C. L. Sterzo et al.* in der Literatur beschrieben, für die Lithiierung *s*BuLi bei der Methylverbindung **58** (Abbildung 102) und *n*BuLi bei der Phenylverbindung **59** (Abbildung 103) verwendet.^[64,65,121]

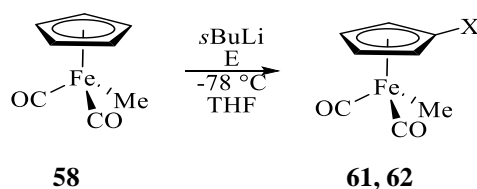


Abbildung 102: Darstellung von **61** (X = Cl, E = C₂Cl₆) und **62** (X = Br, E = C₂H₂Br₄ bzw. C₂HBr₅).

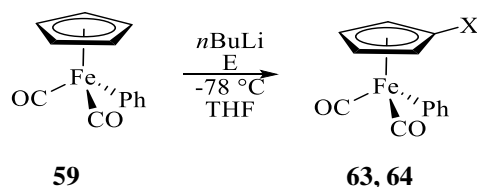


Abbildung 103: Darstellung von **63** (X = Cl, E = C₂Cl₆) und **64** (X = Br, E = C₂H₂Br₄ bzw. C₂HBr₅).

Die Reaktionslösung verfärbte sich jeweils nach kurzer Zeit von gelb nach dunkelbraun bis schwarz. Als Elektrophile wurden, wie bereits bei den vorherigen Darstellungen der Chlor- und Bromverbindungen, Hexachlorethan zum Chlorieren und Tetrabrom- bzw. Pentabrommethan zum Bromieren eingesetzt. Die bei Synthesen in Abbildung 102 und Abbildung 103 erhaltenen Ausbeuten wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in Tabelle 53 zusammengefasst.

Tabelle 53: Erhaltene Ausbeuten bei den Darstellungen von **61** bis **64**.

Produkt	61	62	63	64
Ausbeute [%]	74	68	80	52

Der Versuch, die Metallierung von Dicarboxycyclopentadienylmethyleisen(II) **58** mit *n*BuLi durchzuführen, führte bei gleichen Reaktionsbedingungen lediglich zu der Rückgewinnung des Edukts. Sämtliche monohalogenierten Produkten (**61** bis **64**) wurden als gelbe Öle erhalten. Diese waren im Vergleich zu den festen Edukten **58** und **59** deutlich instabiler und zersetzten sich mit der Zeit selbst bei -30 °C unter Schutzgas (Argon).

Die Verbindungen **61** bis **64** wurden NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert. Eine massenspektrometrische Charakterisierung war aufgrund der hohen Flüchtigkeit der Produkte nicht möglich.

3.5.3 Darstellung der perchlorierten und perbromierten Derivate von 58

Von den monohalogenierten Verbindungen **61** bis **64** ausgehend sollten, wie schon in den Kapiteln zuvor, die höher substituierten Derivate dargestellt werden. Hierzu wurden verschiedene Lithiumbasen auf die Möglichkeit untersucht, die Edukte erfolgreich zu metallieren. Der Versuch der Metallierung mit LDA als Lithiumbase lieferte als Reaktionsprodukt lediglich das nicht umgesetzte Edukt.

Die beiden Methylverbindungen konnten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit frisch synthetisiertem LiTMP schrittweise lithiiert werden, wenn LiTMP und das jeweilige Elektrophil in einer äquimolaren Menge zugegeben wurden. Die durchgeführte Synthese ist in Abbildung 104 dargestellt.

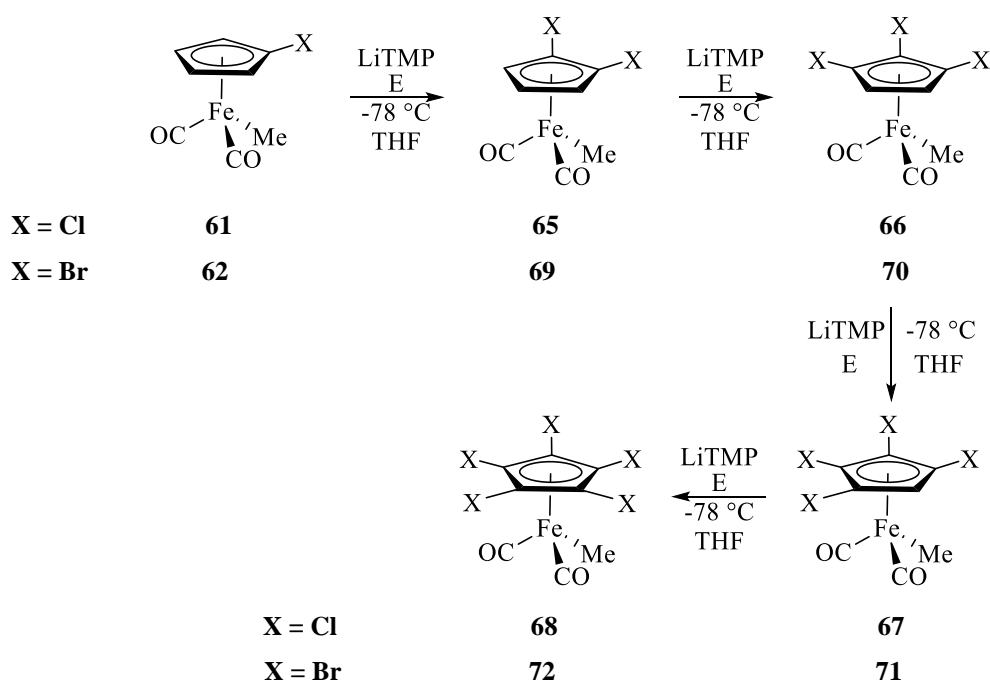


Abbildung 104: Darstellung der perhalogenierten Derivate von 58; bei X = Cl war E = C_2Cl_6 , bei X = Br war E = $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$.

Wie bei der Darstellung der monochlorierten und -bromierten Verbindungen **61** und **62** färbte sich die Reaktionslösung nach kurzer Reaktionszeit von gelb nach dunkelbraun bis schwarz. Die verschieden hoch funktionalisierten Produkte konnten ab den zweifach substituierten Produkten **65** und **69** säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan als Lösungsmittel aufgetrennt werden, da mit steigendem Substitutionsgrad der R_f -Wert größer wurde. Während die monofunktionalisierten Derivate **61** und **62** gelbe Öle waren, ergaben sich für die höherfunktionalisierten Verbindungen gelbe Feststoffe. Die Verbindungen **65** bis **72** wurden NMR-

und IR-spektroskopisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von **72** Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden. Für das perchlorierte Derivat **68** wurden auf dem gleichen Weg Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse gewonnen. Diese enthielten allerdings ein halbes Molekül Hexachlorethan pro Molekül Dicarboxylpentachlorcyclopentadienylmethyleisen(II) **68** in der asymmetrischen Einheit. Weitere Probleme bei der Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von **68** bestand darin, dass die beiden Carbonyl- und der Methyligand statistisch auf die drei möglichen Positionen des *Pianostool*-Komplexes verteilt waren und das Produkt als Zwillings kristallisierte. Aus diesen Gründen wurde auf eine genauere Betrachtung der Molekülstruktur von **68** in dieser Arbeit verzichtet.

3.5.4 Molekülstruktur von **72**

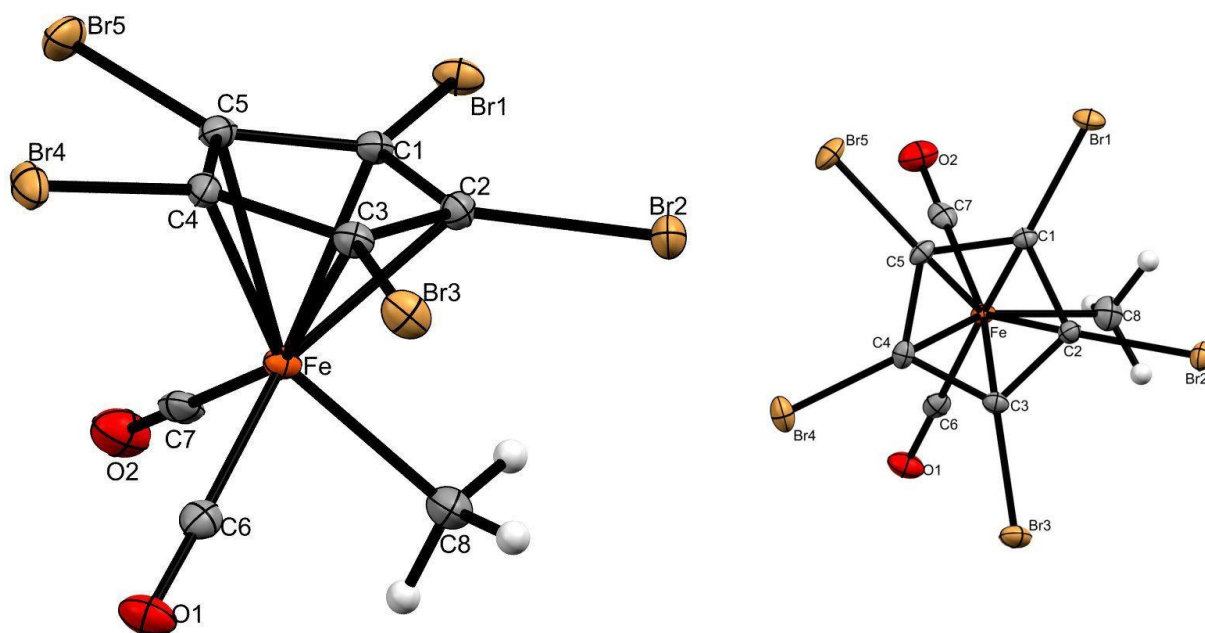


Abbildung 105: Molekülstruktur von **72** (links); *top-view*-Ansicht (rechts); die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Pentabromcyclopentadienyldicarboxylmethyleisen(II) **72** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Molekülen in einer Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit, welche in Abbildung 105 (links) dargestellt ist, besteht aus dem Einzelmolekül. Die Bromatome liegen mit 0.086 Å (Br3) bis 0.167 Å (Br2) oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylrings. Das am weitesten über der Ringebene befindliche Bromatom liegt mit einem Torsionswinkel von -9.64°

(C8-Fe-Ct-Br2) nur leicht versetzt oberhalb von der am Eisen gebundenen Methylgruppe. Die C-Br-Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich für Kohlenstoff-Brom Bindungen.^[89b,94] Die Bindungslänge der Methylgruppe zu dem Zentralatom ist mit 2.038(4) Å (Fe-C8) im unteren Bereich der in der Literatur für ähnliche Eisenkomplexe mit 2.04 bis 2.07 Å angegebenen Bindungslängen.^[127]

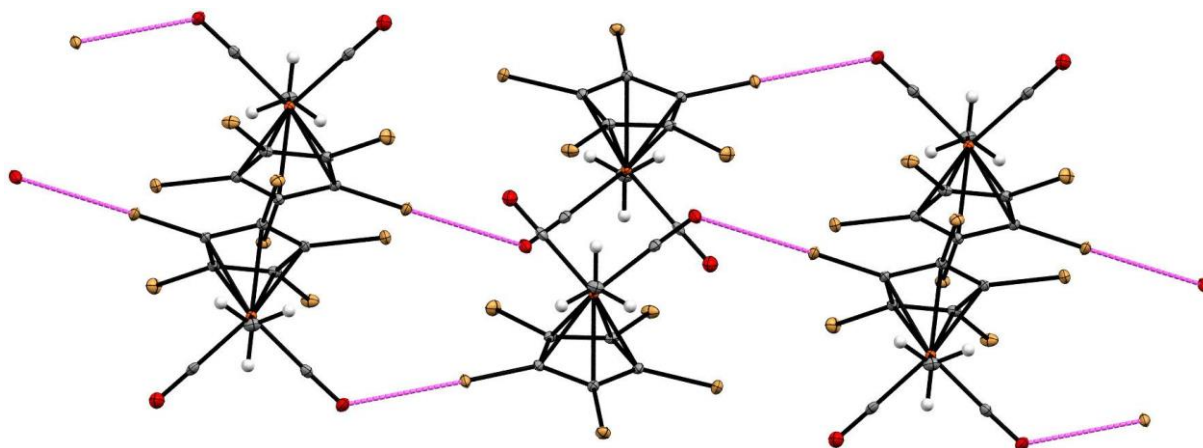


Abbildung 106: Wechselwirkungen zwischen einem Bromatom und einem Carbonylsauerstoffatom.

Besonders zu erwähnen ist, dass **72** mit Nachbarmolekülen entlang der $2_1/n$ -Schraubenachse zwischen einem Bromatom und einem Sauerstoffatom eines Carbonylliganden mit einem Abstand von 3.154(2) Å (Br1 \cdots O1) des nächsten Moleküls ausbildet. Durch die 4 Moleküleinheiten in der Elementarzelle befinden sich jeweils zwei rechtsgängige und zwei linksgängige Molekülketten aus.

In Tabelle 54 wurden die wichtigsten intra- und intermolekularen Abstände von Pentabromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **72** für eine bessere Übersichtlichkeit zusammengefasst.

Tabelle 54: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus der Kristallstruktur von 72.

Verbindung		72	
Bindungslängen [Å]		Intramolekulare Abstände [Å]	
Fe-Cp	1.721	Br1...ECp	0.113
Fe-C8	2.038(4)	Br2...ECp	0.167
Fe-C6	1.777(4)	Br3...ECp	0.086
Fe-C7	1.799(4)	Br4...ECp	0.141
C6-O1	1.132(5)	Br5...ECp	0.150
C7-O2	1.089(5)	Intermolekulare Abstände [Å]	
C-Br1	1.866(3)	Br1...O1	3.154(2)
C-Br2	1.858(4)		
C-Br3	1.861(3)		
C-Br4	1.861(4)		
C-Br5	1.864(3)		
Bindungs- und Torsionswinkel [°]			
C8-Fe-Ct-Br1	62.28		
C8-Fe-Ct-Br2	-9.64		
C8-Fe-Ct-Br3	-81.00		
C8-Fe-Ct-Br4	-153.40		
C8-Fe-Ct-Br5	134.09		

3.5.5 Spektroskopische Charakterisierung der chlorierten und bromierten Derivate von 58

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Banden für die Methylverbindungen sind in Tabelle 55 für die chlorierten und in Tabelle 56 für die bromierten Verbindungen zusammengefasst.

Tabelle 55: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der chlorierten Derivate von 58.

Produkt	58 ^[128]	61	65	66	67	68
IR (ATR) [cm ⁻¹]	1990	2003	2009	2022	2023	2022
	1930	1937	1947	1974	1973	1982

Tabelle 56: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der bromierten Derivate von 58.

Produkt	58 ^[128]	62	69	70	71	72
IR (ATR) [cm^{-1}]	1990	2001	2007	2016	2016	2020
	1930	1937	1945	1957	1959	1966

Bei den chlorierten und bromierten Derivaten von Dicarboxylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58** ergab sich, wie bei den in der vorliegenden Arbeit zuvor besprochenen Mangankomplexen, bei steigendem Funktionalisierungsgrad eine Verschiebung der beiden scharfen Carbonylbanden zu höheren Wellenzahlen.

In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ergab sich für die Methylgruppe bei steigendem Substitutionsgrad eine fortlaufende Verschiebung zu Werten des tieferen Feldes. Das Signal für die beiden Carbonylliganden verschob sich bei steigendem Grad an Funktionalisierung mit elektronenziehenden Gruppen am Cp-Ring schrittweise zu Werten des höheren Feldes.^[107] Die wichtigsten NMR-Signale der chlorierten (Tabelle 57) und bromierten (Tabelle 58) Verbindungen wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 57: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierungen in ppm der chlorierten Derivate von 58 in CDCl_3 .

Produkt	58	61	65	66 ^[XVI]	67 ^[XVI]	68
^1H (Me)	0.16	0.32	0.44	0.49	0.52	0.61
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Me)	-23.3	-16.6	-11.0			-4.9
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CO)	217.5	216.2	215.1			211.6

Tabelle 58: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierungen in ppm der bromierten Derivate von 58 in CDCl_3 .

Produkt	58	62	69 ^[XVI]	70	71 ^[XVI]	72
^1H (Me)	0.16	0.34	0.44	0.50	0.56	0.60
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Me)	-23.3	-		-8.6		-1.7
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CO)	217.5	216.3		214.3		212.9

[XVI] Auf die Messung von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde aufgrund von einer zu geringen Produktmenge verzichtet.

Der steigende Funktionalisierungsgrad am Cp-Ring hatte im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei den Chlorderivaten in Tabelle 57 eine größere Verschiebung für das Signal des Carbonylliganden zur Folge, als bei den Bromderivaten in Tabelle 58. Für das Signal der Methylgruppe wurde im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein gegenteiliger Effekt beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum ist bei gleichem Substitutionsgrad zwischen den Chlor- und Bromderivaten nahezu kein Unterschied in den chemischen Verschiebungen für das Signal der Methylgruppe vorhanden.

3.5.6 Darstellung der perchlorierten und perbromierten Derivate von 59

Wie bei den gerade beschriebenen Methylverbindungen sollten auch die höher am Cyclopentadienylring funktionalisierten Derivate der **63** und **64** dargestellt werden. Diese konnten bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit LDA schrittweise lithiiert und mit dem jeweiligen Elektrophil umgesetzt werden, wenn LDA und das jeweilige Elektrophil in einer äquimolaren Menge zugegeben wurde. Die durchgeführte Synthese ist in Abbildung 107 dargestellt.

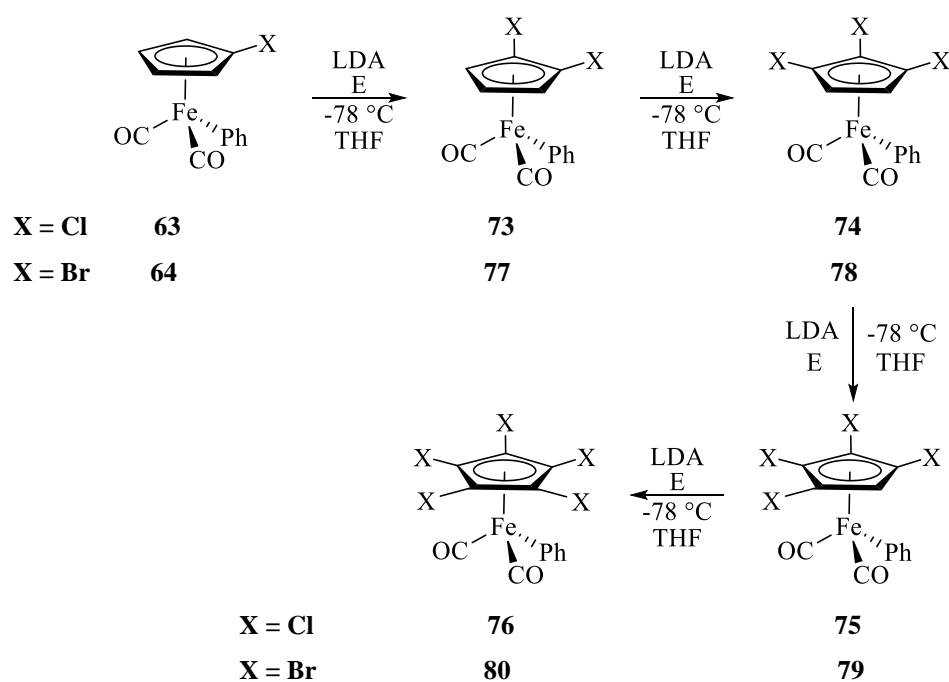


Abbildung 107: Darstellung der perhalogenierten Derivate von 59; bei X = Cl war E = C_2Cl_6 , bei X = Br war E = $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$.

Wie bereits bei der Darstellung der monochlorierten und -bromierten Verbindungen **63** und **64** und den Derivaten der Methylverbindungen färbte sich die Reaktionslösung nach kurzer Reaktionszeit von gelb nach dunkelbraun bis schwarz. Die verschieden hoch funktionalisierten

Produkte konnten ab den zweifach substituierten Produkten **73** und **77** säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan als Lösungsmittel aufgetrennt werden, da mit steigendem Substitutionsgrad der R_f -Wert merklich größer wurde. Während die monofunktionalisierten Derivate **63** und **64** gelbe visköse Öle waren, ergaben sich für die höherfunktionalisierten Verbindungen gelbe Feststoffe.

Die Produkte **73** bis **80** wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie einige Produkte zudem massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von **74**, **76**, **79** und **80** Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.5.7 Molekülstruktur von 74

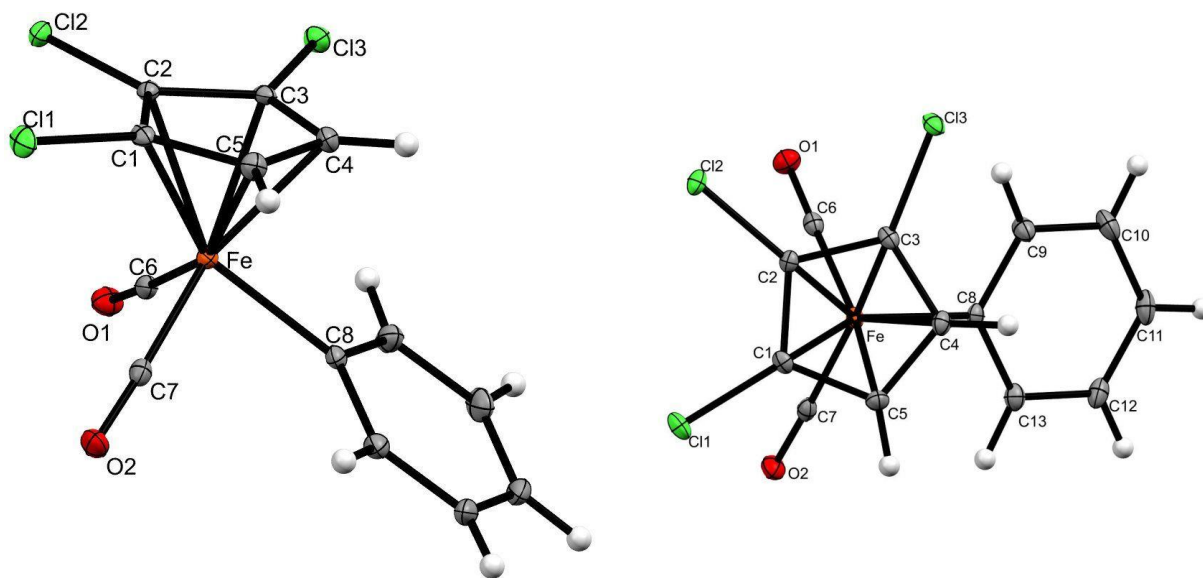


Abbildung 108: Molekülstruktur von **74** (links); *top-view*-Ansicht (rechts); die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Dicarbonyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **74** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit, welche aus dem Einzelmolekül besteht, ist in Abbildung 108 (links) dargestellt. Die Chloratome liegen mit 0.105 Å (Cl1) bis 0.135 Å (Cl3) oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylringes. Die Chloratome befinden sich, wie in Abbildung 108 in der *top-view*-Ansicht auf der rechten Seite ersichtlich, mit Torsionswinkeln von -149.75° (C8-Fe-Ct-C11), 138.54° (C8-Fe-Ct-Cl2) und 66.69° (C8-Fe-Ct-Cl3) auf der zum

Phenylring abgewandten Seite des Cyclopentadienylringes. Die C-Cl-Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich für eine Kohlenstoff/Chlor-Bindung (Tabelle 60).^[89]

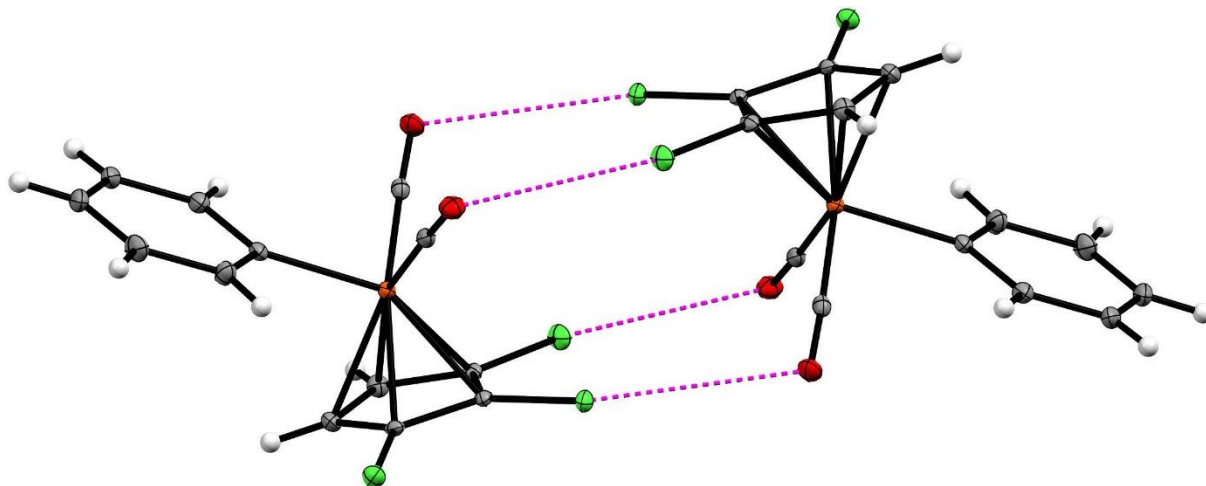


Abbildung 109: Wechselwirkungen zwischen Chloratomen und Carbonylsauerstoffatomen.

Besonders zu erwähnen ist, dass sich wie bei Pentabromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **72** eine Wechselwirkung, welche 0.1 \AA größer als der van der Waals Radius ist, zwischen jeweils einem Halogen und einem Carbonylsauerstoff mit einem Abstand von $3.334(4) \text{ \AA}$ ($\text{Cl1} \cdots \text{O1}$) und $3.315(3) \text{ \AA}$ ($\text{Cl2} \cdots \text{O2}$) ausbildet.

3.5.8 Molekülstruktur von **76**

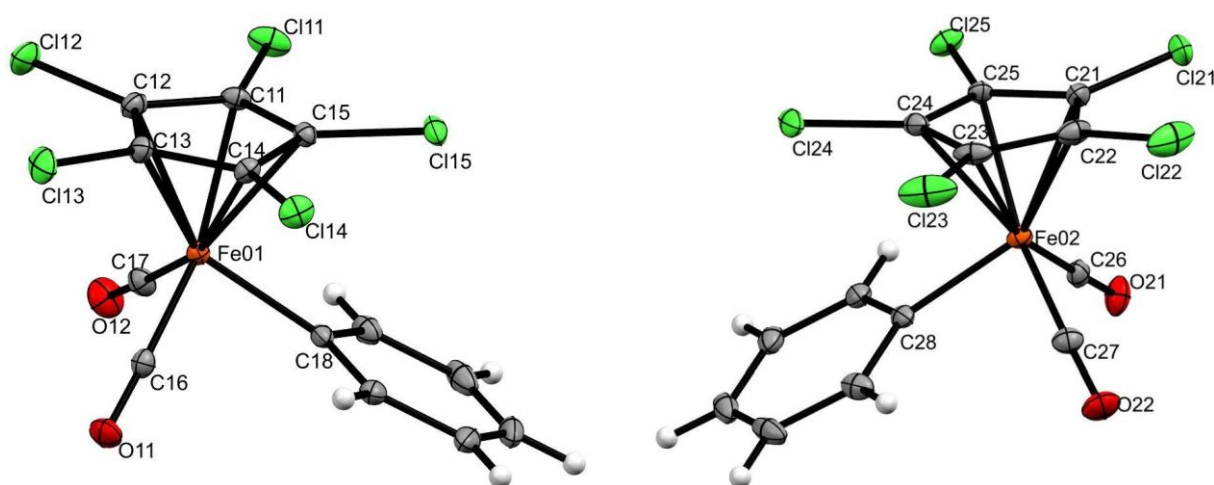


Abbildung 110: Molekülstruktur von **76**; Stellung A (links), Stellung B (rechts); die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Dicarbonyl(pentachlorocyclopentadienyl)phenyleisen(II) **76** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Formeleinheiten und ist in Abbildung 110 dargestellt. Die Chloratome liegen mit 0.096 Å (Cl11) bis 0.166 Å (Cl13) in Stellung A (Abbildung 110 links) bzw. 0.101 Å (Cl23) bis 0.184 Å (Cl22) in Stellung B (Abbildung 110 rechts) oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylringes. Die C-Cl-Bindungs-längen befinden sich mit einer Länge von 1.695(2) Å bis 1.709(2) Å im üblichen Bereich (Tabelle 60).^[89]

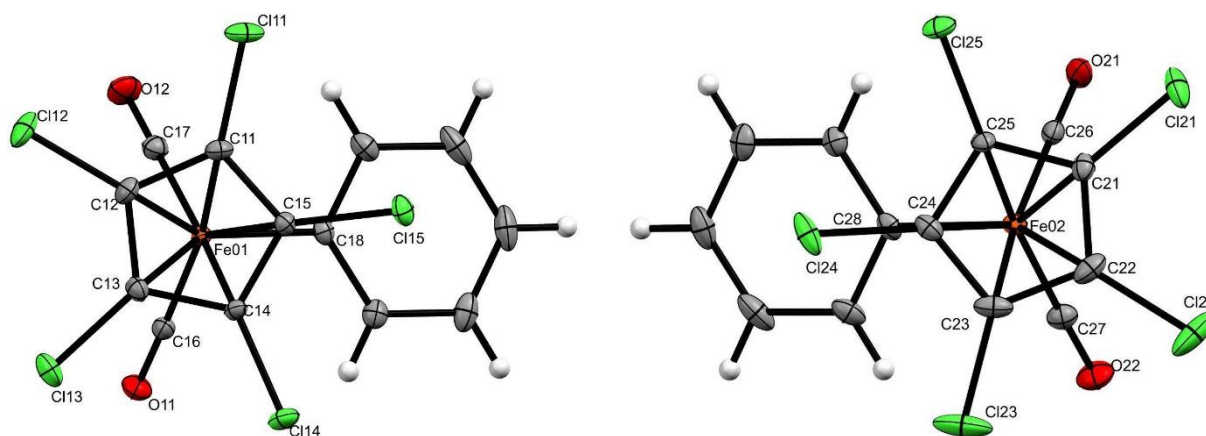


Abbildung 111: *Top-view*-Ansicht von **76**; Stellung A (links), Stellung B (rechts); die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Chloratome besitzen, wie in Abbildung 111 in den beiden *top-view*-Ansichten von Stellung A und B ersichtlich, leicht verschiedene Torsionswinkel zu dem Phenylring. Die einzelnen Werte sind zur besseren Übersichtlichkeit in Tabelle 60 zusammengefasst. Die jeweiligen Cp-Ringe von Stellung A und B sind in Bezug auf die Torsionswinkel zu dem am Eisen gebundenen Phenylring um 0.2 bis 0.82° zueinander verdreht. Die thermischen Auslenkungsellipsoide der einzelnen Chloratome sind, wie in Abbildung 111 ersichtlich, in Stellung B größer als die in Stellung A. Eine weitere Wechselwirkung besteht, wie in Abbildung 111 ersichtlich, zwischen den Zentroiden der Phenylringe und dem jeweils darüber liegenden Chloratom mit einem Abstand von 3.325 Å (Cl15⋯Ct) bzw. 3.571 Å (Cl24⋯Ct). Zwischen den einzelnen Molekülen der beiden Stellungen kommt es zwischen dem Cyclopentadienylring und dem Phenylring zu einem schwachen *pile-stacking* mit einem Abstand von 3.610 Å (Ct(CpB)⋯Ct(PhA)) bzw. 3.729 Å (Ct(CpA)⋯Ct(PhB)) (Abbildung 112).

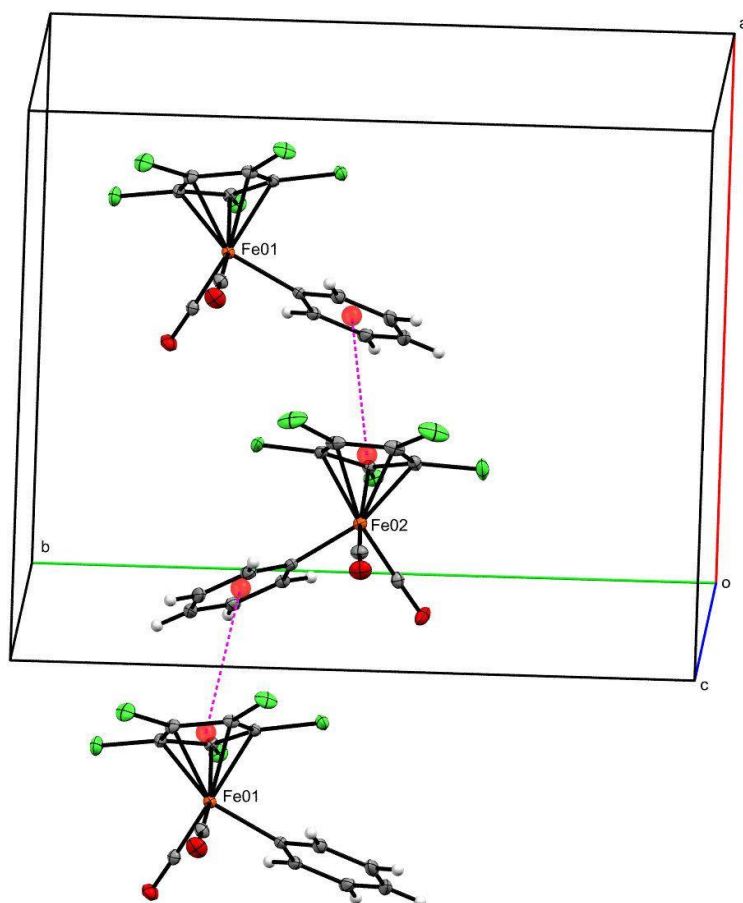


Abbildung 112: Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen von 76.

Wie bei den vorher besprochenen Strukturen der Eisenkomplexe **72** und **74** ergeben sich, wie in Abbildung 113 dargestellt, verschiedene Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen und den Carbonylsauerstoffatomen.

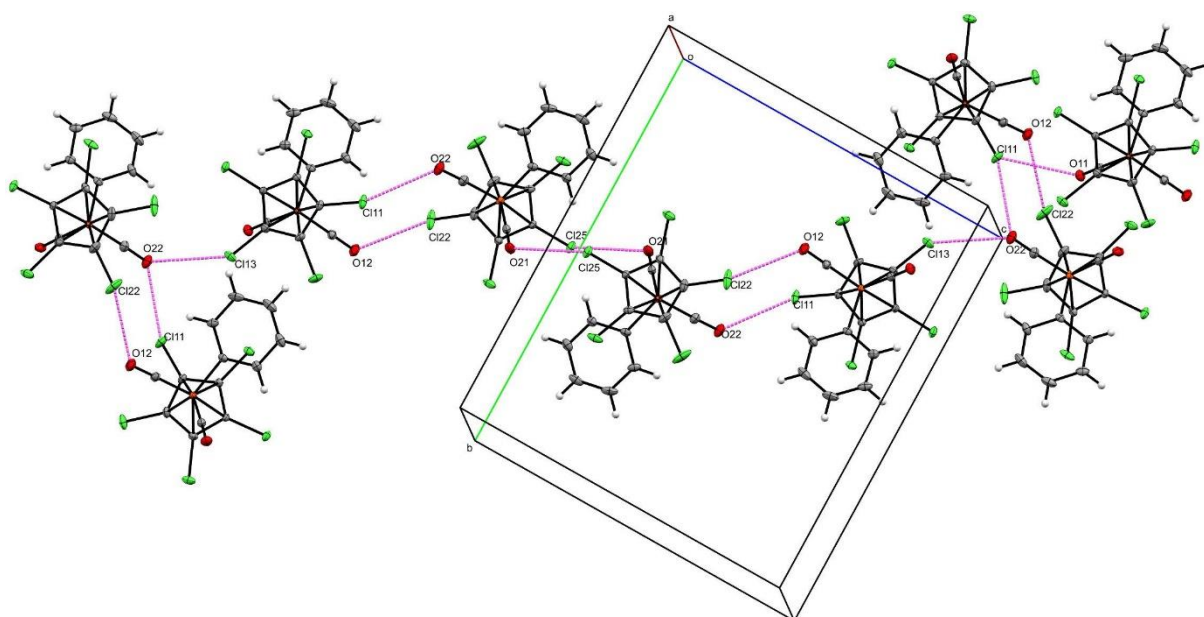


Abbildung 113: Wechselwirkungen zwischen Chloratomen und Carbonylsauerstoffatomen.

Die einzelnen intermolekularen Wechselwirkungen sind in Tabelle 59 zusammengefasst.

Tabelle 59: Zusammenfassung der Abstände der Chlor-Sauerstoff-Wechselwirkungen in der Molekülstruktur von 76.

Wechselwirkung	Länge [Å]	Länge-VdW [Å]	Symm. Op. 1	Symm. Op. 2
Cl11...O11	3.294	0.024	1/2-x, -1/2+y, 1.5-z	1-x, -y, 2-z
Cl11...O22	3.211	-0.059	x, y, z	x, y, z
Cl13...O22	3.292	0.022	1/2-x, -1/2+y, 1.5-z	x, y, z
Cl22...O12	3.223	-0.047	x, y, z	x, y, z
Cl25...O21	3.164	-0.106	x, y, z	x, y, z

3.5.9 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 74 und 76

Für den Abstand zwischen dem Eisenatom und dem Cyclopentadienylring konnte mit steigendem Funktionalisierungsgrad des Cp-Ringes keine signifikante Änderung festgestellt werden. Aufgrund der geringen Anzahl an miteinander vergleichbaren Produkten wurde noch Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)phenyleisen(II) zum Vergleich herangezogen, da die Molekülstruktur des am Cp-Ring unsubstituierten Derivates **59** in der Literatur nicht beschrieben ist.^[129] Der Eisen/Cp-Ring-Abstand entspricht mit 1.730 Å bei dieser Verbindung nahezu dem Abstand, der für das perchlorierte Derivat **76** erhalten wurde. Die Bindungslänge zwischen dem Eisen- und dem *ipso*-ständigen Kohlenstoffatom vom Phenylring ist ebenso für die drei Derivate von Dicarbonylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59** nahezu gleich groß. In Tabelle 60 wurden die wichtigsten Abstände von den dargestellten chlorierten Produkten **74** und **76** von deren vorher besprochenen Kristallstrukturen für eine bessere Übersichtlichkeit zusammengefasst.

Tabelle 60: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen von 74 und 76.

Verbindung	74	76 (Stellung A)	76 (Stellung B)
Bindungslängen [Å]			
Fe-Cp	1.724	1.730	1.732
Fe-C8	2.016(4)	2.000(2)	2.007(2)
Fe-C6	1.766(5)	1.773(2)	1.768(2)
Fe-C7	1.776(5)	1.776(2)	1.772(3)
C6-O1	1.137(6)	1.139(2)	1.142(2)
C7-O2	1.134(6)	1.139(3)	1.142(3)
C1-C11	1.714(4)	1.706(2)	1.708(2)
C2-C12	1.710(4)	1.709(2)	1.708(2)
C3-C13	1.716(4)	1.706(2)	1.707(2)
C4-C14		1.706(2)	1.695(2)
C5-C15		1.698(2)	1.700(2)
Bindungs- und Torsionswinkel [°]			
C8-Fe-Ct-C11	-149.75	75.06	-140.81
C8-Fe-Ct-C12	138.54	147.31	147.58
C8-Fe-Ct-C13	66.69	-140.49	74.86
C8-Fe-Ct-C14		-68.56	2.75
C8-Fe-Ct-C15		3.57	-69.02
Inter- und intramolekulare Abstände [Å]			
C11...ECp	0.105	0.096	0.159
C12...ECp	0.112	0.150	0.184
C13...ECp	0.135	0.166	0.101
C14...ECp		0.145	0.172
C15...ECp		0.163	0.127
C11...O1	3.334(4)		
C12...O2	3.315(3)		
Cl...Ct		3.525	3.571
Ct(CpA)...Ct(PhB)			3.729
Ct(CpB)...Ct(PhA)			3.610

3.5.10 Molekülstruktur von 79

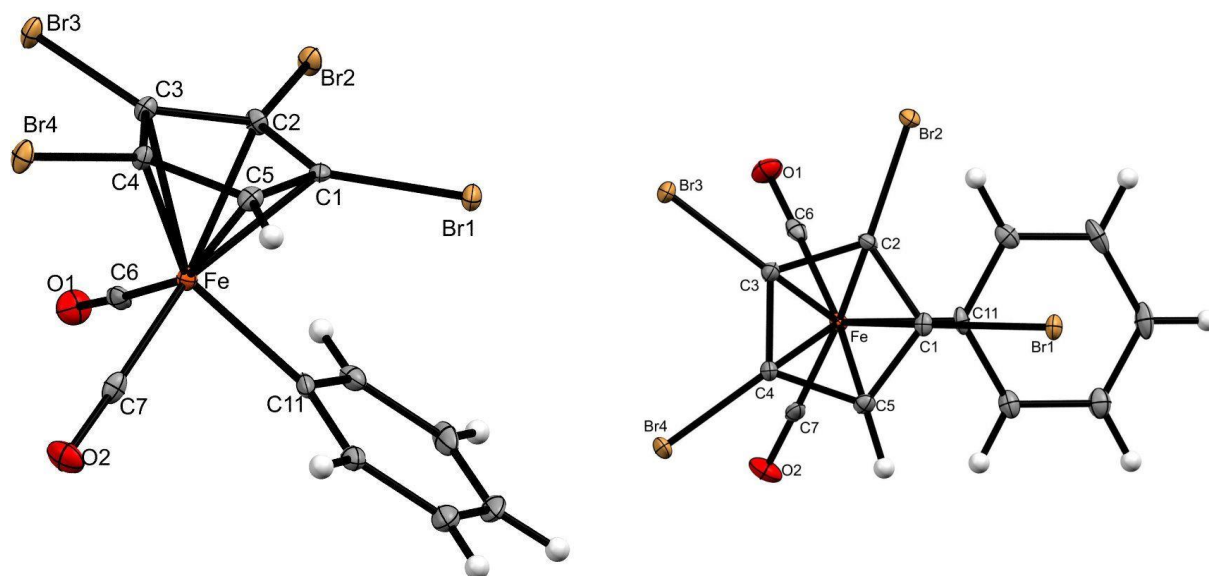


Abbildung 114: Molekülstruktur von 79 (links); *top-view*-Ansicht (rechts); die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **79** kristallisiert in der chiralen monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 114 (links) dargestellt. Die Bromatome liegen 0.138 Å (Br2) bis 0.172 Å (Br3) oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylrings. Die Bromatome besitzen, wie in Abbildung 114 (rechts) in der *top-view*-Ansicht ersichtlich, Torsionswinkel von -1.69° (C8-Fe-Ct-Br1), 70.46° (C8-Fe-Ct-Br2), 142.51° (C8-Fe-Ct-Br3) und -145.19° (C8-Fe-Ct-Br4) zu dem Phenylring. Ein Bromatom befindet sich somit fast direkt über dem am Eisenatom gebundenen Phenylring. Der Abstand zwischen dem Bromatom und dem Zetroiden des Phenylrings ist mit 3.491 Å (Br1 \cdots Ct) größer als der, welcher sich zwischen einem Chloratom und dem Phenylringzetroiden von **76** befindet. Die Bindungslängen der Bromatome befinden sich im üblichen Bereich (Tabelle 62).^[89b,94] Auffällig ist zudem das Fehlen der Wechselwirkung zwischen dem Halogen und dem Carbonylsauerstoffatom, welche in einer Vielzahl der vergleichbaren Verbindungen auftreten.

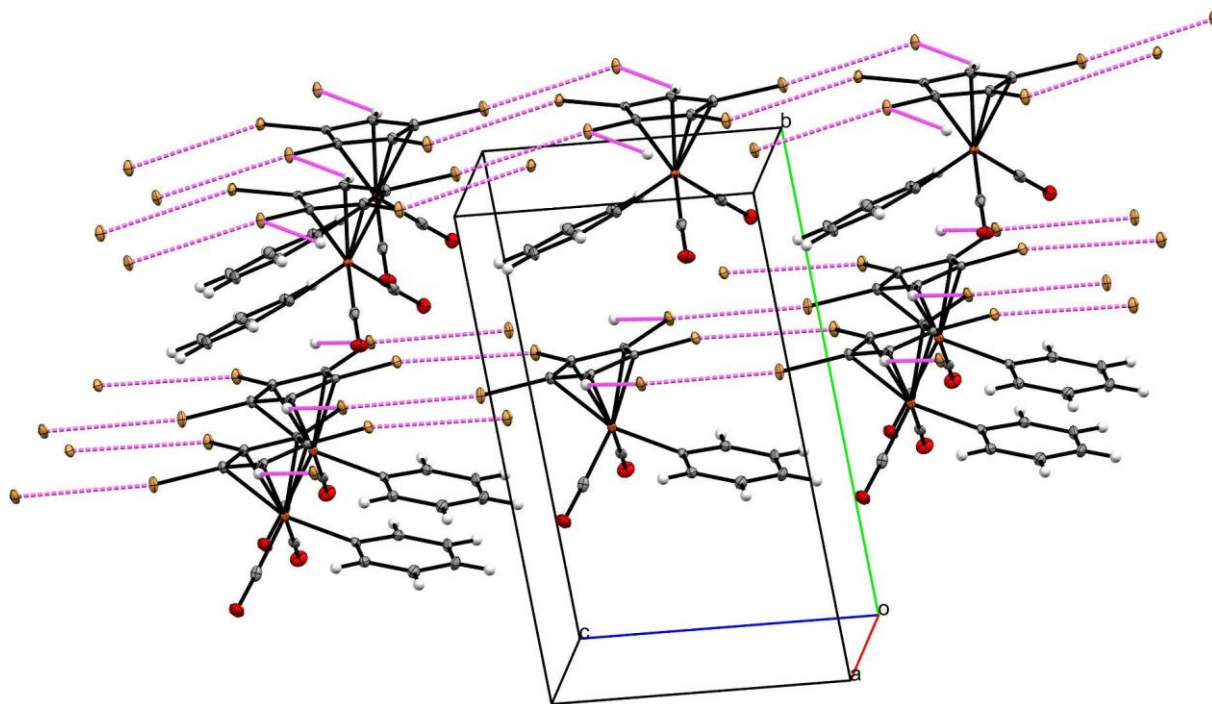


Abbildung 115: Brom/Brom-Wechselwirkungen.

Besonders zu erwähnen ist, wie in Abbildung 115 dargestellt, dass gleich ausgerichtete Moleküle über $\text{Br}\cdots\text{Br}$ Wechselwirkungen mit Abständen von $3.5895(8) \text{ \AA}$ ($\text{Br1}\cdots\text{Br3}$) und $3.5917(8) \text{ \AA}$ ($\text{Br2}\cdots\text{Br4}$) in Richtung der c -Achse und über $\text{H}\cdots\text{Br}$ Wechselwirkungen (2.9339 \AA ($\text{Br2}\cdots\text{H5}$)) in Richtung der a -Achse ein zweidimensionales Gitter bilden.

3.5.11 Molekülstruktur von 80

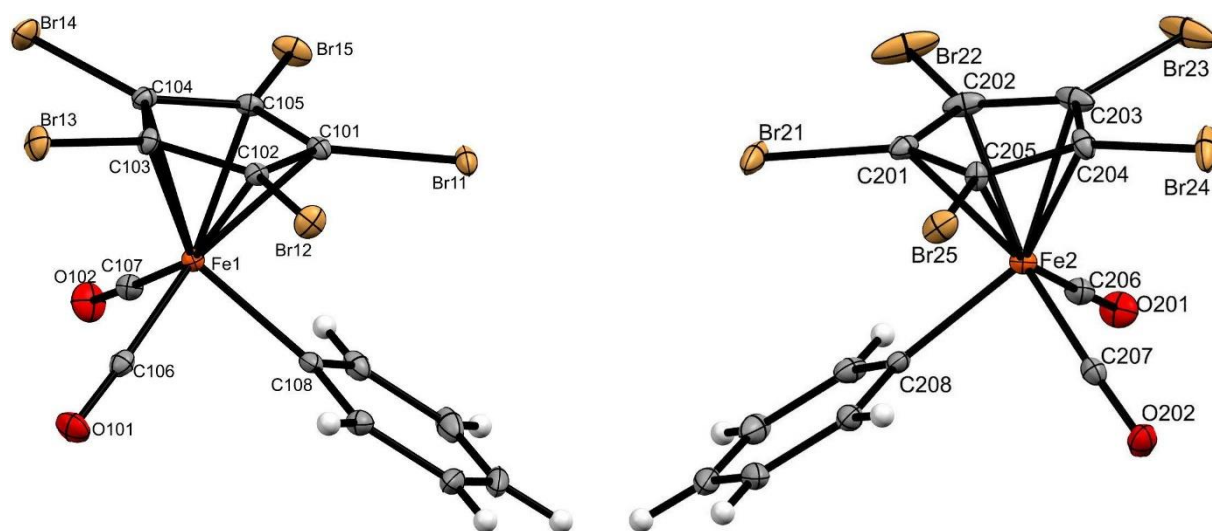


Abbildung 116: Molekülstruktur von 80; Stellung A (links), Stellung B (rechts); die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

80 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 8 Molekülen in einer Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit, welche in Abbildung 116 dargestellt ist, besteht aus zwei Formeleinheiten. Wie aus Abbildung 110, Abbildung 111, Abbildung 116 und Abbildung 117 ersichtlich existieren sehr große Ähnlichkeiten zwischen den Kristallstrukturen zwischen der perchlorierten **76** und der perbromierten Verbindung **80**. Die Bromatome liegen mit 0.107 Å (Br15) bis 0.176 Å (Br11) in Stellung A (Abbildung 116 links) bzw. 0.093 Å (Br22) bis 0.209 Å (Br23) in Stellung B (Abbildung 116 rechts) oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylringes. Die Bromatome, welche räumlich über dem Phenylring positioniert sind, besitzen den größten bzw. nahezu größten Abstand zur Ringebene. Die C-Br Bindungslängen befinden sich mit im üblichen Bereich (Tabelle 62).^[89b,94]

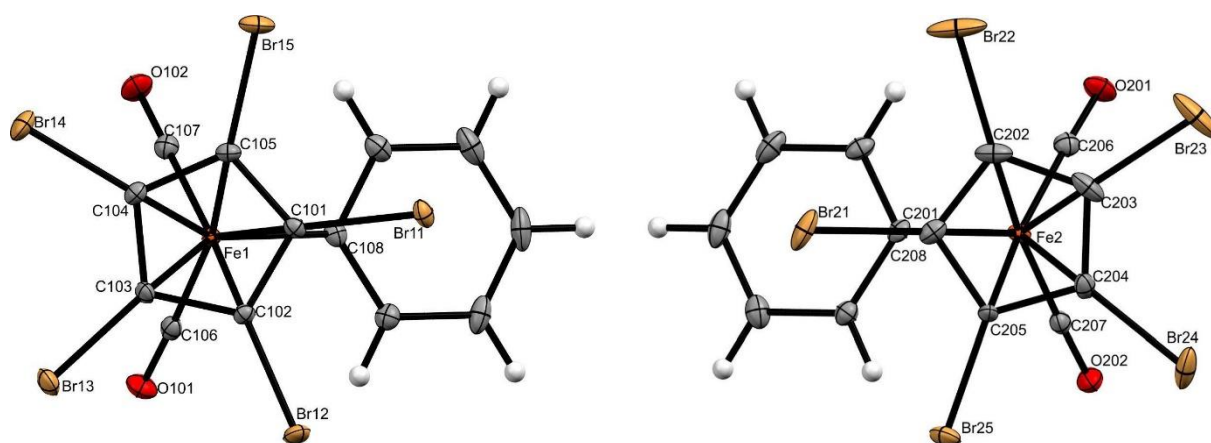


Abbildung 117: *Top-view*-Ansicht von **80**; Stellung A (links), Stellung B (rechts); die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Bromatome besitzen, wie in Abbildung 117 in den beiden *top-view*-Ansichten von Stellung A und B ersichtlich, leicht unterschiedliche Torsionswinkel zu dem Phenylring. Die einzelnen Werte sind zur besseren Übersichtlichkeit in Tabelle 62 zusammengefasst. Die jeweiligen Cp-Ringe von Stellung A und B sind um 4.55 bis 6.08° zueinander verdreht. Die Verdrehung der Cp-Ringe zueinander ist größer als die von der perchlorierten Verbindung **76** (Abbildung 111). Die thermischen Auslenkungsellipsoide der einzelnen Bromatome sind, wie in Abbildung 117 ersichtlich, in Stellung B größer als die in Stellung A. Der Abstand zwischen dem Bromatom und dem Zentroiden des Phenylringes ist mit 3.517 Å (Br11⋯Ct) bzw. 3.591 Å (Br21⋯Ct) etwas größer als der bei 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **79**. Wie bereits bei **76** kommt es zwischen den einzelnen Molekülen der beiden Stellungen zwischen dem Cyclopentadienylring und dem Phenylring zu einem schwachen *pile-stacking* mit einem Abstand von 3.659 Å (Ct(CpB)⋯Ct(PhA)) bzw. 3.749 Å (Ct(CpA)⋯Ct(PhB)).

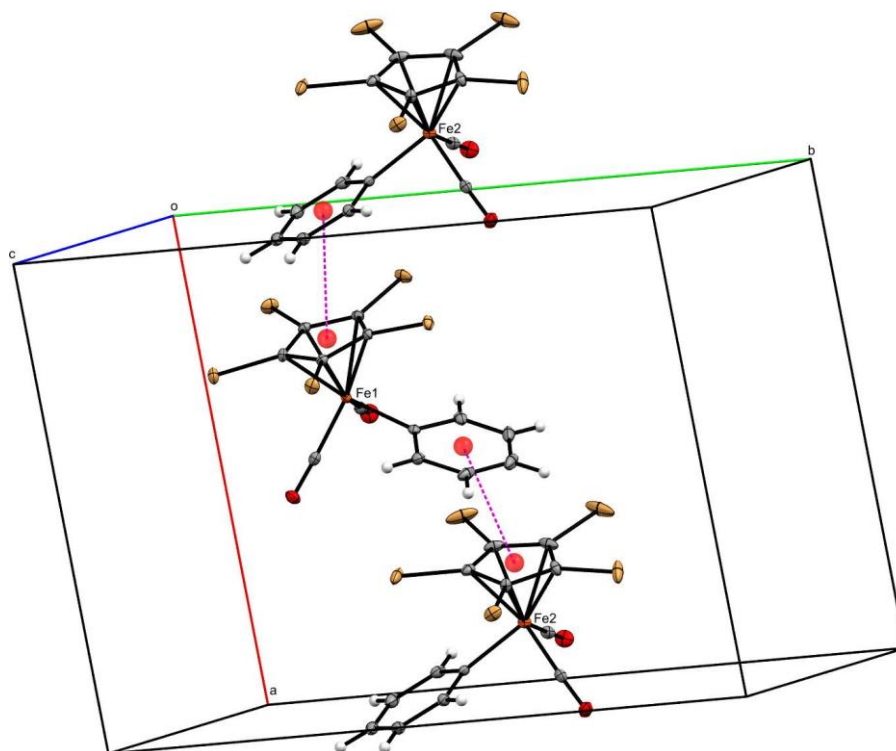


Abbildung 118: Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen von **80**.

Die Abstände der jeweiligen Aromaten von **80** sind minimal größer als die, welche beim entsprechenden perchlorierten Derivat **76** erhalten wurden. Durch das schwache *pile-stacking* der Aromaten kommt es zu *zick-zack*-förmigen Ketten aus Molekülen, welche abwechselnd in Stellung A und B vorliegen, entlang der *a*-Achse.

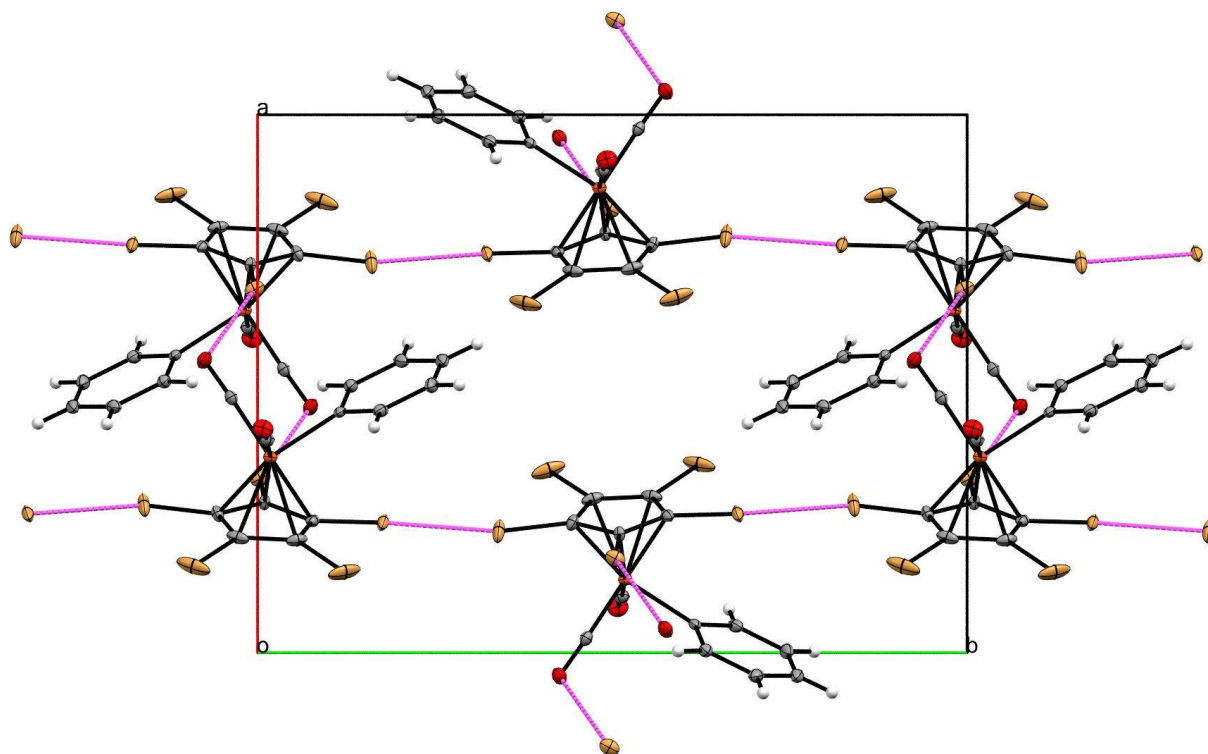


Abbildung 119: Brom/Brom-Wechselwirkungen.

Besonders zu erwähnen ist, dass ausschließlich das Molekül in Stellung B eine Kette aus Molekülen in Richtung der *b*-Achse aus um 180° gedrehten Molekülen bildet, welche über schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen zwei Bromatomen mit einem Abstand von 3.4794(7) Å (Br21···Br24) miteinander verknüpft sind (Abbildung 119).

Wie bei den vorher besprochenen Strukturen der Eisenkomplexe **72**, **74** und **76** ergeben sich verschiedene Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen und den Carbonylsauerstoffatomen. Die einzelnen intermolekularen Wechselwirkungen sind in Tabelle 61 zusammengefasst.

Tabelle 61: Zusammenfassung der Abstände der Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen in der Molekülstruktur von 80.

Wechselwirkung	Länge [Å]	Länge-VdW [Å]	Symm. Op. 1	Symm. Op. 2
Br11···O202	3.526	0.156	x, y, z	-1+x, y, z
Br13···O201	3.374	0.004	x, y, z	-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
Br15···O101	3.346	-0.024	x, y, z	-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
Br15···O201	3.283	-0.087	x, y, z	1-x, 1-y, -z
Br21···O101	3.390	0.020	x, y, z	x, y, z
Br22···O102	3.550	0.180	x, y, z	x, y, z
Br23···O102	3.343	-0.027	1-x, 1-y, -z	x, y, z
Br25···O202	3.220	-0.150	x, y, z	2-x, 1-y, 1-z

3.5.12 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von 79 und 80

Wie bereits bei den chlorierten Derivaten von Dicarboxylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59** konnten keine signifikanten Änderungen der Bindungslängen festgestellt werden. In Tabelle 60 wurden die wichtigsten Abstände von den dargestellten chlorierten Produkten **79** und **80** von deren vorher besprochenen Kristallstrukturen für eine bessere Übersichtlichkeit zusammengefasst.

Tabelle 62: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen von 79 und 80.

Verbindung	79	80 (Stellung A)	80 (Stellung B)
Bindungslängen [Å]			
Fe-Cp	1.741	1.737	1.735
Fe-C8	2.024(7)	2.002(4)	2.009(4)
Fe-C6	1.768(7)	1.770(4)	1.775(5)
Fe-C7	1.772(6)	1.776(5)	1.765(4)
C6-O1	1.137(9)	1.140(4)	1.138(6)
C7-O2	1.145(8)	1.141(6)	1.144(4)
C1-Br1	1.858(6)	1.848(4)	1.852(4)
C2-Br2	1.860(5)	1.863(4)	1.867(4)
C3-Br3	1.865(7)	1.865(4)	1.864(4)
C4-Br4	1.873(5)	1.869(4)	1.860(4)
C5-Br5		1.858(4)	1.858(4)
Bindungs- und Torsionswinkel [°]			
C8-Fe-Ct-Br1	-1.69	4.15	-0.45
C8-Fe-Ct-Br2	70.46	-68.04	-72.87
C8-Fe-Ct-Br3	142.51	-139.77	-145.85
C8-Fe-Ct-Br4	-145.19	147.71	142.51
C8-Fe-Ct-Br5		75.56	71.01
Inter- und intramolekulare Abstände [Å]			
Br1...ECp	0.155	0.176	0.204
Br2...ECp	0.138	0.162	0.093
Br3...ECp	0.172	0.163	0.209
Br4...ECp	0.152	0.153	0.164
Br5...ECp		0.107	0.146
Br1...Br3	3.5895(8)		
Br2...Br4	3.5917(8)		
Br2...H5	2.9339		
Br...Ct(Ph)	3.491	3.517	3.591
Ct(CpA)...Ct(PhB)		3.749	
Ct(CpB)...Ct(PhA)		3.659	

3.5.13 Spektroskopische Charakterisierung der chlorierten und bromierten Derivate von **59**

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Banden für die Phenylverbindungen sind in Tabelle 63 für die chlorierten und in Tabelle 64 für die bromierten Verbindungen zusammengefasst.

Tabelle 63: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der chlorierten Derivate von **59.**

Produkt	59 ^[117]	63	73	74	75	76
IR (ATR) [cm^{-1}]	2011	2013	2020	2026	2035	2036
	1953	1954	1966	1974	1989	1991

Tabelle 64: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der bromierten Derivate von **59.**

Produkt	59 ^[117]	64	77	78	79	80
IR (ATR) [cm^{-1}]	2011	2011	2022	2025	2025	2022
	1953	1955	1969	1978	1979	1989

Bei den chlorierten und bromierten Derivaten von **59** ergab sich, wie bei den Methylverbindungen und den Mangankomplexen, bei steigendem Funktionalisierungsgrad eine Verschiebung der beiden scharfen Carbonylbanden zu höheren Wellenzahlen. Die Größenordnung der Verschiebung war im Vergleich zu den Methylverbindungen geringfügig kleiner.

Bei den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ergaben sich für die Carbonylsignale eine fortlaufende Verschiebung zu Werten des höheren Feldes bei einem zunehmenden Substitutionsgrad an Chlor (Tabelle 65) bzw. Brom (Tabelle 66) von **59**. Die Größenordnung der jeweiligen Verschiebung zwischen den verschiedenen Substitutionsgraden war mit ca. 1.0 ppm besonders bei den Chlorderivaten nahezu gleich groß. Das Signal für das *ipso*-stehende Kohlenstoffatom des Phenylringes, welches über eine σ -Bindung an das Eisenatom gebunden ist, verschob sich sowohl bei den chlorierten als auch den bromierten Derivaten mit steigendem Funktionalisierungsgrad schrittweise zu Werten des tieferen Feldes. Die wichtigsten NMR-Signale der chlorierten (Tabelle 65) und bromierten (Tabelle 66) Verbindungen wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

3.6 Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I)

3.6.1 Allgemeines

Neben den zuvor in den Kapiteln 3.2 bis 3.5 besprochenen Mangan- und Eisen-Komplexen beschäftigte sich diese Arbeit mit der Synthese von Derivaten des Cobaltkomplexes Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81**. Dieser bietet aufgrund seiner zwei unterschiedlichen aromatischen Ringe, welche η^5 bzw. η^4 am Cobalt gebunden sind, zahlreiche Substitutionsmöglichkeiten, um ein breites Spektrum an Verbindungen darzustellen.^[43] Ein großer Vorteil von **81** besteht in der deutlich höheren Stabilität im Vergleich zu anderen Sandwichkomplexen von Übergangsmetallen. Ein Grund hierfür besteht in dem Punkt, dass **81** die 18 Valenzelektronenregel erfüllt, während es sich bei Cobaltocen um einen 19-Elektronenkomplex handelt.^[7] Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** besitzt einen Schmelzpunkt von 262 °C und ist unter einer Stickstoffatmosphäre bis 360 °C thermisch stabil.^[130] Die erste Darstellung von **81** erfolgte 1961 durch *A. Nakamura* und *N. Hagihara* durch die Reaktion von Cyclooctadiencyclopentadienylcobalt(I) oder Cyclooctatriencyclopentadienylcobalt(I) mit Diphenylacetylen (Abbildung 122).^[130]

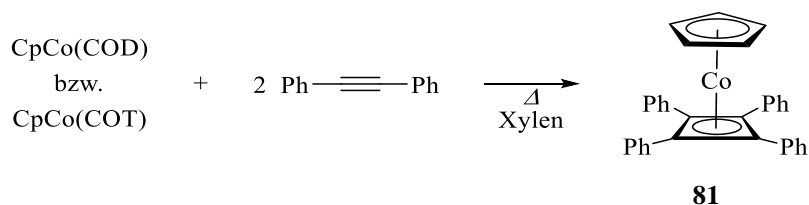


Abbildung 122: Erste durchgeführte Darstellung von **81.**^[130]

Weitere Möglichkeiten zur Darstellung von Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** wurden in den folgenden Jahren nach der Erstsynthese von *A. Nakamura* und *N. Hagihara* u. a. von *Boston et al.* und *Maitlis et al.*, ausgehend von Cobaltocen, beschrieben.^[131] Trotz der vorher erwähnten vielen Variationsmöglichkeiten für die Substitutionen an den beiden Aromaten von **81** sind sehr viel weniger Derivate von **81** mit einem substituierten Cp-Ring am Cobalt bekannt, als es beispielsweise bei Cymantren **1** oder vor allem von Ferrocen der Fall ist. Ein Grund für die geringe Anzahl an in der Literatur bekannten Derivaten von **81** war u. a. die geringe Acidität des Cyclopentadienylringes in Reaktionen mit den bekannten Lithiumbasen. So wurde in der Literatur beschrieben, dass **81** nicht durch die Verwendung der Lithiumbasen *n*BuLi,

*s*BuLi, und *t*BuLi mit oder ohne Zusatz von u. a. TMEDA und KO*t*Bu unter Standardbedingungen metalliert werden konnte.^[132] Ein weiteres Problem, welches bei Substitutionsreaktionen ausgehend von Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** im Gegensatz von z.B. Ferrocen auftreten kann, ist, dass bei manchen Synthesen neben oder statt dem Cp-Ring ebenso die vier Phenylringe am Cb-Ring substituiert werden können. Während, wie von *M. D. Rausch* und *R. A. Genetti* beschrieben, eine Mannich-artige Aminomethylierung wie bei Ferrocen in einer Ausbeute von 71 % zum erwünschten Produkt führte, wurde bei einer Friedel-Craft Acylierung mit einer Ausbeute von lediglich ca. 1 % ein Produkt gebildet, welches darüber hinaus hauptsächlich an den Phenylringen substituiert wurde (Abbildung 123).^[133]

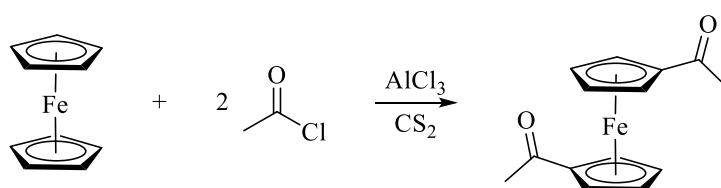


Abbildung 123: Friedel-Craft Acylierung bei Ferrocen.^[133c]

Die bisher einzige in der Literatur angegebene erfolgreiche direkte Lithiierung von **81** am Cyclopentadienylring wurde von *R. Gómez Arrayás et al.* beschrieben.^[58] Bei der von den Autoren durchgeführten Darstellung (Abbildung 124) von (*R*)-(1,1-dimethylethylsulfinyl)cyclopentadienyl[(tetraphenylcyclobutadien)cobalt(I)] wurde **81** in THF/Pentan 3:1 bei 0 °C zuerst mit KO*t*Bu und *t*BuLi und anschließend bei -78 °C mit (*R*)-*tert*-Butanthiosulfinat umgesetzt.^[58]

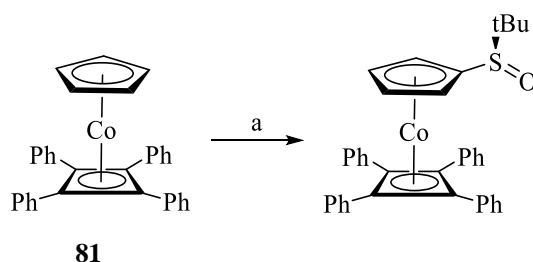


Abbildung 124: Darstellung von (*R*)-(1,1-dimethylethylsulfinyl)cyclopentadienyl[(tetraphenylcyclobutadien)cobalt(I)] durch *R. Gómez Arrayás et al.*; a) 1) *t*BuLi, KO*t*Bu in THF/Pentan 3:1 bei 0 °C, 2) (*R*)-*t*BuS(O)-S-*t*Bu bei -78 °C.^[58]

Eine indirekte Lithiierung von Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** gelang, wie *D. Seyferth* und *J. S. Merola* bereits 1978 gezeigt haben, durch die Transmetallierung der mit Quecksilberchlorid substituierten Verbindung mit *n*BuLi.^[134] Abgesehen von der bei diesem

System komplizierten Lithiierung wurden in der Literatur noch weitere Methoden beschrieben, um eine funktionelle Gruppe erfolgreich am Cyclopentadienylring einzuführen. So konnten u. a. von mit Ester- und Acetylgruppen substituierte Natriumcyclopentadieniden ausgehend Ester- bzw. Acetylverbindungen von **81** und aus diesen durch weitere Reaktionsschritte verschiedene Derivate synthetisiert werden.^[135]

Die Darstellung von Halbsandwich- und Sandwichkomplexen aus den Metallsalzen, wie Eisen(II)chlorid, oder den Carbonylkomplexen, wie Dicobaltoctacarbonyl, und den Thalliumhalogenocyclopentadieniden wurde 1985 von *Conway* und *Rausch* beschrieben.^[66] Für die Darstellung der substituierten Thalliumcyclopentadienide wurde, wie in Abbildung 125 dargestellt, zunächst Cyclopentadienylthallium(I) mit z.B. Chlor- oder Bromsuccinimid in Diethylether umgesetzt.^[66] Das bei dieser Reaktion erhaltene Produkt wurde wiederum mit Thalliumethoxid zu dem jeweiligen Thalliumcyclopentadienid umgesetzt.^[66]

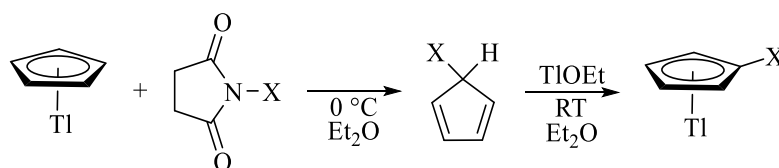


Abbildung 125: Darstellung von Chlor- bzw. Bromcyclopentadienylthallium(I); X = Cl, Br.^[66]

Eine weitere in der Literatur oft beschriebene Möglichkeit für die Substitution des Cp-Ringes von **81** stellte die Metallierung mit Quecksilberacetat dar.^[60,133] Durch die Folgereaktion konnten, wie in Abbildung 126 ersichtlich, u. a. die Iod- und Bromverbindungen synthetisiert werden, welche sich wiederum als vielversprechende Edukte in der Literatur erwiesen.^[66]

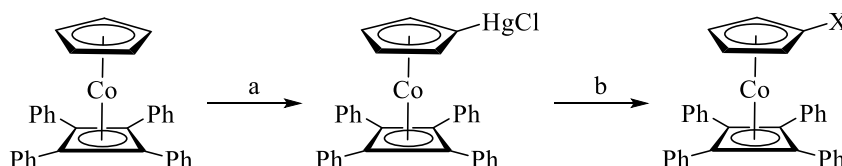


Abbildung 126: Darstellung der iodierten- bzw. bromierten Derivate von **81**; a) 1) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, 2) HClO_4 , 3) LiCl , 4) NaHCO_3 in DCM; b) I_2 in CHCl_3 für X = I, b) NBS in DCM für X = Br.^[60,133]

E. Bergin et al. synthetisierten aus dem iodierten Derivat von **81** und Phenylboronsäure über eine Suzuki Kreuzkupplung mit $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ als Katalysator u. a. die Phenylverbindung.^[136] Neben dem einfach substituierten Produkt konnten durch diese Darstellung (Abbildung 126) als

Nebenprodukt ebenso geringe Mengen von der Diiodverbindung von **81**, welche eine der wenigen literaturbekannten mehrfach substituierten Derivate von **81** ist, synthetisiert werden.^[133]

Zu den wenigen in der Literatur bekannten perfunktionalierten Verbindungen des Cobaltkomplexes zählen neben den permercurierten Verbindungen die Periodverbindung und Pentamethylcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I).^[137] Diese wurden entweder, wie im Fall der periodierten Verbindung, über die Permercurierung oder wie bei dem vollständig am Cp-Ring methylierten Derivat, über die Umsetzung mit einem vollständig substituierten Cyclopentadienylring bei der Synthese von **81** dargestellt.

Die einzige in der Literatur beschriebene Lithiierung eines monofunktionalisierten Derivats von **81** wurde von *R. Gómez Arrayás et al.* beschrieben.^[58] Bei der von ihnen erläuterten Synthese der zweifach substituierten Verbindung wurde für diese Metallierung, wie auch im ersten Reaktionsschritt, *t*BuLi verwendet.^[58]

In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** effektiv lithiiert und somit für Substitutionsreaktionen zugänglich gemacht werden kann, um so eine größere Bandbreite an Verbindungen darzustellen.

3.6.2. Darstellung von **86**

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Darstellungen, war es ein Ziel dieser Arbeit, Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** am Cp-Ring zu substituieren. Wegen der in der Regel guten Zugänglichkeit der Chlorderivate für eine erfolgsversprechende Synthese der mono- bzw. perfunktionalierten Verbindungen, wurden diese für die Darstellung von Derivaten des Cobaltkomplexes ausgewählt. Das für die Darstellungen zugrundeliegende unsubstituierte Edukt Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** wurde, wie in Abbildung 127 ersichtlich, aus Cyclopentadienylnatrium(I), Chloridotris(triphenylphosphan)-cobalt(I) **82** und zwei Äquivalenten Diphenylacetylen synthetisiert.^[60]

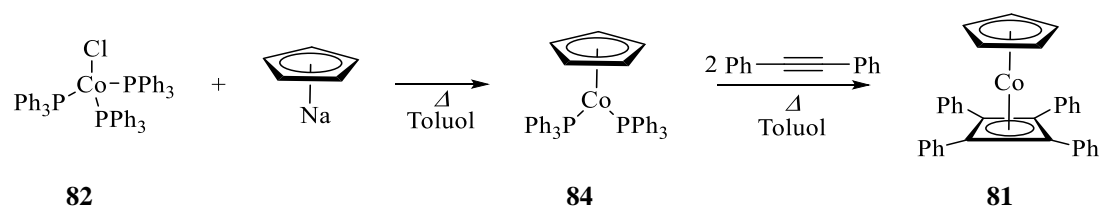


Abbildung 127: Darstellung von Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadienecobalt(I) 81 aus Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) 82.

Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) **82** wurde, wie von *M. Aresta et al.* beschrieben, aus Cobalt(II)chlorid mit drei Äquivalenten Triphenylphosphan und Natriumborhydrid in Ethanol vor der Verwendung frisch synthetisiert.^[138] Anders als dort angegeben wurden die zwei Äquivalente Diphenylacetylen erst nach ca. einer halben Stunde zu der Reaktionslösung gegeben, da die Zweischriffsynthese eine bessere Ausbeute lieferte. Somit wurde im ersten Schritt zunächst das rote Cyclopentadienylbis(triphenylphosphan)cobalt(I) **84** gebildet. Aufgrund der sehr geringen Stabilität dieses Zwischenproduktes konnte dieses nicht in größeren Mengen isoliert und aufgereinigt werden.

Eine etwas größere Ausbeute bei der Synthese von **81** (51 %) wurde durch die Umsetzung von Dicarboxylcyclopentadienylcobalt(I) mit zwei Äquivalenten Diphenylacetylen erreicht (Abbildung 128). Die Aufarbeitung gestaltete sich aufgrund der geringeren Menge an Nebenprodukten als deutlich einfacher, als es bei der Darstellung von **81** aus Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) **82** der Fall war.

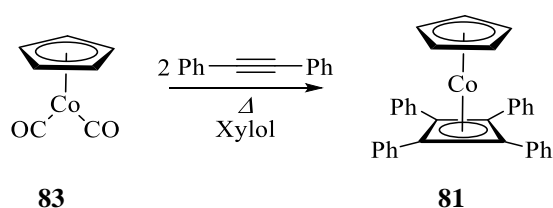


Abbildung 128: Darstellung von Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadienecobalt(I) 81 aus Dicarboxylcyclopentadienylcobalt(I) 83.

Bei beiden Syntheserouten von **81**, welche in Abbildung 127 und Abbildung 128 dargestellt sind, bildete sich neben dem zu erwarteten Produkt, wie von *M. D. Rausch und R. A. Genetti* beschrieben, Hexaphenylbenzol in einer Ausbeute von ca. 5 bis 10 % aus Diphenylacetylen als Nebenprodukt.^[133] Die von *H. V. Nguyen et al.* angegebene Ausbeute von 83 % konnte in dieser Arbeit bei der Darstellung von **81** nicht reproduziert werden.^[60] Es wurden bei der Darstellung stattdessen Ausbeuten von bis zu 31 % erreicht. Diese Ausbeute war damit eher in dem Bereich,

in welchem die meisten anderen Ausbeuten für die Darstellung von **81** in der Literatur angegeben sind.^[43]

Für die Darstellung der Monochlorverbindung **86** kamen, wie in Kapitel 3.6.1 erläutert, in der Literatur drei verschiedene Syntheserouten für eine erfolgreiche Synthese in Frage. Zunächst wurde wegen der geringen Giftigkeit die Synthese über die Lithiierung des Cyclopentadienylringes mit der Lithiumbase *t*BuLi, wie sie von *R. Gómez Arrayás et al.* beschrieben wurde, versucht.^[58] Die durchgeführte Synthese ist in Abbildung 129 dargestellt.

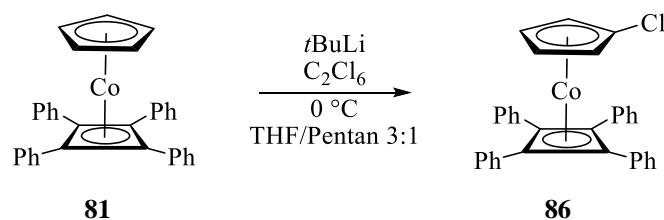


Abbildung 129: Darstellung von 86 mit *t*BuLi.

Anders als beschrieben konnte das monohalogenierte Produkt über die Metallierung mit *t*BuLi nicht reproduzierbar erhalten werden. Zusätzlich zu den in der Literatur angegebenen Reaktionsbedingungen wurden noch weitere Ansätze mit verschiedenen Variationen der Reaktionsbedingungen durchgeführt. So wurden unabhängig voneinander die Reaktions-temperatur, das Mischverhältnis der Lösungsmittel THF und Pentan sowie der Einsatz von $\text{KO}t\text{Bu}$ als Zusatz für *t*BuLi verändert. Als Reaktionsprodukt konnte in den meisten Fällen nur das eingesetzte Edukt **81** zurückgewonnen werden. Bei sehr wenigen Darstellungen entstand das erwünschte Produkt **86** in einer geringen Ausbeute von 15 %. Allerdings bildeten sich dabei ebenso immer Nebenprodukte, bei welchen, neben der gewünschten Funktionalisierung des Cyclopentadienylringes, zwischen ein bis drei *tert*-Butylgruppen an die vier Phenylringe des Cyclobutadienringes substituiert wurden. Die Bildung der erhaltenen Nebenprodukte konnte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

Es wurde des Weiteren versucht, Dicarboxylcyclopentadienylcobalt(I) **83** mit verschiedenen Lithiumbasen zu metallieren, um dieses mittels Hexachlorethan zu substituieren (Abbildung 130).

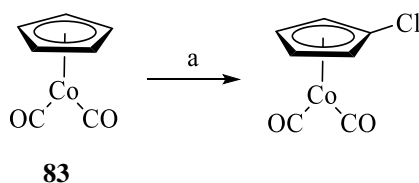


Abbildung 130: Versuchte Darstellung von Dicarbonylchlorocyclopentadienylcobalt(I) **83**; a) Verschiedene Lithiumbasen und Reaktionstemperaturen in THF/Pentan, Hexachlorethan wurde als Elektrophil bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben.

Wie bereits bei dem vergeblichen Versuch, **84** zu lithieren, wurde bei der Umsetzung von Dicarbonylcyclopentadienylcobalt(I) **83** mit verschiedenen Lithiumbasen und Reaktionstemperaturen lediglich das Edukt zurückgewonnen.

Erfolgreich konnte **86**, wie in Abbildung 131 dargestellt, über die Reaktion von Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) **82** mit Chlorcyclopentadienylthallium **85** und zwei Äquivalenten Diphenylacetylen synthetisiert werden.

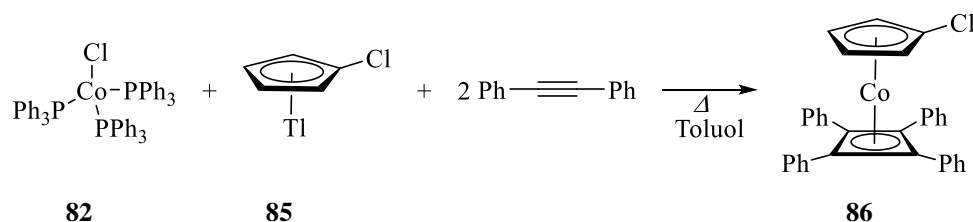


Abbildung 131: Darstellung von **86** über die Synthese mit Chlorcyclopentadienylthallium(I) **85**.

Die Ausbeute bei der durchgeführten Darstellung war mit 10 % nicht besonders groß. Der geringe bei der Reaktion erhaltene Ertrag kann durch die Kombinationen von zwei Darstellungen, welche in der Literatur in den meisten Fällen mit mäßigen Ausbeuten beschrieben wurden, begründet werden.^[60,66,130,133,] So lagen die meisten angegebenen Ausbeuten bei den Darstellungen der Sandwichkomplexe aus den Halogenocyclopentadieniden von Thallium bei etwas über 50 %.^[66] Eine zusätzliche Verringerung könnte durch die höhere Reaktionstemperatur im Vergleich zu den Darstellungen der funktionalisierten Metallocene resultieren, welche bei Raumtemperatur synthetisiert wurden.^[66]

86 wurde NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Die chemische Verschiebung für den Cb-Ring lag mit 76.3 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit CDCl_3 als Lösungsmittel im erwarteten Bereich. Die Verschiebung für den Cb-Ring von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})\text{-Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)$ wurde von *H. V. Nguyen et al.* mit 76.4 ppm angegeben.^[60]

3.6.3 Darstellung der höherchlorierten Derivate von **81**

Von **86** ausgehend sollten, wie schon in den Kapiteln zuvor bei den Mangan-Komplexen beschrieben, die höher substituierten Derivate dargestellt werden. Da es bei den Umsetzungen mit *t*BuLi selbst bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bevorzugt zu einem Halogen/Lithium-Austausch kommen würde, mussten für weitere Funktionalisierungen der monohalogenierten Verbindungen schwächere Lithiumbasen als bei der von *R. Gómez Arrayás et al.* beschriebenen Synthese verwendet werden.^[58] Hierzu wurden mehrere Ansätze mit verschiedenen Lithiumbasen bei unterschiedlichen Temperaturen auf die Möglichkeit getestet, **2** erfolgreich zu metallieren. Chlorferrocen ließ sich, wie die Arbeiten im Arbeitskreis gezeigt haben, mit frisch synthetisiertem LiTMP in THF bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ metallieren und weiter funktionalisieren.^[87] Bei **86** wurde bei gleichen Reaktionsbedingungen nur das nicht umgesetzte Edukt zurückgewonnen. Die Verwendung von LDA als Lithiumbase führte ebenfalls zu keiner Metallierung am Cyclopentadienyling. Ein erfolgreicher Proton/Lithium-Austausch in *ortho*-Position konnte bei **86** durch die Verwendung von frisch synthetisiertem LiTMP bei einer Reaktionstemperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Reaktionszeit von 4 Stunden erreicht werden. Als Elektrophil diente, wie in den Kapiteln zuvor, Hexachlorethan. Der durchgeführte Reaktionsweg für die Synthese der chlorierten Derivate **87** bis **90** ausgehend von Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** ist in Abbildung 132 dargestellt.

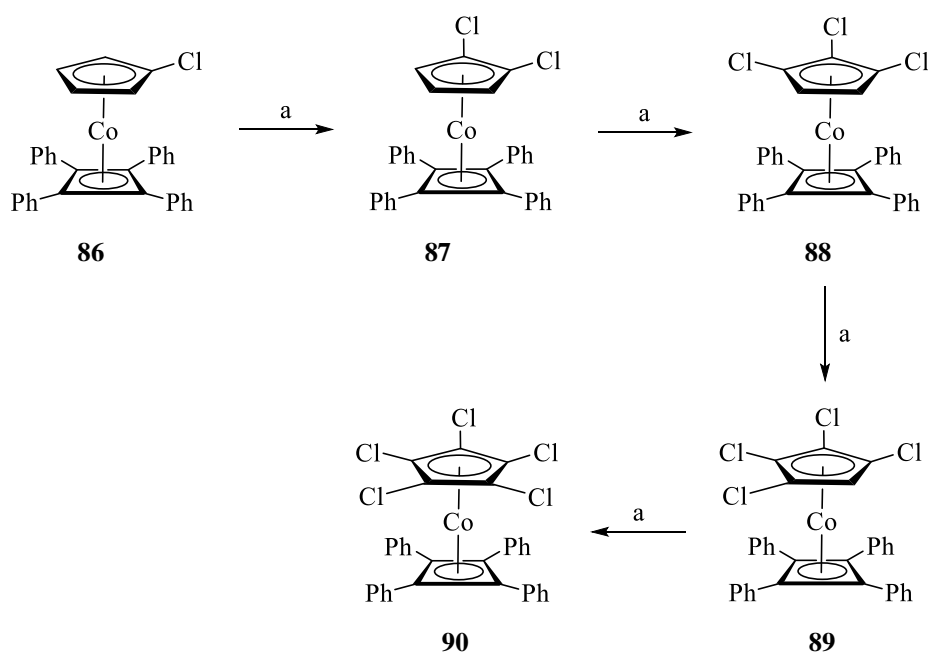


Abbildung 132: Darstellung der chlorierten Verbindungen **86** bis **90**; a) 1) LiTMP bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF, 2) C_2Cl_6 Zugabe bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Auf diesem Syntheseweg konnten schrittweise erfolgreich die chlorierten Derivate von Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** dargestellt werden. Die bei den jeweiligen Synthesen erhaltenen Ausbeuten wurden in Tabelle 68 zusammengefasst.

Tabelle 68: Ausbeuten bei der Darstellung der mehrfach chlorierten Derivate von 81.

Produkt	86	87	88	89	90
Ausbeute [%]	10	94	94	94	95

Ein größerer Überschuss an LiTMP und Hexachlorethan führte nur in einem Fall zu einer, wie in Abbildung 133 dargestellt, direkten Halogenierung von Chlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **86** zu der perchlorierten Verbindung **90**.

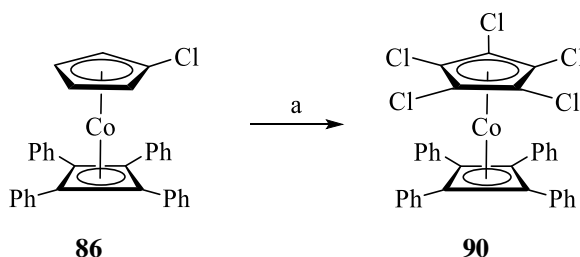


Abbildung 133: Direkte Darstellung von 90 aus 86; 10 Äquivalente LiTMP und Hexachlorethan in THF.

Diese Umsetzung ließ sich trotz Versuchen mit anderen Reaktionstemperaturen und Lösungsmittelgemischen in dieser Arbeit nicht mehr reproduzieren.

Die mehrfach funktionalisierten Verbindungen **87** bis **90** wurden NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von Pentachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **90** Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung (*i*Hexan/DCM 97:3) erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.6.4 Molekülstruktur von 90

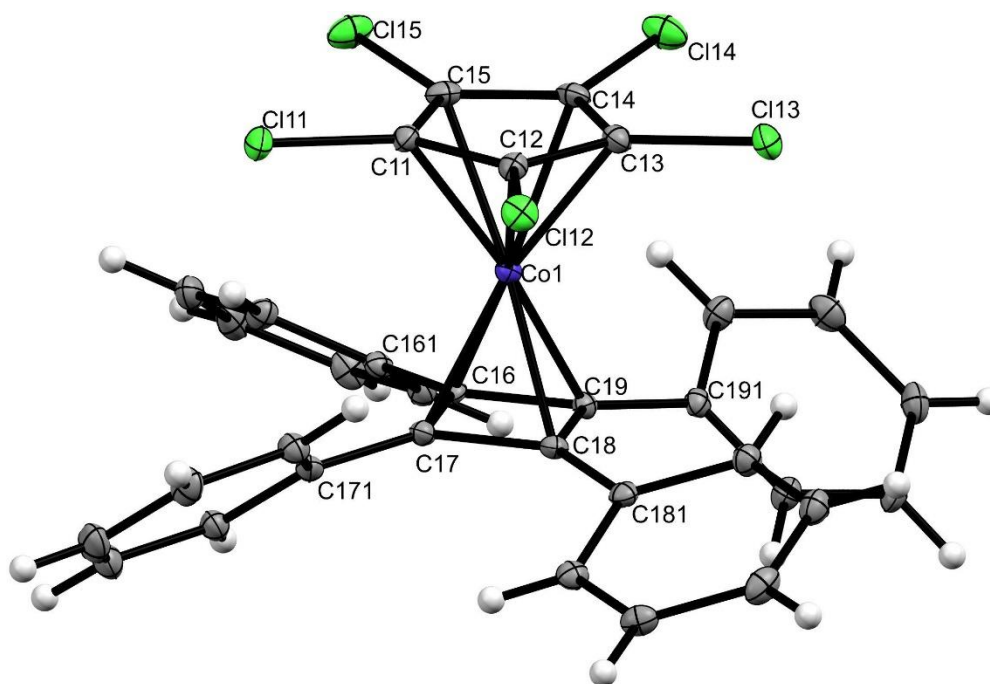


Abbildung 134: Molekülstruktur von **90**; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Pentachlorocyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **90** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc*. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei symmetrieunabhängigen Molekülen, die sich in der Ausrichtung der Phenylringe am Cyclobutadienring unterscheiden. In Abbildung 134 ist die Molekülstruktur in Stellung A dargestellt. Die Abstände vom Cobaltatom zum Cp-Ring (Stellung A, B: 1.680 Å) und Cb-Ring (Stellung A: 1.710 Å, Stellung B: 1.713 Å) sind größer als die bei den in der Literatur für Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** (Co-Cp: 1.670(4) Å, Co-Cb: 1.686(4) Å) angegebenen Werten.^[43] Die beiden zentralen Aromaten liegen nahezu exakt parallel gegenüber. Der Winkel zwischen den beiden Zentroiden und dem Zentralatom beträgt 178.12° (Ct^{Cp}...Co...Ct^{Cb}, Stellung A) bzw 178.74° (Ct^{Cp}...Co...Ct^{Cb}, Stellung B). Die vier Phenylringe am Cb-Ring sind jeweils schaufelradförmig angeordnet. Die Verdrehungswinkel für die Phenylringe bewegen sich in Stellung A zwischen 24.98° und 39.41° bzw. 20.70° und 44.69° in Stellung B. Die Chloratome und die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe befinden sich jeweils auf der vom Zentralatom entfernten Seite von den vom Cyclopentadienylring und Cyclobutadien aufgespannten Ebenen. Die Bindungslängen befinden sich im üblichen Bereich (vgl. Tabelle 69).^[89]

Tabelle 69: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus der Molekülstruktur von 90.

Verbindung	90 (Stellung A)	90 (Stellung B)
Bindungslängen [Å]		
Co-Cp	1.680	1.680
Co-Cb	1.710	1.713
C16(26)-C17(27)	1.460(5)	1.470(5)
C17(27)-C18(28)	1.469(6)	1.456(7)
C18(28)-C19(29)	1.479(5)	1.470(5)
C19(29)-C16(26)	1.472(6)	1.471(6)
C-Cl1	1.712(6)	1.716(6)
C-Cl2	1.709(4)	1.698(6)
C-Cl3	1.711(6)	1.708(6)
C-Cl4	1.713(4)	1.704(6)
C-Cl5	1.712(6)	1.709(6)
C-Ph1	1.463(7)	1.469(6)
C-Ph2	1.468(6)	1.459(6)
C-Ph3	1.463(7)	1.472(7)
C-Ph4	1.459(6)	1.458(6)
Bindungs- und Torsionswinkel [°]		
ECb...EPh1	30.89	42.04
ECb...EPh2	39.41	34.35
ECb...EPh3	24.98	44.69
ECb...EPh4	38.70	20.70
∅ ECb...EPh	33.50	35.45
C19(29)-C16(26)-C17(27)	90.5(3)	89.9(3)
C16(26)-C17(27)-C18(28)	90.2(3)	90.1(3)
C17(27)-C18(28)-C19(29)	89.9(3)	90.4(4)
C18(28)-C19(29)-C16(26)	89.3(3)	89.6(3)
Ct ^{Cp} ...Co...Ct ^{Cb}	178.12	178.74
ECp-ECb	2.52	2.74

Inter- und intramolekulare Abstände [\AA]		
C11...ECp	0.134	0.111
C12...ECp	0.116	0.274
C13...ECp	0.184	0.181
C14...ECp	0.218	0.169
C15...ECp	0.190	0.116
Ph1...ECb	0.127	0.220
Ph2...ECb	0.184	0.198
Ph3...ECb	0.099	0.222
Ph4...ECb	0.186	0.120

3.6.5 Spektroskopische Charakterisierung der chlorierten Cobaltkomplexe

Für den Cyclobutadienring wurde in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mit steigendem Funktionalisierungsgrad am Cyclopentadienylring eine Verschiebung des Signals zu Werten des tieferen Feldes beobachtet. Das Signal für die an den Cb-Ring gebundenen *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe verschiebt sich dagegen schrittweise zu Werten des höheren Feldes. Die einzelnen Phenylringe sind chemisch äquivalent und besitzen in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren jeweils nur ein Signal für die *ipso*-, *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome. Die NMR-Spektren von **90** sind nur bedingt mit den weiteren in Tabelle 70 angegebenen Verschiebungen der weiteren Derivate von **81** vergleichbar, da anders als bei diesen Produkten deuteriertes DCM anstatt von deuteriertem Benzol verwendet wurde.

Tabelle 70: Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung in ppm der chlorierten Derivate von 81 in C_6D_6 .

Verbindung	81	86	87	88	89	90 ^[XVII]
^1H (Cp)						
δ	4.48	4.52 4.22	4.31 3.95	4.53	4.36	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$						
δ (Cb)	75.4	76.7	77.9	79.1	80.5	82.0
δ (iC)	137.1	135.9	134.9	133.9	133.0	132.2

[XVII] **90** wurde im Gegensatz zu den anderen Produkten nicht in C_6D_6 sondern in CD_2Cl_2 gemessen.

Die Lage der Signale vom Cb-Ring und des *ipso*-Kohlenstoffatoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **86** und die Tendenz der Verschiebung im Vergleich zur unsubstituierten Grundverbindung **81** stimmt weitestgehend mit den Literaturwerten überein. Das einfach bromierte Derivat von **81** besitzt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für den Cb-Ring eine chemische Verschiebung von 76.4 ppm und für das *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylringe eine Verschiebung von 135.4 ppm mit CDCl_3 als Lösungsmittel.^[60]

Zusätzlich wurden von **81** und **90** NMR-Messungen bei tieferen Temperaturen in CD_2Cl_2 durchgeführt, um zu untersuchen, ob die Signale der einzelnen Phenylringe bei tiefen Temperaturen ebenso wie bei Raumtemperatur chemisch äquivalent sind. In Abbildung 135 sind die ^1H -NMR-Spektren von **81** bei verschiedenen Messtemperaturen dargestellt.

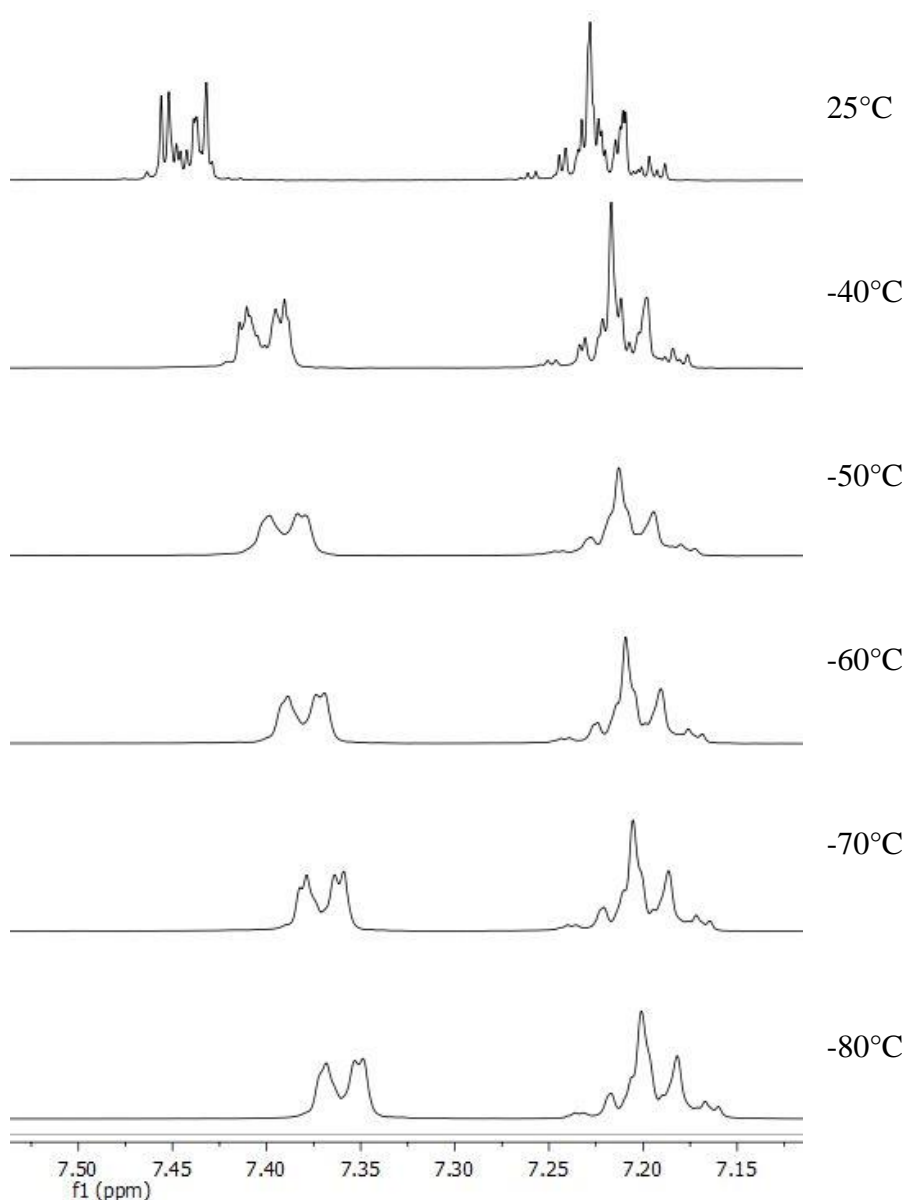


Abbildung 135: Tieftemperatur ^1H -NMR Messung von **81** in CD_2Cl_2 .

Wie auch von *S.-C. Lo et al.* beschrieben, konnte eine Verschiebung für das Multiplett des *ortho*-ständigen Protons an den Phenylringen zu Werten des höheren Feldes bei einer Temperaturverringerng beobachtet werden.^[139] Das erhaltene Signal für die *meta*- und *para*-Wasserstoffatome blieb dagegen nahezu unverändert bei der gleichen chemischen Verschiebung. Anders als in der Literatur konnte für Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** bei tieferen Temperaturen zwar eine Verbreiterung der Signale, allerdings keine Singulettbildung erfasst werden.^[139] Für das Signal, welches in den aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren für die Protonen am Cp-Ring erhalten wurde, ergab sich bei einer Verringerung der Temperatur nur eine geringe Verschiebung zu Werten des höheren Feldes. Die ¹H-NMR-Spektren von Pentachlorocyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **90** bei verschiedenen Messtemperaturen sind in Abbildung 136 dargestellt.

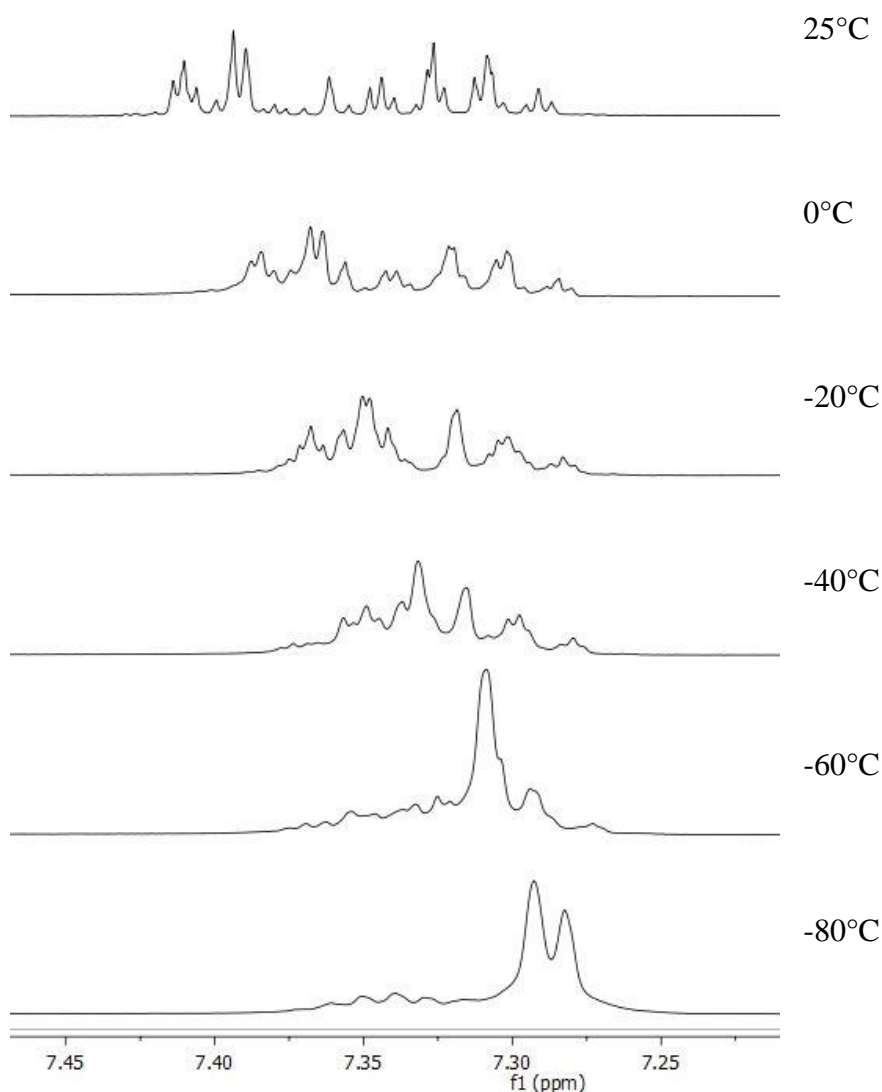


Abbildung 136: Tieftemperatur ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung von **90** in CD₂Cl₂.

Im Vergleich zu Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** wies das ^1H -NMR-Spektrum von Pentachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **90** bei Raumtemperatur eine Aufspaltung in mehr getrennte Multipletts auf. Wie bei der unsubstituierten Verbindung **81** ergab sich für die *ortho*-ständigen Protonen der Phenylringe eine Verschiebung des Signals zu Werten des höheren Feldes bei einer Verringerung der Temperatur. Es konnte bei **90** neben der Verbreiterung der einzelnen Signale eine Verringerung der Anzahl beobachtet werden. Zudem bildeten sich bei -80°C nach einer Verbreiterung der einzelnen Signale bis -60°C erneut einzelne scharfe Signale.

Bei den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** und Pentachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **90** kam es zu keiner Aufspaltung der Signale für die Phenylringe des Cb-Ringes. Während die einzelnen Signale bei **81** bei der Erniedrigung der Temperatur von Raumtemperatur auf -80°C um je 0.5 ppm zu Werten des höheren Feldes verschoben wurden, ergab sich bei **90** eine Verschiebung der einzelnen Signale zu Werten des höheren Feldes in einer unterschiedlichen Größenordnung. Die Signale der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen von **81** und **90** in CD_2Cl_2 und deren Verschiebung zu Werten des höheren Feldes bei Raumtemperatur und -80°C sind in Tabelle 71 zusammengefasst.

Tabelle 71: Zusammenfassung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierung in ppm von **81 und **90** bei RT und -80°C in CD_2Cl_2 .**

Signal	81 (RT)	81 (-80°C)	81 (Δ)	90 (RT)	90 (-80°C)	90 (Δ)
<i>i</i> Ph	137.0	136.5	0.5	132.2	131.0	1.2
Ph	129.4	128.9	0.5	129.5	128.5	1.0
Ph	128.5	128.0	0.5	128.8	128.1	0.7
Ph	126.7	126.2	0.5	128.4	127.7	0.7
Cp	83.7	83.2	0.5	91.8	90.4	1.4
Cb	75.6	75.1	0.5	82.0	80.4	1.6

Bei den unterschiedlich starken Verschiebungen der Signale zu Werten des höheren Feldes bei den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Pentachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **90** bei Raumtemperatur und -80°C war auffällig, dass die Verschiebung des jeweiligen Signals größer war, je näher die Signale am Cb- oder Cp-Ring lagen. Diese haben mit 1.6 ppm für den Cb- und 1.4 ppm für den Cp-Ring zudem die größte Verschiebung der Signale.

Das UV/VIS-Spektrum von Pentachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **90** wies zwei Absorptionsmaxima bei 328 nm und 289 nm in Diethylether auf. Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 137 dargestellt.

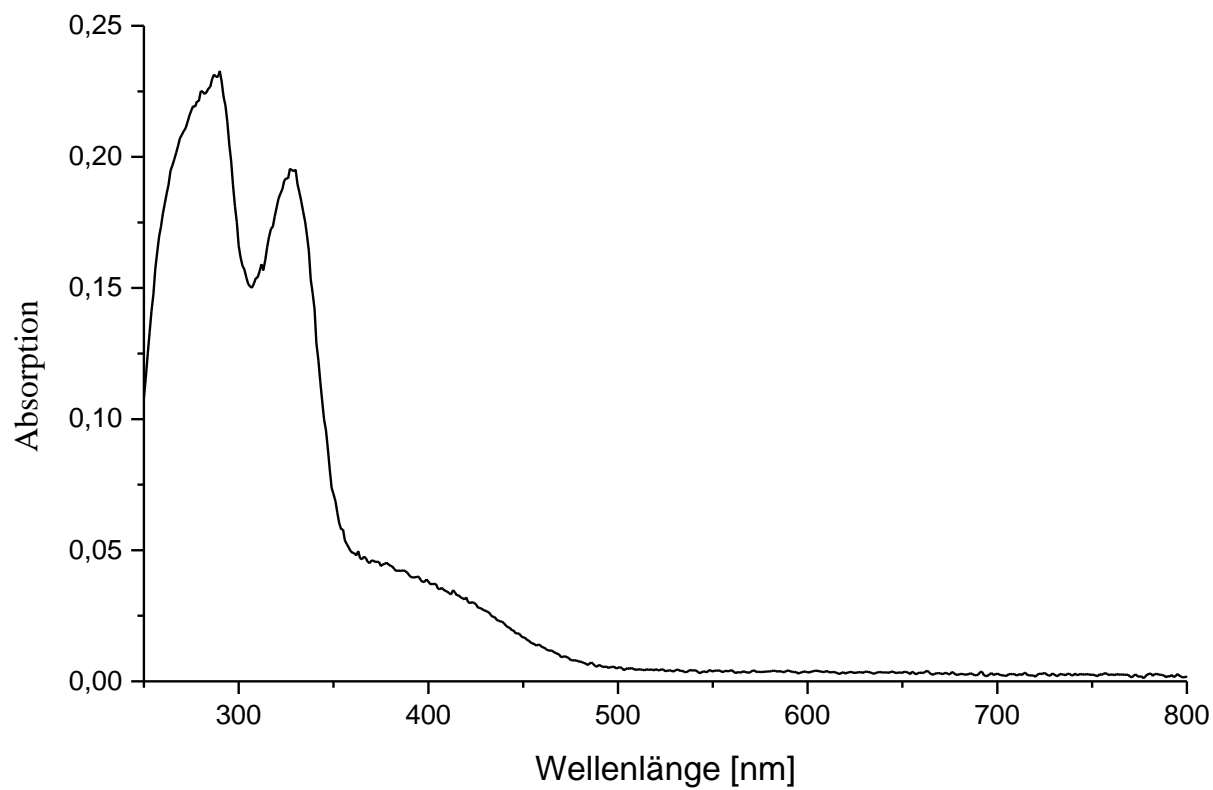


Abbildung 137: UV/VIS-Spektrum von **90** in Diethylether.

3.7 Komplexe mit Phenyl- und perphenylfunktionalisierten Cyclopentadienylingen

3.7.1 Allgemeines

Ein weiteres Forschungsgebiet dieser Arbeit stellte die Darstellung und Charakterisierung von Komplexen mit einem phenylierten bzw. perphenylierten Cyclopentadienylring dar, welcher η^5 an das Zentralatom gebunden ist. Die Wahl der bearbeiteten Komplexe fiel auf die vorher in der Arbeit beschriebenen Mangan-, Eisen- sowie Cobaltkomplexe. Auf die Synthese des perphenylierten Mangankomplexes wurde in dieser Arbeit verzichtet, da diese bis auf eine geringe Abwandlung des Phosphanliganden in der Literatur bereits bekannt war.^[70] Stattdessen wurde versucht, über eine Kumada Kupplung unter Palladiumkatalyse, ausgehend von den Bromverbindungen, die äquivalent substituierten Phenylverbindungen des Mangankomplexes zu synthetisieren.^[140] Die 1972 von *K. Tamao*, *K. Sumitani* und *M. Kumada* beschriebene Kumada Kupplung stellt eine durch eine Nickel- oder Palladiumkatalyse einfache Möglichkeit für die Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung aus einem Grignardreagenz und einer Halogenalkyl oder -arylverbindung dar.^[141] In der Literatur wurde für die Darstellung von Phenylferrocen die Suzuki-Kupplung mit der dazugehörigen Phenylboronsäure präferiert.^[142]

Pentaphenylcyclopentadienyl gehört zu den sterisch sehr anspruchsvollen Liganden. Die große Raumerfüllung führt zu einer höheren Stabilität der gebildeten Komplexe gegenüber denen, welche weniger hoch funktionalisierte Cp-Ringe besitzen. Mit Decaphenylstannocen konnte 1984 von *M. J. Heeg et al.* das erste luftstabile Stannocen dargestellt werden.^[143] Ungewöhnlich war zudem die über eine Kristallstrukturanalyse bestimmte symmetrische Sandwichstruktur mit zwei zueinander verdrehten übereinanderliegenden Cp-Ringen der Zinnverbindung mit einem vollkommen inerten, freien Elektronenpaar. Dass durch die zehn Phenylringe an den beiden Cp-Ringen in eine lineare Struktur gezwungene Decaphenylstannocen verstößt zudem gegen das von *R. J. Gillespie* und *R. S. Nyholm* entwickelte VSEPR-Modell.^[144] Ein weiteres Beispiel für eine deutliche Erhöhung der Komplexstabilität durch einen perphenylierten Cp-Ring ist das für einige Tage an Luft stabile Pentaphenylcyclopentadienyltriphenylphosphankupfer(I), welches zu den wenigen Kupferkomplexen mit einem η^5 -gebundenen Cp-Ring gehört.^[145]

Die erste in der Literatur beschriebene Verbindung, bei welcher ein Pentaphenylcyclopentadienylring η^5 an einem Metall gebunden ist, wurde 1965 von *S. McVey* und *P. L.*

Pauson in Form von Bromidodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **92** dargestellt.^[146] **92** wurde aus der Reaktion von 1-Brom-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopenta-2,4-dien **91** mit Eisenpentacarbonyl dargestellt (Abbildung 138).

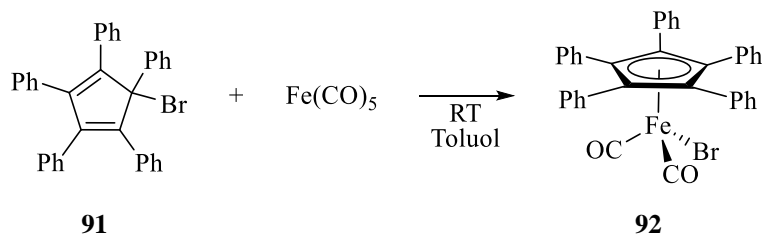


Abbildung 138: Darstellung von **92** nach *S. McFay* und *P. L. Pauson*.^[146]

1-Brom-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopenta-2,4-dien **91** war, wie in Abbildung 139 dargestellt, einfach aus Tetraphenylcyclopentadienon als Ausgangsverbindung zugänglich.^[147]

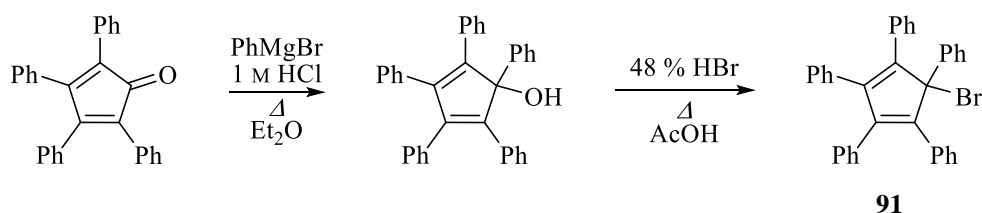


Abbildung 139: Darstellung von 1-Brom-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopenta-2,4-dien **91**.

Über die Reaktion von **92** mit NaCp konnte, wie von *S. McFay* und *P. L. Pauson* in der Literatur beschrieben, 1,2,3,4,5-Pentaphenylferrocen dargestellt werden.^[146] Durch die Verwendung von Natrium oder Lithium Salzen von substituierten Cyclopentadienylringen konnten in den folgenden Jahren weitere Ferrocenverbindungen mit einem oder auch zwei perphenylierten Cp-Ringen dargestellt werden.^[148]

Wie bei den in Kapitel 3.5 besprochenen Eisenkomplexen konnte **92**, wie u. a. von *I. Kuksis et al.* gezeigt wurde, mit Grignard-Reagenzien zu den dazugehörigen Alkylverbindungen umgesetzt werden.^[148,149] Von den möglichen Arylverbindungen des am Cp-Ring perphenylierten Eisenkomplexes wurde bis *dato* keine in der Literatur beschrieben.

Neben den am Cp-Ring perphenylierten Eisenkomplexen sollte in dieser Arbeit ebenfalls die vollständig an den Kohlenstoffatomen phenylierte Verbindung des in Kapitel 3.6 vorgestellten Cobaltkomplexes dargestellt werden. Von den wenigen in der Literatur dargestellten Cobaltkomplexen mit einem perphenylierten Cp-Ring wurden vor allem solche synthetisiert, bei

welchen neben dem Cyclopentadienylring noch zwei Liganden an das Zentralatom gebunden sind (Abbildung 140).^[148,150]

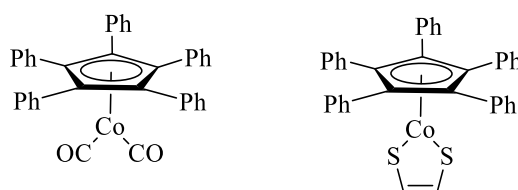


Abbildung 140: Beispiele für literaturbekannte Cobaltverbindungen mit perphenylierten Cp-Ringen.^[148,150]

Der einzige in der Literatur beschriebene Cobaltkomplex, welcher einen Grundkörper, wie die in dieser Arbeit besprochenen Cobaltverbindungen besitzt, war der von *M. Scheer* und *U. Becker* aus Dicarbyl(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt(I), weißem Phosphor und Chrompentacarbonyl dargestellte Cobaltkomplex (Abbildung 141).^[151]

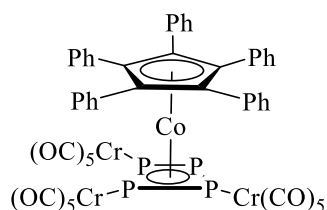


Abbildung 141: Von *M. Scheer* und *U. Becker* dargestellter am Cp-Ring perphenylierter Cobaltkomplex.^[151]

Dieser besaß neben dem perphenylierten Cyclopentadienylring einen dem Cyclobutadien isolobalen viergliedrigen Ring aus Phosphoratomen, von welchen drei jeweils zu einem Chrompentacarbonyl koordiniert waren.^[151]

3.7.2 Darstellung der phenylierten Derivate von 2

Wie in vorherigen Kapiteln beschrieben sollten in dieser Arbeit die mit Phenylringen perfunktionalisierte Komplexe von Mangan, Eisen und Cobalt dargestellt werden. Bei den Mangankomplexen sollte zudem untersucht werden, ob eine Darstellung dieser über eine Kreuzkupplungsreaktion zugänglich ist. Um die grundsätzliche Funktionalität der durchgeführten Synthese zu testen, wurde zuerst, wie in Abbildung 142 dargestellt, der monobromierte Mangankomplex **20** über eine Kumada-Kupplung mit Phenylmagnesiumchlorid unter Palladiumkatalyse umgesetzt.

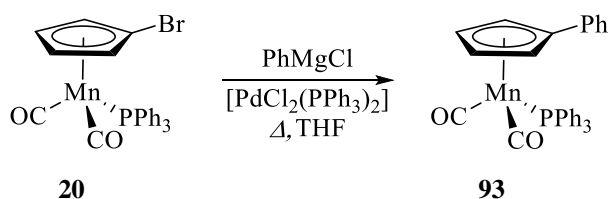


Abbildung 142: Darstellung von Dicarbyl(phenylcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **93**.

Über diese Darstellung konnte **93** erfolgreich in einer Ausbeute von 72 % synthetisiert werden. Der Mechanismus für die durchgeführte Kumada Kreuzkupplung unter Palladiumkatalyse ist in Abbildung 143 dargestellt.^[152] Das bei der Synthese verwendete Dichlorbis(triphenylphosphan)-palladium(II) reagierte als Präkatalysator zum Pd(0) Katalysator.

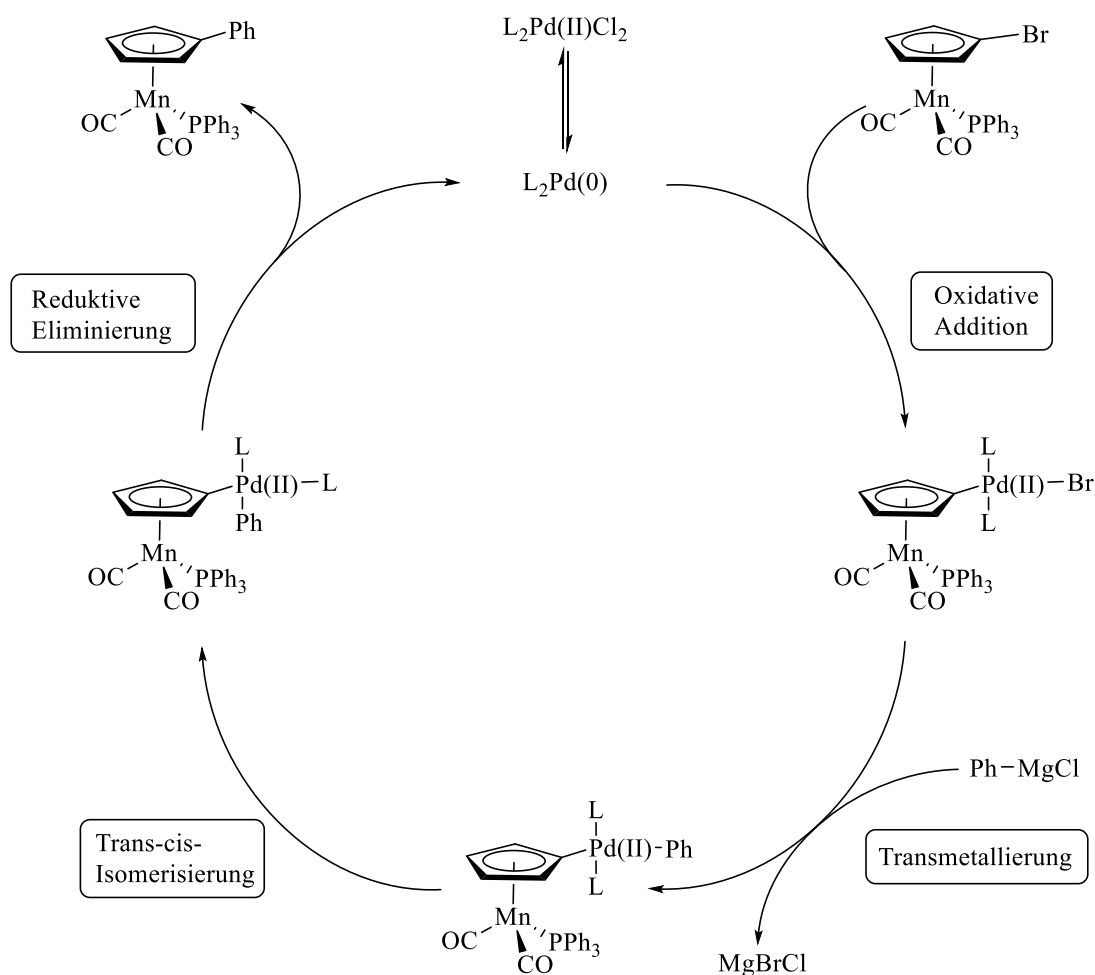


Abbildung 143: Mechanismus der Kumada-Kopplung; L = PPh₃.

Dicarbyl(phenylcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **93** wurde NMR- und massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von **93** Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Lösung des Produktes isoliert werden.

3.7.3 Molekülstruktur von **93**

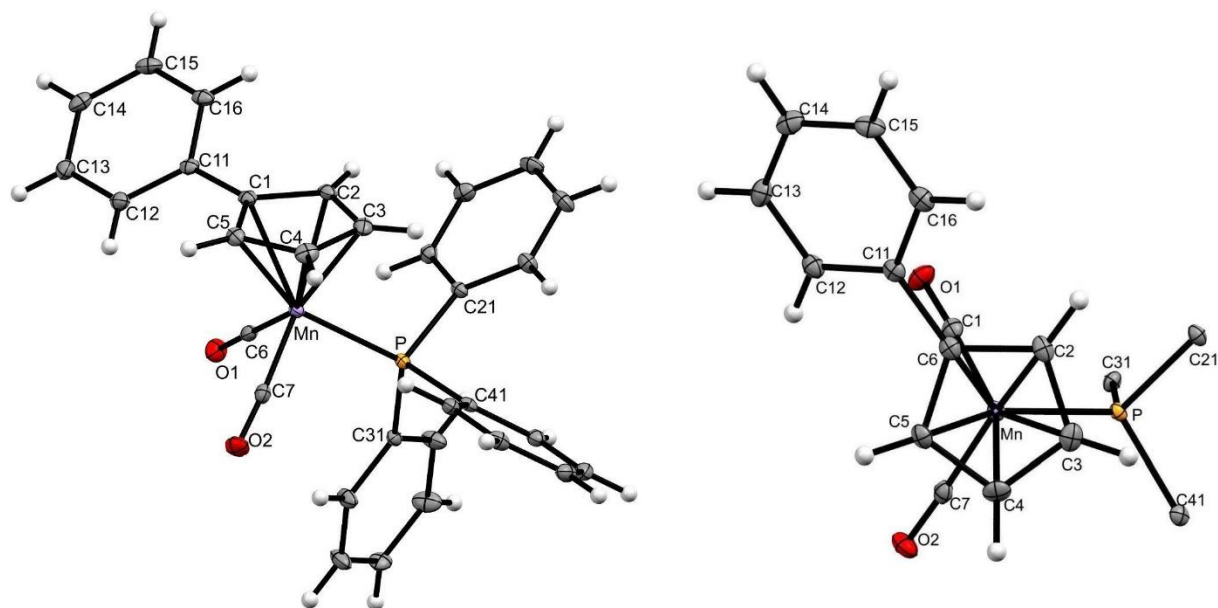


Abbildung 144: Molekülstruktur von **93** (links); in der *top-view*-Ansicht (rechts) sind zur Übersichtlichkeit die Phenylringe nicht abgebildet; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Dicarbonyl(phenylcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **93** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül und ist in Abbildung 144 (links) dargestellt. Das *ipso* stehende Kohlenstoffatom des Phenylringes liegt mit 0.070 \AA ($C11 \cdots ECp$) leicht oberhalb der Ebene des Cyclopentadienylringes. Der Abstand vom Cp-Ring zum Mangan beträgt 1.780 \AA ($Mn \cdots Ct$). Die C-C-Bindungslänge befindet sich mit $1.473(4) \text{ \AA}$ ($C1-C11$) im üblichen Bereich. Der Phenylring befindet sich, wie in Abbildung 144 (rechts) ersichtlich, mit einem Torsionswinkel von 126.64° ($P-Mn-Ct-C11$) auf der zum Triphenylphosphan abgewandten Seite des Cp-Ringes. Der Phenylring ist mit einem Verdrehungswinkel von 35.39° zur Ringebene verdreht. Damit ist der Winkel zwischen den Ebenen des Substituenten und der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene deutlich größer als bei Phenylferrocen mit $11.4(3)^\circ$.^[153] In Tabelle 72 wurden die wichtigsten Abstände von **93** für eine bessere Übersichtlichkeit zusammengefasst.

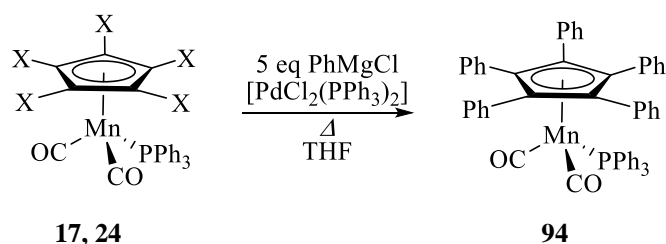
Tabelle 72: Zusammenfassung der wichtigen Bindungslängen und -winkel aus der Kristallstruktur von 93.

Verbindung		93	
Bindungslängen [Å]		Intramolekulare Abstände [Å]	
Mn-Cp	1.780	C11...ECp	0.070
Mn-P	2.2330(7)	Bindungs- und Torsionswinkel [°]	
Mn-C6	1.779(3)		
Mn-C7	1.765(3)	P-Mn-Ct-C11	126.64
C6-O1	1.161(3)	ECp...EPh	35.39
C7-O2	1.161(3)		
C1-C11	1.473(4)		

Bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von **93** konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (92.6 ppm) eine geringe Verschiebung des Phosphorsignals zu Werten des höheren Feldes im Vergleich zu **2** beobachtet werden. Diese Verschiebung konnte ebenso bei den durch die Hammetparameter als elektronenziehend beschriebene Substituenten in den Kapiteln 3.2 und 3.3 beobachtet werden und weist auf den leicht elektronenziehenden Effekt der Phenylgruppe, welchen *K. Bradley et al.* und *N. G. Connelly et al.* beschrieben haben, hin.^[107,154]

3.7.4 Mangankomplexe mit perphenylierten Cyclopentadienylringen

Ausgehend von der erfolgreichen Synthese von Dicarboxyl(phenylcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **93** sollte weiter untersucht werden, ob die mit Phenylsubstituenten perfunktionalisierte Verbindung **94** über eine Kumada Kupplung aus Pentabromcyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I) **24** oder Dicarboxyl(pentachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **17** dargestellt werden kann. Die durchgeführte Umsetzung ist in Abbildung 145 dargestellt.

**Abbildung 145: Versuchte Darstellung von 94; X = Cl (17), Br (24).**

Es entstand aber ein Produktgemisch aus unterschiedlich hoch am Cyclopentadienylring mit Brom- oder Phenylsubstituenten funktionalisierten Mangankomplexen. Es kam zusätzlich zu einem Brom/Wasserstoff-Austausch. Der Hauptgrund für die nicht oder nicht vollständig ablaufende Umsetzung von **17** oder **24** zu **94** lag wahrscheinlich an dem bereits hohen sterischen Anspruch der eingesetzten Edukte. Dieser wäre durch die Reaktion der Bromatome mit dem Katalysator oder die substituierten Phenylringe während oder nach der Darstellung noch größer geworden. Aufgrund der schlechten Erfolgsaussichten auf eine erfolgreiche Synthese von **94** auf dem in Abbildung 145 beschriebenen Syntheseweg wurde auf weitere Darstellungen unter anderen Reaktionsbedingungen oder unter Verwendung verschiedener Katalysatoren verzichtet.

3.7.5 Komplexe mit perphenylierten Cyclopentadienylringen

3.7.5.1 Darstellung der Eisenkomplexe

Neben dem vorher besprochenen Mangankomplex wurden in dieser Arbeit Eisenkomplexe, welche mit Phenylringen perfunktionalisierte Cyclopentadienylringe als einen pentahapto gebundenen Liganden besitzen, dargestellt. Das für die Zielverbindungen als Edukt verwendete Bromidodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **92** wurde, wie von *K. Ziegler et al.* (Abbildung 139) und *S. McVey et al.* (Abbildung 138) in der Literatur beschrieben, dargestellt.^[146,147] **92** wurde anders als in der Literatur beschrieben nicht als rot-violetter, sondern als orange-brauner Feststoff erhalten.^[146,155] Damit entspricht die Farbe eher dem von *Hallam et al.* beschriebenen am Cp-Ring unsubstituierten Äquivalent zu **92**.^[156] Für die Darstellung der Alkyl- und Arylverbindungen **95** bis **97** wurde **92**, wie in Abbildung 146 dargestellt, mit Grignardreagenzien umgesetzt.

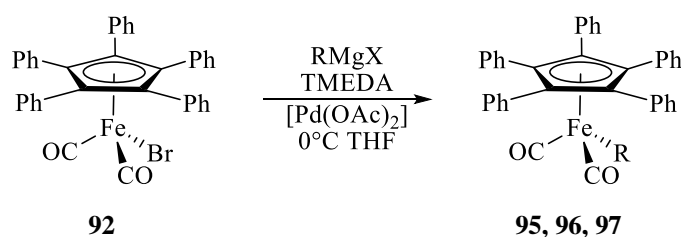


Abbildung 146: Darstellung der Produkte **95** (R = Me; X = Br), **96** (R = *i*Pr; X = Cl · LiCl), **97** (R = Ph; X = Cl).

Die Umsetzung wurde, wie bereits die Darstellungen der in Kapitel 3.5.2 beschriebenen Methyl- und Phenylverbindungen des am Cyclopentadienylring unsubstituierten Eisenkomplexes, durchgeführt. Palladium(II)acetat wurde als Katalysator mit 0.1 Äquivalenten und TMEDA zu dem in THF gelösten Edukt **92** zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich dabei bereits während der Zugabe des Überschusses von dem jeweiligen Grignard-Reagenz bei 0 °C von orangebraun nach gelb bis hellbraun. Aufgrund des größeren sterischen Anspruchs des perphenylierten Cp-Ringes wurde die Reaktionslösung zusätzlich während der Darstellungen auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltenen Produkte **95** bis **97** erwiesen sich als wesentlich stabiler, als die in Kapitel 3.5 beschriebenen Eisenkomplexe. Die säulenchromatographische Aufreinigung der einzelnen Produkte erwies sich als aufwendiger als bei den Darstellungen von **58** und **59**, da bei der Synthese neben dem erwünschten Produkt weitere Nebenprodukte mit einem perphenylierten Cp-Ring entstanden. Neben der Darstellung der Alkyl- und Arylverbindungen mittels Grignardreagenzien wurde versucht, **92** mit Lithiumbasen umzusetzen. Die durchgeführte Synthese wurde in Abbildung 147 dargestellt.

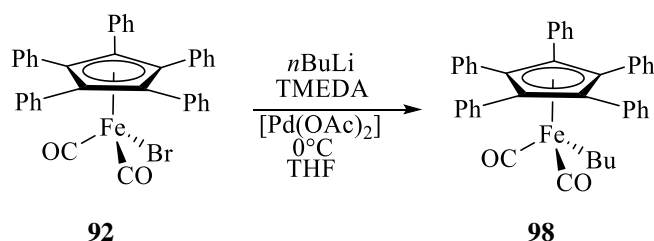


Abbildung 147: Darstellung von **98**.

Anders als bei den Umsetzungen mit den Grignardreagenzien wurden die Lithiumbasen bei -30 °C zugegeben. Die Synthese mit *n*BuLi lieferte **92** das erwünschte Produkt **98** in einer Ausbeute von 63 %. Die Reaktion von Bromidodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **92** mit *t*BuLi ergab nicht das erwartete Produkt *tert*Butyldicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **99**. Der Grund dafür könnte, wie schon bei der versuchten Darstellung des vorher in dem Kapitel besprochenen am Cp-Ring perphenylierten Mangankomplexes, an dem großen räumlichen Anspruch der *tert*-Butylgruppe liegen.

Die bei den Synthesen in Abbildung 146 mit den Grignardreagenzien und in Abbildung 147 mit den Lithiumbasen erhaltenen Ausbeuten wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in Tabelle 73 zusammengefasst.

Tabelle 73: Erhaltene Ausbeuten bei den Darstellungen von 95 bis 97.

Produkt	95	96	97	98
Ausbeute [%]	63	73	59	63

Die Verbindungen **95** bis **98** wurden NMR-, IR- und UV/VIS-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten von den vier Produkten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung isoliert werden.

3.7.5.2 Molekülstruktur von 95

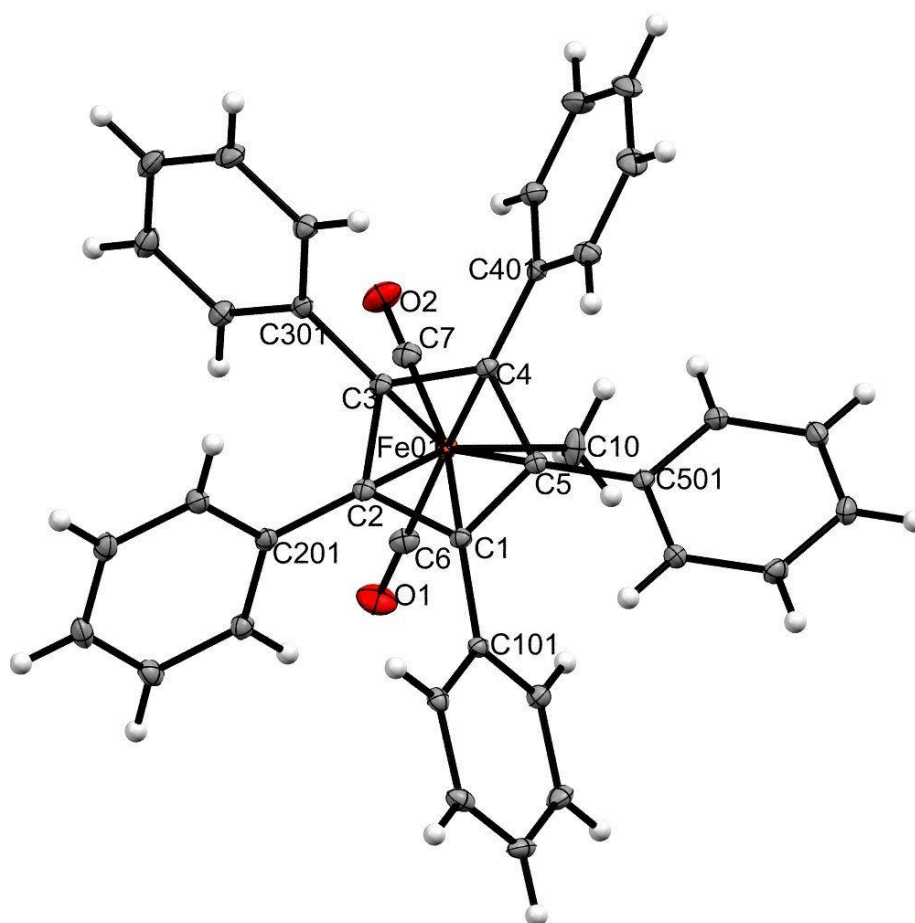


Abbildung 148: *Top-view*-Ansicht von der Molekülstruktur von **95**; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

95 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül. In der Elementarzelle befinden sich Hohlräume, welche ca. 6 % des Zellvolumens einnehmen. Die *ipso*- liegenden Kohlenstoffatome der Phenylringe liegen

zwischen 0.014 bis 0.201 Å über der Ebene des Cyclopentadienyrringes. Mit einer durchschnittlichen Distanz von 0.122 Å befinden sich die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe zwischen dem Bereich, welcher für die ähnlichen Komplexe $(\eta^5\text{-Ph}_5\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (0.15 Å), $(\eta^5\text{-Ph}_5\text{Cp})\text{Co}(\text{CO})_2$ (0.11 Å) und $(\eta^5\text{-Ph}_5\text{Cp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (0.16 Å) in der Literatur angegeben wird.^[70,150,155] Die Bindungslängen der C-C-Bindungen liegen im üblichen Bereich (Tabelle 74). Die einzelnen Phenylringe sind in Form eines Schaufelrades mit Verdrehungswinkeln von 37.80° bis 63.67° zur Ringebene alle in die gleiche Richtung verdreht. Der Durchschnittswert der fünf Phenylringe ist mit 50.24° etwas kleiner als die, welche bei $(\eta^5\text{-Ph}_5\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (58.7°), $(\eta^5\text{-Ph}_5\text{Cp})\text{Co}(\text{CO})_2$ (55.8°) und $(\eta^5\text{-Ph}_5\text{Cp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (51.6°) beschrieben sind.^[70,150,155]

3.7.5.3 Molekülstruktur von 96

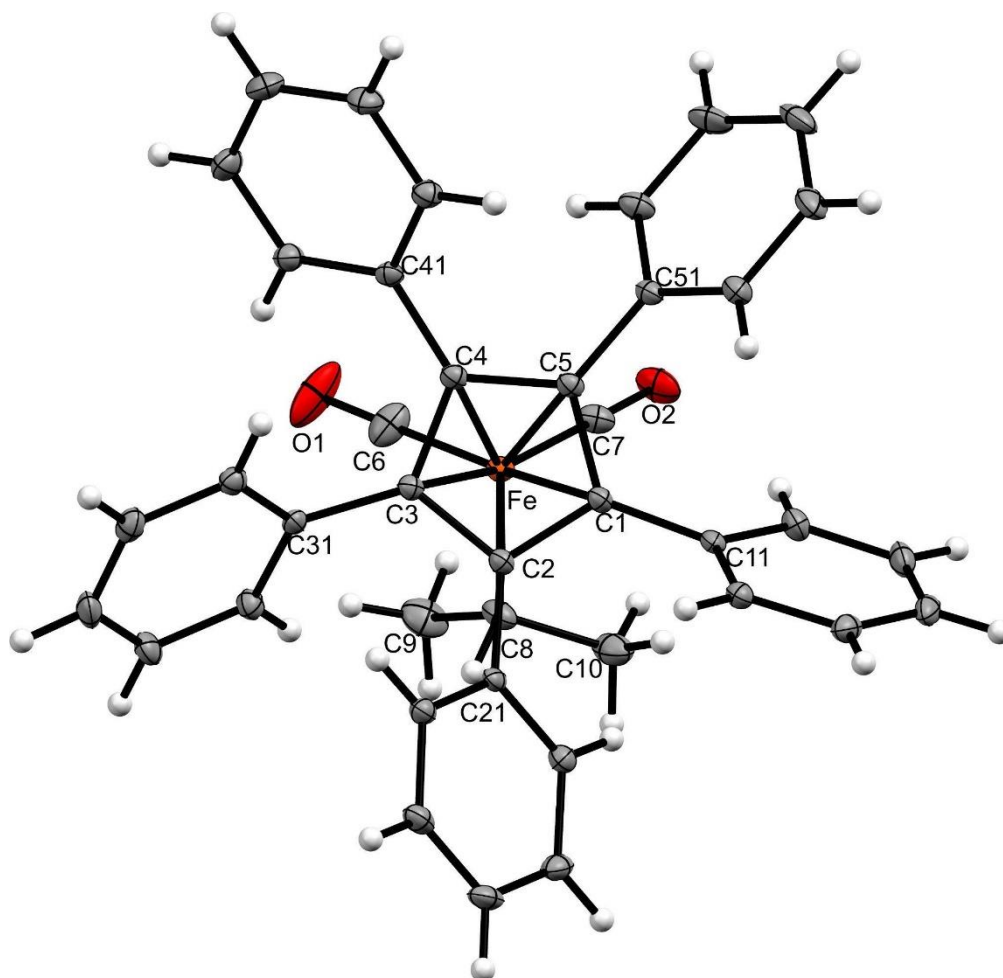


Abbildung 149: *Top-view*-Ansicht von der Molekülstruktur von 96; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

96 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül. Wie bei **95** befinden sich Hohlräume in der Elementarzelle, welche ca. 1 % des Zellvolumens einnehmen. Die *ipso*- liegenden Kohlenstoffatome der Phenylringe liegen zwischen 0.056 bis 0.279 Å ($\emptyset \text{ECp} \cdots \text{CPh} = 0.164 \text{ Å}$) über der Ebene des Cyclopentadienylringes. Der Durchschnittswert für den Abstand liegt zwischen dem für **95** und **97**. Die Bindungslängen der C-C-Bindungen liegen im üblichen Bereich (Tabelle 74). Die einzelnen Phenylringe sind, wie in den weiteren am Cp-Ring perphenylierten Verbindungen, in Form eines Schaufelrades mit Verdrehungswinkeln von 43.71° bis 60.94° zur Ringebene alle in die gleiche Richtung verdreht. Der Durchschnitt für die Verdrehung der Phenylringe befindet sich mit 50.61° in dem gleichen Bereich, in welchem die Winkel für **95**, **97** und **98** sind.

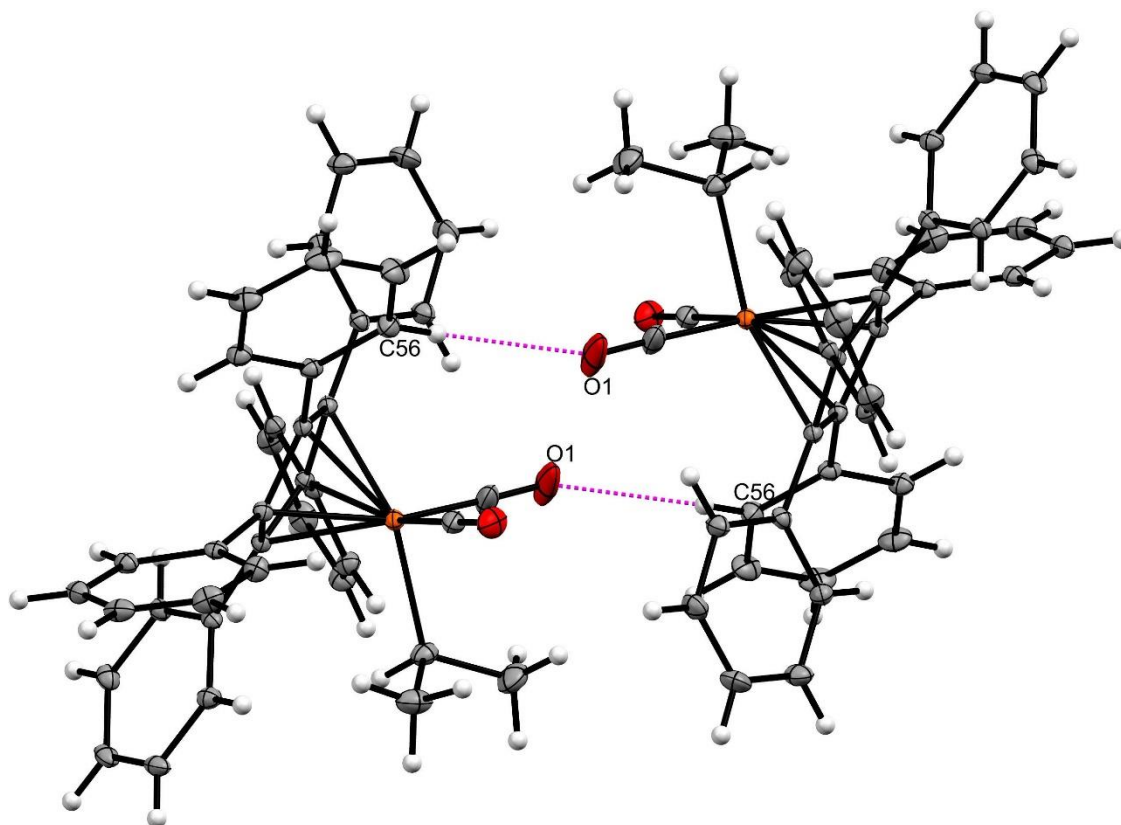


Abbildung 150: Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen in der Molekülstruktur von **96**.

Besonders zu erwähnen ist die Ausbildung von nicht klassischen Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 150) zwischen einem Carbonylsauerstoffatom und einem Proton eines Phenylringes ($d_{\text{H-O}}: 2.446 \text{ Å}$; $d_{\text{D-A}}: 3.229(2) \text{ Å}$).

3.7.5.4 Molekülstruktur von 97

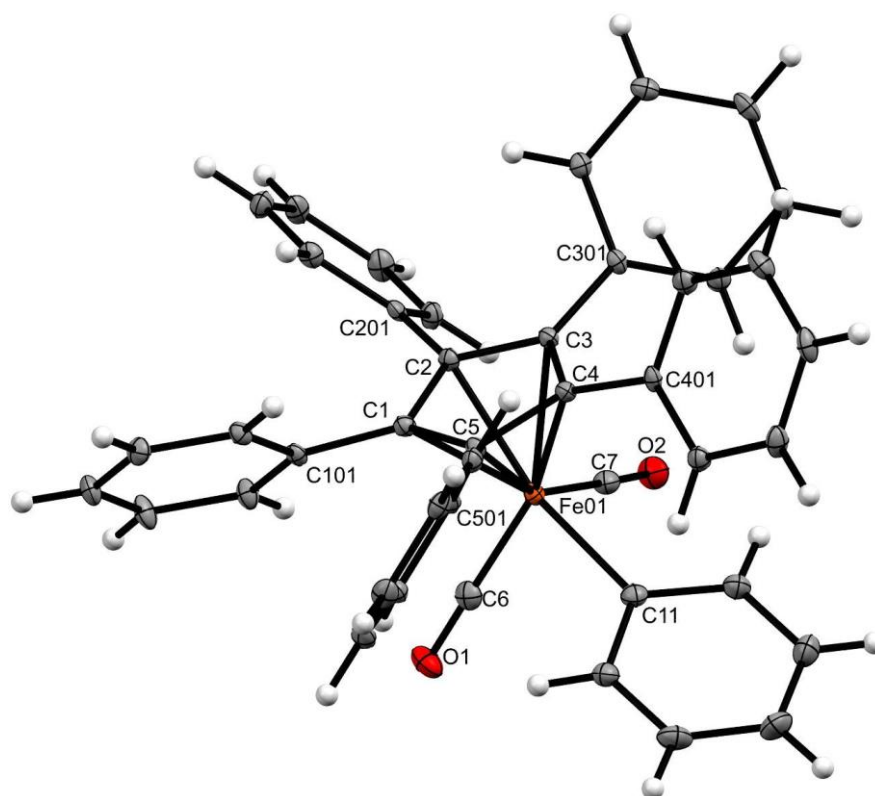


Abbildung 151: Molekülstruktur von 97; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Dicarbonylphenyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **97** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei die asymmetrische Einheit aus dem Einzelmolekül besteht. Wie bei **95** und **96** befinden sich Hohlräume in der Elementarzelle, welche ca. 1 % des Zellvolumens einnehmen. Die *ipso*- liegenden Kohlenstoffatome der Phenylringe sind mit einem Abstand von 0.148 Å bis 0.224 Å ($\emptyset \text{ ECp} \cdots \text{CPh} = 0.188 \text{ \AA}$) weiter von der Ebene des Cyclopentadienylringes entfernt, als bei der Methylverbindung **95** ($\emptyset \text{ ECp} \cdots \text{CPh} = 0.122 \text{ \AA}$) und der Isopropylverbindung **96** ($\emptyset \text{ ECp} \cdots \text{CPh} = 0.164 \text{ \AA}$). Die Bindungslängen der C-C-Bindungen liegen im üblichen Bereich (Tabelle 74). Die einzelnen Phenylringe sind in Form eines Schaufelrades mit Verdrehungswinkeln von 47.15° bis 59.15° zur Ringebene alle in die gleiche Richtung verdreht. Obwohl die einzelnen Winkel weniger stark voneinander variieren, liegt der Durchschnittswert der fünf Phenylringe mit 51.80° im Bereich des Wertes von Dicarbonylmethyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **95**. Auffällig ist zudem, dass die Verdrehungswinkel mit steigendem räumlichen Abstand zu dem an das Zentralatom gebundenen Phenylring zunehmen.

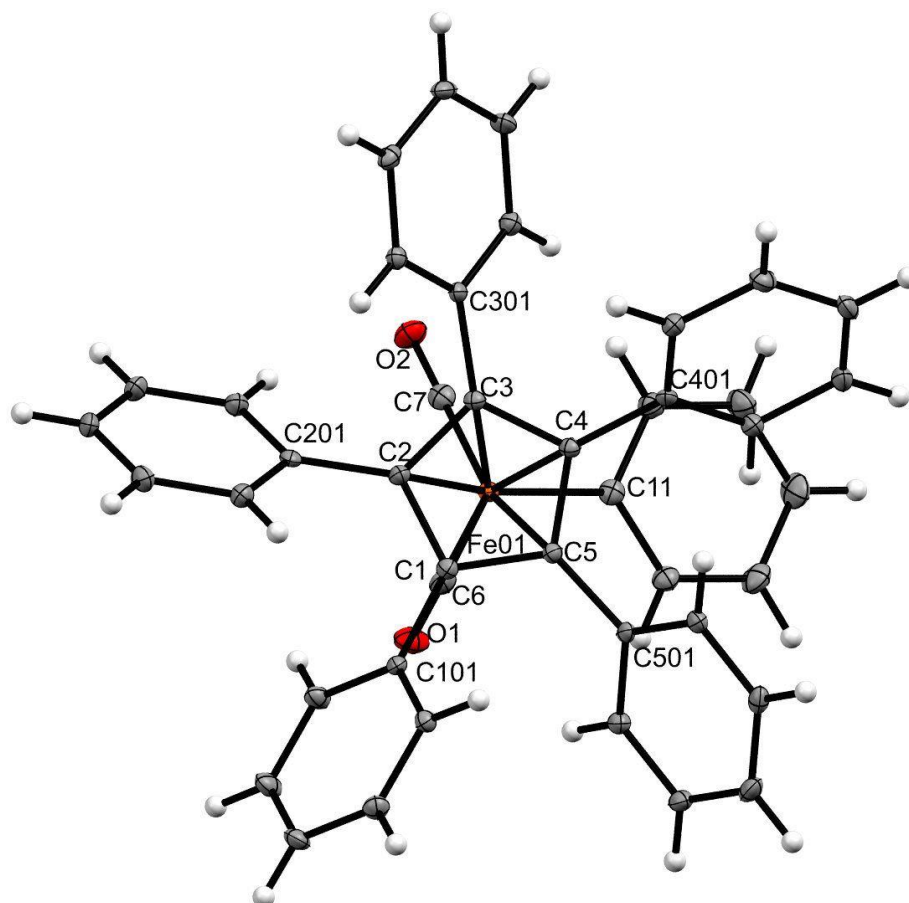


Abbildung 152: *Top-view*-Ansicht von der Molekülstruktur von **97**; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In der in Abbildung 152 dargestellten *top-view*-Ansicht von Dicarbonylphenyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **97** ist zudem ersichtlich, dass der an das Eisenatom gebundene Phenylring mit einem Torsionswinkel zum Cp-Ring von $170.8(2)^\circ$ (C5-C4-C11-C12) fast parallel zueinander steht.

3.7.5.5 Molekülstruktur von 98

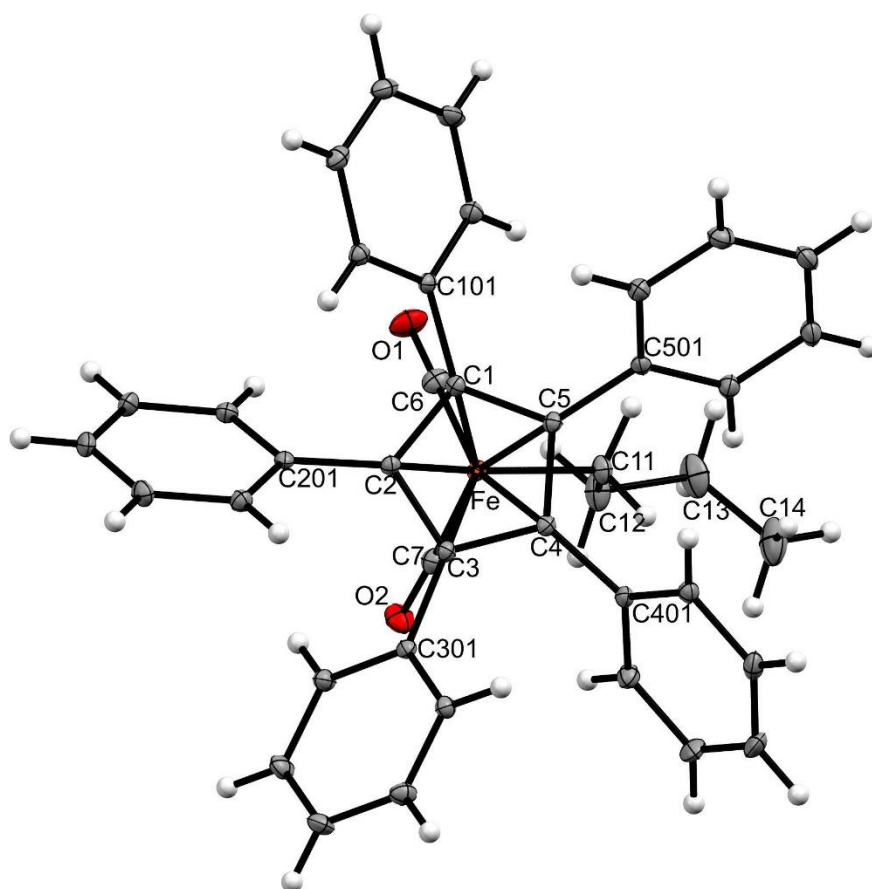


Abbildung 153: *Top-view*-Ansicht von der Molekülstruktur von 98; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

98 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül. Anders als bei den bereits besprochenen am Cp-Ring perphenylierten Derivate 95 bis 97 befinden sich bei 98 keine Hohlräume in der Struktur. Die *ipso*-liegenden Kohlenstoffatome der Phenylringe liegen zwischen 0.098 bis 0.237 Å ($\emptyset \text{ECp} \cdots \text{CPh} = 0.160$ Å) über der Ebene des Cyclopentadienylringes. Der Durchschnittswert für den Abstand liegt im vergleichbaren Bereich der Verbindungen 95 bis 97. Die Bindungslängen der C-C-Bindungen liegen im üblichen Bereich (Tabelle 74). Die einzelnen Phenylringe sind, wie in den weiteren am Cp-Ring perphenylierten Verbindungen, in Form eines Schaufelrades mit Verdrehungswinkeln von 42.86° bis 59.68° zur Ringebene alle in die gleiche Richtung verdreht. Der Durchschnitt für die Verdrehung der Phenylringe befindet sich mit 50.20° in dem gleichen Bereich, in welchem die Winkel für 95 bis 97 sind.

3.7.5.6 Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von **95 bis 98**

Der Abstand zwischen dem Eisenatom und dem Cp-Ring befindet sich für **96 bis 98** im gleichen Bereich. Beim Methylderivat **95** ist dieser mit 1.741 Å etwas kleiner. Der durchschnittliche Verdrehungswinkel der Phenylringe am Cp-Ring beträgt jeweils ca. 50° und liegt damit etwas kleiner als die, welche bei (η^5 -Ph₅Cp)Fe(CO)₂Br (58.7°), (η^5 -Ph₅Cp)Co(CO)₂ (55.8°) und (η^5 -Ph₅Cp)Mn(CO)₃ (51.6°) beschrieben sind.^[70,150,155] In Tabelle 74 wurden die wichtigsten Abstände und Winkel von den vorher besprochenen Kristallstrukturen der Eisenkomplexe mit einem perphenylierten Cp-Ring (**95 bis 98**) für eine bessere Übersichtlichkeit zusammengefasst.

Tabelle 74: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen von den Produkten 95 bis 98.

Verbindung	95	96	97	98
Bindungslängen [Å]				
Fe-Cp	1.741	1.759	1.762	1.760
Fe-C8(10)	2.073(2)	2.119(2)	2.021(3)	2.081(2)
Fe-C6	1.751(2)	1.745(2)	1.755(3)	1.755(2)
Fe-C7	1.756(2)	1.757(2)	1.761(3)	1.745(2)
C6-O1	1.149(3)	1.145(3)	1.152(3)	1.150(2)
C7-O2	1.135(3)	1.148(2)	1.147(3)	1.148(2)
C1-C101	1.487(3)	1.485(2)	1.495(3)	1.486(2)
C2-C202	1.485(3)	1.486(2)	1.491(3)	1.489(2)
C3-C303	1.149(3)	1.489(2)	1.485(3)	1.486(2)
C4-C404	1.486(3)	1.487(2)	1.488(3)	1.482(2)
C5-C501	1.483(2)	1.491(2)	1.485(3)	1.487(2)
Bindungs- und Torsionswinkel [°]				
ECp ^{···} EPh101	58.67	60.94	53.23	46.68
ECp ^{···} EPh201	44.53	43.71	59.15	59.68
ECp ^{···} EPh301	46.59	55.22	51.17	47.07
ECp ^{···} EPh401	63.67	45.59	48.31	54.72
ECp ^{···} EPh501	37.80	47.61	47.15	42.86
Ø ECp ^{···} EPh	50.24	50.61	51.80	50.20

Inter- und intramolekulare Abstände [\AA]					
C101...ECp	0.044	0.186	0.224	0.098	
C201...ECp	0.201	0.279	0.148	0.131	
C301...ECp	0.014	0.056	0.171	0.226	
C401...ECp	0.175	0.223	0.208	0.108	
C501...ECp	0.174	0.076	0.191	0.237	
Ø CPh...ECp	0.122	0.164	0.188	0.160	

3.7.5.7 Spektroskopische Charakterisierung der am Cp-Ring perphenylierten Derivate

Die bei der IR-Spektroskopie für die Carbonylliganden erhaltenen Signale für die mit Phenylsubstituenten perfunktionalisierten Eisenkomplexe sind in Tabelle 75 zusammengefasst.

Tabelle 75: Zusammenfassung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Eisenkomplexe 95 bis 98.

Produkt	95	96	97	98
IR (ATR) [cm^{-1}]	1993	1991	2009	1993
	1941	1939	1968	1939

Die erhaltenen Signale der Alkylderivate **95**, **96** und **98** befanden sich in einem ähnlichen Bereich. Bei dem Arylderivat **97** ergab sich im Vergleich zu den Alkylderivaten eine Verschiebung in Richtung höherer Wellenzahlen der beiden Carbonylbanden.

Bei den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ergab sich für die Signale der Cyclopentadienylringe der Eisenkomplexe nur eine geringe Verschiebung für die verschiedenen Liganden. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale sind in Tabelle 76 zusammengefasst.

Tabelle 76: Zusammenfassung der Cp-Signale aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierungen in ppm von 95 bis 98 in CDCl_3 .

Produkt	95	96	97	98
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Cp)	102.1	102.7	102.8	102.3

Das Signal des Cp-Rings in $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist im Vergleich zu den analogen Eisenkomplexen mit einem unsubstituierten Cyclopentadienylring zu Werten des tieferen Feldes verschoben.^[117,128]

Die UV/VIS-Spektren der Eisenkomplexe mit einem perphenylierten Cyclopentadienylring wiesen alle ein Absorptionsmaximum zwischen 365 nm und 378 nm in DCM auf. Die Zusammenstellung der aufgenommenen UV/VIS-Spektren ist in Abbildung 154 dargestellt.

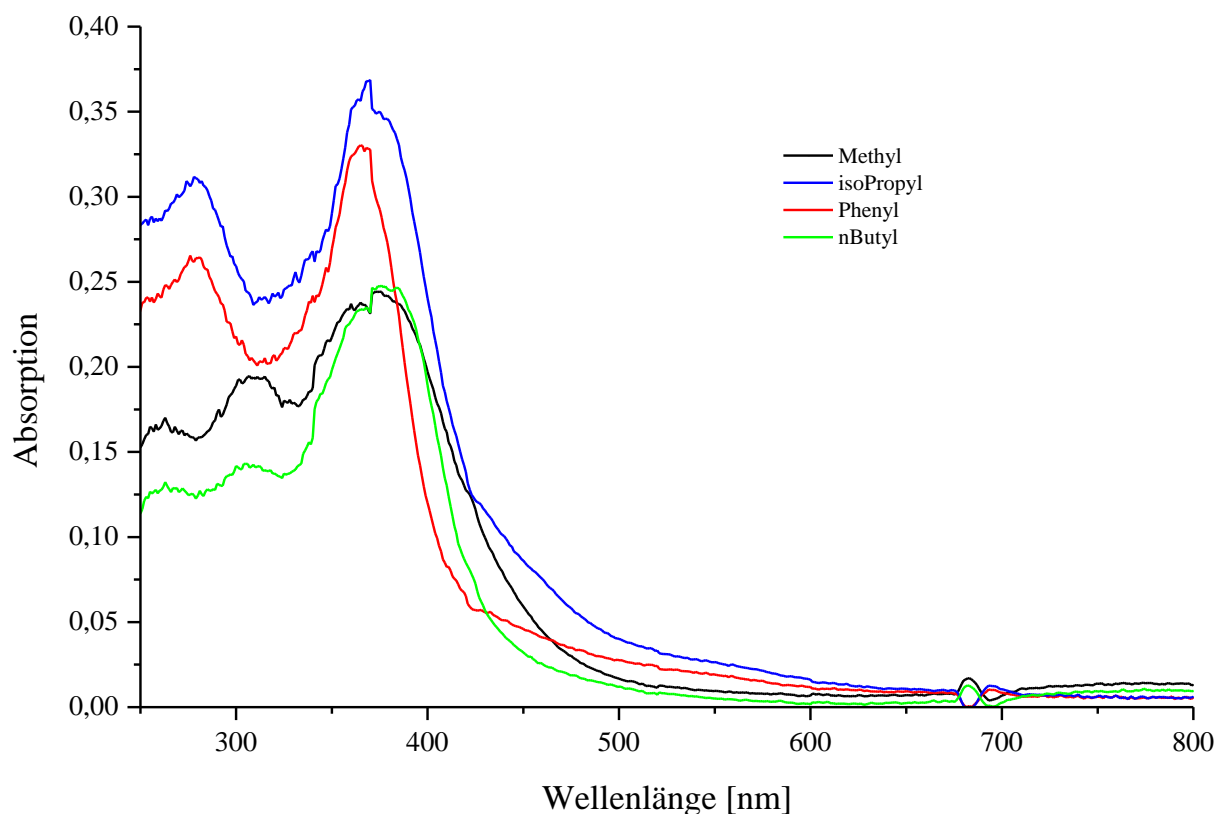


Abbildung 154: UV/VIS-Spektrum von 95 (Methyl), 96 (*iso*Propyl), 97 (Phenyl) und 98 (*n*Butyl) in DCM.

Durch die Anregung mit einer UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 365 nm konnte bei den gelben Eisenkomplexen eine blaue Festkörperfluoreszenz beobachtet werden. In Lösung ging diese Fluoreszenz deutlich zurück bzw. war fast nicht mehr wahrnehmbar. In Abbildung 155 sind Bilder von den einzelnen Produkten, welche mit UV-Licht von 365 nm angeregt wurden, dargestellt.

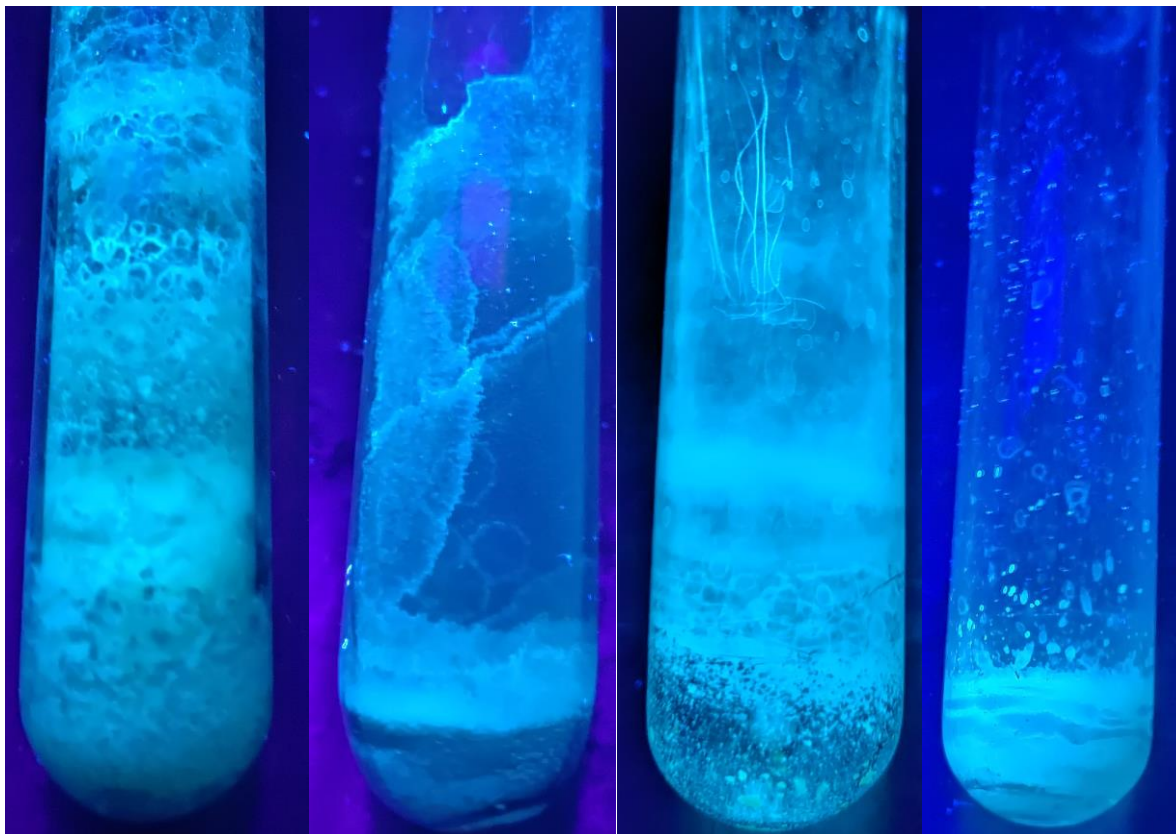


Abbildung 155: Festkörperfluoreszenz der Eisenkomplexe mit einem perphenylierten Cyclopentadienylring; Reihenfolge von links: 95 (Me), 96 (*i*Pr), 97 (Ph) und 98 (*n*Bu).

In den einzelnen Bildern ist gut zu erkennen, dass die Phenylverbindung **97** mit Abstand die stärkste Fluoreszenz von den in dieser Arbeit dargestellten Produkten bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm aufwies. Dies wurde durch den direkten Vergleich der einzelnen am Cp-Ring perphenylierten Derivate **95** bis **98** bei der parallelen Anregung (Abbildung 156) besonders deutlich.



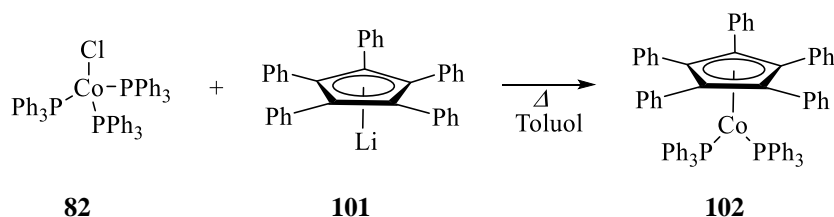
Abbildung 156: Festkörperfluoreszenz der Eisenkomplexe mit einem perphenylierten Cyclopentadienylring bei der parallelen Anregung; Reihenfolge von links: **95** (Me), **96** (*i*Pr), **97** (Ph) und **98** (*n*Bu).

Während bei dem Eisenkomplex mit dem Phenylliganden **97** eine klare blaue Festkörperfluoreszenz zu erkennen war, konnte diese bei den gleichzeitig angeregten Derivaten **95**, **96** und **98** praktisch mit bloßem Auge nicht mehr wahrgenommen werden.

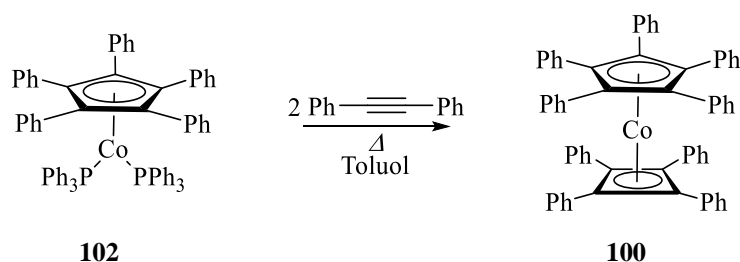
3.7.6 Cobaltkomplexe

3.7.6.1 Darstellung von **100**

Als dritten Komplex für die Darstellung von einem Produkt, welcher einen mit Phenylringen perfunktionalisierten Cyclopentadienylring als einen pentahapto gebundenen Liganden besitzt, wurde der bereits in Kapitel 3.6 beschriebene Cobaltkomplex gewählt. Für die Darstellung von der perphenylierten Cobaltverbindung **100** wurde zunächst das Edukt **91** bei -78 °C mit einem Äquivalent *n*BuLi umgesetzt. Das aus dieser Reaktion erhaltene Lithiumsalz **101** wurde, wie vorher bei der Darstellung der am Cyclopentadienylring unsubstituierten Verbindung Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** zugegebene Natriumcyclopentadienyl, eingesetzt. Die durchgeführte Synthese ist in Abbildung 157 dargestellt.

Abbildung 157: Darstellung von **102**.

Wie bereits bei der Umsetzung von Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) mit NaCp ergab die Reaktion mit **101** eine dunkelrote bis schwarze Lösung. Die Verfärbung trat im Gegensatz zu der Reaktion von Cyclopentadienylbis(triphenylphosphan)cobalt(I) **84** mit Natriumcyclopentadienid nicht direkt bei der Zugabe bei Raumtemperatur, sondern erst bei einer Temperatur von ca. 60 °C nach einigen Minuten auf. Die Färbung der Reaktionslösung deutete auf die erfolgreiche Bildung des Bis(triphenylphosphan)-Komplexes **102** hin. Durch die Zugabe von zwei Äquivalenten Diphenylacetylen und das Erhitzen der Reaktionslösung unter Rückfluss entstand eine dunkelbraun bis schwarze Lösung (Abbildung 158).

Abbildung 158: Darstellung von Tetraphenylcyclobutadienpentaphenylcyclopentadienylcobalt(I) **100**.

Die Ausbeute betrug auf dem aufgezeichneten Reaktionsweg 12 %. Um diese zu erhöhen könnte in weiteren Darstellungen versucht werden Tetraphenylcyclobutadien(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt(I) **100** aus Dicobaltoctacarbonyl anstatt von Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) **82** als Edukt zu synthetisieren.

Die Produkt Tetraphenylcyclobutadien(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt(I) **100** wurde NMR- und UV/VIS-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Des Weiteren konnten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse aus der von der säulenchromatographischen Aufreinigung erhaltenen Produktlösung mit einem *i*Hexan/DCM Gemisch isoliert werden.

3.7.6.2 Molekülstruktur von 100

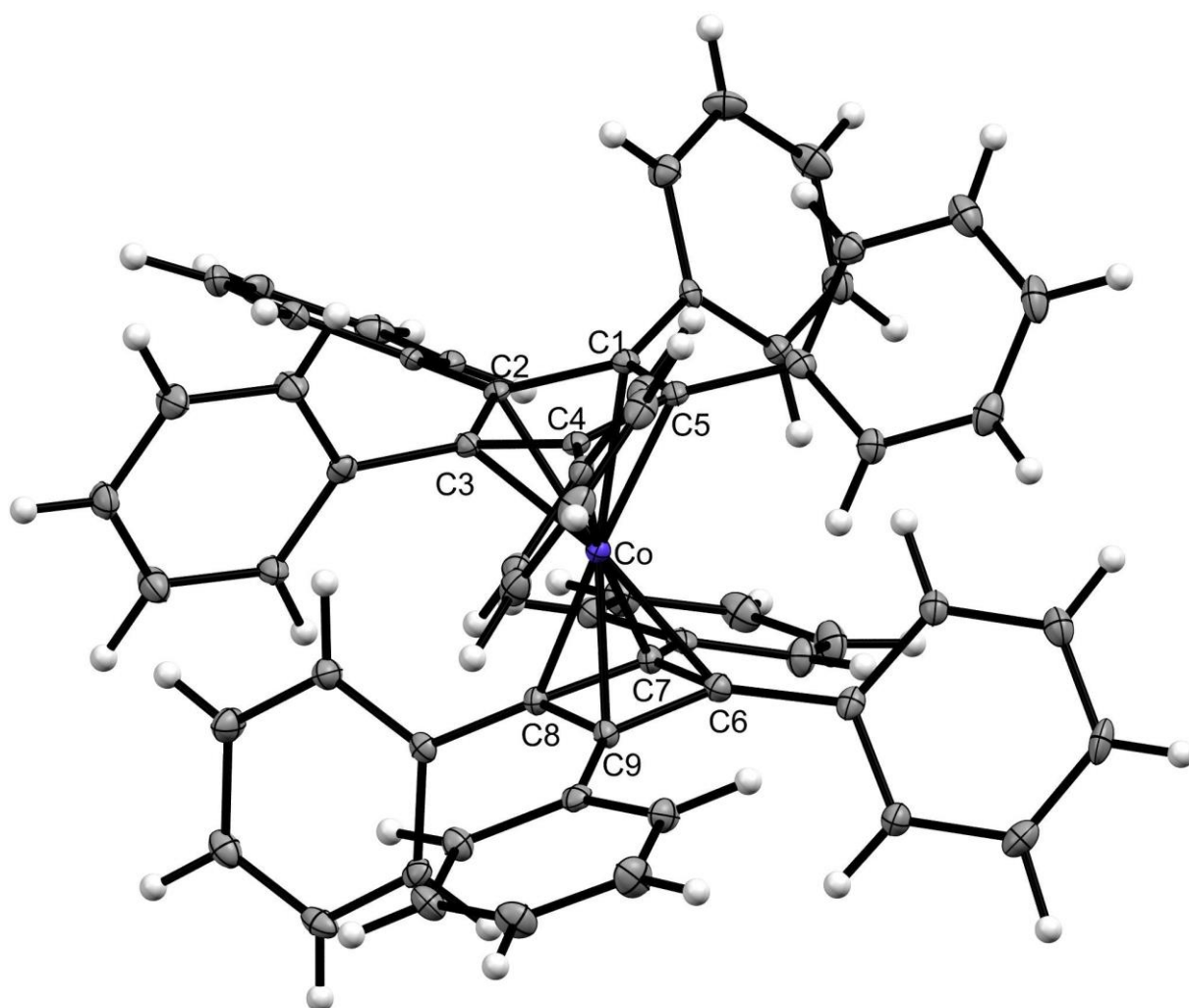


Abbildung 159: Molekülstruktur von 100; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tetraphenylcyclobutadien(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt(I) **100** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül. Wie bei den vorher besprochenen Kristallstrukturen der am Cp-Ring perphenylierten Eisenkomplexe **95** bis **98** besitzen die fünf Phenylringe am Cyclopentadienylring eine Schaufelradanordnung. Die *ipso*-liegenden Kohlenstoffatome der Phenylringe liegen zwischen 0.149 Å bis 0.227 Å über der Ebene des Cyclopentadienylringes. Mit einer durchschnittlichen Distanz von 0.180 Å ($\bar{\text{O}} \text{ECp} \cdots \text{CPh}^{\text{Cp}}$) befinden sich die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe oberhalb von dem Bereich, welcher für die ähnlichen Komplexe $(\eta^5\text{-Ph}_5\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (0.15 Å), $(\eta^5\text{-Ph}_5\text{Cp})\text{Co}(\text{CO})_2$ (0.11 Å) und $(\eta^5\text{-Ph}_5\text{Cp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (0.16 Å) in der Literatur angegeben wird.^[70,150,155] Von den bereits beschriebenen Eisenkomplexen besitzt lediglich **97** einen größeren Durchschnittswert ($\bar{\text{O}} \text{ECp} \cdots \text{CPh} = 0.188 \text{ Å}$) für den Abstand der *ipso*-Kohlenstoffatome der an

den Cp-Ring gebundenen Phenylringe. Die Bindungslängen der C-C-Bindungen liegen im üblichen Bereich (Tabelle 77). Die einzelnen Phenylringe sind in Form eines Schaufelrades mit Verdrehungswinkeln von 36.97° bis 72.80° zur Ringebene alle in die gleiche Richtung verdreht. Der größte Wert befindet sich fast 10° über den bei den vorher beschriebenen Eisenkomplexen bestimmten Maximalwerten für die Kippwinkel. Der Durchschnittswert für die Verdrehung der fünf Phenylringe ist mit 54.44° in dem Bereich, welcher bei $(\eta^5\text{-Ph}_5\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (58.7°), $(\eta^5\text{-Ph}_5\text{Cp})\text{Co}(\text{CO})_2$ (55.8°) und $(\eta^5\text{-Ph}_5\text{Cp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (51.6°) angegeben wird.^[70,150,155] Die Abstände vom Cyclobutadien- und Cyclopentadienylring zum Cobalt betragen 1.731 \AA ($\text{Co}\cdots\text{Ct}^{\text{Cp}}$) bzw. 1.718 \AA ($\text{Co}\cdots\text{Ct}^{\text{Cb}}$). Die beiden Aromaten liegen nahezu exakt parallel gegenüber. Der Winkel zwischen den beiden Zentroiden und dem Zentralatom beträgt 179.35° ($\text{Ct}^{\text{Cp}}\cdots\text{Co}\cdots\text{Ct}^{\text{Cb}}$). Der Cyclobutadienring ist mit vier sehr ähnlichen Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen und vier nahezu 90° Winkeln praktisch quadratisch aufgebaut (Tabelle 77). Anders als bei dem Cyclopentadienylring sind die vier Phenylringe nicht schaufelradförmig angeordnet, sondern jeweils zwei nach rechts bzw. links zur Cb-Ringebene verdreht. Auffällig ist vor allem der große Unterschied, welchen Verdrehungswinkel die einzelnen Phenylringe zu dem Cb-Ring aufweisen. Während zwei über die Diagonale gegenüberliegende Phenylringe einen kleinen Winkel (23.53°) besitzen bzw. einer fast in der Ebene (6.61°) liegt, besitzen die übrigen zwei Winkel von 55.46° und 74.89° . Diese Beobachtung deckt sich mit der von *Rausch et al.* beschriebenen Struktur von $(\text{CpCo}(\text{Ph}_2\text{Mes}_2\text{Cb}))$, bei der die Winkel für die beiden Phenylringe mit 12.9° und 17.1° bzw. die beiden Mesitylringe mit 53.2° und 75.6° angegeben wurden.^[157] Besonders zu erwähnen ist zudem, dass die Abstände der *ipso*-liegenden Kohlenstoffatome der Phenylringe am Cyclobutadienring mit 0.156 \AA bis 0.472 \AA weit oberhalb der Ebene der Ringebene liegen. Der durchschnittliche Abstand von 0.329 \AA ist nahezu doppelt so groß, wie der Abstand der *ipso*-liegenden Kohlenstoffatome der Phenylringe am Cp-Ring zu dessen aufgespannter Ringebene. Dieser Umstand dürfte direkt mit dem großen sterischen Anspruch der Phenylringe korrelieren.

Für eine bessere Übersicht für die räumliche Lage der einzelnen Phenylringe am Cp- und Cb-Ring ist in Abbildung 160 die *top-view*-Ansicht von Tetraphenylcyclobutadien(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt(I) **100** dargestellt.

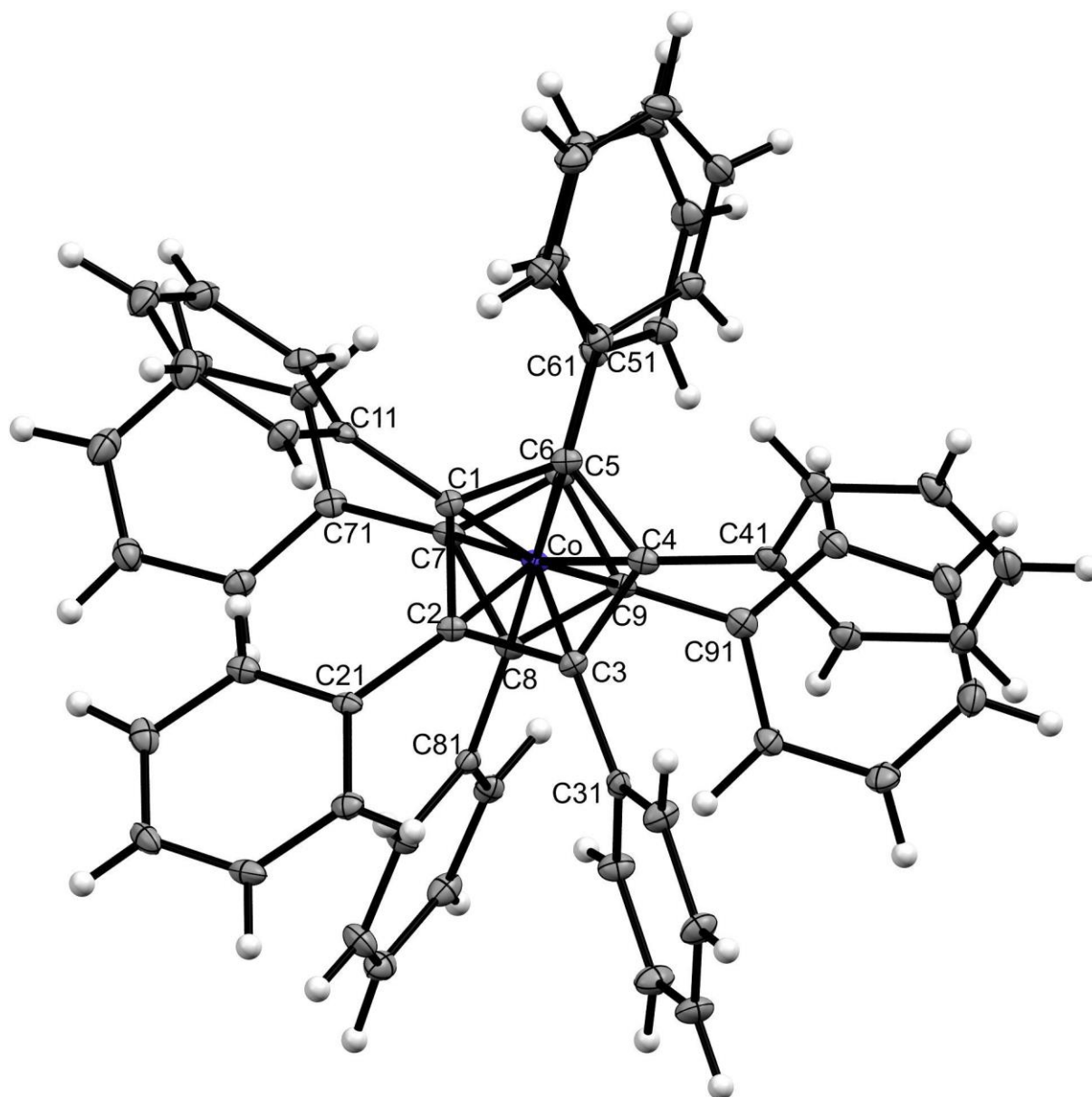


Abbildung 160: *Top-view*-Ansicht von der Molekülstruktur von **100**; die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In Tabelle 77 wurden die wichtigsten Abstände und Winkel in der Kristallstruktur von Tetraphenylcyclobutadien(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt(I) **100** für eine bessere Übersichtlichkeit zusammengefasst.

Tabelle 77: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aus der Kristallstruktur (100).

Verbindung		100	
Bindungslängen [Å]			
Co-Cp	1.718	C5-C1	1.432(4)
Co-Cb	1.731	ØCp	1.443
C1-C11	1.489(4)	C6-C61	1.484(4)
C2-C21	1.485(4)	C7-C71	1.460(4)
C3-C31	1.494(4)	C8-C81	1.482(4)
C4-C41	1.481(4)	C9-C91	1.460(4)
C5-C51	1.480(4)	ØC-CPh ^{Cb}	1.472
ØC-CPh ^{Cp}	1.486	C6-C7	1.456(4)
C1-C2	1.441(4)	C7-C8	1.473(4)
C2-C3	1.452(4)	C8-C9	1.469(4)
C3-C4	1.438(4)	C9-C1	1.465(4)
C4-C5	1.451(4)	ØCb	1.466
Intramolekulare Abstände [Å]			
C11...ECp	0.149	C61...ECb	0.298
C21...ECp	0.162	C71...ECb	0.392
C31...ECp	0.227	C81...ECb	0.472
C41...ECp	0.220	C91...ECb	0.156
C51...ECp	0.143	ØCPh...ECb	0.329
ØCPh...ECp	0.180		
Bindungs- und Torsionswinkel [°]			
ECp...EPh1	0.149	ECb...EPh6	0.298
ECp...EPh2	0.162	ECb...EPh7	0.392
ECp...EPh3	0.227	ECb...EPh8	0.472
ECp...EPh4	0.220	ECb...EPh9	0.156
ECp...EPh5	0.143	ØECp-CPh ^{Cb}	0.329
ØECp-CPh ^{Cp}	0.180	C9-C6-C7	90.3(2)
C5-C1-C2	109.0(2)	C6-C7-C8	90.1(2)
C1-C2-C3	107.3(2)	C7-C8-C9	89.5(2)
C2-C3-C4	108.1(2)	C8-C9-C1	89.9(2)
C3-C4-C5	108.0(2)	Ct ^{Cp} -Co-Ct ^{Cb}	179.35
C4-C5-C1	107.6(2)	ECp-ECb	3.12

3.7.6.3 Spektroskopische Charakterisierung von 100

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung ergab für die einzelnen Kohlenstoffatome der Phenylringe des Cp- und Cb-Ringes, dass diese chemisch äquivalent sind. Das erstellte $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte neben den beiden Signalen für die zwei Aromaten je vier Signale für die vier bzw. fünf Äquivalenten Phenylringe.

Aus dem 2D-NMR-Spektrum, welches in Abbildung 161 dargestellt wurde, und den Integralen aus den ^1H -NMR-Spektren ist ersichtlich, dass die Signale für die Phenylringe am Cyclobutadienring im Vergleich zu denen am Cyclopentadienylring eine chemische Verschiebung im tieferen Feld besitzen. Das zwischen den eindeutig zu den beiden Liganden zuordenbaren beiden Signalpaaren liegende Multipllett bei 7.05 – 6.99 ppm zeigte Wechselwirkungen zu beiden Seiten.

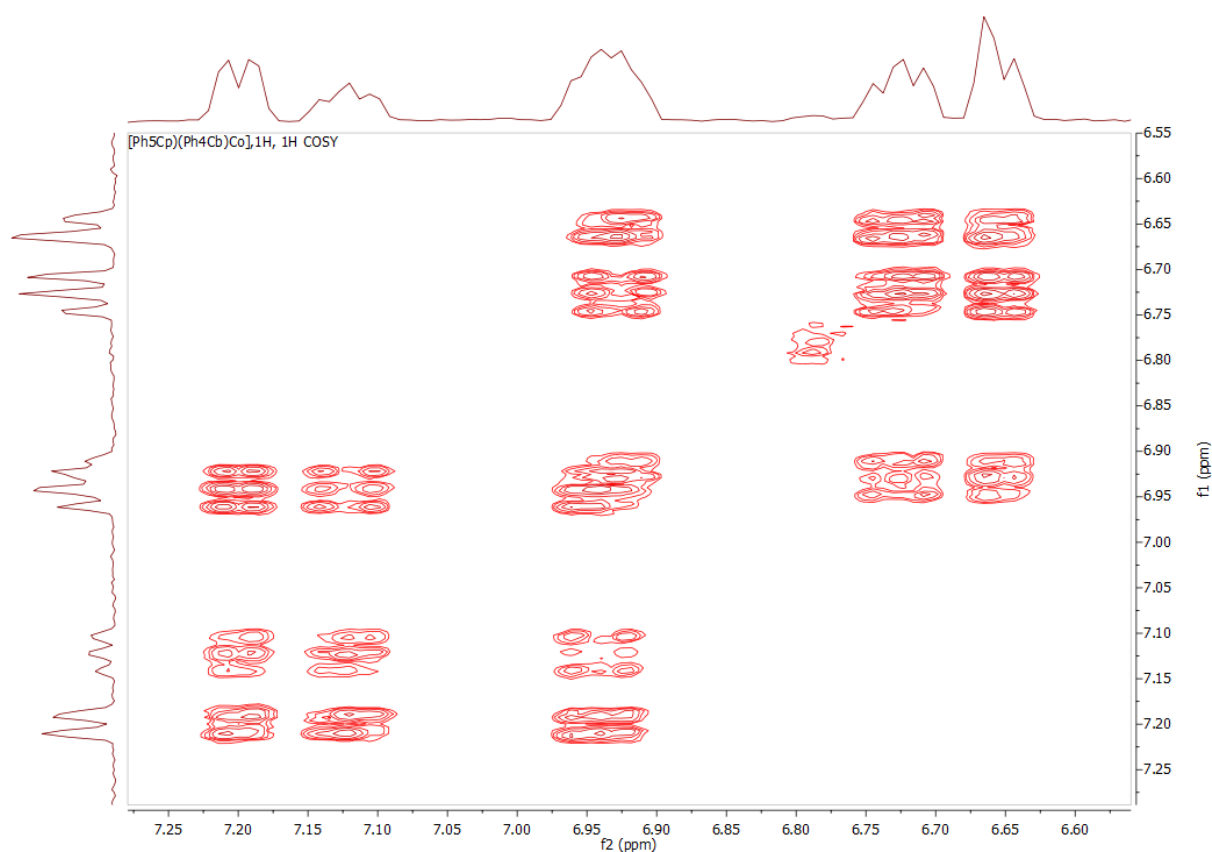


Abbildung 161: ^1H , ^1H -COSY von 100 in CD_2Cl_2 bei RT.

Eine Zusammenstellung aus ^1H -NMR-Messungen von Tetraphenylcyclobutadien(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt(I) 100 bei Temperaturen von +25 °C bis -80 °C in deuteriertem DCM wurde in Abbildung 162 dargestellt.

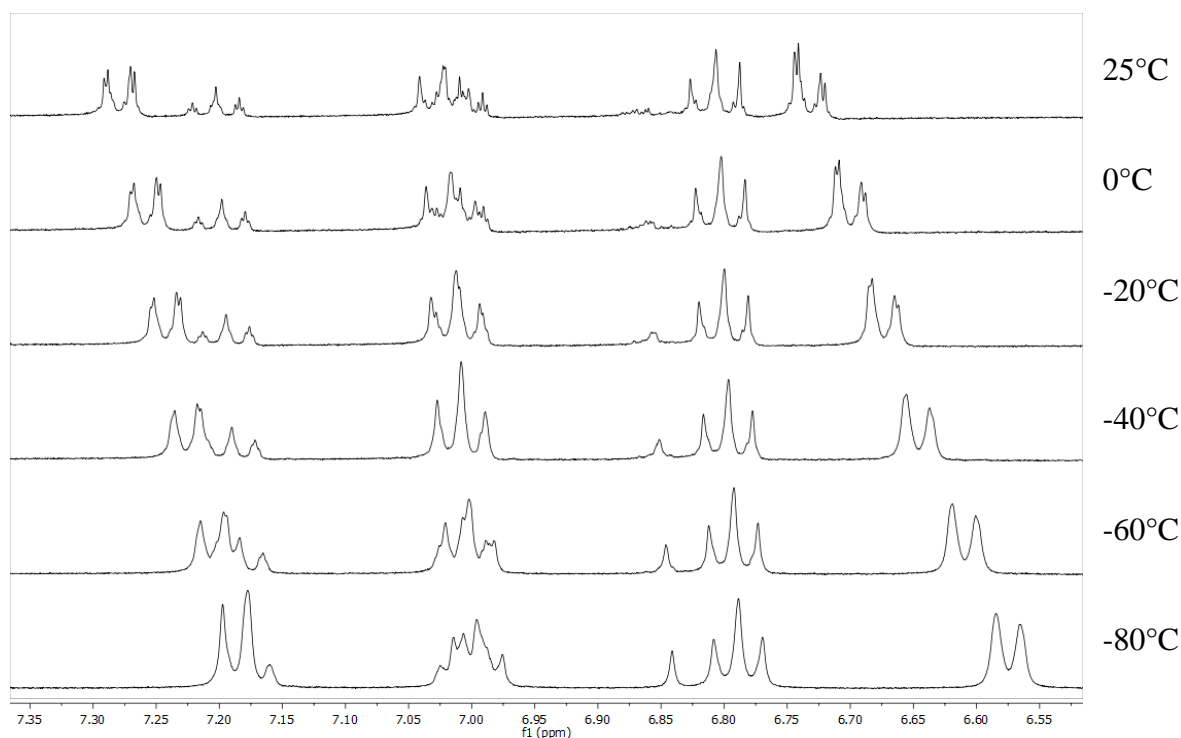


Abbildung 162: Tieftemperatur ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung von **100** in CD_2Cl_2 .

Die Messung bei Raumtemperatur ergab fünf Multipletts. Eine Erniedrigung der Temperatur führte bei zwei Signalen zu einer deutlichen Verschiebung zu Werten des höheren Feldes, während die weiteren drei Signale bei der nahezu gleichen chemischen Verschiebung blieben. Des Weiteren wurde bei **81** und **90** ebenfalls neben einer Verbreiterung der Signale nur eine Verschiebung zu Werten des höheren Feldes der *ortho*-Protonen der Phenylringe beobachtet. Eine weitere Auffälligkeit in den Spektren war, dass sich das Multiplett, welches aus Signalen von den Phenylringen vom Cp- und Cb-Ring besteht, bei 7.05 – 6.99 ppm anders als die übrigen Multipletts seine Form ändert. Das Signal, welches durch die Verringerung der Temperatur schärfer wurde, gehörte zu einer geringen Verunreinigung durch bei der Darstellung als Nebenprodukt entstandenes Hexaphenylbenzol.

Das UV/VIS-Spektrum von **100** (Abbildung 163) unterschied sich von dem perchlorierten Derivat (**90**) des Cobaltkomplexes in der deutlich schwächer ausgeprägten Absorptionsbande bei ca. 325 nm. Stattdessen absorbiert **100** im Vergleich zu **90** stärker bei einer Wellenlänge von 355 nm. Diese Absorption dürfte auf den perphenylierten Cyclopentadienylring zurückzuführen sein, da für die jeweiligen Eisenkomplexe, welche einen mit fünf Phenylringen funktionalisierten Cp-Ring besitzen, ebenfalls Absorptionsbanden im Bereich von 365 nm erhalten wurden.

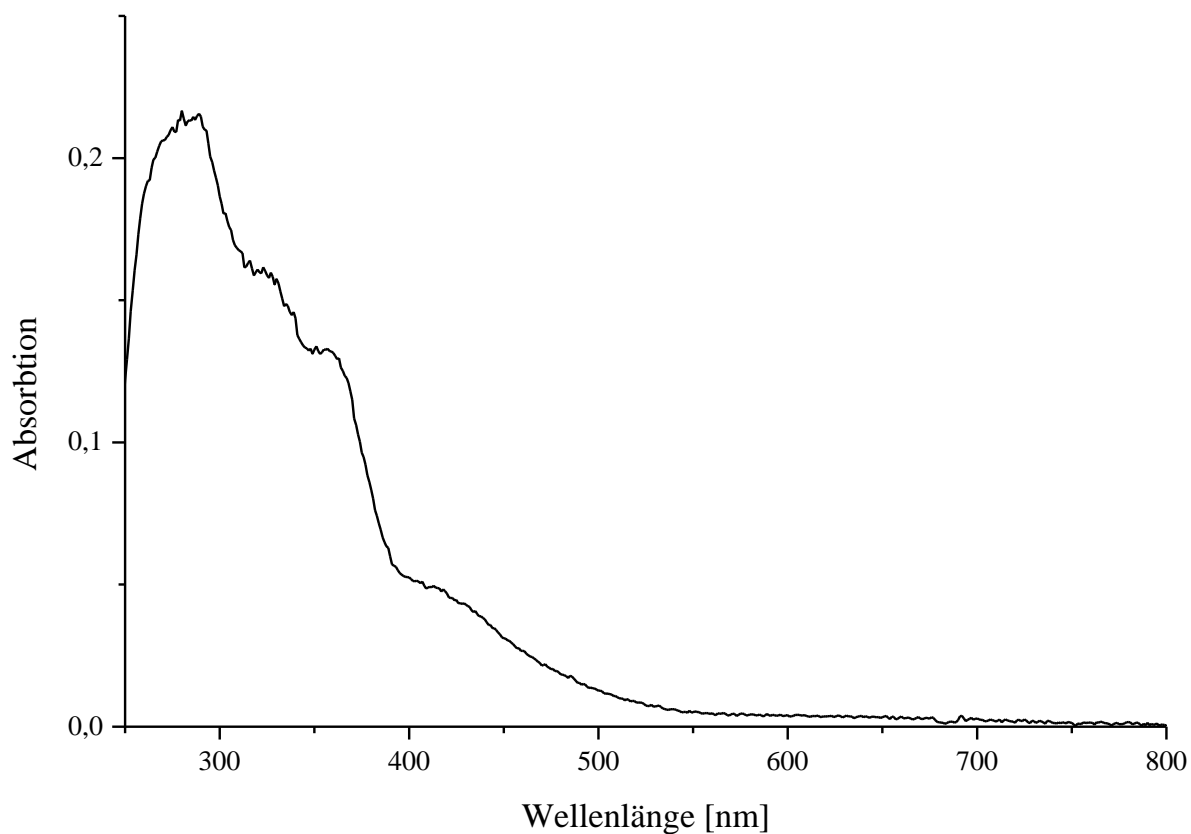


Abbildung 163: UV/VIS-Spektrum von 100 in DCM.

Im Gegensatz zu den Eisenkomplexen mit einem perphenylierten Cyclopentadienylring **95** bis **98** konnte bei dem Cobaltkomplex **100** keine Festkörperfluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm beobachtet werden. In einer verdünnten Diethylether-Lösung konnte eine schwache blaue Fluoreszenz festgestellt werden.

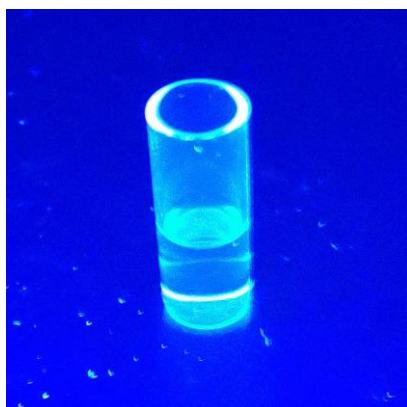


Abbildung 164: Fluoreszenz von Tetraphenylcyclobutadienpentaphenylcyclopentadienylcobalt(I) 100 in Diethylether.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation sollten neuartige perfunktionalisierte Sandwich- und Halbsandwichkomplexe von Mangan, Eisen und Cobalt dargestellt werden. Hierzu sollten die in Abbildung 165 dargestellten Grundgerüste Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2**, Dicarboxylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58**, Dicarboxylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59** und Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** mit Lithiumbasen am Cyclopentadienylring entweder durch einen Wasserstoff/Lithium- oder Halogen/ Lithium-Austausch metalliert und mit einem Elektrophil umgesetzt werden.

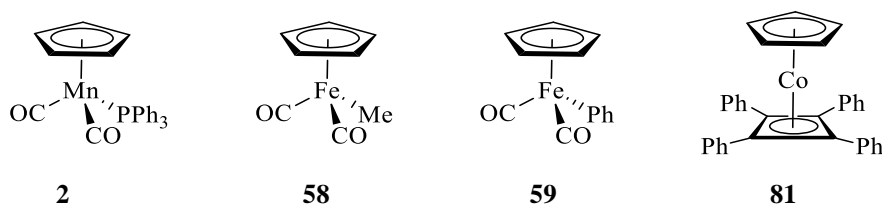


Abbildung 165: Grundgerüste der in dieser Arbeit dargestellten Komplexe.

Zusätzlich sollten die erhaltenen Verbindungen NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch und über eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

4.1 Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I)-Derivate

Im ersten Teil dieser Arbeit konnten mit verschiedenen Elektrophilen und Syntheserouten mehrere höher- bzw. perfunktionalisierte Derivate von **2** erfolgreich dargestellt werden. Das Reaktionsschema für den durchgeführten *bottom-up*-Ansatz ist in Abbildung 166 dargestellt.

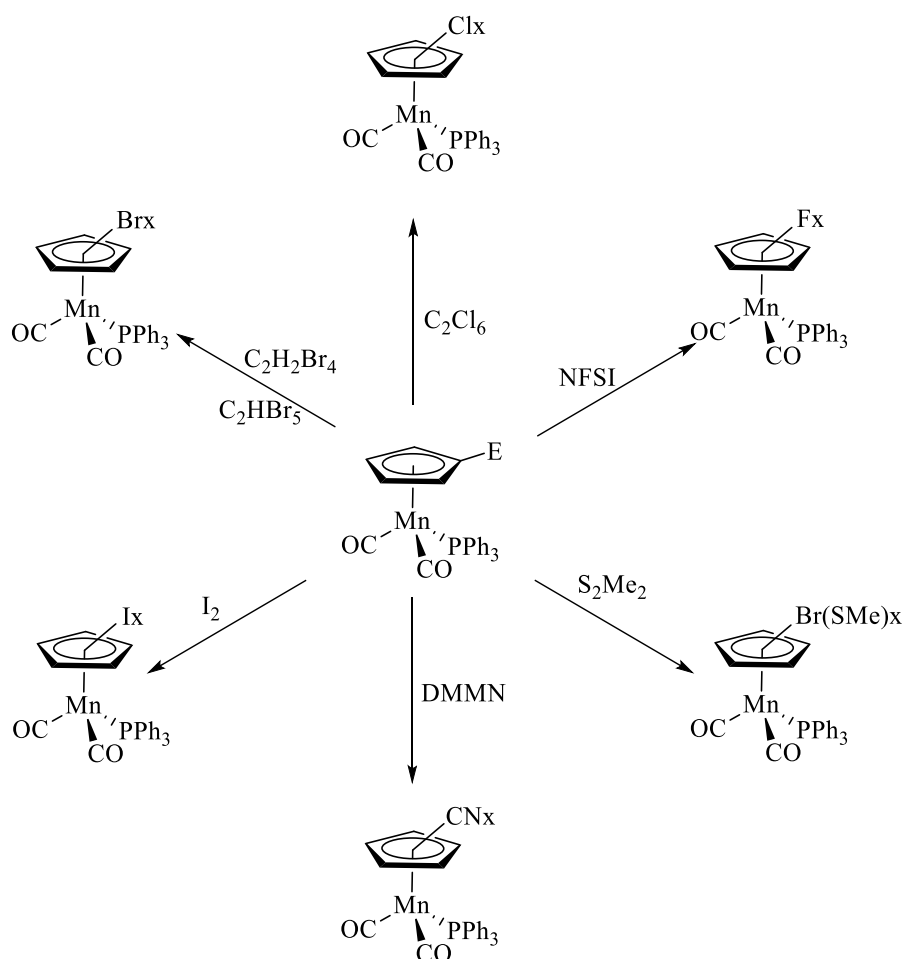


Abbildung 166: *bottom-up*-Ansatz für die Darstellung mehrfachsubstituierter Derivate von **2**; E = F, Cl, Br, I, CN, x = 3 bis 5.

Die angegebenen Edukte für die Darstellungen der *bottom-up*-Ansätze wurden aus unterschiedlichen, in den einzelnen Kapiteln ausführlicher beschriebenen, Syntheserouten erhalten. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Ergebnisse über die erhaltenen Produkte sowie deren Ausbeute in Tabelle 78 zusammengefasst.

Tabelle 78: Zusammenfassung der erhaltenen Produkte über die Darstellung des *bottom-up*-Ansatzes.

E	Summenformel	Produkt	Edukt	Ausbeute [%]	IR (CO) [cm ⁻¹] (KBr) ^[XVIII]	³¹ P{ ¹ H}- NMR [ppm] ^[XIX]
-	[C ₂₅ H ₂₀ MnO ₂ P]	2	1	61	1920, 1857	93.1
F	[C ₂₅ H ₁₉ FMnO ₂ P]	6	2	52	1938, 1870	91.6
	[C ₂₅ H ₁₉ FMnO ₂ P]	6	5	58	1938, 1870	91.6
	[C ₂₅ H ₁₈ F ₂ MnO ₂ P]	7	6	74	1940, 1878	88.5
	[C ₂₅ H ₁₇ F ₃ MnO ₂ P]	8	7	65	1946, 1887	87.8
	[C ₂₅ H ₁₆ ClF ₃ MnO ₂ P]	11	8	83	1957, 1900	85.3
	[C ₂₅ H ₁₅ Cl ₂ F ₃ MnO ₂ P]	12	11	80	1962, 1903	81.4
Cl	[C ₂₅ H ₁₉ ClMnO ₂ P]	14	2	69	1939, 1875	91.8
	[C ₂₅ H ₁₉ ClMnO ₂ P]	14	13	51	1939, 1875	91.8
	[C ₂₅ H ₁₉ ClMnO ₂ P]	14 ^[XX]	13	10	1939, 1875	91.8
	[C ₂₅ H ₁₈ Cl ₂ MnO ₂ P]	15	14	83	1937, 1880	90.1
	[C ₂₅ H ₁₇ Cl ₃ MnO ₂ P]	16	15	84	1937, 1881	88.6
	[C ₂₅ H ₁₆ Cl ₄ MnO ₂ P]	18	17	65	1952, 1896	85.5
	[C ₂₅ H ₁₅ Cl ₅ MnO ₂ P]	17	16	74	1968, 1917	82.5
Br	[C ₂₅ H ₁₉ BrMnO ₂ P]	20	2	36	1933, 1868	91.8
	[C ₂₅ H ₁₉ BrMnO ₂ P]	20	19	48	1933, 1868	91.8
	[C ₂₅ H ₁₈ Br ₂ MnO ₂ P]	21	20	75	1941, 1880	90.2
	[C ₂₅ H ₁₇ Br ₃ MnO ₂ P]	22	21	79	1950, 1890	88.7
	[C ₂₅ H ₁₆ Br ₄ MnO ₂ P]	23	24	88	1956, 1899	85.6
	[C ₂₅ H ₁₅ Br ₅ MnO ₂ P]	24	22	84	1957, 1946 1909, 1893	82.6
I	[C ₂₅ H ₁₉ IMnO ₂ P]	27	26	81	1916, 1851	91.8
	[C ₂₅ H ₁₈ I ₂ MnO ₂ P]	28	27	79	1941, 1883	90.9
	[C ₂₅ H ₁₇ I ₃ MnO ₂ P]	29	28	79	1939, 1878	89.7
	[C ₂₅ H ₁₆ I ₄ MnO ₂ P]	30	29	27	1939, 1883	86.5

[XVIII] **11**, **27** bis **30** und **45** bis **47** wurden per ATR-IR-Spektroskopie charakterisiert.

[XIX] Messungen wurden bis auf **11** (C₆D₆) in CDCl₃ durchgeführt.

[XX] Darstellung von **14** mit Trimethylamin-*N*-oxid und Triphenylphosphan.

CN	[C ₂₆ H ₁₉ MnO ₂ NP]	37	32	64	1937, 1869	88.4
	[C ₂₆ H ₁₉ MnO ₂ NP]	37	2	2	1937, 1869	88.4
	[C ₂₆ H ₁₉ MnO ₂ NP]	37	20	81	1937, 1869	88.4
	[C ₂₇ H ₁₈ MnO ₂ N ₂ P]	38	37	47	1955, 1905, 1898	85.3
	[C ₂₇ H ₁₇ MnO ₂ N ₃ P]	39	38			81.2
Br, SMe	[C ₂₆ H ₂₁ BrMnO ₂ PS]	45	20	79	1935, 1874	90.9
	[C ₂₇ H ₂₃ BrMnO ₂ PS ₂]	46	45	63	1941, 1880	89.4
	[C ₂₇ H ₂₃ BrMnO ₂ PS ₃]	47	46	31	1941, 1885	87.0

Es konnte gezeigt werden, dass die Syntheseroute über die Belichtung der monofunktionalisierten Cymantrenderivate im Vergleich zu der Möglichkeit, Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** mit *n*BuLi und dem jeweiligen Elektrophil zu funktionalisieren, die etwas besseren Ausbeuten lieferte. Zwar lieferte die Umsetzung von Cymantren **1** zu Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** mit einer Ausbeute von 61 % in der Regel die bessere Ausbeute als die jeweiligen Belichtungsreaktionen der monosubstituierten Derivate. Die Darstellung der monofunktionalisierten Derivate von Cymantren **1** konnten im Vergleich zu denen von **2** allerdings mit einer deutlich höheren Ausbeute synthetisiert werden. Die einfach substituierten Cymantrenderivate generierten je nach Elektrophil Ausbeuten zwischen 81 % (**5**) und ca. 95 % (**13**, **19**, **26**).

Während es bei den chlorierten oder bromierten Derivaten von **2** ohne größere Probleme möglich war, die perfunktionalisierten Verbindungen **17** und **24** darzustellen, ergaben sich bei den weiteren funktionellen Gruppen unterschiedliche Probleme für eine weitere Umsetzung. Bei den Iod- und Cyanoverbindungen wurden für das nächst höher substituierte Produkt bei der jeweiligen Darstellung nur Zersetzungsprodukte erhalten. Bei den Cyanoderivaten traten bei steigendem Funktionalisierungsgrad zudem eine deutliche Verschlechterung der Ausbeuten und eine Zunahme an erhaltenen Nebenprodukten auf. Bei dem Ansatz, die Pentakis(methylthio)-verbindung **51** durch den *bottom-up*-Ansatz aus **20**, wie es bei den Arbeiten von Tobias Blockhaus bei Ferrocen gelang, darzustellen, war es mit LDA und LiTMP nur möglich, die vierfachfunktionalisierte Verbindung **47** zu synthetisieren.^[110] Eine weitere Metallierung von 1-Brom-2,3,5-tris(methylthio)cyclopentadienyldicarboxyltriphenylphosphanmangan(I) **47** war nicht möglich.

Bei den Fluorierungen ergab sich dagegen das Problem, dass das Elektrophil NFSI sterisch zu anspruchsvoll für die Darstellung der vierfach fluorierten Verbindung **9** war und es deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, **9** oder das perfluorierte Derivat erfolgreich mit NFSI zu synthetisieren. Als Beleg für diese These wurde stattdessen Dicarbonyl(1,2-dichlor-3,4,5-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **12** mit Hexachlorethan anstelle von NFSI als Elektrophil aus **8** dargestellt. Dass der sterische Anspruch des eingesetzten Elektrophils für eine erfolgreiche Synthese eine sehr wichtige Rolle einnehmen kann, konnte ebenso bei der Darstellung von **24** gezeigt werden, da die unterschiedlichen Bromierungsmittel C_2HBr_5 , $C_2H_2Br_4$ und $C_2Br_2Cl_4$, wie in Kapitel 3.2.7.3 beschrieben, zu unterschiedlich weit funktionalisierten Endprodukten führten. Die Darstellung von **24** als Hauptprodukt gelang hingegen nur mit $C_2Br_2Cl_4$ als Elektrophil.

Aus Tabelle 78 geht zusätzlich hervor, dass das Signal des Phosphanliganden in den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren innerhalb der einzelnen funktionellen Gruppen mit steigendem Funktionalisierungsgrad an elektronenziehenden Substituenten am Cp-Ring eine weitestgehend konstante Verschiebung zu Werten des höheren Feldes erfährt. Die IR-spektroskopischen Charakterisierungen zeigten bei einer höheren Substitution am Cyclopentadienylring für die beiden scharfen Carbonylbanden eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen.

Von allen in Tabelle 78 aufgezählten Mangankomplexen konnten, mit Ausnahme von **6** und **28**, Kristalle für eine Charakterisierung der Molekülstruktur erhalten werden. Diese ergaben, dass es bei einem Funktionalisierungsgrad an elektronenziehenden Gruppen am Cyclopentadienylring zu keiner signifikanten bzw. fortlaufenden Änderung vom Abstand zwischen dem Mangan und der Cp-Ringebene kam. Bei den Mangan-Phosphor-Bindungen wurde dagegen mit steigender Substitution eine Verlängerung der Bindungslängen erhalten. Als Beispiel sind in Tabelle 79 die Mangan/Cp- und Mangan/Phosphor-Abstände zusammengefasst.

Tabelle 79: Vergleich von Bindungslängen von Mn/Cp- und Mn/P-Abständen bei unterschiedlichem Funktionalisierungsgrad des Cp-Ringes.

Verbindung	2 ^[92]	37	38	39 (A)	39 (B)
Bindungslängen [Å]					
Mn-Cp		1.777	1.772	1.774	1.768
Mn-P	2.236(3)	2.2469(6)	2.2552(7)	2.260(1)	2.268(1)

Neben den Produkten, welche in Abbildung 166 bzw. Tabelle 78 über den *bottom-up*-Ansatz dargestellt wurden, wurden die perfunktionalisierten Thioether über einen Halogen/Lithium-Austausch schrittweise von **24** ausgehend synthetisiert. Das Reaktionsschema für den durchgeführten *top-down*-Ansatz ist in Abbildung 167 dargestellt.

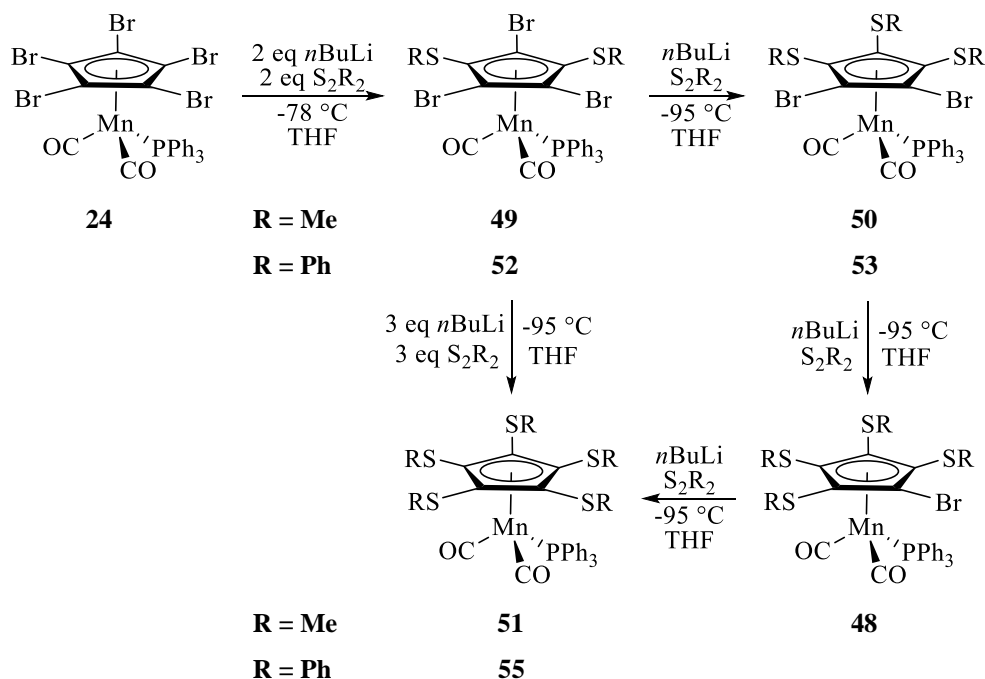


Abbildung 167: Darstellungsschema der synthetisierten Thioetherverbindungen; R = SMe, SPh.

In einem ersten Reaktionsschritt ließen sich 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **49** und 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(phenylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **52** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF mit 2.0 Äquivalenten $n\text{BuLi}$ aus dem perbromierten Derivat (**20**) von **2** fast ohne Nebenprodukte darstellen. Die weiteren Produkte konnten durch die Reaktion von **49** bzw. **52** mit der gewünschten Äquivalenzmenge an $n\text{BuLi}$ bei $-95\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Temperaturverringerung war in diesem Fall notwendig, da $n\text{BuLi}$ bei einer Umsetzung mit einem Edukt, welches mit einer Thioethergruppe am Cp-Ring funktionalisiert ist, keinen ausschließlichen Brom/Lithium-Austausch vornimmt. Die weiteren Umsetzungen verliefen weniger gezielt zu einem einzelnen Produkt, als es bei der Synthese von **49** und **52** zuvor der Fall war. Es gelang auf diese Weise, von **49** ausgehend Dicarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I) **51** als praktisch einziges Produkt in einem Schritt darzustellen.

Die räumliche Ausrichtung der Methylthio-Substituenten der Thioetherderivate stimmten mit den in der Literatur bekannten Strukturen mit mehrfach bis perfunktionalisierten Verbindungen

überein.^[111,57c] Während die Methylgruppen von dem von *Tobias Blockhaus* in seiner Dissertation beschriebenen 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen alle axial standen, befinden sich bei der Struktur von Dicarboxyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I) **51** vier Methylgruppen oberhalb und eine unterhalb der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene (Abbildung 168).^[158]

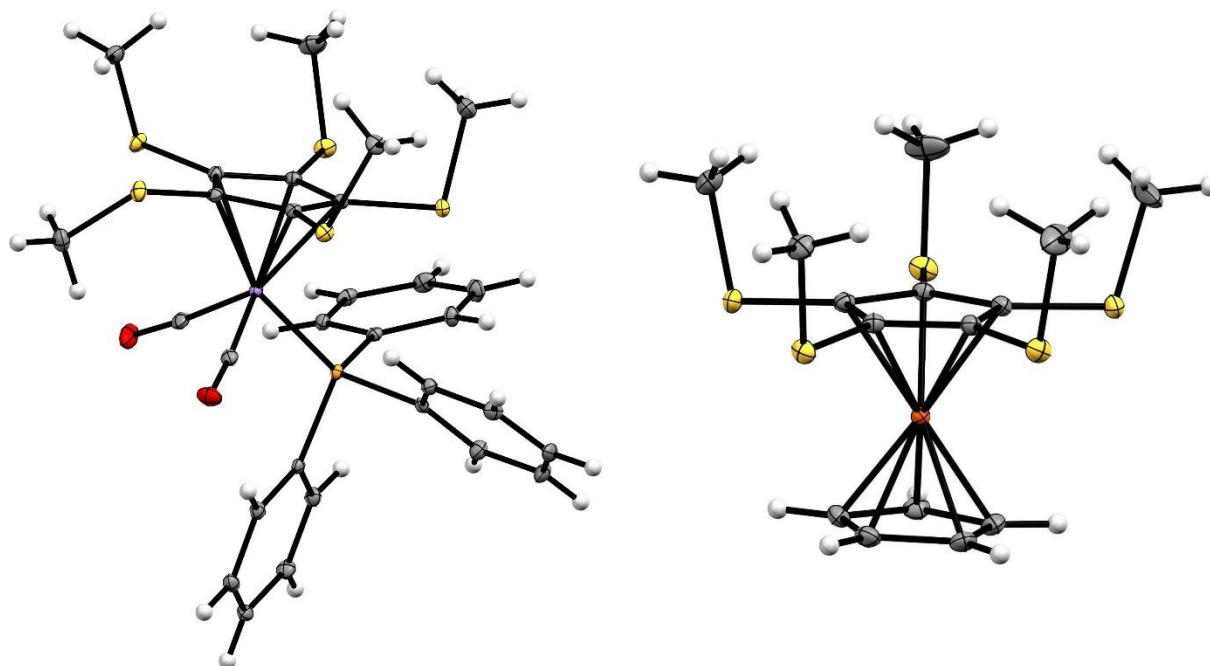


Abbildung 168: Molekülstrukturen von Dicarboxyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I) **51** (links) und 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen (rechts).^[158]

4.2 Halbsandwichkomplexe von Eisen

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnten die perchlorierten und perbromierten Derivate von Dicarboxylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58** und Dicarboxylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59** erfolgreich dargestellt werden. Die monosubstituierten Verbindungen konnten, wie in der Literatur jeweils mit einer anderen funktionellen Gruppe beschrieben wurde, durch die Umsetzung von **58** bzw. **59** mit Lithiumbasen und dem Elektrophil synthetisiert werden.^[64,65,121] Für die Synthesen der höherfunktionalisierten Derivate wurde bei den Methylkomplexen LiTMP und bei den Phenylkomplexen LDA als Lithiierungsmittel bei -78 °C in THF verwendet. Die Darstellung der perfunktionalisierten Derivate konnte, wie in Abbildung 169 ersichtlich, von den einfach substituierten Derivaten entweder schrittweise oder ebenfalls mit einem großen Überschuss der Lithiumbase in einem Reaktionsschritt erfolgen.

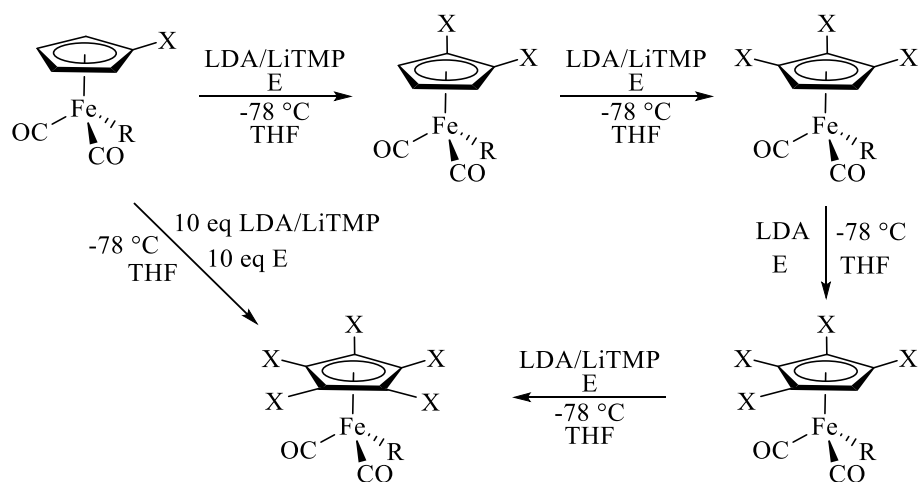


Abbildung 169: Schematische Darstellung der am Cp-Ring perfunctionalisierten Eisenkomplexe **68**, **72**, **76** und **80**; R = Me, Ph, X = Cl, Br, E = C₂Cl₆, C₂H₂Br₄.

Der Vorteil der schrittweisen Synthese war, dass wie zu erwarten deutlich weniger Produktgemische erhalten wurden als bei der Darstellung in einem Schritt. Die Verhältnisse der entstandenen Produktgemische der direkten Synthesen sind in Tabelle 80 zusammengefasst.

Tabelle 80: Zusammenfassung der erhaltenen Produktgemische in % bei der Umsetzung von den am Cp-Ring monohalogenierten Eisenkomplexen mit einem zehnfachen Überschuss an Lithiumbase und Elektrophil; x = Cl, Br.

Verbindung	x = 1	x = 2	x = 3	x = 4	x = 5
[C ₈ H _{8-x} Cl _x FeO ₂]	8	69	8	12	3
[C ₈ H _{8-x} Br _x FeO ₂]	37	27	21	13	2
[C ₁₃ H _{10-x} Cl _x FeO ₂]	36	34	2	22	6
[C ₁₃ H _{10-x} Br _x FeO ₂]	3	12	48	27	10

Aus Tabelle 80 geht zudem hervor, dass zwar die perfunctionalisierten Derivate bei den Umsetzungen von **61** und **62** mit LiTMP sowie von **63** und **64** mit LDA entstanden sind, die Hauptprodukte allerdings in der Regel die Verbindungen mit weniger stark substituierten Cp-Ringen waren. Tabelle 80 zeigt zudem, dass die jeweiligen Synthesen der Phenylderivate mit einem zehnfachen Überschuss an LDA zu besseren Ergebnissen geführt haben als es bei den Methylderivaten der Fall war.

Bei den Derivaten mit einem Methylsubstituenten konnte in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen mit steigendem Funktionalisierungsgrad eine Verschiebung für das Signal der Methylgruppe zu Werten des tieferen Feldes beobachtet werden.

4.3 Funktionalisierte Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I)-Derivate

Im dritten Teil dieser Arbeit konnte das perchlorierte Derivat Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **90** als eine der ersten und erste über Lithiumorganyle am Cp-Ring perfunktionalisierte Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I)-Verbindung erfolgreich synthetisiert werden. Da es in dieser Arbeit nicht reproduzierbar möglich war, den Cyclopentadienylring, wie von *Gómez Arrayás et al.* beschrieben, mit der Schlosser-Base *tert*-Butyllithium/Kalium-*tert*-Butanolat zu lithiieren, wurde Chlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **86** mit Chlorcyclopentadienylthallium(I) dargestellt.^[58,66] Das Reaktionsschema für die durchgeführte Synthese von Pentachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **90** ist in Abbildung 170 dargestellt.

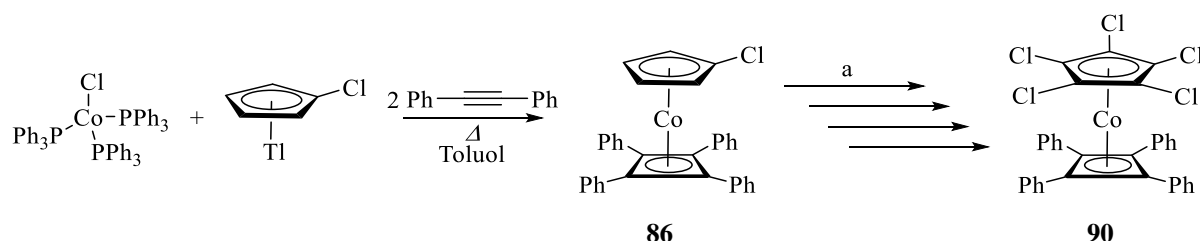


Abbildung 170: Schematische Darstellung von **90**; a) 1) LiTMP bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in THF, 2) C_2Cl_6 Zugabe bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Lithiierung mit frisch synthetisiertem LiTMP für die Metallierung der chlorierten Verbindungen verlief in THF anders als beim Ferrocen üblich erst ab einer Temperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Die Reaktionsprodukte konnten in sehr guten Ausbeuten von je ca. 95 % erhalten werden. Ein Grund für die guten Ausbeuten ist u. a. die hohe Stabilität der einzelnen Cobaltkomplexe.

Die Molekülstruktur von Pentachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **90** korrespondierte in der Anordnung der vier Phenylringe, welche schaufelrad- oder rotorförmig am Cb-Ring angeordnet waren, mit der von Cyclobutadiencyclopentadienylcobalt(I) **81**.^[43] Die Abstände vom Metall zu den Centroiden des Cp- und Cb-Ringes wurden aufgrund der am Cp-Ring befindlichen elektronenziehenden Substituenten etwas verlängert (Tabelle 81).

Tabelle 81: Vergleich der Bindungslängen in Å zwischen 81 und 90.

Bindung	81 ^[43]	90
Co···Cp ^{Ct}	1.670(4)	1.680
Co···Cb ^{Ct}	1.686(4)	1.710

Der Cyclobutadienring, wie auch von *H. Wang et al.* beschrieben, ist nahezu quadratisch aufgebaut.^[159]

Eine ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Charakterisierung von **81** und **90** in CD₂Cl₂ ergab jeweils eine Verschiebung der einzelnen Signale zu Werten des höheren Feldes bei sinkenden Mess-temperaturen. Während die einzelnen Signale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum beim am Cp-Ring unsubstituierten Derivat **81** bei der Erniedrigung der Temperatur von Raumtemperatur auf -80 °C um je 0.5 ppm zu Werten des höheren Feldes verschoben wurden, ergab sich bei **90** eine Verschiebung in einer unterschiedlichen Größenordnung. Die Signale der ¹³C{¹H}-NMR-Messungen von **81** und **90** in CD₂Cl₂ und deren Verschiebung bei Raumtemperatur und -80 °C sind in Tabelle 82 zusammengefasst.

Tabelle 82: Zusammenfassung der ¹³C{¹H}-NMR-Messungen in ppm von 79 und 85 bei Raumtemperatur und -80 °C in CD₂Cl₂.

Signal	81 (RT)	81 (-80 °C)	81 (Δ)	90 (RT)	90 (-80 °C)	90 (Δ)
<i>i</i> Ph	137.0	136.5	0.5	132.2	131.0	1.2
Ph	129.4	128.9	0.5	129.5	128.5	1.0
Ph	128.5	128.0	0.5	128.8	128.1	0.7
Ph	126.7	126.2	0.5	128.4	127.7	0.7
Cp	83.7	83.2	0.5	91.8	90.4	1.4
Cb	75.6	75.1	0.5	82.0	80.4	1.6

Bei den unterschiedlich starken Verschiebungen der Signale zu Werten des höheren Feldes bei den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **90** bei Raumtemperatur und -80 °C war auffällig, dass die Verschiebung des jeweiligen Signals größer war, je näher die Signale am Cb- oder Cp-Ring lagen. Diese haben mit 1.6 ppm für den Cb- und 1.4 ppm für den Cp-Ring zudem die größte Verschiebung der Signale zu Werten des höheren Feldes.

4.4 Komplexe mit perphenylierten Cyclopentadienylingen

Im abschließenden Teil dieser Arbeit wurden Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylingen dargestellt. Der Schwerpunkt lag auf den perphenylierten Cp-Ringen der Eisen und Cobaltkomplexe. Die Eisenkomplexe wurden von Bromidodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **92** ausgehend mit einem Grignardreagenz bzw. Lithiumorganyl dargestellt (Abbildung 171).

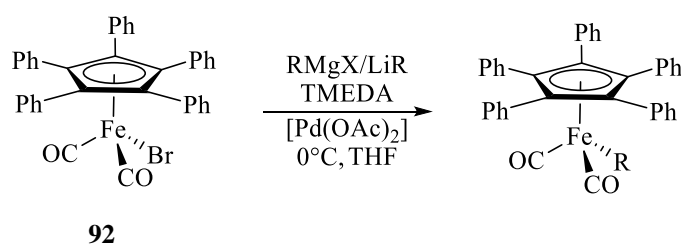


Abbildung 171: Schematische Darstellung der am Cp-Ring perphenylierten Eisenkomplexe; R = Me (**95**), *i*Pr (**96**), Ph (**97**), *n*Bu (**98**); X = Cl, Br.

Bromidodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **92** wurde über die Reaktion von Pentaphenylcyclopentadienylbromid mit Eisenpentacarbonyl synthetisiert.^[146,147] Die Ausbeuten für die Darstellungen von **95** bis **98** lagen mit 59 % bis 73 % niedriger, als bei den vergleichbaren Synthesen der Eisenkomplexe mit einem unsubstituierten Cp-Ring. Die Umsetzung von **92** mit *t*BuLi lieferte im Gegensatz zu der Reaktion mit *n*BuLi nicht das erwünschte Produkt **99**. Dieser Umstand könnte an dem erhöhten sterischem Anspruch der *tert*-Butylgruppe im Vergleich zu den weiteren Substituenten liegen.

Die mit Phenylringen am Cp-Ring perfunktionalisierten Eisenkomplexe wiesen bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm eine blaue Festkörperfluoreszenz auf, wobei diese bei dem Phenylkomplex **97** die höchste Intensität besaß. Dies wurde, wie in Abbildung 172 dargestellt, durch den direkten Vergleich der einzelnen am Cyclopentadienyling perphenylierten Derivate **95** bis **98** bei der parallelen Anregung bei 365 nm besonders deutlich.



Abbildung 172: Festkörperfluoreszenz der Eisenkomplexe mit einem perphenylierten Cyclopentadienylring; Reihenfolge von links: 95 (Me), 96 (*i*Pr), 97 (Ph) und 98 (*n*Bu).

Der vollständig mit Phenylringen funktionalisierte Cobaltkomplex Tetraphenylcyclobutadien-pentaphenylcyclopentadienylcobalt(I) **100** wurde auf demselben Reaktionsweg in einer Ausbeute von 12 % dargestellt, wie die am Cp-Ring unsubstituierte Verbindung **81**. Statt NaCp wurde das über den Lithium/Halogaustausch von Pentaphenylcyclopentadienylbromid mit *n*BuLi frisch synthetisierte Pentaphenylcyclopentadienyllithium(I) **101** verwendet. Die durchgeführte Synthese von Tetraphenylcyclobutadien(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt(I) **100** ist in Abbildung 173 dargestellt.

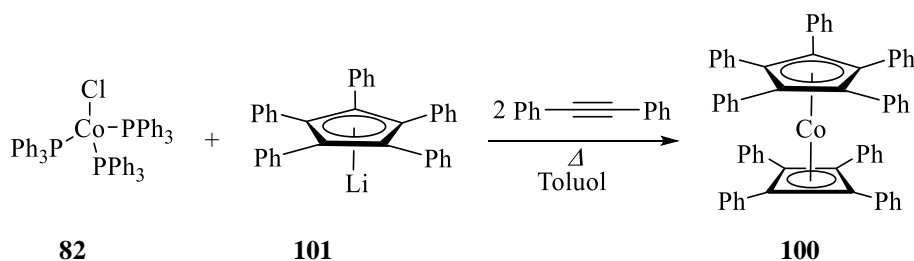


Abbildung 173: Schematische Darstellung des perphenylierten Cobaltkomplexes **100**.

Bei sämtlichen anderen Verbindungen mit einem mit Phenylringen perfunktionalisierten Cp-Ring besaßen die Phenylringe, wie in der Literatur bei ähnlichen Komplexen, eine schaufelradförmige Anordnung.^[159] Im Gegensatz dazu war die Anordnung der Phenylringe von

100 nicht schaufelradförmig, sondern abwechselnd entweder nur leicht oder stark und zusätzlich in unterschiedliche Richtungen gekippt. Bei **100** wiesen die Phenylsubstituenten am Cb-Ring im Vergleich zu Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** und Pentachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **90** mit bis zu 0.472 Å einen außergewöhnlich großen Abstand zu der vom Cb-Ring aufgespannten Ebene auf.

Im Gegensatz zu den Eisenkomplexen wies der Cobaltkomplex bei 365 nm keine Fluoreszenz des Festkörpers auf. In einer verdünnten Diethylether-Lösung konnte allerdings eine schwache blaue Fluoreszenz von Tetraphenylcyclobutadienpentaphenylcyclopentadienylcobalt(I) **100** festgestellt werden (Abbildung 174).

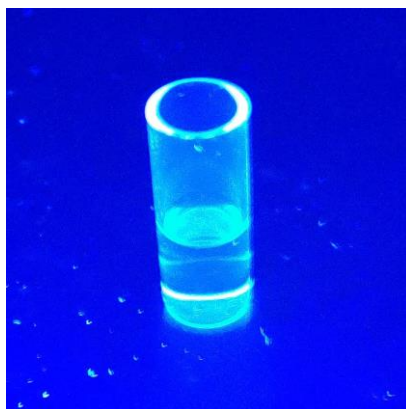


Abbildung 174: Fluoreszenz von Tetraphenylcyclobutadienpentaphenylcyclopentadienylcobalt(I) 100 in Diethylether.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitsweise und analytische Methoden

5.1.1 Allgemeines

Sämtliche im Folgenden durchgeführten Synthesen wurden, sofern nicht anders beschrieben, in zuvor ausgeheizten Glasapparaturen unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Darstellungen mit Mangan(I)- und Eisen(II)-Verbindungen fanden unter Lichtausschluss statt. Die für die Zugabe von Lösungsmittel und flüssigen Reagenzien verwendeten Spritzen und Kanülen wurden vor der Verwendung mit Argon gespült. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich jeweils auf das im Unterschuss zugegebene Reagenz. Für die Kühlung für eine Reaktion bei 0 °C wurde ein Eisbad und bei Temperaturen zwischen 0 °C und -78 °C ein Isopropanol-/Trockeneis-Bad verwendet. Wurde eine Synthese bei Temperaturen unter -78 °C durchgeführt, wurde ein *n*-Hexan-Bad zuerst mithilfe von Trockeneis auf -78 °C und anschließend mit flüssigem Stickstoff auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Die Temperatur wurde jeweils mittels eines Tieftemperaturthermometers überwacht. Die bei den Synthesen und der säulenchromatographischen Aufreinigung verwendeten Lösungsmittel wurden in der Regel mit einer Hochvakuumapparatur ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Bei weniger empfindlichen Proben wurde das verwendete Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer (*Rotavapor RE 111* der Firma Büchi) entfernt. Die Trocknung der Produkte erfolgte jeweils an der Hochvakuumapparatur ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar). Die Aufreinigung von Produktgemischen erfolgte, sofern möglich, mittels Säulenchromatographie mit Kieselgel (Silica; 0.035-0.070 mm, 60 Å, *Acros*) als stationäre Phase. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumplatten der Firma *Merck* (Kieselgel 60 F₂₅₄) verwendet.

Die Einwaage der Edukte erfolgte bei einer Einwaage von über 10 mg an einer *Mettler Toledo PG503-S* ($d = 0.001$ g). Bei kleineren Einwaagen wurde eine *Mettler Toledo PG204* ($d = 0.1$ mg) verwendet. Die Zugabe von flüssigen Edukten erfolgte über Kanülen von *Sterican*[®] und Einwegspritzen von *Norm-Ject*[®]. Die für die säulenchromatographischen Aufreinigungen verwendeten Lösungsmittelgemische wurden über einen 250 mL (± 1 mL) Messzylinder abgemessen und gemischt.

Die photochemischen Darstellungen wurden mit einem Hg-Hochdruckbrenner (*Hanau TQ 150*) im Quarztauchrohr mit Wasserkühlung durchgeführt. Die Edukte wurden in ca. 120 mL THF gelöst, damit die Wasserkühlung des Hg-Hochdruckbrenners zusätzlich als Kühlung der

Reaktionslösung fungierte. Die Reaktionen fanden unter Schutzgasatmosphäre (N_2) statt. Die Gasentwicklung wurde über einen Blasenähler verfolgt und nicht quantifiziert.

5.1.2 Chemikalien und Lösungsmittel

Das für die Darstellungen verwendete unter Schutzgas gelagerte wasserfreie THF wurde von der Firma *Sigma* bezogen. Das für die Ansätze mit Belichtung verwendete THF wurde über Natrium vorgetrocknet, destilliert und über Molekularsieb (3 \AA , *VWR Chemicals*) gelagert. Für die säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurden technische Lösungsmittel ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Die eingesetzten Reagenzien wurden, sofern nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Bei den durchgeführten Darstellungen wurden folgende Lithiumbasen und Grignardreagenzien verwendet:

Lithiumdiisopropylamid (LDA) wurde als 1.0 M Lösung in THF/Hexan der Firma *Sigma* verwendet.

*n*Butyllithium (*n*BuLi) wurde als 2.5 M Lösung in Hexan der Firma *Sigma* verwendet.

*s*Butyllithium (*s*BuLi) wurde als 1.4 M Lösung in Cyclohexan der Firma *Sigma* verwendet.

*t*Butyllithium (*t*BuLi) wurde als 1.7 M Lösung in Pentan der Firma *Sigma* verwendet.

LiTMP wurde vor der Verwendung immer frisch unter Schlenktechnik dargestellt. Dazu wurde bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in THF die äquimolare Menge an *n*BuLi (2.5 M in Hexan) zugetropft und 30 Minuten gerührt.

Phenylmagnesiumchlorid wurde als 2.0 M Lösung in THF der Firma *Sigma* verwendet.

Methylmagnesiumbromid wurde als 3.0 M Lösung in Diethylether der Firma *Sigma* verwendet.

5.1.3 Analytische Methoden

5.1.3.1 NMR-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit angegebenen NMR-spektroskopischen Charakterisierungen wurden an den Geräten *Jeol Eclipse 270+*, *Jeol Eclipse 400+*, *Bruker AV400* und *Bruker AV400TR* durchgeführt. Die Messungen erfolgten, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur. Die chemischen Verschiebungen wurden, wenn möglich, in Bezug auf die jeweils verwendeten

deutierten Lösungsmittel als Referenz angegeben. Die verwendeten Referenzwerte nach Lösungsmitteln waren:^[160]

CDCl₃: 7.26 ppm (¹H-NMR), 77.16 ppm (¹³C{¹H}-NMR)

C₆D₆: 7.16 ppm (¹H-NMR), 128.06 ppm (¹³C{¹H}-NMR)

CD₂Cl₂: 5.32 ppm (¹H-NMR), 54.00 ppm (¹³C{¹H}-NMR).

Die Tieftemperaturmessungen bis -80 °C wurden am *Jeol Eclipse 400+* durchgeführt. Die Auswertung der angefertigten NMR-Spektren erfolgte mit der jeweils aktuell verfügbaren Version von MestreNova. Für die Charakterisierung der beobachteten Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen bzw. deren Kombinationen verwendet:

s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multipllett)

5.1.3.2 Massenspektrometrie

Als Analysemethode wurde DEI⁺ (desorption electron ionisation) verwendet. Massenspektrometrische Analysen wurden an einem *Finnigan MAT 95Q* und einem *Jeol Mstation 700* bei einer Elektronenionisationsspannung von 70 eV durchgeführt. Für die Charakterisierung wurde die Massezahl von dem intensivsten Peak des jeweiligen Isotopenmusters angegeben.

5.1.3.3 Infrarotspektroskopie

Die Produkte wurden entweder als KBr-Pressling unter Argon Schutzgasatmosphäre mit einem *Bruker IFS 66v/S* oder einem *Jasco FT/IR-650* Spektrometer (Diamant-ATR) aufgenommen. Als Wellenzahlen sind die jeweiligen Absorptionsbanden in cm⁻¹ angegeben.

5.1.3.4 UV/VIS-Spektroskopie

Die Produkte wurden in DCM oder Diethylether gelöst in einer Quarzküvette an einem *Jasco V-650* UV/VIS Spektrometer gemessen. Der Messbereich der Messungen lag zwischen 250 und 800 nm.

5.1.3.5 Elementaranalytik

Die Elementaranalysen für C, H, N, S wurden von dem mikroanalytischen Labor der zentralen Analytik des Departments an einem *Elementar Vario el* und einem *Elementar Vario micro* über eine Verbrennungsanalyse durchgeführt.

5.1.3.6 Kristallstrukturanalyse

Die Auswahl und Messung der Kristalle wurde von *Dr. Peter Mayer* durchgeführt. Die Kristallauswahl erfolgte an einem *Leica MZ6* mit Polarisationsseinheit. Die Einkristall-Röntgendiffraktogramme wurden unter Stickstoffatmosphäre an einem *Oxford Diffraction XCalibur 3* Diffraktometer mit Flächendetektion (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator oder Multilayer-Röntgenoptik) bzw. einem *Bruker D8 Venture TXS System* aufgenommen. Die Datensammlung erfolgte unter Nutzung der CRYVALIS CCD Software.^[161] Die Datenreduktion wurde mit Hilfe der CRYVALIS RED Software durchgeführt.^[161] Die Kristallstrukturen wurden über direkte Methoden mit SHELXS-97,^[162] SHELXT,^[163] SUPERFLIP^[164] oder SIR-97,^[165] welche in dem Programm WinGX,^[166] enthalten waren, gelöst und mit SHELXL-2014^[167] durch Differenz-Fourier-Rechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerrate gegen $F_o2\uparrow - F_c2\uparrow$ verfeinert und mit PLATON überprüft.^[168] Die Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmungen sind im Anhang aufgeführt. Die Abbildungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit dem Programm MERCURY erstellt.^[169] Ergab die Untersuchung mit PLATON, dass im Kristall lösungsmittelzugängliche Hohlräume vorhanden waren und diese mehr als 5 % des Volumens ausmachen, wurden die Strukturparameter mit dem Programm SQUEEZE verfeinert. Die Berechnungen von lösungsmittelzugänglichen Kavitäten im Festkörper erfolgten über PLATON.^[168] Die Verfeinerung der Strukturparameter wurde mit dem Programm SQUEEZE durchgeführt.^[170]

5.1.4 Aufarbeitung, Aufreinigung und Kristallisation der Produkte

Anders als in der Literatur beschrieben wurde das bei der Synthese jeweils erhaltene Reaktionsgemisch nicht zum Vernichten von den Resten der eingesetzten Lithiumbasen in Wasser geschüttet.^[87] Stattdessen wurde die Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingengt, mit Diethylether versetzt und durch Silicagel filtriert. Durch diesen Schritt konnten die größten Verunreinigungen auf einem, für die weiteren Darstellungen wichtigen, wasserfreien Weg aufgereinigt werden. Dieser Schritt war besonders wichtig, da schon geringe Mengen Wasser, welche über ein größeres Signal von H₂O in der ¹H-NMR-Spektroskopie nachweisbar waren, zu einem deutlich schlechteren Ergebnis in Ausbeute und Umsatz zum Produkt führten. Für die weitere säulenchromatographische Aufreinigung der Phosphan- und Cobaltderivate wurde das Rohprodukt in *i*Hexan gelöst und auf eine mit Silicagel gepackte Säule aufgetragen. Die sehr kleinen R_f-Werte der Phosphan- und Cobaltverbindungen von 0.01 bis 0.05 in *i*Hexan bei Silicagel als Säulenmaterial waren dabei hilfreich, die durch deren schlechte Löslichkeit in Hexan großen Volumina zu kompensieren. Für das Eluieren vom jeweiligen Produkt wurde dem *i*Hexan eine geringe Menge an Diethylether oder Dichlormethan (DCM) zugesetzt. Der R_f wurde schon durch geringe Mengen von polaren Lösungsmitteln beträchtlich größer. Bei den Umsetzungen mit LDA konnten bei den meisten Umsetzungen praktisch saubere Reaktionsprodukte erhalten und mit geringem Aufwand, sowie einer kleinen Menge an Säulenmaterial aufgereinigt werden. Bei Produktgemischen wurde das Rohprodukt, wie oben beschrieben, mit *i*Hexan auf das Silicagel aufgetragen und anschließend mit einem Gemisch aus *i*Hexan/Diethylether bzw. *i*Hexan/DCM eluiert. Je nach Auftrennbarkeit der einzelnen Fraktionen wurden die verschiedenen Produkte entweder komplett voneinander getrennt oder zur Aufkonzentration fraktioniert aufgefangen.

Die Kristallisation gestaltete sich bei den in dieser Arbeit beschriebenen Produkten im Allgemeinen als recht einfach. Bei den allermeisten Produkten genügte es, zur Kristallisation das Lösungsmittel der gelösten Produkte nach der säulenchromatographischen Aufreinigung langsam im Kühlschrank bei 0 °C abdampfen zu lassen.

5.1.5 Massenspektrometrische Charakterisierung der Mangankomplexe

Eine in dieser Arbeit für die analytische Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen verwendete Methode ist die massenspektrometrische Charakterisierung in Form der Elektronenstoßionisation (EI). Die erhaltenen Spektren bestanden in den meisten Fällen aus einem schwachen Signal für das Produkt und einem deutlich größeren bzw. dem Hauptsignal, bei welchem vom Produkt zwei Carbonylliganden abgespalten wurden. Bei sämtlichen Verbindungen mit Triphenylphosphan als Ligand wurden ebenso, wie auch in der Literatur angegeben, u. a. die drei Signale (PPh_3^+ , PPh_2^+ , PPh^+) erhalten.^[171] Auffällig waren zudem Signale, bei welchen in der Massenspektrometrie eine Kombination aus dem Triphenylphosphan und dem Cyclopentadienylring entstand. Dieses bildete sich ab den zweifach substituierten Verbindungen. Als Beispiel wurden in Tabelle 83 die Signale, welche für die massenspektrometrische Analyse von **24** erhalten wurden, angegeben.

Tabelle 83: Beispiel für die Verteilung der Signale bei der massenspektrometrischen Charakterisierung von **24.**

Signal [m/z]	Summenformel	Signal	Signalstärke [%]
831.8	$[\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{Br}_5\text{MnO}_2\text{P}]$	M^+	2
775.8	$[\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_5\text{MnP}]$	$\text{M}^+ - 2\text{CO}_2$	25
560.9	$[\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{P}]$	$[\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{P}]^+$	5
481.9	$[\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{P}]$	$[\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{P}]^+$	30
262.0	$[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}]$	PPh_3^+	100
183.0	$[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}]$	PPh_2^+	90
108.0	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]$	PPh^+	25

5.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

5.2.1 AAV 1 für die Darstellung von den am Cyclopentadienyling einfach substituierten Verbindungen mittels *n*BuLi

Das zu substituierende Edukt wurde in THF gelöst. Bei -78 °C wurde *n*BuLi (1.2 eq) tropfenweise zugegeben und 2 h gerührt. Zu der gelben Lösung wurden bei -78 °C 1.2 eq des jeweiligen Elektrophils zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Nachdem die erhaltene Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert. Das Entfernen des Lösungsmittels führte zu den Rohprodukten, aus welchen durch eine säulenchromatographisch Aufreinigung über Silicagel die gewünschten Produkte erhalten werden konnten.

5.2.2 AAV 2 für die Darstellung der Phosphanverbindungen über Belichtung

Es wurden die jeweilige Carbonylverbindung (1 eq) und Phosphan (1.2 eq) in 120 mL THF gelöst. Die gelbe Lösung wurde bei Raumtemperatur für 6 h mit dem Hg-Hochdruckbrenner belichtet, wobei sich die Lösung rot färbte und eine Gasentwicklung einsetzte. Anschließend wurde die Lösung über Nacht gerührt. Von der erhaltenen gelb-orangen Lösung wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Diethylether gelöst. Die Lösung wurde durch eine kurze Säule mit Silicagel filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Niederschlag wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst das Rohprodukt vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das gewünschte Produkt erhalten.

5.2.3 AAV 3 für die Darstellung der am Cyclopentadienylring mehrfach substituierten Verbindungen mittels LDA

Das Edukt wurde in THF gelöst. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde LDA tropfenweise zugegeben und 2 h gerührt. Zu der gelben Lösung wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ das jeweilige Elektrophil zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Nachdem die erhaltene Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingeeengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert. Das Entfernen des Lösungsmittels führte zu den Rohprodukten, aus welchen durch eine säulenchromatographische Aufreinigung über Silicagel die gewünschten Produkte erhalten werden konnten.

5.2.4 AAV 4 für die Darstellung der am Cyclopentadienylring mehrfach substituierten Verbindungen mittels LiTMP

Das Edukt wurde in THF gelöst. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine Lösung aus *n*BuLi, TMP und THF, welche 30 min. bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt wurde, tropfenweise zugegeben und 2 h gerührt. Zu der gelben Lösung wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ das jeweilige Elektrophil zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Nachdem die erhaltene Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingeeengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert. Das Entfernen des Lösungsmittels führte zu den Rohprodukten, aus welchen durch eine säulenchromatographische Aufreinigung über Silicagel die gewünschten Produkte erhalten werden konnten.

5.2.5 AAV 5 für die Substitution von einem bzw. zwei Bromatomen

Die Bromverbindung wurde in THF gelöst. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde *n*BuLi (1.0 eq pro substituiertes Brom) tropfenweise zugegeben und 1 h gerührt. Zu der gelben Lösung wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ das jeweilige Elektrophil zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Nachdem die erhaltene Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingeeengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert. Das Entfernen des Lösungsmittels führte zu den Rohprodukten, aus welchen durch eine säulenchromatographische Aufreinigung über Silicagel die gewünschten Produkte erhalten werden konnten.

5.2.6 AAV 6 für die Darstellung von Alkyl/Aryldicarbonylcyclopentadienyl-eisen(II)

Dicarbonylcyclopentadienylidodoeisen(II), Palladium(II)acetat (0.1 eq) und TMEDA wurden in THF gelöst. Bei 0 °C wurde die jeweilige Grignardverbindung tropfenweise zugegeben und 1 h gerührt. Dabei färbte sich die Reaktionslösung von dunkelviolettschwarz nach gelb-braun. Nachdem die erhaltene Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingeeengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan zum Produkt aufgereinigt.

5.2.7 AAV 7 für die Darstellung von den am Cyclopentadienylring einfach substituierten Verbindungen mittels *n*BuLi

Das zu substituierende Edukt wurde in THF gelöst. Bei -78 °C wurde *s*BuLi (1.2 eq) tropfenweise zugegeben und 2 h gerührt. Zu der gelben Lösung wurden bei -78 °C 1.2 eq des jeweiligen Elektrophils zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Nachdem die erhaltene Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingeeengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert. Das Entfernen des Lösungsmittels führte zu den Rohprodukten, aus welchen durch eine säulenchromatographische Aufreinigung über Silicagel die gewünschten Produkte erhalten werden konnten.

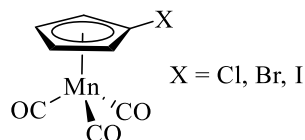
5.2.8 AAV 8 für die Darstellung der am Cyclopentadienylring mehrfach substituierten Cyclopentadienylcyclobutadienylcobalt(I)-Verbindungen mittels LiTMP

Das Edukt wurde in THF gelöst. Bei -20 °C wurde eine Lösung aus *n*BuLi, TMP und THF, welche 30 min. bei 0 °C gerührt wurde, tropfenweise zugegeben und 4 h gerührt. Zu der gelben Lösung wurde bei -78 °C das jeweilige Elektrophil zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Nachdem die erhaltene Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingeeengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert. Das Entfernen des

Lösungsmittels führte zu den Rohprodukten, aus welchen durch eine säulenchromatographische Aufreinigung über Silicagel die gewünschten Produkte erhalten werden konnten.

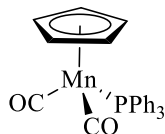
5.3 Darstellung einiger verwendeter Edukte

5.3.1 Darstellung der monohalogenierten Cymantrenderivate



Nach **AAV 1** wurde Cymantren **1** in THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*BuLi (1.2 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden Hexachlorethan für die Chlorierung, Pentabrom-, Tetrabrom- und Dibromtetrachlorethan für die Bromierung sowie elementares Iod für die Iodierung verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgereinigt. Als Produkte wurden gelbe Öle erhalten, welche zu ca. 99 % aus dem Produkt und zu 1 % aus dem Edukt bestanden.^[75]

5.3.2 Darstellung von Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2**



Nach **AAV 2** wurde 3.00 g Cymantren **1** (14.7 mmol) und 4.20 g Triphenylphosphan (16.0 mmol) in 120 mL THF bei Raumtemperatur für 8 h belichtet. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden 3.90 g (8.90 mmol, 61 %) Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** als gelber Feststoff erhalten. Des Weiteren konnten 0.57 g (2.79 mmol, 19 %) des nicht umgesetzten Eduktes zurückgewonnen werden.^[68]

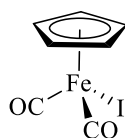
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.57 - 7.20$ (m, 15H), 4.31 (s, 5H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): $\delta = 232.8$ (d, $J = 26.8$ Hz), 138.2 (d, $J = 40.3$ Hz), 133.0 (d, $J = 10.6$ Hz), 129.6 (d, $J = 2.4$ Hz), 128.2 (d, $J = 9.4$ Hz), 82.7.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): $\delta = 93.1$.

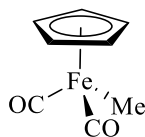
IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 1920, 1857.

5.3.3 Darstellung von Dicarboxylcyclopentadienylidoeisen(II) **60**



Die Darstellung von Dicarboxylcyclopentadienylidoeisen(II) **60** erfolgte analog zur Literaturvorschrift von *T. S. Piper et al.* über den Zweikernkomplex Bis(dicarboxylcyclopentadienylidoeisen) aus Eisenpentacarbonyl.^[115]

5.3.4 Darstellung von Dicarboxylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58**

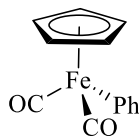


Nach **AAV 6** wurden 0.50 g Dicarboxylcyclopentadienylidoeisen(II) **60** (1.65 mmol), 0.04 g Pd(OAc)₂ (0.18 mmol), 0.05 mL TMEDA (0.22 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 1.00 mL Methylmagnesiumbromid (3.00 mmol) umgesetzt. Nach der, wie in **AAV 6** beschriebenen Aufarbeitung des Rohprodukts, wurden 0.25 g Dicarboxylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58** (1.30 mmol, 79 %) als gelber Feststoff erhalten.^[117]

¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ = 4.74 (s, 5H), 0.16 (s, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 68 MHz): δ = 217.5, 85.2, -23.3.

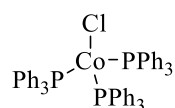
5.3.5 Darstellung von Dicarboxylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59**



Nach **AAV 6** wurden 0.30 g Dicarboxylcyclopentadienylidoeisen(II) **60** (0.99 mmol), 0.02 g Pd(OAc)₂ (0.09 mmol), 0.03 mL TMEDA (0.20 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 1.70 mL Phenylmagnesiumchlorid (1.7 mmol) umgesetzt. Nach der, wie in **AAV 6** beschriebenen Aufarbeitung des Rohprodukts, wurden 0.22 g Dicarboxylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59** (0.87 mmol, 87 %) als gelber Feststoff erhalten.^[117]

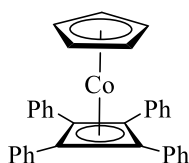
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.49 - 7.47 (m, 2H), 7.02 - 6.93 (m, 3H), 4.88 (s, 5H).

5.3.6 Darstellung von Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) **82**



Die Darstellung von **82** erfolgte analog zur Literaturvorschrift von *M. Aresta et al.* aus der Reaktion von Cobalt(II)chlorid mit drei Äquivalenten Triphenylphosphan und Natriumborhydrid in Ethanol. **82** wurde vor der Verwendung frisch synthetisiert.^[138]

5.3.7 Darstellung von Cyclopentadienyl(tetraphenylcyclobutadien)cobalt(I) **81**



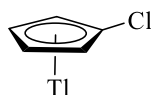
a) Darstellung aus Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) **82**

Die Darstellung von **81** erfolgte analog zur Literaturvorschrift von *H. V. Nguyen et al.* aus der Reaktion von Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) **82** mit Cyclopentadienylnatrium(I) und zwei Äquivalenten Diphenylacetylen in Toluol.^[60]

b) Darstellung aus Dicarboxylcyclopentadienylcobalt(I) **83**

Die Darstellung von **81** erfolgte analog zur Literaturvorschrift von *M. D. Rausch et al.* aus der Reaktion von Dicarboxylcyclopentadienylcobalt(I) **83** mit zwei Äquivalenten Diphenylacetylen in *p*-Xylol.^[133]

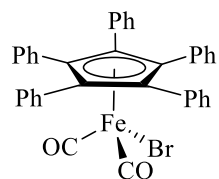
5.3.8 Darstellung von Chlorcyclopentadienylthallium(I) **85**



Die Darstellung von Chlorcyclopentadienylthallium(I) **85** erfolgte analog zur Literaturvorschrift von *B. G. Conway* und *M. D. Rausch* über die Reaktion von Cyclopentadienylthallium, *N*-Chlor-succinimid und Thalliummethoxid.^[66]

5.3.9 Darstellung von Bromidodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II)

92

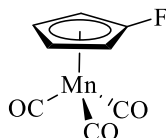


Die Darstellung von Bromidodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **92** erfolgte analog zu den Literaturvorschriften von *K. Ziegler et al.* und *S. McVey et al.* aus Eisenpentacarbonyl und Brompentaphenylcyclopentadien.^[146]

5.4 Darstellung von Phosphanderivaten von Cymantren 1

5.4.1 Darstellung der Fluorderivate von 2

5.4.1.1 Darstellung von Fluorcymantren 5



Nach **AAV 1** wurden 0.30 g Cymantren **1** (1.47 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.63 mL *n*BuLi (1.6 mL, 1.1 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.79 g *N*-Fluorbenzolsulfonimid (2.50 mmol, 1.7 eq) verwendet.

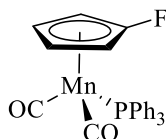
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgereinigt. Als Produkt wurden 0.28 g eines gelben Öls erhalten, welches zu 95 % aus Fluorcymantren **5** (0.26 g, 1.19 mmol, 81 %) und zu 5 % aus nicht umgesetztem Edukt bestand.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4.71$ (2H), 4.45 (2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 223.9$, 143.9, (d, $J = 276$ Hz), 66.8 (d, $J = 13$ Hz), 75.9 (d, $J = 4$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 376 MHz): $\delta = -164.96$.

5.4.1.2 Darstellung von Dicarboxyl(fluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) 6



a) aus Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2**

Nach **AAV 1** wurden 0.30 g Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** (0.68 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.33 mL *n*BuLi (0.82 mmol, 1.2 eq) umgesetzt.

Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde die Reaktionslösung 3 h unter aufwärmender Lösung (bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerührt. Als Elektrophil wurden 0.32 g *N*-Fluorbenzolsulfonimid (1.02 mmol, 1,5 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.16 g (0.35 mmol, 51 %) Dicarboxyl(fluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **6** als gelber Feststoff erhalten.

b) aus Fluorcymantren **5**

Alternativ konnte **6** nach **AAV 2** aus 0.50 g Fluorcymantren **5** (2.25 mmol) und 2.60 g Triphenylphosphan (2.25 mmol) in 120 mL THF dargestellt werden. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden 0.6 g (1.31 mmol, 58 %) Dicarboxyl(fluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **6** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.46 - 7.33 (15H), 4.23 (2H), 3.94 (2H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 231.6 (d, J = 23.6 Hz), 142.9 (d, J = 271.1 Hz), 137.7 (d, J = 40.8 Hz), 133.1 (d, J = 10.5 Hz), 129.8, 128.34 (d, J = 9.4 Hz), 76.1 (d, J = 4.0 Hz), 67.5 (dd, J = 14.2, 5.5 Hz).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376 MHz): δ = -171.10.

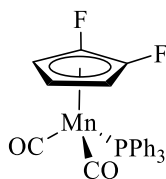
³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 91.57.

IR (KBr; cm⁻¹): ν (CO) = 1938, 1870.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 456.2 (M⁺, 8), 400.3 (M⁺ - 2 CO, 100), 262.2 (PPh₃⁺, 12), 183.1 (PPh₂⁺, 25), 108.0 (PPh⁺, 5).

EA (CHNS; %): berechnet für C₂₅H₁₉FMnO₂P: C 65.80, H 4.20; gefunden: C 65.72, H 4.53.

5.4.1.3 Darstellung von Dicarbonyl(1,2-difluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **7**



Nach **AAV 3** wurden 0.40 g Dicarbonyl(fluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **6** (0.88 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.88 mL LDA (0.88 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.28 g *N*-Fluorbenzolsulfonimid (0.90 mmol, 1.0 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.31 g (0.65 mmol, 74 %) Dicarbonyl(1,2-difluorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **7** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.66 - 7.20$ (15H), 4.31 (2H), 3.48 (1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 230.5$ (d, $J = 22.6$ Hz), 137.1 (d, $J = 41.7$ Hz), 133.1 (d, $J = 10.2$ Hz), 129.9, 128.4 (d, $J = 9.1$ Hz), 127.6 (dd, $J = 272.4, 10.9$ Hz), 67.7, 62.7.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 254 MHz): $\delta = -188.02$.

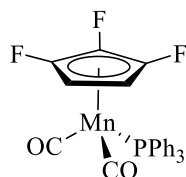
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 68 MHz): $\delta = 88.5$.

IR (KBr; cm^{-1}): ν (CO) = 1940, 1878.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 474.1 (M^+ , 9), 416.2 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 100), 325.2 ($\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{P}^+$, 13), 262.2 (PPh_3^+ , 30), 183.1 (PPh_2^+ , 40), 108.0 (PPh^+ , 12).

EA (CHNS; %): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{MnO}_2\text{P}$: C 63.31, H 3.83; gefunden: C 63.16, H 3.77.

5.4.1.4 Darstellung von Dicarboxyl(1,2,3-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **8**



Nach **AAV 3** wurden 0.30 g Dicarboxyl(1,2-difluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **7** (0.63 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.63 mL LDA (0.63 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.20 g *N*-Fluorbenzolsulfonimid (0.63 mmol, 1.0 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.20 g (0.41 mmol, 65 %) Dicarboxyl(1,2,3-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **8** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.47 - 7.36$ (15H), 3.44 (2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 229.0$ (d, $J = 22.5$ Hz), 136.6 (d, $J = 42.3$ Hz), 133.1 (d, $J = 10.9$ Hz), 130.1 (d, $J = 2.3$ Hz), 128.5 (d, $J = 9.9$ Hz), 123.8 (ddd, $J = 276.1, 8.2, 3.9$ Hz), 114.7 (dt, $J = 274.2, 11.2$ Hz), 53.2 (dd, $J = 8.3, 4.6$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 376 MHz): $\delta = -187.80$ (d, $J = 18.0$ Hz, 2F), -203.69 (td, $J = 17.9, 3.7$ Hz, 1F).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 87.75$.

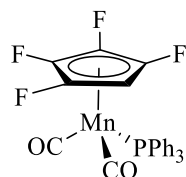
IR (KBr; cm^{-1}): ν (CO) = 1946, 1887.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 492.0 (M^+ , 8), 436.0 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 72), 343.1 ($\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{FP}^+$, 24), 262.0 (PPh_3^+ , 58), 183.0 (PPh_2^+ , 54), 108.0 (PPh^+ , 16).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 492.0299, gef.: 492.2163 (M^+).

EA (CHNS; %): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{MnO}_2\text{P}$: C 60.99, H 3.48; gefunden: C 60.82, H 3.67.

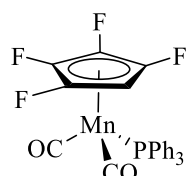
5.4.1.5 Versuchte Darstellung von Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadienyl)-triphenylphosphanmangan(I) **9** mit NFSI



Nach **AAV 3** wurden 0.15 g Dicarboxyl(1,2,3-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **8** (0.30 mmol) in 8 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.30 mL LDA (0.30 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.19 g *N*-Fluorbenzolsulfonimid (0.60 mmol, 2.0 eq) verwendet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt.

Als Reaktionsprodukt wurde hauptsächlich das Edukt zurückgewonnen. Des Weiteren bildete sich, neben einer sehr geringen Menge an Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadienyl)-triphenylphosphanmangan(I) **9**, ein Nebenprodukt, bei welchem sich laut der massenspektrometrischen Analyse Benzolsulfon als Elektrophil an den Cp-Ring addiert hatte.

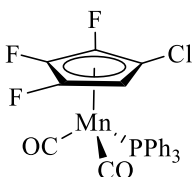
5.4.1.6 Versuchte Darstellung von Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadienyl)-triphenylphosphanmangan(I) **9** mit Xenondifluorid



Nach **AAV 3** wurden 0.05 g Dicarboxyl(1,2,3-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **8** (0.10 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.10 mL LDA (0.10 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.02 g Xenondifluorid (0.10, 1.0 eq) verwendet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt.

Als Reaktionsprodukt wurde ausschließlich das Edukt zurückgewonnen.

5.4.1.7 Darstellung von Dicarboxyl(1-chlor-2,3,4-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **11**



Nach **AAV 3** wurden 30 mg Dicarboxyl(1,2,3-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **8** (0.06 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.06 mL LDA (0.06 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.02 g Hexachlorethan (0.10 mmol, 1.7 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 25 mg (0.05 mmol, 83 %) Dicarboxyl(1-chlor-2,3,4-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **11** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 7.55 - 7.51 (6H), 7.01 - 6.96 (9H), 3.32 (1H).

¹⁹F-NMR (C₆D₆, 376 MHz): δ = -191.64 (tdd, J = 21.6, 6.5, 2.3 Hz, 1F), -194.56 (dd, J = 21.8, 17.7 Hz, 1F), -204.76 (ddd, J = 20.8, 17.5, 2.9 Hz, 1F).

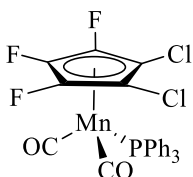
³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 162 MHz): δ = 85.3.

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 1957, 1900.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 526.0 (M⁺, 8), 469.9 (M⁺ - 2 CO, 70), 377.0 (C₂₃H₁₆ClFP⁺, 10), 361.0 (C₂₃H₁₆F₂P⁺, 50), 262.0 (PPh₃⁺, 90), 183.0 (PPh₂⁺, 100), 108.0 (PPh⁺, 26).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 525.9909, gef.: 525.9912 (M⁺).

5.4.1.8 Darstellung von Dicarbonyl(1,2-dichlor-3,4,5-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **12**



Nach **AAV 3** wurden 25 mg Dicarbonyl(1-chlor-2,3,4-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **11** (0.05 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.05 mL LDA (0.05 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 36 mg Hexachlorethan (0.10 mmol, 2.0 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 20 mg (0.04 mmol, 80 %) Dicarbonyl(1,2-dichlor-3,4,5-trifluorocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **12** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.46 - 7.39 (15H).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376 MHz): δ = -195.66 (d, J = 19.8 Hz, 2F), -206.73 (t, J = 20.6 Hz, 1F).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 81.4.

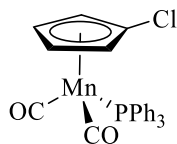
IR (KBr; cm⁻¹): ν (CO) = 1962, 1903.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 559.9 (M⁺, 4), 503.9 (M⁺ - 2 CO, 20), 395.0 (C₂₃H₁₅ClF₂P⁺, 16), 379.0 (C₂₃H₁₅F₃P⁺, 22), 360.0 (C₂₃H₁₅F₂P⁺, 10), 262.0 (PPh₃⁺, 100), 183.0 (PPh₂⁺, 78), 108.0 (PPh⁺, 18).

5.4.2 Darstellung der Chlorderivate von **2**

5.4.2.1 Darstellung von Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I)

14



a) aus Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2**

Nach **AAV 1** wurden 0.20 g Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** (0.46 mmol) in 4 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.35 mL *n*BuLi (0.88 mmol, 1.9 eq) umgesetzt. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde die Reaktionslösung 3 h unter aufwärmender Lösung (bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerührt. Als Elektrophil wurden 0.23 g Hexachlorethan (0.95 mmol, 2.1 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.16 g eines gelben Feststoffes erhalten, welches zu 94 % aus Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **14** (0.15 g, 0.32 mmol, 69 %) und zu 6 % aus nicht umgesetztem Edukt bestand.

b) aus Chlorcymantren **13**

Alternativ konnte **14** nach **AAV 2** aus 0.27 g Chlorcymantren **13** (1.13 mmol) und 0.31 g Triphenylphosphan (1.18 mmol, 1.0 eq) in 120 mL THF dargestellt werden.

Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden 0.27 g (0.57 mmol, 51 %) Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **14** als gelber Feststoff erhalten.

c) aus Chlorcymantren **13** mit Trimethylamin-*N*-oxid

Alternativ wurden 0.10 g Chlorcymantren **13** (0.42 mmol), 0.06 g Trimethylamin-*N*-oxid-Dihydrat (0.54 mmol) und 0.13 g Triphenylphosphan (0.50 mmol) in 20 mL THF gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei färbte sich die Reaktionslösung neben der einsetzenden

Gasentwicklung von gelb nach gelb-braun. Nachdem die erhaltene Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde. Zunächst wurde das nicht reagierte Edukt mit *i*Hexan eluiert. Anschließend wurde das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.04 g (0.11 mmol, 26 %) an nicht umgesetzten Edukt und 0.02 g (0.04 mmol, 10 %) Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **14** als gelber Feststoff erhalten.

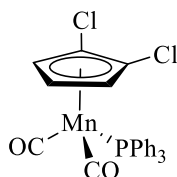
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.49 - 7.35 (m, 15H), 4.48 (q, J = 2.0 Hz, 2H), 4.00 (q, J = 2.3 Hz, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 231.8 (d, J = 23.5 Hz), 137.7 (d, J = 41.2 Hz), 133.0 (d, J = 10.5 Hz), 129.8, 128.4 (d, J = 9.6 Hz), 101.3, 81.5, 81.0.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 91.8.

IR (KBr; cm⁻¹): ν (CO) = 1939, 1875.

5.4.2.2 Darstellung von Dicarboxyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **15**



Nach **AAV 3** wurden 0.37 g Dicarboxyl(chlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **14** (0.78 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.86 mL LDA (0.86 mmol, 1.1 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.22 g Hexachlorethan (0.95 mmol, 1.2 eq) verwendet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.33 g (0.65 mmol, 83 %) Dicarboxyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **15** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.49 - 7.34 (15H), 4.34 (2H), 3.71 (1H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 230.7 (d, J = 23.3 Hz), 137.0 (d, J = 41.6 Hz), 133.0 (d, J = 10.7 Hz), 130.0 (d, J = 2.6 Hz), 128.4 (d, J = 9.5 Hz), 98.8, 79.6 (d, J = 7.9 Hz), 79.1 (d, J = 3.3 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 90.1.

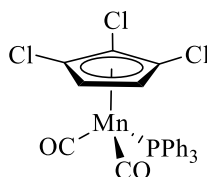
IR (KBr; cm⁻¹): ν (CO) = 1937, 1880.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 506.2 (M⁺, 6), 450.2 (M⁺ - 2 CO, 100), 325.2 (C₂₃H₁₈P⁺, 34), 262.2 (PPh₃⁺, 36), 183.1 (PPh₂⁺, 70), 108.0 (PPh⁺, 12).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 502.9802, gef.: 505.9789 (M⁺).

EA (CHNS; %): berechnet für C₂₅H₁₈Cl₂MnO₂P: C 59.20, H 3.58; gefunden: C 59.13, H 3.77.

5.4.2.3 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **16**



Nach **AAV 3** wurden 0.28 g Dicarbonyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **15** (0.55 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.61 mL LDA (0.61 mmol, 1.1 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.17 g Hexachlorethan (0.70 mmol, 1.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.25 g (0.46 mmol, 84 %) Dicarbonyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **16** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.49 - 7.33 (15H), 3.90 (2H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 229.7 (d, J = 23.6 Hz), 136.5 (d, J = 42.1 Hz), 133.1 (d, J = 10.5 Hz), 130.1, 128.5 (d, J = 10.1 Hz), 98.42, 95.0, 77.3.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 88.6.

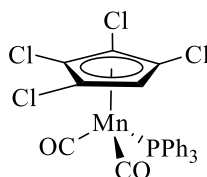
IR (KBr; cm⁻¹): ν (CO) = 1937, 1881.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 540.2 (M⁺, 2), 484.2 (M⁺ - 2 CO, 70), 358.1 (C₂₃H₁₆CIP⁺, 20), 324.1 (C₂₃H₁₇P⁺, 16), 262.1 (PPh₃⁺, 80), 183.0 (PPh₂⁺, 100), 108.0 (PPh⁺, 20).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 539.9412, gef.: 539.9401 (M⁺).

EA (CHNS; %): berechnet für C₂₅H₁₇Cl₃MnO₂P: C 55.43, H 3.16; gefunden: C 55.20, H 3.30.

5.4.2.4 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **18**



0.05 g Dicarbonyl(pentachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **17** (0.08 mmol) wurden in 10 mL THF gelöst. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde 0.05 mL *t*BuLi (0.08 mmol, 1.0 eq) tropfenweise zugegeben und 1,5 h gerührt. Zu der gelben Lösung wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.5 mL Methanol zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Nachdem die erhaltene Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert. Durch das Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt erhalten. Dieses wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.03 g (0.05 mmol, 65 %) Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **18** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.50 - 7.37$ (15H), 4.10 (1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 229.2$ (d, $J = 23.7$ Hz), 135.1 (d, $J = 42.7$ Hz), 133.6 (d, $J = 10.7$ Hz), 130.2, 128.4 (d, $J = 9.8$ Hz), 96.8, 94.3, 75.6.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 85.5$.

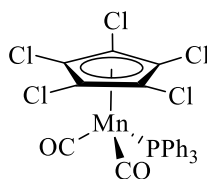
IR (KBr; cm^{-1}): ν (CO) = 1952, 1896.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 576.2 (M^+ , 2), 520.1 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 40), 392.1 ($\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{P}^+$, 12), 358.1 ($\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{ClP}^+$, 22), 262.1 (PPh_3^+ , 90), 183.0 (PPh_2^+ , 100), 108.0 (PPh^+ , 22).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 573.9023, gef.: 573.9014 (M^+).

EA (CHNS; %): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{MnO}_2\text{P}$: C 52.12, H 2.80; gefunden: C 52.39, H 2.94.

5.4.2.5 Darstellung von Dicarboxyl(pentachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **17**



Nach **AAV 3** wurden 0.23 g Dicarboxyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **16** (0.42 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.75 mL LDA (0.75 mmol, 1.8 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.19 g Hexachlorethan (0.80 mmol, 1.9 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.19 g (0.31 mmol, 74 %) Dicarboxyl(pentachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **17** als gelber Feststoff erhalten. Des Weiteren konnten 0.04 g (0.07 mmol, 18 %) des nicht umgesetzten Eduktes und eine geringe Menge an Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **18** zurückgewonnen werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.53 - 7.36 (m, 15H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 228.7 (d, J = 20.5 Hz), 134.1^[XXI], 133.7 (d, J = 11.0 Hz), 130.3, 128.5 (d, J = 10.0 Hz), 93.8.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 68 MHz): δ = 228.7 (d, J = 19.9 Hz), 133.9 (d, J = 42.7 Hz), 133.7 (d, J = 10.8 Hz), 130.3 (d, J = 2.2 Hz), 128.5 (d, J = 9.9 Hz), 93.8.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 82.5.

IR (KBr; cm⁻¹): ν (CO) = 1968, 1917.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 609.8.0 (M⁺, 1), 553.8 (M⁺ - 2 CO, 10), 426.9 (C₂₃H₁₅Cl₃P⁺, 8), 392.0 (C₂₃H₁₅Cl₂P⁺, 16), 262.0 (PPh₃⁺, 70), 183.0 (PPh₂⁺, 100), 108.0 (PPh⁺, 30).

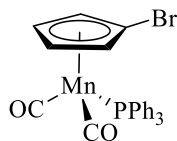
HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 609.8603, gef.: 609.8646 (M⁺).

EA (CHNS; %): berechnet für C₂₅H₁₅Cl₅MnO₂P: C 49.18, H 2.48; gefunden: C 49.54, H 2.65.

[XXI] rechtes Signal vom Dublett von weiterem Signal überdeckt.

5.4.3 Darstellung der Bromderivate von **2**

5.4.3.1 Darstellung von Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20**



a) aus Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2**

Nach **AAV 1** wurden 0.30 g Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** (0.68 mmol) in 4 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.32 mL *n*BuLi (0.80 mmol, 1.2 eq) umgesetzt.

Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde die Reaktionslösung 3 h unter aufwärmender Lösung (bis -30 °C) gerührt. Als Elektrophil wurden 0.29 g Dibromtetrachlorethan (0.90 mmol, 1.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.24 g eines gelben Feststoffes erhalten, welcher zu 64 % Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** und zu 36 % aus nicht umgesetztem Edukt bestand.

c) aus Bromcymantren **19**

Alternativ konnte **20** nach **AAV 2** aus 0.39 g Bromcymantren **19** (1.38 mmol) und 0.38 g Triphenylphosphan (1.45 mmol, 1.1 eq) in 120 mL THF dargestellt werden.

Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden 0.34 g (0.66 mmol, 48 %) Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ = 7.55 - 7.21 (15H), 4.52 (2H), 4.01 (2H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 231.8 (d, *J* = 24.2 Hz), 137.7 (d, *J* = 41.0 Hz), 133.0 (d, *J* = 10.5 Hz), 129.8, 128.4 (d, *J* = 9.5 Hz), 84.5, 83.6, 82.80.

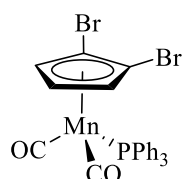
³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 109 MHz): δ = 91.8.

IR (KBr; cm^{-1}): ν (CO) = 1933, 1868.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 516.2 (M^+ , 6), 460.2 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 100), 262.2 (PPh_3^+ , 14), 183.1 (PPh_2^+ , 35), 108.1 (PPh^+ , 5).

EA (CHNS; %): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{BrMnO}_2\text{P}$: C 58.05, H 3.70; gefunden: C 58.81, H 3.84.

5.4.3.2 Darstellung von 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **21**



Nach **AAV 3** wurden 0.31 g Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** (0.60 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78°C mit 0.66 mL LDA (0.66 mmol, 1.1 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.32 g Pentabromethan (0.75 mmol, 1.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.27 g (0.45 mmol, 75 %) 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **21** als gelber Feststoff erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3 , 270 MHz): δ = 7.52 - 7.31 (15H), 4.42 (2H), 3.73 (1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 231.0 (d, J = 23.8 Hz), 137.1 (d, J = 41.5 Hz), 133.1 (d, J = 10.6 Hz), 130.0, 128.46 (d, J = 9.6 Hz), 86.5, 83.4 (d, J = 7.3 Hz), 82.2.

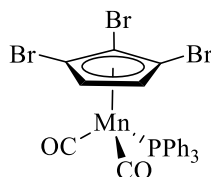
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 109 MHz): δ = 90.2.

IR (KBr; cm^{-1}): ν (CO) = 1941, 1880.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 620.0 (M^+ , 10), 540.1 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 80), 325.1 ($\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{P}^+$, 40), 262.1 (PPh_3^+ , 80), 183.0 (PPh_2^+ , 100), 108.0 (PPh^+ , 20).

EA (CHNS; %): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{MnO}_2\text{P}$: C 50.37, H 3.04; gefunden: C 50.25, H 3.37.

5.4.3.3 Darstellung von 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **22**



Nach **AAV 3** wurden 0.26 g 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **21** (0.43 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.45 mL LDA (0.45 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.21 g Pentabromethan (0.50 mmol, 1.2 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.23 g (0.34 mmol, 79 %) 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **22** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ = 7.53 - 7.33 (15H), 4.01 (2H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 230.4 (d, J = 22.3 Hz), 136.6 (d, J = 42.2 Hz), 133.1 (d, J = 10.6 Hz), 130.1, 128.5 (d, J = 9.6 Hz), 87.2, 86.0, 82.7.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 88.7.

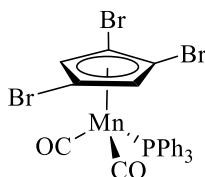
IR (KBr; cm⁻¹): ν (CO) = 1950, 1890.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 675.9 (M⁺, 2), 617.9 (M⁺ - 2 CO, 40), 324.1 (C₂₃H₁₇P⁺, 40), 262.2 (PPh₃⁺, 70), 183.1 (PPh₂⁺, 100), 108.0 (PPh⁺, 30).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 671.7897, gef.: 671.7885 (M⁺).

EA (CHNS; %): berechnet für C₂₅H₁₇Br₃MnO₂P: C 44.48, H 2.54; gefunden: C 44.74, H 2.62.

5.4.3.4 Darstellung von 1,2,4-Tribromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **25**



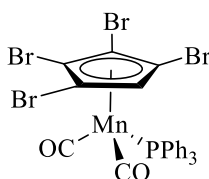
Nach **AAV 5** wurden 0.03 g Pentabromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **24** (0.04 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.03 mL *n*BuLi (0.07 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.1 mL Methanol verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.02 g (0.03 mmol, 74 %) 1,2,4-Tribromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **25** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.56 - 7.35$ (15H), 4.48 (2H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 109 MHz): $\delta = 87.1$.

5.4.3.5 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **23**



Nach **AAV 5** wurden 0.05 g Pentabromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **24** (0.06 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.04 mL *n*BuLi (0.06 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.5 mL Methanol verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.04 g (0.05 mmol, 88 %) 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **23** als gelber Feststoff erhalten.

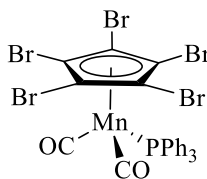
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.61 - 7.30$ (15H), 4.19 (1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 135.1$ (d, $J = 42.6$ Hz), 133.7 (d, $J = 10.5$ Hz), 130.2, 128.4 (d, $J = 9.8$ Hz), 86.7, 86.6, 83.7.^[XXII]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 85.59$.

IR (KBr; cm^{-1}): ν (CO) = 1950, 1890.

5.4.3.6 Darstellung von Pentabromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **24**



Nach **AAV 3** wurden 0.54 g 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **22** (0.80 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 1.76 mL LDA (1.76 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.59 g Dibromtetrachlorethan (1.80 mmol, 2.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.56 g (0.67 mmol, 84 %) Pentabromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **24** als gelber Feststoff erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.58 - 7.36$ (15H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 229.9$ (d, $J = 24.3$ Hz), 133.9 (d, $J = 10.7$ Hz), 133.47^[XXIII], 130.3 (d, $J = 2.3$ Hz), 128.4 (d, $J = 9.9$ Hz), 87.5.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 68 MHz): $\delta = 229.9$ (d, $J = 26.5$ Hz), 133.9 (d, $J = 10.6$ Hz), 133.7 (d, $J = 42.6$ Hz), 130.3 (d, $J = 2.4$ Hz), 128.4 (d, $J = 9.9$ Hz), 87.5.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 82.6$.

IR (KBr; cm^{-1}): ν (CO) = 1950, 1890.

[XXII] Carbonylsignal konnte nicht beobachtet werden.

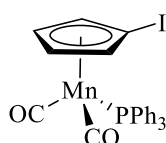
[XXIII] linkes Signal vom Dublett von weiterem Signal überdeckt.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 831.8 (M^+ , 2), 775.8 ($M^+ - 2 \text{ CO}$, 25), 560.9 ($\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{P}^+$, 5), 481.9 ($\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{P}^+$, 30), 262.0 (PPh_3^+ , 100), 183.0 (PPh_2^+ , 90), 108.0 (PPh^+ , 25).

EA (CHNS; %): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{Br}_5\text{MnO}_2\text{P}$: C 36.37, H 1.82; gefunden: C 36.27, H 1.89.

5.4.4 Darstellung der Iodderivate von **2**

5.4.4.1 Darstellung von Dicarboxyl(iodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **27**



Nach **AAV 2** wurden 0.75 g Iodcymantren **26** (2.27 mmol) und 0.71 g Triphenylphosphan (1.73 mmol, 1.2 eq) in 120 mL THF umgesetzt.

Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden 0.58 g eines gelben Feststoffes erhalten, welcher zu 96 % aus Dicarboxyl(iodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **27** (0.26 g, 1.19 mmol, 81 %) und zu 4 % aus nicht umgesetztem Edukt bestand.

^1H -NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ = 7.51 - 7.32 (m, 15H), 4.59 (q, J = 1.9 Hz, 2H), 3.98 (q, J = 2.5 Hz, 2H).

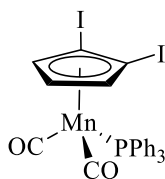
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 232.4 (d, J = 28.8 Hz), 137.7 (d, J = 40.9 Hz), 133.0 (d, J = 10.5 Hz), 129.8, 128.4 (d, J = 9.6 Hz), 88.6, 84.9, 45.3.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, 109 MHz): δ = 91.8.

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 1916, 1851.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 564.2 (M^+ , 8), 508.2 ($M^+ - 2 \text{ CO}$, 100), 262.2 (PPh_3^+ , 20), 183.1 (PPh_2^+ , 56), 108.0 (PPh^+ , 12).

5.4.4.2 Darstellung von Dicarboxyl(1,2-diiodocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **28**



Nach **AAV 3** wurden 0.54 g Dicarboxyl(iodocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **27** (0.96 mmol) in 12 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.96 mL LDA (0.96 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.24 g Iod (0.96 mmol, 1.0 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.54 g eines gelben Feststoffes erhalten, welcher zu 97 % aus Dicarboxyl(1,2-diiodocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **28** (0.52 g, 0.76 mmol, 79 %) und zu 3 % aus nicht umgesetztem Edukt bestand.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 7.50 - 7.26$ (15H), 4.50 (2H), 3.72 (1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = \delta 232.0$ (d, $J = 24.7$ Hz), 137.2 (d, $J = 41.3$ Hz), 133.0 (d, $J = 10.8$ Hz), 130.0, 128.4 (d, $J = 9.6$ Hz), 90.2 (d, $J = 10.0$ Hz), 86.9, 58.1.

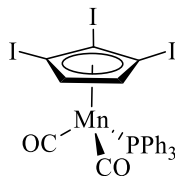
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 109 MHz): $\delta = 90.9$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 1941, 1883.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 689.9 (M^+ , 4), 633.9 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 80), 325.0 ($\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{P}^+$, 32), 262.0 (PPh_3^+ , 36), 183.0 (PPh_2^+ , 100), 108.0 (PPh^+ , 30).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 633.8514, gef.: 633.8598 (M^+).

5.4.4.3 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3-triiodocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **29**



Nach **AAV 3** wurden 0.20 g Dicarbonyl(1,2-diodocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **28** (0.29 mmol) in 12 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.29 mL LDA (0.29 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.09 g Iod (0.35 mmol, 1.2 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.21 g eines gelben Feststoffes erhalten, welcher zu 92 % (0.19 g, 0.24 mmol, 83 %) aus Dicarbonyl(1,2,3-triiodocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **29** (0.52 g, 0.76 mmol, 79 %) und zu 8 % aus nicht umgesetztem Edukt bestand.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.56 - 7.33 (15H), 4.10 (2H).

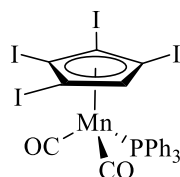
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 232.1 (d, J = 24.6 Hz), 137.2 (d, J = 41.5 Hz), 136.7 (d, J = 41.9 Hz), 133.2 (d, J = 10.7 Hz), 130.1, 128.5 (d, J = 9.4 Hz), 92.0, 90.27, 60.6.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 89.7.

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 1939, 1878.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 816.8 (M⁺, 2), 759.8 (M⁺ - 2 CO, 50), 324.0 (C₂₃H₁₇P⁺, 14), 262.0 (PPh₃⁺, 80), 183.0 (PPh₂⁺, 100), 108.0 (PPh⁺, 36).

5.4.4.4 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetraiodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **30**



Nach **AAV 3** wurden 0.10 g Dicarbonyl(1,2,3-triiodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **29** (0.12 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.12 mL LDA (0.12 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.04 g Iod (0.15 mmol, 1.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.04 g eines gelben Feststoffes erhalten, welcher zu 80 % aus Dicarbonyl(1,2,3,4-tetraiodcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **30** (0.03 g, 0.03 mmol, 27 %) und zu 20 % aus nicht umgesetztem Edukt **29** bestand.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.56 - 7.37$ (15H), 4.19 (1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 232.1$ (d, $J = 23.5$ Hz), 135.1 (d, $J = 41.9$ Hz), 133.8 (d, $J = 10.6$ Hz), 130.2, 128.4 (d, $J = 9.6$ Hz), 98.6, 68.7, 61.4.

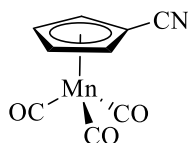
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 86.5$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 1939, 1883.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 941.9 (M^+ , 2), 885.9 ($\text{M}^+ - 2\text{ CO}$, 40), 262.0 (PPh_3^+ , 90), 183.1 (PPh_2^+ , 100), 108.0 (PPh^+ , 40).

5.4.5 Darstellung der Cyanoderivate von **2**

5.4.5.1 Darstellung von Cyanocymantren **32**



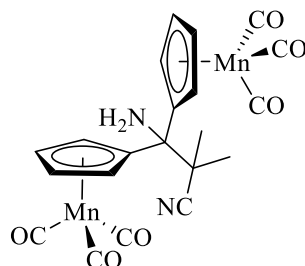
Nach **AAV 1** wurden 0.30 g Cymantren **1** (1.47 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.71 mL *n*BuLi (1.76 mmol, 1.2 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.17 g DMMN (1.76 mmol, 1.2 eq) verwendet.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan/Diethylether 8:2 aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.29 g (1.25 mmol, 85 %) Cyanocymantren **32** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 5.31$ (t, $J = 2.3$ Hz, 2H), 4.84 (t, $J = 2.2$ Hz, 2H).

IR (KBr; cm^{-1}): ν (CN, CO) = 2236, 2022, 1920.

Bei Darstellungen teilweise erhaltenes Nebenprodukt **36**



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.18$, 7.17, 4.86, 4.66, 3.95, 3.89, 1.12.

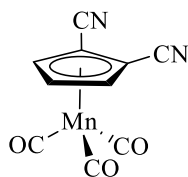
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 101 MHz): $\delta = 224.9$, 129.8, 128.7, 109.7, 86.6, 85.6, 80.7, 79.5, 58.3, 23.9.^[XXIV]

IR (KBr; cm^{-1}): ν (CN, CO) = 2232, 2020, 1923, 1913.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 502.4 (M^+ , 1), 434.2 ($\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Mn}_2\text{NO}_6^+$, 2), 418.2 ($\text{M}^+ - 3\text{ CO}$, 30), 349.0 ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Mn}_2\text{NO}_3^+$, 48), 334.1 ($\text{M}^+ - 6\text{ CO}$, 28), 264.9 ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Mn}_2\text{N}^+$, 100), 237.9 ($\text{C}_8\text{H}_4\text{Mn}_2^+$, 18), 210.9 ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{MnN}^+$, 20), 54.7 (Mn^+ , 10).

[XXIV] Signale könnten bei der Zuordnung vertauscht worden sein.

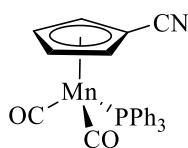
5.4.5.2 Darstellung von 1,2-Dicyanocymantren **33**



Nach **AAV 4** wurden 0.10 g Cyanocymantren **32** (0.44 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Gemisch aus 0.21 mL *n*BuLi (0.52 mmol, 1.2 eq), 0.09 mL TMP (0.52 mmol, 1.2 eq) in 2 mL THF umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.07 g DMMN (0.75 mmol, 1.7 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.08 g eines Gemisches erhalten, welches neben 1,2-Dicyanocymantren **33**, 1,3-Dicyanocymantren **34** noch weitere Nebenprodukte enthielt. Das genaue Produktverhältnis wurde nicht bestimmt.

5.4.5.3 Versuchte Darstellung von Dicarboxyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **37** aus Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2**

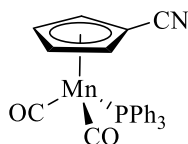


Nach **AAV 1** wurden 0.20 g Dicarboxylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** (0.46 mmol) in 12 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.22 mL *n*BuLi (0.55 mmol, 1.2 eq) umgesetzt. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde die Reaktionslösung 3 h unter aufwärmender Lösung (bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerührt. Als Elektrophil wurden 0.06 g DMMN (0.60 mmol, 1.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8:2 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.17 g von nicht umgesetztem Edukt **2** als gelber Feststoff erhalten.

Bei mehreren Umsetzungen wurden maximal 1 bis 2 % Dicarboxyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **37** erhalten.

5.4.5.4 Darstellung von Dicarbonyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **37**



a) aus Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20**

Nach **AAV 5** wurden 0.30 g Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** (0.58 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.23 mL *n*BuLi (0.58 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.05 g DMMN (0.58 mmol, 1.0 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 7:3 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.22 g (0.47 mmol, 81 %) Dicarbonyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **37** als gelber Feststoff erhalten. Zusätzlich wurden bei der Umsetzung 0.02 g (0.05 mmol, 9 %) Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) **2** erhalten.

b) aus Cyanocymantren **32**

Alternativ konnte **37** nach **AAV 2** aus 0.20 g Cyanocymantren **32** (0.87 mmol) und 0.26 g Triphenylphosphan (1.0 mmol) in 120 mL THF dargestellt werden. Nach der Säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden 0.26 g (0.56 mmol, 64 %) Dicarbonyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **37** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.54 - 7.36$ (15H), 4.81 (2H), 4.27 (2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 230.3$ (d, $J = 26.6$ Hz), 136.7 (d, $J = 42.3$ Hz), 132.9 (d, $J = 10.4$ Hz), 130.1, 128.6 (d, $J = 9.8$ Hz), 116.7, 87.6, 83.8, 64.1.

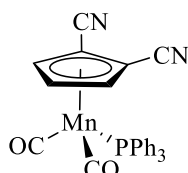
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 88.4$.

IR (KBr; cm^{-1}): ν (CN, CO) = 2237, 1937, 1869.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 463.2 (M^+ , 8), 407.1 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 100), 262.1 (PPh_3^+ , 60), 183.0 (PPh_2^+ , 80), 108.0 (PPh^+ , 30).

EA (CHNS; %): berechnet für C₂₆H₁₉MnNO₂P: C 67.40, H 4.13, N 3.02; gefunden: C 67.61, H 4.50, N 2.92.

5.4.5.5 Darstellung von Dicarboxyl(1,2-dicyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **38**



Nach **AAV 3** wurden 0.16 g Dicarboxyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **37** (0.35 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.35 mL LDA (0.35 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.04 g DMMN (0.39 mmol, 1.1 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 6:4 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.08 g (0.16 mmol, 47 %) Dicarboxyl(1,2-dicyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **38** als gelber Feststoff erhalten. Zusätzlich wurden bei der Umsetzung 0.03 g (0.06 mmol, 18 %) Dicarboxyl(cyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **37** zurückgewonnen.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.52 - 7.35 (15H), 4.88 (2H), 4.03 (1H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = δ 227.8 (d, *J* = 27.3 Hz), 135.4 (d, *J* = 44.1 Hz), 132.8 (d, *J* = 10.6 Hz), 130.7, 129.0 (d, *J* = 10.0 Hz), 113.7, 91.4, 82.0, 67.5.

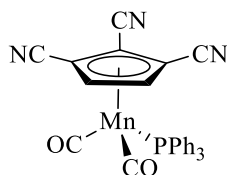
³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 85.3.

IR (KBr; cm⁻¹): ν (CN, CO) = 2236, 1955, 1905, 1898.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 488.1 (M⁺, 2), 432.0 (M⁺ - 2 CO, 100), 262.1 (PPh₃⁺, 48), 183.0 (PPh₂⁺, 90), 108.0 (PPh⁺, 24).

HRMS (EI): *m/z* (%) = ber.: 488.0486, gef.: 488.0500 (M⁺).

5.4.5.6 Darstellung von Dicarboxyl(1,2,3-tricyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **39**



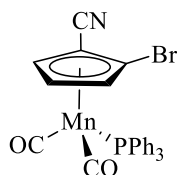
Nach **AAV 3** wurden 0.10 g Dicarboxyl(1,2-dicyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **38** (0.20 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.20 mL LDA (0.20 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.02 g DMMN (0.22 mmol, 1.1 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 2:8 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.04 g eines Produktgemisches erhalten, welches zu 60 % aus Dicarboxyl(1,2,3-tricyanocyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **39** und zu 40 % aus dem Reaktionsprodukt von **38** bei welchem statt einer Li/CN Substitution das Lithium gegen den Rest von DMMN ausgetauscht wurde.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 81.2$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 457.3 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 56), 262.0 (PPh_3^+ , 100), 182.9 (PPh_2^+ , 76), 107.9 (PPh^+ , 26).

5.4.5.7 Darstellung von 1-Brom-2-cyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **40**



Nach **AAV 3** wurden 0.33 g Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** (0.64 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.70 mL LDA (0.70 mmol, 1.1 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.07 g DMMN (0.70 mmol, 1.1 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 7:3 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels

wurden 0.23 g (0.43 mmol, 66 %) 1-Brom-2-cyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **40** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.51 - 7.37$ (15H), 4.66 (1H), 4.58 (1H), 3.95 (1H).

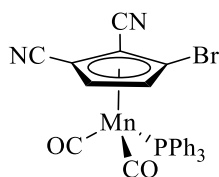
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , X MHz): $\delta = 136.2$ (d, $J = 42.8$ Hz), 133.0 (d, $J = 10.7$ Hz), 130.3 (d, $J = 2.3$ Hz), 128.7 (d, $J = 9.7$ Hz), 115.4, 88.3, 87.6, 86.0, 82.3, 66.4.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 87.46$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 487.4 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 76), 262.1 (PPh_3^+ , 62), 183.0 (PPh_2^+ , 100), 107.9 (PPh^+ , 24).

IR (KBr; cm^{-1}): ν (CN, CO) = 2234, 1945, 1887.

5.4.5.8 Darstellung von 1-Brom-2,3-dicyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **41**



Nach **AAV 3** wurden 0.23 g 1-Brom-2-cyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **40** (0.43 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.47 mL LDA (0.47 mmol, 1.1 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.04 g DMMN (0.47 mmol, 1.1 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend die Produkte mit ansteigendem Anteil an Diethylether eluiert wurden. Bei der Darstellung wurden fünf Produkte erhalten. Neben dem erwünschte 1-Brom-2,3-dicyanocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **41** (0.05 g, 0.09 mmol, 21 %) wurden zudem noch Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20**, das Edukt **40** sowie das Dicyano- **38** und Tricyanoderivat **39** erhalten.

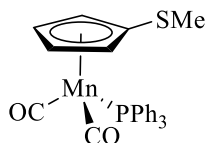
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.77 - 7.34$ (15H), 4.51 (1H), 4.31 (1H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 83.2$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 566.6 (M^+ , 2), 512.5 ($M^+ - 2 \text{ CO}$, 70), 262.1 (PPh_3^+ , 82), 183.0 (PPh_2^+ , 100), 107.9 (PPh^+ , 30).

5.4.6 Darstellung der Thioetherderivate von 2

5.4.6.1 Darstellung von Dicarbonyl[(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I) 42



Nach **AAV 5** wurden 0.05 g Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** (0.10 mmol) in 8 mL THF gelöst und bei -78°C mit 0.04 mL *n*BuLi (0.10 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.01 g Dimethyldisulfid (0.10 mmol, 1.0 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/DCM 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.04 g (0.07 mmol, 73 %) Dicarbonyl[(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I) **42** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.52 - 7.31 (15H), 4.47 (2H), 4.04 (2H), 2.35 (3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 232.2 (d, J = 25.9 Hz), 137.9 (d, J = 40.7 Hz), 133.0 (d, J = 9.9 Hz), 129.6, 128.2 (d, J = 8.9 Hz), 99.5, 83.6, 82.9 (d, J = 9.4 Hz), 19.0.

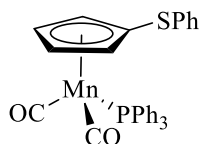
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ = 92.5.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 1927, 1862.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 484.9 (M^+ , 10), 428.1 ($M^+ - 2 \text{ CO}$, 100), 413.1 ($M^+ - 2 \text{ CO} - \text{Me}$, 100), 262.1 (PPh_3^+ , 20), 183.0 (PPh_2^+ , 20), 108.0 (PPh^+ , 8).

EA (CHNS; %): berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{MnO}_2\text{PS}$: C 64.46, H 4.58, S 6.62; gefunden: C 63.68, H 4.70, S 6.62.

5.4.6.2 Darstellung von Dicarboxyltriphenylphosphan[(phenylthio)cyclopentadienyl]mangan(I) **43**



Nach **AAV 5** wurden 0.05 g Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** (0.10 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.04 mL *n*BuLi (0.10 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.03 g Diphenyldisulfid (0.12 mmol, 1.2 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.04 g (0.08 mmol, 79 %) Dicarboxyltriphenylphosphan[(phenylthio)cyclopentadienyl]mangan(I) **43** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.56 - 7.08 (20H), 4.65 (2H), 4.12 (2H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 231.7 (d, J = 25.1 Hz), 139.5, 137.7 (d, J = 41.0 Hz), 133.1 (d, J = 10.6 Hz), 129.8, 128.9, 128.3 (d, J = 9.5 Hz), 127.3, 125.8, 89.0, 88.6, 85.1.

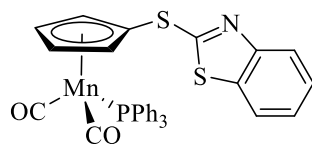
³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 91.3.

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 1930, 1866.

MS (EI, 70 eV): 546.0 (M⁺, 4), 490.0 (M⁺ - 2 CO, 60), 262.1 (PPh₃⁺, 40), 183.0 (PPh₂⁺, 64), 108.0 (PPh⁺, 22).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 546.0615, gef.: 546.0617 (M⁺).

5.4.6.3 Darstellung von (Benzothiazylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **44**



Nach **AAV 5** wurden 0.05 g Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** (0.10 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.04 mL *n*BuLi (0.10 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.03 g Di(benzothiazol-2-yl)disulfid (0.10 mmol, 1.0 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/DCM 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.05 g (0.08 mmol, 83 %) Benzothiazylthiocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **44** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.84 - 7.82 (m, 1H), 7.67 - 7.65 (m, 1H), 7.51 - 7.43 (m, 6H), 7.42 - 7.35 (m, 10H), 7.26 - 7.21 (m, 1H), 4.85 (q, J = 1.9 Hz, 1H), 4.25 (q, J = 2.4 Hz, 1H).

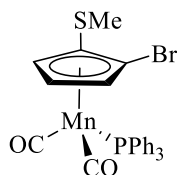
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 230.9 (d, J = 23.8 Hz), 154.2, 137.3 (d, J = 41.6 Hz), 135.4, 133.0 (d, J = 10.5 Hz), 131.5, 130.0 (d, J = 2.2 Hz), 128.5 (d, J = 9.6 Hz), 126.3, 124.3, 122.0, 120.9, 90.1, 85.5, 83.1.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 89.9.

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 1935, 1869.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 603.2 (M⁺, 1), 547.1 (M⁺ - 2 CO, 16), 262.1 (PPh₃⁺, 52), 183.0 (PPh₂⁺, 40), 108.0 (PPh⁺, 20).

5.4.6.4 Darstellung von 1-Brom-2-(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **45**



Nach **AAV 3** wurden 0.50 g Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** (0.97 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.16 mL LDA (1.16 mmol, 1.2 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.10 mL Dimethyldisulfid (1.25 mmol, 1.3 eq) verwendet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.43 g (0.76 mmol, 79 %) 1-Brom-2-(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **45** als gelber Feststoff erhalten.

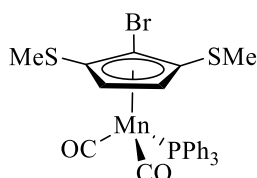
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.53 - 7.29$ (m, 15H), 4.46 (s, 1H), 4.36 (s, 1H), 3.69 (s, 1H), 2.36 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 231.4$ (d, $J = 23.6$ Hz), 137.4 (d, $J = 41.3$ Hz), 133.1 (d, $J = 10.5$ Hz), 129.9, 128.4 (d, $J = 9.5$ Hz), 95.9, 89.6, 85.7, 84.9, 82.2, 19.9.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 90.9$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 1935, 1874.

5.4.6.5 Darstellung von 1-Brom-2,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **46**



Nach **AAV 3** wurden 0.43 g 1-Brom-2-(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **45** (0.76 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.92 mL LDA (0.92 mmol, 1.2 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.08 mL Dimethyldisulfid (1.00 mmol, 1.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.29 g (0.48 mmol, 63 %) 1-Brom-2,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **46** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.52 - 7.45$ (m, 6H), 7.39 - 7.35 (m, 9H), 3.93 (s, 2H), 2.23 (s, 6H).

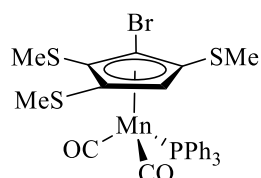
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 230.8$ (d, $J = 23.4$ Hz), 137.2 (d, $J = 41.2$ Hz), 133.2 (d, $J = 10.7$ Hz), 129.9, 128.3 (d, $J = 9.5$ Hz), 99.6, 89.5, 83.8, 18.9.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 89.4$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 1941, 1880.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 767.8 (M^+ , 1), 711.8 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 10), 262.0 (PPh_3^+ , 100), 183.0 (PPh_2^+ , 90), 108.0 (PPh^+ , 22).

5.4.6.6 Darstellung von 1-Brom-2,3,5-tris(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **47**



Nach **AAV 4** wurden 0.29 g 1-Brom-2,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **46** (0.48 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit einem Gemisch aus 0.48 mL *n*BuLi (1.19 mmol, 2.5 eq), 0.20 mL TMP (1.19 mmol, 2.5 eq) in 2 mL THF umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.11 mL Dimethyldisulfid (1.19 mmol, 2.5 eq) verwendet.

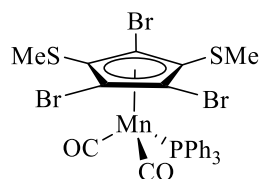
Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.10 g (0.15 mmol, 31 %) 1-Brom-2,3,5-tris(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **47** als gelber Feststoff erhalten. Zusätzlich wurden bei der Umsetzung 0.06 g Edukt **46** (0.10 mmol, 21 %) zurückgewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.59 - 7.46$ (m, 6 H), $7.43 - 7.32$ (m, 9H), 3.82 (s, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.97 (s, 3H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 87.0$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 1941, 1885.

5.4.6.7 Darstellung von 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **49**



Nach **AAV 5** wurden 0.20 g Pentabromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **24** (0.24 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.19 mL *n*BuLi (0.48 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.04 mL Dimethyldisulfid (0.50 mmol, 2.1 eq) verwendet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.16 g (0.21 mmol, 87 %) 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **49** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.54 - 7.33$ (m, 15H), 2.26 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 229.7$ (d, $J = 24.4$ Hz), 134.5 (d, $J = 42.4$ Hz), 133.9 (d, $J = 10.6$ Hz), 130.1 , 128.3 (d, $J = 9.7$ Hz), 99.4 , 94.2 , 90.7 , 19.5 .

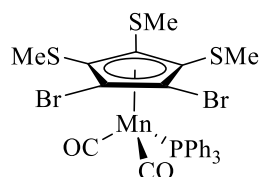
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 82.2$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 1942, 1889.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 767.9 (M^+ , 2), 711.8 ($\text{M}^+ - 2\text{ CO}$, 10), 696.8 ($\text{M}^+ - 2\text{ CO} - \text{Me}$, 6), 677.9 ($\text{M}^+ - 2\text{ CO} - 2\text{ Me}$, 6), 262.0 (PPh_3 , 50), 183.0 (PPh_2 , 44), 108.0 (PPh , 16).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 763.7651, gef.: 763.7654 (M^+).

5.4.6.8 Darstellung von 1,2-Dibrom-3,4,5-tris(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **50**^[XXV]



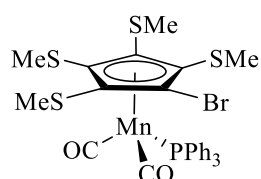
Nach **AAV 5** wurden 0.06 g 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **49** (0.08 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -90 °C mit 0.03 mL *n*BuLi (0.08 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.01 mL Dimethyldisulfid (0.10 mmol, 1.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.02 g (0.03 mmol, 35 %) 1,2-Dibrom-3,4,5-tris(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **50** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ = 7.55 - 7.16, 2.36, 2.30.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 109 MHz): δ = 81.9.

5.4.6.9 Darstellung von 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **48**



Nach **AAV 5** wurden 0.02 g 1,2-Tribrom-3,4,5-tris(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **50** (0.03 mmol) in 8 mL THF gelöst und bei -90 °C mit 0.01 mL *n*BuLi (0.03 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.01 mL Dimethyldisulfid (0.10 mmol, 3.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels

[XXV] Dicarbonyl-1,3-dibrom-2,4,5-tris(methylthio)cyclopentadienyltriphenylphosphanmangan(I) theoretisch ebenfalls möglich.

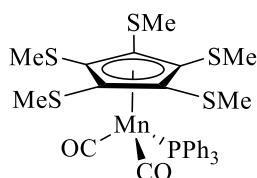
wurden 0.01 g (0.01 mmol, 48 %) 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **48** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.56 - 7.48$, $7.41 - 7.33$, $7.22 - 7.13$, 2.44 , 2.37 .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 81.7$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 767.9 (M^+ , 2), 711.8 ($\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$, 10), 696.8 ($\text{M}^+ - 2 \text{ CO} - \text{Me}$, 6), 677.9 ($\text{M}^+ - 2 \text{ CO} - 2 \text{ Me}$, 6), 262.0 (PPh_3 , 50), 183.0 (PPh_2 , 44), 108.0 (PPh , 16).

5.4.6.10 Darstellung von Dicarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I) **51**



- a) aus 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **48**

Nach **AAV 5** wurden 0.01 g 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **48** (0.01 mmol) in 8 mL THF gelöst und bei -90°C mit 0.01 mL *n*BuLi (0.02 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.01 mL Dimethyldisulfid (0.10 mmol) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde Dicarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I) **51** als gelber Feststoff erhalten. Die Ausbeute wurde aufgrund der geringen Mengen nicht bestimmt.

- b) aus 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **49**

Nach **AAV 5** wurden 0.12 g 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(methylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **49** (0.16 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -90 °C mit 0.19 mL *n*BuLi (0.48 mmol, 3.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.05 mL Dimethyldisulfid (0.60 mmol, 3.8 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.05 g (0.07 mmol, 47 %) Dicarbonyl[pentakis(methylthio)cyclopentadienyl]triphenylphosphanmangan(I) **51** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.55 - 7.48 (m, 6H), 7.40 - 7.34 (m, 9H), 2.38 (s, 15H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 135.9 (d, *J* = 41.4 Hz), 133.9 (d, *J* = 10.4 Hz), 129.9, 128.1 (d, *J* = 9.6 Hz), 102.7, 20.2. [XXVI]

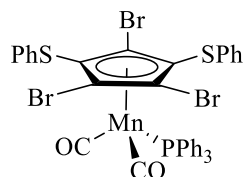
³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 82.3.

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 1939, 1885.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 668.1 (M⁺, 2), 612.1 (M⁺ - 2 CO, 20), 597.0 (M⁺ - 2 CO - Me, 6), 582.0 (M⁺ - 2 CO - 2 Me, 12), 262.0 (PPh₃, 40), 183.0 (PPh₂, 30), 108.0 (PPh, 8).

[XXVI] Carbonylsignal wurde nicht beobachtet.

5.4.6.11 Darstellung von 1,2,4-Tribrom-2,5-bis(phenylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **52**



Nach **AAV 5** wurden 0.20 g Pentabromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **24** (0.24 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.19 mL *n*BuLi (0.48 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.11 g Diphenyldisulfid (0.50 mmol, 2.1 eq) verwendet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.17 g (0.19 mmol, 79 %) 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(phenylthio)cyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **52** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.57 - 7.49, 7.45 - 7.38, 7.25 - 7.11$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 229.2$ (d, $J = 42.2$ Hz), 136.4, 134.5 (d, $J = 42.2$ Hz), 134.0 (d, $J = 10.5$ Hz), 130.3, 129.1, 128.5 (d, $J = 9.8$ Hz), 127.8, 126.6, 102.0, 95.2, 88.7.^[XXVII]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 82.3$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 1963, 1924.

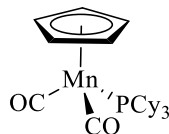
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 892.1 (M^+ , 2), 895.9 ($\text{M}^+ - 2\text{ CO}$, 6), 621.0 ($\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{BrPS}_2$, 2), 540.1 ($\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{PS}_2$, 12), 512.0 ($\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{BrPS}$, 8), 262.0 (PPh_3 , 90), 183.0 (PPh_2 , 76), 108.0 (PPh , 28).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 887.7964, gef.: 887.7973 (M^+).

[XXVII] Das Signal für die Kohlenstoffatome der Carbonylliganden konnte nicht beobachtet werden.

5.4.7 Darstellung weiterer Phosphanderivate von Cymantren 1

5.4.7.1 Darstellung von Dicarboxyltricyclohexylphosphancyclopentadienylmangan(I) 3



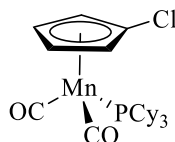
Nach **AAV 2** wurde 0.78 g Cymantren (3.82 mmol) und 1.12 g Tricyclohexylphosphan (4.00 mmol) in 120 mL THF bei Raumtemperatur für 7 h belichtet.

Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden 0.11 g (0.24 mmol, 6 %) Dicarboxyltricyclohexylphosphancyclopentadienylmangan(I) **3** als gelben Feststoff erhalten. Des Weiteren konnten 0.35 g (1.72 mmol, 45 %) des nicht umgesetzten Eduktes zurückgewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4.48$ (s, 5H), 2.01 - 1.11 (m, 33H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 92.8$.

5.4.7.2 Darstellung von Dicarboxyltricyclohexylphosphan(chlorcyclopentadienyl)-mangan(I) 56



Nach **AAV 2** wurde 0.50 g von einem Gemisch aus Cymantren **1** und Chlorcymantren **13** und 0.90 g Tricyclohexylphosphan (3.21 mmol) in 120 mL THF bei Raumtemperatur für 7 h belichtet.

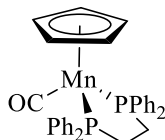
Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden 0.16 g Dicarboxyltricyclohexylphosphancyclopentadienylmangan(I) eines gelben Feststoffes erhalten, welcher zu 70 % aus Dicarboxyltricyclohexylphosphan(chlorcyclopentadienyl)mangan(I) **56** und zu 30 % aus Dicarboxyltricyclohexylphosphancyclopentadienylmangan(I) **3** bestand. Des Weiteren konnten 0.15 g des nicht umgesetzten Eduktes zurückgewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 4.63$ (2H), 4.33 (2H), 2.02 - 1.07 (33H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 91.8$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 490.4 (M^+ , 2), 434.4 ($M^+ - CO$, 100).

5.4.7.3 Darstellung von Carbonylcyclopentadienyl[1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan]-mangan(I) **4**



Nach **AAV 2** wurde 0.20 g Cymantren **1** (0.98 mmol) und 0.44 g 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (1.00 mmol) in 120 mL THF bei Raumtemperatur für 7 h belichtet.

Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden 0.15 g (0.27 mmol, 28 %) Carbonylcyclopentadienyl[1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan]mangan(I) **4** als oranger Feststoff erhalten.^[XXVIII] Des Weiteren konnten 0.09 g (0.44 mmol, 45 %) des nicht umgesetzten Eduktes zurückgewonnen werden.

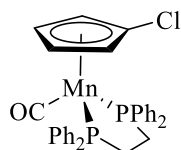
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.79 - 7.70 (m), 7.44 - 7.34 (m), 7.20 - 7.11 (m), 4.13 (s), 2.54 - 2.41 (m), 2.36 - 2.21 (m).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 118.6.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 546.4 (M^+ , 8), 518.4 ($M^+ - CO$, 100), 398.2 (C₂₆H₂₄P₂, 10), 321.1 (C₂₀H₁₉P₂, 4), 183.0 (PPh₂, 30), 108.0 (PPh, 4).

[XXVIII] Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurde abweichend von **AAV 2** Al₂O₃ als stationäre Phase verwendet.

5.4.7.4 Darstellung von Carbonylchlorocyclopentadienyl[1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan]mangan(I) **57**



Nach **AAV 2** wurde 0.35 g Chlorcymentren **13** (1.47 mmol) und 0.62 g 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (1.55 mmol) in 120 mL THF bei Raumtemperatur für 7 h belichtet.

Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden 0.34 g (0.58 mmol, 40 %) Carbonylchlorocyclopentadienyl[1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan]mangan(I) **57** als oranger Feststoff erhalten.^[XXIX] Des Weiteren konnten 0.05 g (0.25 mmol, 17 %) des nicht umgesetzten Eduktes zurückgewonnen werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.82 - 7.75 (4H), 7.47 - 7.35 (6H), 7.33 - 7.22 (6H), 7.19 - 7.09 (4H), 4.44 (2H), 3.56 (2H), 2.53 - 2.41 (2H), 2.36 - 2.22 (2H).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ = 232.8 (t, J = 25.2 Hz), 142.9 (dt, J = 22.4, 11.4 Hz), 139.83 - 138.89 (m), 133.1 (t, J = 5.4 Hz), 131.4 (t, J = 4.7 Hz), 129.4, 128.6, 128.1 (dt, J = 8.7, 4.4 Hz), 97.5, 78.0, 77.9, 77.6, 30.6 (t, J = 21.2 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 117.6.

IR (KBr; cm⁻¹): ν (CO) = 1847.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 580.3 (M⁺, 6), 552.3 (M⁺ - CO, 100), 398.2 (C₂₆H₂₄P₂, 10), 183.0 (PPh₂, 60), 108.0 (PPh, 4).

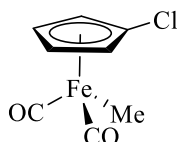
HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 580.0684, gef.: 580.0681 (M⁺).

[XXIX] Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurde abweichend von **AAV 2** Al₂O₃ als stationäre Phase verwendet.

5.5 Darstellung von Halbsandwichkomplexen von Eisen

5.5.1 Darstellung der Chlor- und Bromderivate von Dicarbonsylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58**

5.5.1.1 Darstellung von Dicarbonsyl(chlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **61**



Nach **AAV 7** wurden 0.55 g Dicarbonsylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58** (2.86 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2.50 mL *s*BuLi (3.50 mmol, 1.2 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.85 g Hexachlorethan (3.60 mmol, 1.3 eq) verwendet.

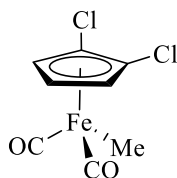
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgereinigt. Als Produkt wurden 0.55 g (2.43 mmol, 85 %) Dicarbonsyl(chlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **61** als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4.77$ (2H), 4.68 (2H), 0.32 (3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 216.2$, 104.9, 83.7, 81.5, -16.4.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 2003, 1937.

5.5.1.2 Darstellung von Dicarbonsyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **65**



Nach **AAV 4** wurden 0.33 g Dicarbonsyl(chlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **61** (1.46 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Gemisch aus 0.70 mL *n*BuLi (1.75 mmol, 1.2 eq), 0.30 mL TMP (1.75 mmol, 1.2 eq) in 2 mL THF umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.45 g Hexachlorethan (1.90 mmol, 1.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.20 g (0.77 mmol, 53 %) Dicarbonsyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **65** als gelber Feststoff erhalten. Des

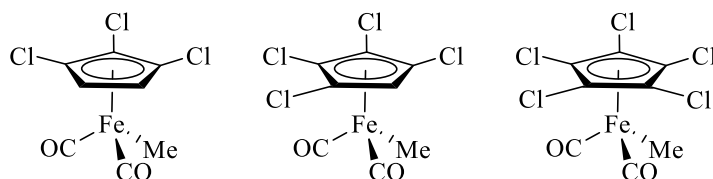
Weiteren konnten 0.06 g (0.20 mmol, 14 %) Dicarbonyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **66**, 0.02 g (0.06 mmol, 4 %) Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **67** und 0.01 g (0.03 mmol, 2 %) Dicarbonylpentachlorcyclopentadienylmethyleisen(II) **68** gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4.84$ (2H), 4.65 (1H), 0.44 (3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 215.1$, 101.9, 80.4, 77.0, -11.0.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 2009, 1947.

5.5.1.3 Darstellung von Dicarbonyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **66**, Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **67** und Dicarbonyl(pentachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **68**



Nach **AAV 4** wurden 0.19 g Dicarbonyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **65** (0.73 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Gemisch aus 0.35 mL *n*BuLi (0.88 mmol, 1.2 eq), 0.15 mL TMP (0.88 mmol, 1.2 eq) in 2 mL THF umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.22 g Hexachlorethan (0.95 mmol, 1.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.08 g (0.27 mmol, 37 %) Dicarbonyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **66** als gelber Feststoff erhalten. Des Weiteren konnten 0.03 g (0.09 mmol, 12 %) Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **67** und 0.04 g (0.11 mmol, 15 %) Dicarbonyl(pentachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **68** gewonnen werden.

Analytik von Dicarbonyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **66**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4.98$ (s, 2H), 0.49 (s, 3H).

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 2022, 1974.

Analytik von Dicarbonyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **67**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4.85$ (s, 1H), 0.52 (s, 3H).

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 2023, 1973.

Analytik von Dicarbonyl(pentachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **68**

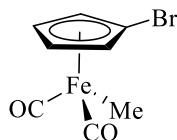
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 0.61$ (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 211.6, 94.9, -4.9$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 2022, 1982.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 307.9 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 2), 271.9.9 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{Me}$, 3).

EA (CHNS; %): berechnet für $\text{C}_8\text{H}_3\text{Cl}_5\text{FeO}_2$: C 26.38, H 0.83; gefunden: C 26.32, H 1.00.

5.5.1.4 Darstellung von Bromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **62**

Nach **AAV 7** wurden 0.25 g Dicarbonylcyclopentadienylmethyleisen(II) **58** (1.30 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 1.11 mL *s*BuLi (1.56 mmol, 1.2 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.19 mL Tetrabrommethan (1.65 mmol, 1.3 eq) verwendet.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgereinigt. Als Produkt wurden 0.24 g (0.89 mmol, 68 %) Bromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **62** als gelbes Öl erhalten.

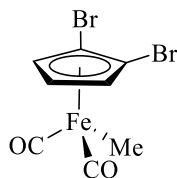
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4.84$ (2H), 4.69 (2H), 0.34 (3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 216.3, 87.4, 82.6$.^[XXX]

[XXX] Die Signale für die Methylgruppe und das für das substituierte C-Atom des Cp-Ringes konnten nicht beobachtet werden.

IR (ATR; cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2001, 1937$.

5.5.1.5 Darstellung von 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **69**



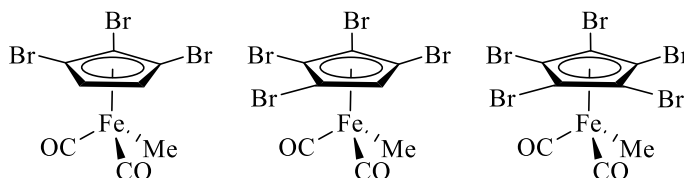
Nach **AAV 4** wurden 0.88 g Bromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **62** (3.25 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Gemisch aus 1.30 mL *n*BuLi (3.25 mmol, 1.0 eq), 0.55 mL TMP (3.25 mmol, 1.0 eq) in 2 mL THF umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.35 mL Tetrabromethan (3.30 mmol, 1.0 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.72 g von einem Produkt, welches zu 75 % aus 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **69** (0.54 g, 1.54 mmol, 48 %) und zu 25 % aus zurückgewonnenem Edukt **62** (0.18 g, 0.66 mmol, 20 %) bestanden hat, als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 4.85$ (2H), 4.71 (1H), 0.34 (3H).

IR (ATR; cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2007, 1945$.

5.5.1.6 Darstellung von 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **70**, 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **71** und Pentabromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **72**



Nach **AAV 4** wurden 0.34 g 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **69** (0.97 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Gemisch aus 0.46 mL *n*BuLi (1.16 mmol, 1.2 eq), 0.20 mL TMP (1.16 mmol, 1.2 eq) in 2 mL THF umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.15 mL Tetrabromethan (1.26 mmol, 1.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.10 g (0.23 mmol, 24 %) 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **70** als gelber Feststoff erhalten. Des Weiteren konnten 0.01 g (0.02 mmol, 2 %) 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **71** und 0.09 g (0.15 mmol, 16 %) Pentabromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **72** gewonnen werden.

Analytik von 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **70**

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 5.10 (s, 2H), 0.50 (s, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 214.3, 87.9, 85.7, 82.7, -8.6.

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 2016, 1957.

Analytik von 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **71**

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 5.30 (s, 1H), 0.56 (s, 3H).

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 2016, 1959.

Analytik von Pentabromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **72**

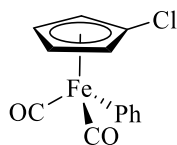
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.60 (s, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 68 MHz): δ = 212.9, 88.1, -1.7.

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 2020, 1966.

5.5.2 Darstellung der Chlor- und Bromderivate von Dicarbonsylcyclopentadienylphenyleisen(II) 59

5.5.2.1 Darstellung von Dicarbonsyl(chlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) 63



Nach **AAV 1** wurden 0.22 g Dicarbonsylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59** (0.87 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.45 mL *n*BuLi (1.13 mmol, 1.3 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.30 g Hexachlorethan (1.25 mmol, 1.4 eq) verwendet.

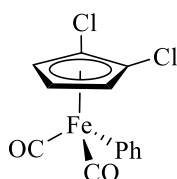
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgereinigt. Als Produkt wurden 0.20 g (0.69 mmol, 80 %) Dicarbonsyl(chlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **63** eines gelben Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 7.63 - 7.44$ (2H), 7.15 - 6.91 (3H), 5.00 (2H), 4.78 (2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 68 MHz): $\delta = 215.0, 145.3, 144.8, 128.0, 123.5, 103.2, 86.1, 82.7$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 2013, 1954.

5.5.2.2 Darstellung von Dicarbonsyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) 73



Nach **AAV 3** wurden 0.20 g Dicarbonsyl(chlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **63** (0.69 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.75 mL LDA (0.75 mmol, 1.1 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.21 g Hexachlorethan (0.90 mmol, 1.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.14 g (0.43 mmol, 63 %) Dicarbonsyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **73** als gelber Feststoff erhalten.

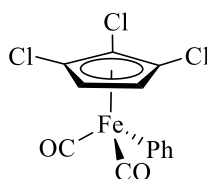
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 7.58 - 7.43$ (m, 2H), 7.16 - 6.89 (m, 3H), 4.95 (d, $J = 3.1$ Hz, 2H), 4.70 (t, $J = 3.1$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 68 MHz): $\delta = 214.0, 146.6, 144.1, 128.4, 123.9, 102.5, 82.4, 78.9$.

IR (ATR; cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2020, 1966$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 321.9 (M^+ , 1), 293.9 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 30), 265.9 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 54), 208.9 ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}$, 10).

5.5.2.3 Darstellung von Dicarboxyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **74**



Nach **AAV 3** wurden 0.14 g Dicarboxyl(1,2-dichlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **73** (0.43 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.45 mL LDA (0.45 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.12 g Hexachlorethan (0.50 mmol, 1.2 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.05 g (0.14 mmol, 33 %) Dicarboxyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **74** als gelber Feststoff erhalten. Des Weiteren konnten 0.01 g (0.03 mmol, 7 %) Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **75** und 0.02 g (0.05 mmol, 11 %) Dicarboxyl(pentachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **76** gewonnen werden.

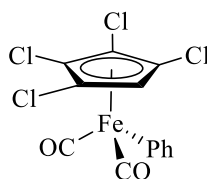
^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.57 - 7.40$ (m, 2H), 7.18 - 7.01 (m, 3H), 4.92 s, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 213.0, 147.3, 143.5, 128.8, 124.4, 102.2, 99.3, 78.6$.

IR (ATR; cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2025, 1974$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 327.9 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 30), 299.9 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 100), 208.9 ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Cl}$, 32).

5.5.2.4 Darstellung von Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **75**



Nach **AAV 3** wurden 0.05 g Dicarboxyl(1,2,3-trichlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **74** (0.14 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.17 mL LDA (0.17 mmol, 1.2 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.05 g Hexachlorethan (0.20 mmol, 1.4 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.02 g (0.05 mmol, 36 %) Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **75** als gelber Feststoff erhalten. Des Weiteren konnten 0.02 g (0.05 mmol, 34 %) Dicarboxyl(pentachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **76** gewonnen werden.

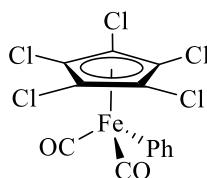
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.49 - 7.46$ (m, 2H), 7.15 - 7.04 (m, 3H), 5.16 (s, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 211.9, 148.4, 142.8, 129.2, 124.7, 99.1, 96.4, 78.5$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 2035, 1989.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 363.9 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 2), 333.9 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 8), 243.9 ($\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_3$, 4), 205.1 ($\text{C}_{11}\text{H}_4\text{Cl}_2$, 14), 172.9 ($\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}$, 38).

5.5.2.5 Darstellung von Dicarboxyl(pentachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **76**



Nach **AAV 3** wurden 0.05 g Dicarboxyl(1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **75** (0.13 mmol) in 8 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.15 mL LDA (0.15 mmol, 1.2 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.04 g Hexachlorethan (0.18 mmol, 1.4 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnten 0.04 g (0.09 mmol, 72 %) Dicarboxyl(pentachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **76** gewonnen werden.

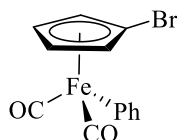
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.45 - 7.41$ (m, 2H), $7.17 - 7.07$ (m, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 211.0, 150.0, 142.1, 129.5, 125.1, 96.3$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 2036, 1991.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 397.9 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 2), 369.9 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 20), 279.9 ($\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_4$, 8), 242.9 ($\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_3$, 10), 206.9 ($\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_2$, 80).

5.5.2.6 Darstellung von Bromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **64**



Nach **AAV 1** wurden 1.19 g Dicarboxylcyclopentadienylphenyleisen(II) **59** (4.68 mmol) in 20 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 2.24 mL $n\text{BuLi}$ (5.62 mmol, 1.2 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.61 mL Tetrabrommethan (5.75 mmol, 1.2 eq) verwendet.

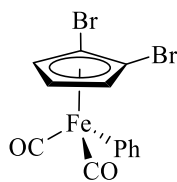
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgereinigt. Als Produkt wurden 0.81 g (2.43 mmol, 52 %) Bromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **64** eines gelben Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.69 - 7.37$ (2H), $7.24 - 6.90$ (3H), 5.02 (2H), 4.79 (2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 215.2, 145.0, 144.7, 128.0, 123.5, 89.3, 89.3, 85.5, 83.8$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 2011, 1955.

5.5.2.7 Darstellung von 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **77**



Nach **AAV 3** wurden 0.81 g Bromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **64** (2.43 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 2.43 mL LDA (2.43 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.27 mL Tetrabromethan (2.50 mmol, 1.0 eq) verwendet.

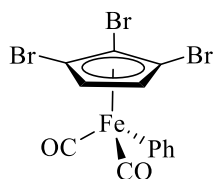
Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.62 g (1.51 mmol, 62 %) 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **77** als gelber Feststoff erhalten. Des Weiteren konnten 0.10 g (0.20 mmol, 8 %) 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **78** gewonnen werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ = 7.51 - 7.45 (m, 2H), 7.10 - 6.97 (m, 3H), 5.02 (d, J = 3.0 Hz, 2H), 4.78 (t, J = 2.9 Hz, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 68 MHz): δ = 214.3, 144.2, 128.5, 123.9, 90.0, 86.7, 82.1.

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 2022, 1969.

5.5.2.8 Darstellung von 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **78**



Nach **AAV 3** wurden 0.62 g 1,2-Dibromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **77** (1.51 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 1.51 mL LDA (1.51 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.17 g Tetrabromethan (1.60 mmol, 1.1 eq) verwendet.

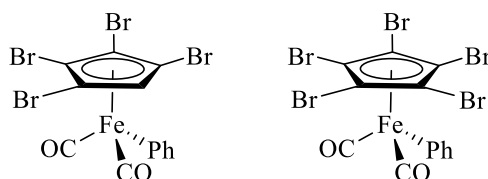
Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.37 g (0.75 mmol, 50 %) 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **78** als gelber Feststoff erhalten. Des Weiteren konnten 0.02 g (0.04 mmol, 2 %) 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **79** und 0.03 g (0.05 mmol, 3 %) Pentabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **80** gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.70 - 7.36$ (m, 2H), 7.23 - 6.97 (m, 2H), 5.06 (s, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 213.5, 147.3, 143.5, 128.9, 124.3, 94.6, 86.9, 84.7$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 2022, 1970.

5.5.2.9 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **79** und Pentabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **80**



Nach **AAV 3** wurden 0.35 g 1,2,3-Tribromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **78** (0.71 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.86 mL LDA (0.86 mmol, 1.2 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.11 mL Tetrabrommethan (0.92 mmol, 1.3 eq) verwendet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.10 g (0.18 mmol, 25 %) 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **79** als gelber Feststoff erhalten. Des Weiteren konnten 0.15 g (0.23 mmol, 33 %) Pentabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **80** gewonnen werden.

Analytik 1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **79**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.52 - 7.47$ (m, 2H), 7.17 - 7.11 (m, 2H), 7.09 - 7.05 (m, 1H), 5.33 (s, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 212.9, 148.7, 142.7, 129.2, 129.0, 124.7, 91.7, 87.5, 85.0$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 2025, 1979.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 541.8 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 4), 513.7 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 20), 434.7 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{Ph}$, 4).

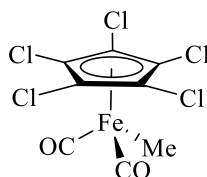
Analytik Pentabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **80**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.48 - 7.45$ (m, 2H), 7.18 - 7.14 (m, 2H), 7.11 - 7.07 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 212.3, 151.9, 141.8, 129.6, 125.0, 89.5$.

IR (ATR; cm^{-1}): ν (CO) = 2022, 1989.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 621.5 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 2), 591.5 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 20), 514.5 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{Ph}$, 2).

5.5.3 Direkte Darstellung der perfunktionalisierten Derivate von **58** und **59**5.5.3.1 Direkte Darstellung von Dicarbonyl(pentachlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **68** aus Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **61**

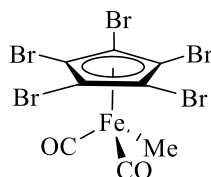
Nach **AAV 4** wurden 0.13 g Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)methyleisen(II) **61** (0.58 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Gemisch aus 2.32 mL $n\text{BuLi}$ (5.80 mmol, 10 eq), 0.98 mL TMP (5.80 mmol, 10 eq) in 4 mL THF umgesetzt. Als Elektrophil wurden 1.42 g Hexachlorethan (6.00 mmol, 10 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein Produktgemisch als gelber Feststoff erhalten. Die prozentuale Zusammensetzung des erhaltenen Produktes ist in Tabelle 84 zusammengefasst.

Tabelle 84: Zusammensetzung des erhaltenen Produktgemisches aus der Reaktion von **61** mit 10 Äquivalenten LiTMP.

Verbindung	x = 1	x = 2	x = 3	x = 4	x = 5
$[\text{C}_8\text{H}_{8-x}\text{Cl}_x\text{FeO}_2]$	8	69	8	12	3

5.5.3.2 Direkte Darstellung von Pentabromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **72** aus Bromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **62**



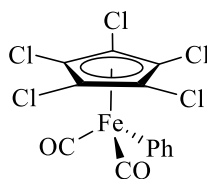
Nach **AAV 4** wurden 0.15 g Bromcyclopentadienyldicarbonylmethyleisen(II) **62** (0.55 mmol) in 15 mL THF gelöst und bei -78 °C mit einem Gemisch aus 2.20 mL *n*BuLi (5.50 mmol, 10 eq), 0.93 mL TMP (5.50 mmol, 10 eq) in 4 mL THF umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.67 mL Tetrabromethan (5.75 mmol, 10 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein Produktgemisch als gelber Feststoff erhalten. Die prozentuale Zusammensetzung des erhaltenen Produktes ist in Tabelle 85 zusammengefasst.

Tabelle 85: Zusammensetzung des erhaltenen Produktgemisches aus der Reaktion von **62 mit 10 Äquivalenten LiTMP.**

Verbindung	x = 1	x = 2	x = 3	x = 4	x = 5
[C ₈ H _{8-x} Br _x FeO ₂]	37	27	21	13	2

5.5.3.3 Direkte Darstellung von Dicarbonyl(pentachlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **76** aus Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **63**



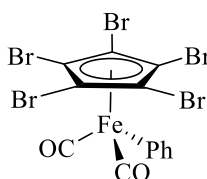
Nach **AAV 3** wurden 0.27 g Dicarbonyl(chlorcyclopentadienyl)phenyleisen(II) **63** (0.94 mmol) in 20 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 9.40 mL LDA (9.40 mmol, 10 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 2.36 g Hexachlorethan (10.0 mmol, 11 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein Produktgemisch als gelber Feststoff erhalten. Die prozentuale Zusammensetzung des erhaltenen Produktes ist in Tabelle 86 zusammengefasst.

Tabelle 86: Zusammensetzung des erhaltenen Produktgemisches aus der Reaktion von 63 mit 10 Äquivalenten LDA.

Verbindung	x = 1	x = 2	x = 3	x = 4	x = 5
$[\text{C}_{13}\text{H}_{10-x}\text{Cl}_x\text{FeO}_2]$	36	34	2	22	6

5.5.3.4 Direkte Darstellung von Pentabromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) 80 aus Bromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) 64



Nach **AAV 3** wurden 0.26 g Bromcyclopentadienyldicarbonylphenyleisen(II) **64** (0.76 mmol) in 20 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 7.80 mL LDA (7.80 mmol, 10 eq) umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.93 mL Tetrabrommethan (8.00 mmol, 11 eq) verwendet.

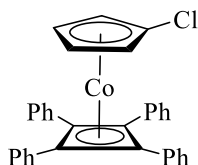
Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel mit *i*Hexan aufgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein Produktgemisch als gelber Feststoff erhalten. Die prozentuale Zusammensetzung des erhaltenen Produktes ist in Tabelle 87 zusammengefasst.

Tabelle 87: Zusammensetzung des erhaltenen Produktgemisches aus der Reaktion von 64 mit 10 Äquivalenten LDA.

Verbindung	X = 1	X = 2	X = 3	X = 4	X = 5
$[\text{C}_{13}\text{H}_{10-x}\text{Br}_x\text{FeO}_2]$	3	12	48	27	10

5.6 Darstellung von am Cyclopentadienyling chlorierten Derivaten von Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81**

5.6.1 Versuchte Darstellung von Chlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **86** aus Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81**^[58]

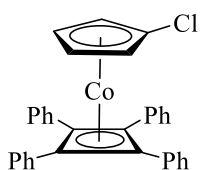


0.10 g Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** (0.21 mmol) und 0.02 g Kalium-*tert*-buthanolat (0.21 mmol, 1.0 eq) wurden in 3 mL THF/Pentan 3:1 gelöst. Bei 0 °C wurden 0.13 mL *t*BuLi (0.21 mmol, 1.0 eq) tropfenweise zugegeben und 30 min. gerührt. Bei -78 °C wurden 0.06 g Hexachlorethan (0.25 mmol, 1.2 eq) zugegeben und über Nacht gerührt. Nachdem die erhaltene Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Niederschlag wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst das Rohprodukt vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das entstandene Produkt erhalten.

Bei den Darstellungen von Chlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **86** aus Cyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **81** nach der Methode von *R. Gómez Arrayás et al.* wurde bei den angegebenen und abweichenden Reaktionsbedingungen fast ausschließlich das Edukt zurückgewonnen.^[58]

Bei wenigen Umsetzungen gelang zu einem sehr geringen Prozentsatz die Synthese. Allerdings immer mit nicht säulenchromatographisch abtrennbaren Nebenprodukten verbunden.

5.6.2 Darstellung von Chlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **86**



0.65 g Chlorcyclopentadienylthallium(I) **85** (2.14 mmol) und 1.98 g Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) **82** (2.25 mmol, 1.1 eq) wurden in 30 mL Toluol gelöst und 1 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, wobei sich die Reaktionslösung nach rot verfärbte. Es wurden 0.89 g Diphenylacetylen (5.0 mmol, 2.3 eq) zugegeben und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die erhaltene Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert. Das Entfernen des Lösungsmittels führte zu dem Rohprodukt. Dieses wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.11 g (0.21 mmol, 10 %) Chlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **86** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.49 - 7.44 (m, 9H), 7.29 - 7.21 (m, 11H), 4.68 (t, J = 2.1 Hz, 2H), 4.51 (t, J = 2.2 Hz, 2H).

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 7.64 - 7.53 (m, 9H), 7.10 - 6.99 (m, 11H), 4.52 (t, J = 2.1 Hz, 2H), 4.22 (t, J = 2.1 Hz, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 135.5, 129.1, 128.2, 126.7, 82.6, 82.2, 76.3.^[XXXI]

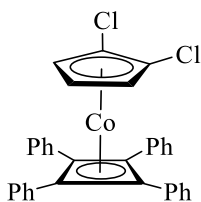
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 101 MHz): δ = 135.9, 129.4, 128.4, 127.0, 82.84, 82.5, 76.7.^[XXXI]

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 514.1 (M⁺, 100), 335.9 (M⁺ - C₁₄H₁₀, 30), 178.0 (C₁₄H₁₀, 42), 157.9 (C₅H₄ClCo, 12).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 514.0899, gef.: 514.0899 (M⁺).

[XXXI] Das Signal für das chlortragende Kohlenstoffatom konnte nicht beobachtet werden.

5.6.3 Darstellung von 1,2-Dichlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **87**



Nach **AAV 8** wurden 0.02 g Chlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **86** (0.04 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -20 °C mit einem Gemisch aus 0.02 mL *n*BuLi (0.05 mmol, 1.3 eq), 0.01 mL TMP (0.05 mmol, 1.3 eq), in 1 mL THF umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.02 g Hexachlorethan (0.10 mmol, 2.5 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.02 g (0.04 mmol, 94 %) 1,2-Dichlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **87** als gelber Feststoff erhalten.

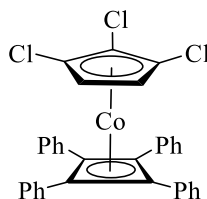
¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 7.60 - 7.43 (m, 9H), 7.05 - 6.91 (m, 11H), 4.31 (d, J = 3.0 Hz, 2H), 3.95 (t, J = 3.0 Hz, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 101 MHz): δ = 134.9, 129.4, 128.5, 127.28, 96.3, 81.58, 80.2, 77.9.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 548.0 (M⁺, 50), 369.9 (M⁺ - C₁₄H₁₀, 10), 178.0 (C₁₄H₁₀, 42).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 548.0509, gef.: 548.0509 (M⁺).

5.6.4 Darstellung von 1,2,3-Trichlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **88**



Nach **AAV 8** wurden 0.02 g 1,2-Dichlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadiencobalt(I) **87** (0.04 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei -20 °C mit einem Gemisch aus 0.02 mL *n*BuLi

(0.05 mmol, 1.3 eq), 0.01 mL TMP (0.05 mmol, 1.3 eq) in 10 mL THF umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.02 g Hexachlorethan (0.10 mmol, 2.5 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.02 g (0.03 mmol, 94 %) 1,2,3-Trichlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadien-cobalt(I) **88** als gelber Feststoff erhalten.

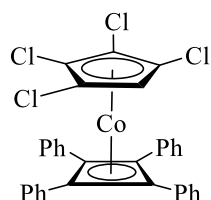
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.38 - 7.30$ (m, 9H), 7.15 - 7.09 (m, 11H), 4.53 (s, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 101 MHz): $\delta = 133.9, 129.4, 128.5, 127.6, 95.0, 94.5, 79.6, 79.1$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 584.0 (M^+ , 70), 178.0 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, 100).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 582.0119, gef.: 582.0109 (M^+).

5.6.5 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadien-cobalt(I) **89**



Nach **AAV 8** wurden 20 g 1,2,3-Trichlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadienylcobalt(I) **88** (0.03 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Gemisch aus 0.02 mL *n*BuLi (0.05 mmol, 1.7 eq), 0.01 mL TMP (0.05 mmol, 1.7 eq) in 1 mL THF umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.02 g Hexachlorethan (0.10 mmol, 3.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.02 g (0.03 mmol, 94 %) 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadien-cobalt(I) **89** als gelber Feststoff erhalten.

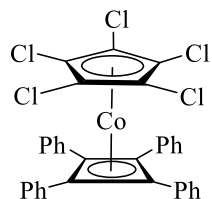
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.60 - 7.07$ (m, 20H), 4.36 (s, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 101 MHz): $\delta = 133.0, 129.4, 128.6, 127.8, 93.7, 92.5, 80.5, 78.5$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 618.1 (M^+ , 20), 178.0 ($C_{14}H_{10}$, 50).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 615.9730, gef.: 615.9729 (M^+).

5.6.6 Darstellung von Pentachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadien-cobalt(I) **90**



Nach **AAV 8** wurden 0.02 g 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadien-cobalt(I) **89** (0.03 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Gemisch aus 0.02 mL *n*BuLi (0.05 mmol, 1.7 eq), 0.01 mL TMP (0.05 mmol, 1.7 eq) in 1 mL THF umgesetzt. Als Elektrophil wurden 0.02 g Hexachlorethan (0.10 mmol, 3.3 eq) verwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.02 g (0.03 mmol, 95 %) Pentachlorcyclopentadienyltetraphenylcyclobutadien-cobalt(I) **90** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 7.43 - 7.26 (m, 20H).

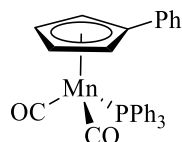
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ = 132.2, 129.5, 128.8, 128.4, 91.8, 82.0.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 652.1 (M^+ , 20), 178.0 ($C_{14}H_{10}$, 76).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 649.9340, gef.: 649.9334 (M^+).

5.7 Darstellungen der mit Phenylringen am Cyclopentadienylring funktionalisierten Komplexe

5.7.1 Darstellung von Dicarbonyl(phenylcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **93**



Es wurden 0.05 g Bromcyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphanmangan(I) **20** (0.10 mmol) und 10 mg Bis(triphenylphosphan)palladium(II)chlorid (0.01 mmol, 0.1 eq) in 10 mL THF gelöst. Bei 0 °C wurden 0.06 mL Phenylmagnesiumchlorid (2 M, 0.12 mmol, 1.2 eq) zugetropft und das Reaktionsgemisch für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die erhaltene Reaktionslösung auf ca. ein Viertel eingengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert.

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 8.5:1.5 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.04 g (0.07 mmol, 72 %) Dicarbonyl(phenylcyclopentadienyl)triphenylphosphanmangan(I) **93** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.44 - 7.36, 7.36 - 7.28, 7.25 - 7.22, 4.82, 4.18.

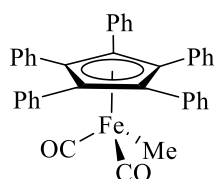
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 232.7 (d, J = 24.2 Hz), 138.1 (d, J = 40.3 Hz), 134.9, 133.0 (d, J = 10.7 Hz), 129.6, 128.6, 128.2 (d, J = 9.3 Hz), 127.3, 126.44, 100.1, 83.4, 80.9.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 92.6.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 558.3 (M^+ - 2 CO, 100), 262.2 (PPh_3^+ , 20), 196.1 ($C_{11}H_9Mn^+$, 30), 183.1 (PPh_2^+ , 36), 108.0 (PPh^+ , 10).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 514.0894, gef.: 514.0880 (M^+).

5.7.2 Darstellung von Dicarboxylmethyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **95**



Nach **AAV 6** wurden 0.30 g Bromidodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **92** (0.47 mmol), 0.01 g Pd(OAc)₂ (0.05 mmol, 0.1 eq), 0.07 mL TMEDA (0.71 mmol, 1.5 eq) in 12 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 0.24 mL Methylmagnesiumbromid (0.71 mmol, 1.5 eq) umgesetzt.

Anders als in **AAV 6** beschrieben wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.17 g (0.30 mmol, 63 %) Dicarboxylmethyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **95** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.17 (t, J = 7.3 Hz, 5H), 7.08 (t, J = 7.5 Hz, 10H), 6.96 (d, J = 7.3 Hz, 10H), 0.63 (s, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 217.8, 132.2, 131.9, 127.7, 127.5, 102.1, -7.6.

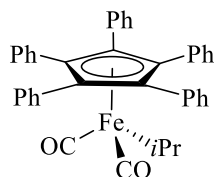
IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 1993, 1941.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 572.1 (M⁺, 1), 544.1 (M⁺ - CO, 2), 516.1 (M⁺ - 2 CO, 30), 501.1 (M⁺ - 2 CO - Me, 10), 426.1 (C₃₅H₂₅⁺, 10).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 572.1439, gef.: 572.1394 (M⁺).

5.7.3 Darstellung von Dicarboxylisopropyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II)

96



Nach **AAV 6** wurden 0.10 g Bromidodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **92** (0.16 mmol), 4 mg Pd(OAc)₂ (0.02 mmol, 0.1 eq), 0.02 mL TMEDA (0.16 mmol, 1.0 eq) in 10 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 0.18 mL Isopropylmagnesiumchlorid (0.24 mmol, 1.5 eq) umgesetzt.

Anders als in **AAV 6** beschrieben wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.07 g (0.12 mmol, 73 %) Dicarboxylisopropyl-(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **96** als gelber Feststoff erhalten.

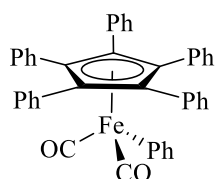
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.23 - 6.91 (m, 25H), 3.02 (m, 1H), 1.54 - 1.39 (m, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 132.3, 132.1, 127.7, 127.5, 102.7.

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 1991, 1939.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 572.2 (M⁺ - CO, 1), 544.2 (M⁺ - 2 CO, 2), 502.1 (M⁺ - 2 CO - *i*Pr, 20), 446.1 (C₃₅H₂₅⁺, 100).

5.7.4 Darstellung von Dicarboxylphenyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **97**



Nach **AAV 6** wurden 0.05 g Bromidodicarboxyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **92** (0.08 mmol), 2 mg Pd(OAc)₂ (0.01 mmol, 0.1 eq), 0.01 mL TMEDA (0.08 mmol, 1.0 eq) in 10 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 0.05 mL Phenylmagnesiumchlorid (0.10 mmol, 1.3 eq) umgesetzt.

Anders als in **AAV 6** beschrieben wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.03 g (0.05 mmol, 59 %) Dicarboxylphenyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **97** als gelber Feststoff erhalten.

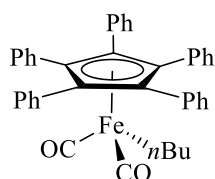
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.23 - 7.18 (m), 7.17 - 7.16 (m), 7.16 - 7.12 (m), 7.11 - 7.08 (m), 7.06 - 6.99 (m), 6.98 - 6.93 (m).

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 2009, 1968.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 634.8 (M⁺, 1), 606.2 (M⁺ - CO, 1), 577.2 (M⁺ - 2 CO, 8), 522.2 (C₄₁H₃₀⁺, 4), 446.1 (C₃₅H₂₅⁺, 100).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 635.1629, gef.: 635.1650 (M⁺).

5.7.5 Darstellung von *n*Butyldicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **98**



Nach **AAV 6** wurden 0.05 g Bromidodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **92** (0.08 mmol), 2 mg Pd(OAc)₂ (0.01 mmol, 0.1 eq), 0.01 mL TMEDA (0.08 mmol, 1.0 eq) in 10 mL THF gelöst und bei -30 °C mit 0.04 mL *n*BuLi (0.10 mmol, 1.3 eq) umgesetzt.

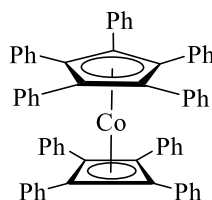
Anders als in **AAV 6** beschrieben wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/Diethylether 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.03 g (0.05 mmol, 63 %) *n*Butyldicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen(II) **98** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.17 (t, J = 7.4 Hz, 5H), 7.08 (t, J = 7.6 Hz, 10H), 6.95 (d, J = 7.2 Hz, 10H), 1.98 - 1.71 (m, 2H), 1.63 (p, J = 7.5 Hz, 2H), 1.38 (h, J = 7.3 Hz, 2H), 0.88 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 218.7, 132.2, 132.0, 127.7, 127.4, 102.3, 38.5, 28.1, 17.7, 14.1.

IR (ATR; cm⁻¹): ν (CO) = 1993, 1939.

5.7.6 Darstellung von Tetraphenylcyclobutadien(pentaphenylcyclopentadienyl)-cobalt(I) **100**



0.25 g 5-Brom-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1,3-cyclopentadien **91** (0.48 mmol) wurden in 5 mL THF gelöst. Bei -78 °C wurden 0.19 mL *n*BuLi (0.48 mmol, 1.0 eq) zugegeben und 1 h gerührt. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung von orange nach gelb. Diese Lösung wurde bei 0 °C zu 0.44 g Chloridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) **82** (0.50 mmol, 1.0 eq) in 30 mL Toluol zugetropft und 30 Minuten auf 60 °C erhitzt. Die Reaktionslösung färbte sich während des Erhitzens von grün nach rot-braun. Nach der Zugabe von 0.20 g Diphenylacetylen (1.1 mmol, 2.3 eq) wurde die Reaktionslösung 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das erhaltene Reaktionsprodukt auf ca. ein Viertel eingeeengt und Diethylether zugegeben wurde, wurde die Lösung durch Silicagel filtriert. Das Entfernen des Lösungsmittels führte zu dem Rohprodukt. Dieses wurde säulen-chromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei zunächst der Niederschlag vollständig mit *i*Hexan aufgetragen wurde und anschließend das Produkt mittels *i*Hexan/DCM 9:1 eluiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.05 g (0.06 mmol, 12 %) Tetraphenyl-cyclobutadien(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt(I) **100** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C, 400 MHz): δ = 7.32 - 7.25 (m, 8H), 7.25 - 7.15 (m, 4H), 7.07 - 6.95 (m, 13H), 6.85 - 6.77 (m, 10H), 6.77 - 6.70 (m, 10H).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, -80 °C, 400 MHz): δ = 7.23 - 7.12 (m, 12H), 7.06 - 6.92 (m, 13H), 6.84 - 6.74 (m, 10H), 6.62 - 6.51 (m, 10H).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ = 136.1, 134.8, 132.9, 130.1, 128.5, 127.4, 127.3, 126.6, 99.3, 75.9.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 860.5 (M⁺, 30), 504.1 (C₃₂H₂₅Co, 10), 446.2 (C₃₂H₂₅, 10).

HRMS (EI): m/z (%) = ber.: 860.2853, gef.: 860.2864 (M⁺).

6 Anhang

6.1 Kristallstrukturdaten

Tabelle 88: Kristallstrukturdaten der monohalogenierten Derivate von 2.

Identification code	14	20	27
Empirical formula	C ₂₅ H ₁₉ ClMnO ₂ P	C ₂₅ H ₁₉ BrMnO ₂ P	C ₂₅ H ₁₉ IMnO ₂ P
Formula weight	472.76	517.22	564.21
Temperature [K]	173(3)	296(2)	295(2)
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> <i>c</i> a 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions			
a [Å]	7.6519(3)	17.4925(17)	10.3367(3)
b [Å]	16.4786(7)	7.7397(8)	10.6004(3)
c [Å]	17.0971(7)	16.1284(17)	11.8825(4)
α [°]	90	90	98.8140(10)
β [°]	90	90	90.9580(10)
γ [°]	90	90	116.4540(10)
Volume [Å ³]	2155.82(15)	2183.6(4)	1146.58(6)
Z	4	4	2
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.457	1.573	1.634
μ _{MoKa}	0.830	2.527	2.010
F(000)	968	1040	556
Crystal size [mm ³]	0.344 x 0.139 x 0.101	0.04 x 0.03 x 0.03	0.06 x 0.05 x 0.04
Θ range for data collection	4.347 to 27.479°.	2.329 to 26.404°.	2.181 to 27.504°.
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -20 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 21	-20 ≤ h ≤ 21, -9 ≤ k ≤ 9, -19 ≤ l ≤ 20	-13 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	14524	24989	21930
Indep. Refl. [R _{int}]	4900 [0.0454]	4398 [0.0391]	5257 [0.0316]
T _{max} / T _{min}	1 / 0.89184	0.7454 / 0.672	0.7456 / 0.6917
Data / restraints / parameters	4900 / 0 / 347	4398 / 1 / 271	5257 / 0 / 272
GOOF	1.051	1.022	1.147
R1 / wR2 [I > 2σ(I)]	0.0371 / 0.0751	0.0400 / 0.1163	0.0499 / 0.1410
R1 / wR2 (all data)	0.0469 / 0.0801	0.0495 / 0.1322	0.07497 / 0.1852
Extinction coefficient	n/a	n/a	0.058(4)
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.389 / -0.279	0.411 / -0.785	1.373 / -1.461
Flack Parameter	-0.038(12)	0.060(5)	n/a
Remarks		Platon-VOID: 48.3 Å ³ (2.2 %)	

Tabelle 89: Kristallstrukturdaten der Fluorderivate von 2.

Identification code	7	8	12
Empirical formula	C ₂₅ H ₁₈ F ₂ MnO ₂ P	C ₂₅ H ₁₇ F ₃ MnO ₂ P	C ₂₅ H ₁₅ Cl ₂ F ₃ MnO ₂ P
Formula weight	474.30	492.29	561.18
Temperature [K]	173(2)	100(2)	110(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions			
a [Å]	22.9584(9)	13.6951(3)	9.6004(4)
b [Å]	13.4797(4)	18.4224(4)	10.3123(4)
c [Å]	17.1994(5)	13.6951(3)	12.4632(5)
α [°]	90	90	81.1540(10)
β [°]	127.323(2)	132.2550(10)	85.8740(10)
γ [°]	90	90	70.7820(10)
Volume [Å ³]	4232.8(3)	4256.49(18)	1150.96(8)
Z	8	8	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.489	1.536	1.619
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm ⁻¹]	0.736	0.742	0.921
F(000)	1936	2000	564
Crystal size [mm ³]	0.428 x 0.302 x 0.232	0.1 x 0.07 x 0.04	0.1 x 0.08 x 0.04
Θ ranges	4.179 to 28.282°.	2.248 to 27.494°.	2.821 to 31.540°.
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 30, -17 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 22	-29 ≤ h ≤ 29, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	15135	32949	22944
Indep. Reflect. [R _{int}]	5244 [0.0287]	4878 [0.0278]	7627 [0.0318]
T _{max} / T _{min}	1 / 0.96392	0.7456 / 0.7069	0.7462 / 0.7040
Data / restraints / parameters	5244 / 3 / 285	4878 / 0 / 290	7627 / 0 / 307
GOOF	1.037	1.282	1.047
R1 / wR2 [I > 2σ(I)]	0.0367 / 0.0884	0.0317 / 0.1016	0.0339 / 0.1018
R1 / wR2 (all data)	0.0555 / 0.1010	0.0421 / 0.1281	0.0438 / 0.1115
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.479 / -0.427	0.931 / -0.962	0.838 / -0.672
Remarks	Datensammlung als monoklin „I“; verfeinert wie angegeben; Disorder F/H für ein Fluor		

Tabelle 90: Kristallstrukturdaten der Chlorderivate von 2.

Identification code	15	16	18	17
Empirical formula	C ₂₅ H ₁₈ Cl ₂ MnO ₂ P	C ₂₅ H ₁₇ Cl ₃ MnO ₂ P	C ₂₅ H ₁₆ Cl ₄ MnO ₂ P	C ₂₅ H ₁₅ Cl ₅ MnO ₂ P
Formula weight	507.20	541.64	576.09	610.53
Temperature [K]	100(2)	100(2)	293(2)	173(2)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> <i>b</i> <i>c</i> <i>a</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions				
a [Å]	23.0508(11)	19.8068(6)	23.2847(7)	10.9403(5)
b [Å]	14.0823(6)	10.7491(3)	15.2644(5)	19.8444(9)
c [Å]	18.7746(7)	21.8566(8)	17.6570(6)	11.6519(5)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	132.6180(10)	90	127.1140(10)	96.784(2)
γ [°]	90	90	90	90
Volume [Å ³]	4484.8(3)	4653.4(3)	5004.5(3)	2511.96(19)
Z	8	8	8	4
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.502	1.546	1.529	1.614
μ _{MoKα} [mm ⁻¹]	0.919	1.002	1.040	1.144
F(000)	2064	2192	2320	1224
Crystal size [mm ³]	0.05 x 0.03 x 0.02	0.09 x 0.06 x 0.04	0.08 x 0.06 x 0.03	0.09 x 0.06 x 0.04
Θ ranges	2.401 to 26.371°.	2.056 to 26.384°.	2.194 to 26.392°.	2.037 to 30.517°.
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 28, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23	-24 ≤ h ≤ 24, -13 ≤ k ≤ 13, -27 ≤ l ≤ 27	-29 ≤ h ≤ 28, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22	-15 ≤ h ≤ 15, -28 ≤ k ≤ 28, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	17912	82025	60085	46845
Indep. Reflect. [R _{int}]	4564 [0.0480]	4765 [0.0446]	5117 [0.0406]	7638 [0.0521]
T _{max} / T _{min}	0.7454 / 0.6851	0.7454 / 0.692	0.7454 / 0.6991	0.7461 / 0.7020
Data / restraints / parameters	4564 / 0 / 280	4765 / 0 / 289	5117 / 0 / 302	7638 / 76 / 350
GOOF	1.032	1.174	1.095	1.021
R1 / wR2 [I > 2σ(I)]	0.0331 / 0.0953	0.0259 / 0.0851	0.0447 / 0.1293	0.0449 / 0.1180
R1 / wR2 (all data)	0.0480 / 0.1174	0.0308 / 0.1007	0.0662 / 0.1655	0.0603 / 0.1300
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.563 / -0.603	0.481 / -0.371	0.783 / -0.662	0.637 / -0.419
Remarks				2 Rotations-Isomere eines C ₅ Cl ₅ - Liganden (41:59); C-atome isotrop verfeinert; C-Cl-Bdg. „restrained“

Tabelle 91: Kristallstrukturdaten der Bromderivate von 2.

Identification code	21	22	25	23
Empirical formula	$C_{25}H_{18}Br_2MnO_2P \cdot 0.25(C_6H_{12})$	$C_{25}H_{17}Br_3MnO_2P$	$C_{25}H_{17}Br_3MnO_2P$	$C_{25}H_{16}Br_4MnO_2P$
Formula weight	617.16	675.02	675.02	753.93
Temperature [K]	103(2)	293(2)	293(2)	103(2)
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P \bar{1}$	$P b c a$	$P \bar{1}$	$P 2_1/c$
Unit cell dimensions				
a [Å]	10.5511(7)	20.2767(6)	9.3798(5)	10.0024(3)
b [Å]	12.6552(8)	10.8037(3)	16.3930(8)	14.0398(3)
c [Å]	18.7305(11)	22.4515(7)	16.6604(7)	17.7820(5)
α [°]	92.830(2)	90	101.2950(10)	90
β [°]	103.940(2)	90	101.8700(10)	104.9420(10)
γ [°]	101.631(2)	90	96.892(2)	90
Volume [Å ³]	2364.9(3)	4918.3(3)	2423.9(2)	2412.72(11)
Z	2 x 2	8	4	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.733	1.823	1.850	2.076
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm ⁻¹]	4.028	5.497	5.577	7.260
F(000)	1224	2624	1312	1448
Crystal size [mm ³]	0.04 x 0.03 x 0.02	0.07 x 0.05 x 0.04	0.07 x 0.02 x 0.02	0.08 x 0.07 x 0.03
Θ ranges	2.039 to 26.393°.	2.321 to 26.407°.	2.250 to 26.392°.	2.559 to 30.528°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23	-25 ≤ h ≤ 25, -13 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 28	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20	-14 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 20, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	44343	87055	45747	63738
Indep. Reflect. [R _{int}]	9687 [0.0422]	5032 [0.0527]	9925 [0.0547]	7379 [0.0342]
T _{max} / T _{min}	0.7454 / 0.6826	0.7454 / 0.6663	0.6465 and 0.5684	0.6478 / 0.5429
Data/ parameters	9687 / 571	5032 / 289	9925 / 0 / 577	7379 / 298
GOOF	1.105	1.164	1.080	1.082
R1 / wR2 [I > 2σ(I)]	0.0338 / 0.1015	0.0352 / 0.0990	0.0543 / 0.1514	0.0248 / 0.0611
R1 / wR2 (all data)	0.0486 / 0.1245	0.0502 / 0.1103	0.0824 / 0.1784	0.0333 / 0.0721
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	1.033 / -0.909	0.951 / -1.020	2.624 / -1.761	1.199 / -0.857
Remarks				

Tabelle 92: Kristallstrukturdaten von 24 und der Iodderivate von 2.

Identification code	24	28	29	30
Empirical formula	C ₂₅ H ₁₅ Br ₅ MnO ₂ P	C ₂₅ H ₁₈ I ₂ MnO ₂ P	C ₂₅ H ₁₇ I ₃ MnO ₂ P	C ₂₅ H ₁₆ I ₄ MnO ₂ P
Formula weight	832.83	690.10	815.99	1883.77
Temperature [K]	100(2)	100(2)	293(2)	100(2)
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions				
a [Å]	9.1208(2)	10.6499(5)	10.0866(3)	18.1547(5)
b [Å]	16.7230(4)	12.8800(6)	10.5703(3)	13.8457(3)
c [Å]	18.2199(5)	18.9449(9)	13.1378(5)	21.8249(5)
α [°]	65.6730(10)	91.650(2)	86.5540(10)	90
β [°]	88.7070(10)	104.5240(10)	88.8460(10)	110.6060(10)
γ [°]	86.3780(10)	100.9990(10)	64.7750(10)	90
Volume [Å ³]	2527.20(11)	2461.4(2)	1264.84(7)	5135.0(2)
Z	4	2 x 2	2	4 x 2
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	2.189	1.862	2.143	2.437
μ _{MoKα} [mm ⁻¹]	8.514	3.129	4.267	5.408
F(000)	1584	1320	764	3472
Crystal size [mm ³]	0.04 x 0.01 x 0.01	0.09 x 0.04 x 0.01	0.05 x 0.04 x 0.02	0.04 x 0.03 x 0.03
Θ ranges	2.156 to 30.508°.	2.035 to 25.365°.	2.133 to 27.106°.	2.428 to 27.499°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -23 ≤ k ≤ 23, -26 ≤ l ≤ 25	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 22	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	-23 ≤ h ≤ 23, -17 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	49532	8842	23911	94745
Indep. Reflect. [R _{int}]	15386 [0.0638]	8842	5562 [0.0301]	11779 [0.0390]
T _{max} / T _{min}	0.5644 / 0.466	0.7452 / 0.6664	0.4912 / 0.4359	0.4915 / 0.4488
Data / restraints / parameters	15386 / 613	8842 / 6 / 563	5562 / 0 / 289	11779 / 0 / 599
GOOF	1.099	1.101	1.060	1.069
R1 / wR2 [I > 2σ(I)]	0.0450 / 0.1083	0.0972 / 0.2296	0.0663 / 0.2012	0.0348 / 0.0955
R1 / wR2 (all data)	0.0805 / 0.1327	0.1198 / 0.2472	0.0773 / 0.2149	0.0424 / 0.1022
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	1.050 / -1.975	6.361 / -4.419	2.898 / -3.316	1.615 / -4.251
Remarks	VOID: 14.5 Å ³ (0.6 %)	Twin!! HKLF5-Daten! (BASF 0.223) VOID: 137.6 Å ³ (5.6 %)		

Tabelle 93: Kristallstrukturdaten der Cyanoderivate von 1.

Identification code	32	35	36
Empirical formula	$C_9H_4MnNO_3$	$C_{14}H_{10}MnN_3O_3$	$C_{21}H_{16}Mn_2N_2O_6$
Formula weight	229.07	323.19	502.24
Temperature [K]	298(2)	112(2)	112(2)
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$Pna2_1$
Unit cell dimensions			
a [Å]	6.6273(3)	6.2562(2)	20.4031(6)
b [Å]	7.2532(3)	11.3994(4)	14.8556(4)
c [Å]	11.0123(5)	12.4094(5)	6.8568(2)
α [°]	76.930(2)	104.3670(10)	90
β [°]	77.594(2)	99.0260(10)	90
γ [°]	65.787(2)	102.2250(10)	90
Volume [Å ³]	465.81(4)	817.13(5)	2078.30(10)
Z	2	2	4
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.633	1.314	1.605
μ_{MoKa} [mm ⁻¹]	1.392	0.818	1.256
F(000)	228	328	1016
Crystal size [mm ³]	0.06 x 0.05 x 0.04	0.08 x 0.07 x 0.06	0.09 x 0.04 x 0.04
Θ range for data collection	3.117 to 27.500°.	3.444 to 29.165°.	2.918 to 30.523°.
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 14	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 17	-29 ≤ h ≤ 29, -21 ≤ k ≤ 21, -9 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	7097	27817	37129
Indep. Refl. [R _{int}]	2137 [0.0206]	4411 [0.0371]	6349 [0.0433]
Tmax / Tmin	0.7456 / 0.6736	0.7458 / 0.7074	0.7461 / 0.7060
Data / restraints / parameters	2137 / 0 / 143	4411 / 0 / 208	6349 / 1 / 322
GOOF	1.128	1.107	1.062
R1 / wR2 [I > 2σ(I)]	0.0341 / 0.0881	0.0352 / 0.0991	0.0261 / 0.0565
R1 / wR2 (all data)	0.0390 / 0.0911	0.0418 / 0.1035	0.0327 / 0.0608
Flack	n/a	n/a	0.141(6)
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.476 / -0.185	0.820 / -0.396	0.258 / -0.290
Remarks		SQUEEZE! VOID: 144.6 Å ³ (17.7 %)	VOID: 29.4 Å ³ (1.4 %)

Tabelle 94: Kristallstrukturdaten der Cyanoderivate von 2.

Identification code	37	38	39	40	41
Empirical formula	C ₂₆ H ₁₉ MnNO ₂ P	C ₂₇ H ₁₈ MnN ₂ O ₂ P	C ₂₈ H ₁₇ MnN ₃ O ₄ P	C ₂₆ H ₁₈ BrMnNO ₂ P	C ₂₇ H ₁₇ BrMnN ₂ O ₂ P
Formula weight	463.33	488.34	513.35	542.23	567.24
Temperature [K]	103	103	105	110	111
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P b c a</i>	<i>P 2₁/c</i>	<i>P 2₁/c</i>	<i>P 1</i>	<i>P 1</i>
Unit cell dimensions					
a [Å]	14.6168(5)	10.2247(5)	8.3501(3)	9.0067(5)	10.0384(8)
b [Å]	16.7916(7)	11.7902(6)	29.2208(9)	10.4319(7)	10.3882(11)
c [Å]	17.3447(7)	19.8630(9)	20.2216(7)	12.6281(8)	12.8579(10)
α [°]	90	90	90	91.848(2)	91.513(4)
β [°]	90	102.298(2)	99.2520(10)	101.900(2)	112.052(3)
γ [°]	90	90	90	91.134(2)	105.778(4)
Volume [Å ³]	4257.1(3)	2339.6(2)	4869.8(3)	1159.97(13)	1183.44(18)
Z	8	4	4x2	2	2
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.446	1.386	1.400	1.552	1.592
μ _{MoKa}	0.719	0.659	0.638	2.384	2.342
F(000)	1904	1000	2096	544	568
Crystal size [mm ³]	0.05 x 0.03 x 0.03	0.06 x 0.05 x 0.03	0.09 x 0.02 x 0.01	0.05 x 0.04 x 0.03	0.04 x 0.03 x 0.02
Θ range	2.189 to 26.376°.	2.099 to 26.388°.	2.568 to 25.372°.	2.547 to 27.548°.	2.260 to 27.519°
Index ranges	-18≤h≤18, -20≤k≤20, -21≤l≤21	-12≤h≤12, - 14≤k≤14, -24≤l≤24	-10≤h≤10, -35≤k≤35, - 24≤l≤24	-11≤h≤11, -13≤k≤13, -16≤l≤16	-13≤h≤11, -13≤k≤13, - 16≤l≤15
Reflections collected	50824	36461	81288	12605	12688
Indep. Refl. [R _{int}]	4354 [0.0450]	4789 [0.0480]	8909 [0.1461]	5318 [0.0332]	5377 [0.0368]
T _{max} / T _{min}	0.7454 / 0.6917	0.7454 / 0.7018	0.862 / 0.8033	0.7456 / 0.6534	0.7456 / 0.6540
Data / parameters	4354 / 356	4789 / 370	8909 / 767	5318 / 289	5377 / 307
GOOF	1.112	1.249	1.072	1.060	1.126
R1 / wR2 [I>2σ(I)]	0.0282 / 0.0930	0.0309 / 0.0965	0.0545 / 0.1193	0.0451 / 0.1219	0.0520 / 0.1522
R1 / wR2 (all data)	0.0368 / 0.1087	0.0476 / 0.1297	0.0880 / 0.1359	0.0561 / 0.1306	0.0700 / 0.1776
Extrema Four. [eÅ ⁻³]	0.366 / -0.373	0.586 / -0.844	0.409 / -0.474	1.424 / -0.970	1.099 / -1.273
Remarks		VOID: 57.4Å ³ (2.5%)	PLATON_SQUEEZE!! VOID: 203Å ³ (14.2%)	VOID: 21.2Å ³ (1.8%)	

Tabelle 95: Kristallstrukturdaten der Thioetherderivate von 2.

Identification code	42	44	46	47
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₂ MnO ₂ PS	C ₃₂ H ₂₃ MnNO ₂ PS ₂ * C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂₇ H ₂₃ BrMnO ₂ PS ₂	C ₂₈ H ₂₅ BrMnO ₂ PS ₃
Formula weight	484.40	688.47	609.39	655.48
Temperature [K]	297	111(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> <i>b c a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions				
a [Å]	7.7281(3)	11.1179(5)	16.5563(7)	8.7717(4)
b [Å]	16.8523(6)	12.0122(5)	16.2392(7)	13.2135(6)
c [Å]	18.0339(7)	12.1211(5)	19.3372(9)	23.9428(12)
α [°]	90	85.9740(10)	90	90
β [°]	96.6960(10)	70.915(2)	90	92.884(2)
γ [°]	90	88.656(2)	90	90
Volume [Å ³]	2332.65(15)	1526.03(11)	5199.0(4)	2771.6(2)
Z	4	2	8	4
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.379	1.498	1.557	1.571
μ _{MoKa}	0.744	0.830	2.290	2.227
F(000)	1000	704	2464	1328
Crystal size [mm ³]	0.1 x 0.03 x 0.03	0.1 x 0.06 x 0.04	0.06 x 0.03 x 0.03	0.07 x 0.03 x 0.02
Θ range	2.916 to 26.397°.	2.543 to 28.295°.	2.743 to 26.377°.	2.951 to 28.287°.
Index ranges	-9≤h≤9, -21≤k≤21, -21≤l≤22	-14≤h≤14, -16≤k≤16, -16≤l≤16	-20≤h≤20, -20≤k≤20, -24≤l≤24	-10≤h≤11, -17≤k≤17, -31≤l≤31
Reflections collected	46366	27727	71765	51090
Indep. Refl. [R _{int}]	4775 [0.0359]	7524 [0.0299]	5318 [0.0702]	6888 [0.0473]
T _{max} / T _{min}	0.7454 / 0.7023	0.7457 / 0.7145	0.7454 / 0.6911	0.7457 / 0.6759
Data / parameters	4775 / 297	7524 / 0 / 471	5318 / 0 / 309	6888 / 0 / 332
GOOF	1.096	1.004	1.085	1.066
R1 / wR2 [I>2σ(I)]	0.0287 / 0.0959	0.0429 / 0.1262	0.0349 / 0.0821	0.0657 / 0.1989
R1 / wR2 (all data)	0.0354 / 0.1027	0.0517 / 0.1385	0.0490 / 0.0906	0.0780 / 0.2092
Extrema Four. [eÅ ⁻³]	0.351 / -0.315	1.648 / -0.956	1.770 / -0.816	3.195 / -2.257
Remarks	VOID: 41.5Å ³ (1.8 %)			

Tabelle 96: Kristallstrukturdaten der Thioetherderivate und dem Monophenylderivat von 2.

Identification code	49	51	52	93
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₁ Br ₃ MnO ₂ PS ₂	C ₃₀ H ₃₀ MnO ₂ PS ₅	C ₃₇ H ₂₅ Br ₃ MnO ₂ PS ₂	C ₃₁ H ₂₄ MnO ₂ P
Formula weight	767.20	668.75	891.33	514.41
Temperature [K]	110	107	107	100(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Unit cell dimensions				
a [Å]	9.0839(4)	12.5274(5)	9.9669(9)	9.8985(3)
b [Å]	14.9658(7)	13.6748(5)	12.6182(12)	19.2083(5)
c [Å]	20.4631(8)	17.9841(7)	14.5050(12)	25.6257(6)
α [°]	90	90	69.311(3)	90
β [°]	91.632(2)	107.9340(10)	84.886(3)	90.3120(10)
γ [°]	90	90	86.765(3)	90
Volume [Å ³]	2780.8(2)	2931.2(2)	1699.2(3)	4872.2(2)
Z	4	4	2	8
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.833	1.515	1.742	1.403
μ _{MoKa}	5.018	0.890	4.120	0.635
F(000)	1504	1384	880	2128
Crystal size [mm ³]	0.03 x 0.03 x 0.02	0.03 x 0.03 x 0.02	0.1 x 0.02 x 0.01	0.09 x 0.08 x 0.01
Θ range	2.829 to 29.156°.	2.808 to 27.121°.	2.634 to 26.401°.	2.120 to 26.389°.
Index ranges	-12≤h≤12, -20≤k≤20, -28≤l≤28	-16≤h≤16, -17≤k≤17, -23≤l≤23	-12≤h≤12, -15≤k≤15, -18≤l≤18	-12≤h≤11, -24≤k≤23, -32≤l≤32
Reflections collected	46593	46514	34159	27618
Indep. Refl. [R _{int}]	7494 [0.0610]	6472 [0.0558]	6960 [0.0826]	4986 [0.0525]
T _{max} / T _{min}	0.7454 / 0.7117	0.7455 / 0.7143	0.7454 / 0.6715	0.7454 / 0.6749
Data / parameters	7494 / 327	6472 / 357	6960 / 415	4986 / 316
GOOF	1.050	1.044	1.068	1.077
R1 / wR2 [I>2σ(I)]	0.0573 / 0.1564	0.0302 / 0.0750	0.0589 / 0.1465	0.0371 / 0.1055
R1 / wR2 (all data)	0.0726 / 0.1668	0.0409 / 0.0817	0.0979 / 0.1733	0.0539 / 0.1188
Extrema Four. [eÅ ⁻³]	2.672 / -4.412	0.431 / -0.542	1.937 / -1.543	0.432 / -0.565
Remarks	VOID: 35.2Å ³ (1.3 %)			

Tabelle 97: Kristallstrukturdaten von weiteren Phosphanderivaten.

Identification code	3	56	4	57
Empirical formula	$C_{25}H_{38}MnO_2P$	$C_{25}H_{37}ClMnO_2P$	$C_{32}H_{29}MnOP_2$	$C_{32}H_{28}ClMnOP_2$
Formula weight	456.46	490.90	546.43	580.87
Temperature [K]	173(2)	100(2)	293(2)	100(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P 21/n$	$P 21/c$	$C 2/c$	$P \bar{1}$
Unit cell dimensions				
a [Å]	9.8938(5)	9.6649(3)	29.0323(7)	8.5739(5)
b [Å]	13.6564(5)	13.9301(4)	8.9592(2)	11.5697(8)
c [Å]	17.9372(9)	17.9790(6)	26.4794(7)	14.3909(9)
α [°]	90	90	90	90.584(2)
β [°]	105.676(5)	103.8350(10)	122.1590(10)	91.958(2)
γ [°]	90	90	90	110.490(2)
Volume [Å ³]	2333.42(19)	2350.34(13)	5830.7(3)	1336.07(15)
Z	4	4	8	2
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.299	1.387	1.245	1.444
$\mu_{MoK\alpha}$ [mm ⁻¹]	0.652	0.763	0.584	0.739
F(000)	976	1040	2272	600
Crystal size [mm ³]	0.331 x 0.23 x 0.138	0.1 x 0.08 x 0.06	0.1 x 0.08 x 0.07	0.08 x 0.06 x 0.03
Θ range	4.279 to 27.482°.	2.170 to 26.392°.	2.735 to 27.504°.	2.327 to 26.396°.
Index ranges	-12 \leq h \leq 12, - 16 \leq k \leq 17, -23 \leq l \leq 18	-12 \leq h \leq 12, -17 \leq k \leq 17, - 22 \leq l \leq 22	-37 \leq h \leq 37, - 11 \leq k \leq 11, -34 \leq l \leq 34	-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 14, - 17 \leq l \leq 17
Reflections collected	15861	31348	70431	24820
Indep. Refl. [R _{int}]	5333 [0.0537]	4814 [0.0394]	6698 [0.0324]	5460 [0.0350]
T _{max} / T _{min}	1 / 0.99011	0.7454 / 0.7043	0.7456 / 0.7189	0.7454 / 0.7022
Data/ restr./ parameters	5333 / 0 / 262	4814 / 0 / 271	6698 / 0 / 325	5460 / 0 / 334
GOOF	1.029	1.102	1.096	1.229
R1 / wR2 [I \geq 2 σ (I)]	0.0453 / 0.1020	0.0514 / 0.1612	0.0299 / 0.0814	0.0285 / 0.0915
R1 / wR2 (all data)	0.0727 / 0.1192	0.0640 / 0.1820	0.0344 / 0.0848	0.0382 / 0.1150
Extrema Four. [eÅ ⁻³]	0.664 / -0.465	0.642 / -1.701	0.390 / -0.356	0.619 / -0.807
Remarks				

Tabelle 98: Kristallstrukturdaten der Eisenkomplexe mit Halogensubstituenten.

Identification code	72	74	76	79	80
Empirical formula	C ₈ H ₃ Br ₅ FeO ₂	C ₁₃ H ₇ Cl ₃ FeO ₂	C ₁₃ H ₅ Cl ₅ FeO ₂	C ₁₃ H ₆ Br ₄ FeO ₂	C ₁₃ H ₅ Br ₅ FeO ₂
Formula weight	586.50	357.39	426.27	569.67	648.57
Temperature [K]	100(2)	101(2)	101(2)	103(2)	103(2)
Crystal system	Monoclinic				
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions					
a [Å]	12.6354(5)	6.8024(3)	13.4505(3)	6.9680(4)	13.5194(4)
b [Å]	7.5199(3)	6.2839(3)	16.6213(4)	13.1565(7)	17.1219(5)
c [Å]	14.8447(5)	31.3354(15)	14.2892(4)	8.7256(4)	14.7362(4)
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	109.1010(10)	92.955(2)	106.4990(10)	109.661(2)	106.4850(10)
γ [°]	90	90	90	90	90
Volume [Å ³]	1332.84(9)	1337.67(11)	3063.02(13)	753.28(7)	3270.89(16)
Z	4	4	2 x 4	2	2 x 4
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	2.923	1.775	1.849	2.512	2.634
μ _{MoKa} [mm ⁻¹]	16.101	1.717	1.854	11.605	13.136
F(000)	1072	712	1680	532	2400
Crystal size [mm ³]	0.08 x 0.03 x 0.01	0.04 x 0.04 x 0.03	0.07 x 0.05 x 0.02	0.03 x 0.03 x 0.02	0.05 x 0.04 x 0.03
Θ range	2.904 to 28.317°.	3.207 to 27.513°.	2.451 to 27.504°.	2.923 to 27.509°.	2.162 to 28.301°.
Index ranges	-16≤h≤16, -10≤k≤10, -17≤l≤19	-8≤h≤8, -8≤k≤8, - 40≤l≤40	-17≤h≤17, -21≤k≤21, -18≤l≤18	-9≤h≤9, -17≤k≤17, - 11≤l≤11	-17≤h≤18, -22≤k≤22, -19≤l≤19
Reflections collected	14001	11950	55278	7993	55103
Indep. Refl. [R _{int}]	3305 [0.0389]	3056 [0.0224]	7027 [0.0410]	3421 [0.0297]	8128 [0.0464]
T _{max} / T _{min}	0.4920 / 0.3267	0.7456 / 0.6658	0.7456 / 0.6957	0.6468 / 0.5352	0.6471 / 0.5174
Data/ restr./ parameters	3305 / 146	3056 / 0 / 200	7027 / 0 / 379	3421 / 1 / 181	8128 / 0 / 379
GOOF	1.063	1.348	1.030	1.075	1.077
R1 / wR2 [I>2σ(I)]	0.0261 / 0.0564	0.0555 / 0.1205	0.0257 / 0.0588	0.0231 / 0.0510	0.0295 / 0.0678
R1 / wR2 (all data)	0.0366 / 0.0595	0.0575 / 0.1212	0.0368 / 0.0663	0.0277 / 0.0519	0.0416 / 0.0743
Extrema Four. [eÅ ⁻³]	1.192 / -0.681	1.715 / -0.636	0.498 / -0.537	0.480 / -0.461	1.624 / -2.169
Remarks				Flack: 0.023(8)	

Tabelle 99: Kristallstrukturdaten von Cobaltkomplexen.

Identification code	90	100
Empirical formula	$C_{33}H_{20}Cl_5Co$	$C_{63}H_{45}Co$
Formula weight	652.67	860.92
Temperature [K]	112	111(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	Cc	$P21/n$
Unit cell dimensions		
a [Å]	19.6609(14)	9.8503(8)
b [Å]	19.3069(13)	13.5296(12)
c [Å]	15.6396(12)	33.179(2)
α [°]	90	90
β [°]	112.666(2)	90.930(2)
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	5478.1(7)	4421.2(6)
Z	2 x 4	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.583	1.293
μ [mm ⁻¹]	1.138	0.431
F(000)	2640	1800
Crystal size [mm ³]	0.08 x 0.04 x 0.03	0.1 x 0.02 x 0.01
Θ range for data collection	2.363 to 27.174°	2.379 to 25.051°
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -24 ≤ k ≤ 24, -20 ≤ l ≤ 19	-10 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -39 ≤ l ≤ 38
Reflections collected	48619	48032
Independent reflections [R _{int}]	11360 [0.0360]	7825 [0.0995]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
T _{max} / T _{min}	0.7455 / 0.6681	0.8620 / 0.8283
Data / restraints / parameters	11360 / 2 / 703	7825 / 0 / 757
GOOF	1.037	1.078
R1 / wR2 [I > 2σ(I)]	0.0346 / 0.1000	0.0492 / 0.1119
R 1 / wR2 (all data)	0.0383 / 0.1064	0.0885 / 0.1364
Absolute structure parameter	0.027(5)	
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.659 / -0.666	0.387 / -0.631
Remarks		

Tabelle 100: Kristallstrukturdaten Eisenkomplexen mit perphenylierten Cp-Ringen.

Identification code	95	96	97	98
Empirical formula	C ₃₈ H ₂₈ FeO ₂	C ₄₀ H ₃₂ FeO ₂	C ₄₃ H ₃₀ FeO ₂	C ₄₁ H ₃₄ FeO ₂
Formula weight	572.45	600.50	634.52	614.53
Temperature [K]	105(2)	110(2)	105(2)	108(2)
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P b c a</i>	<i>P 2₁/n</i>	<i>P 2₁/n</i>	<i>P 2₁/n</i>
Unit cell dimensions				
a [Å]	13.6393(3)	12.5488(7)	12.1860(4)	12.1141(4)
b [Å]	20.4360(5)	13.5046(7)	16.9411(6)	16.0945(5)
c [Å]	21.1978(5)	18.0119(11)	15.0691(6)	16.1650(5)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	93.208(2)	93.320(1)	95.706(1)
γ [°]	90	90	90	90
Volume [Å ³]	5908.5(2)	3047.6(3)	3105.71(19)	3136.08(17)
Z	8	4	4	4
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.287	1.309	1.357	1.302
μ _{MoKa} [mm ⁻¹]	0.543	0.530	0.524	0.516
F(000)	2384	1256	1320	1288
Crystal size [mm ³]	0.06 x 0.05 x 0.04	0.06 x 0.04 x 0.03	0.08 x 0.02 x 0.02	0.08 x 0.05 x 0.04
Θ range	2.630 to 27.485°.	3.105 to 27.124°.	2.213 to 26.383°.	2.210 to 27.509°.
Index ranges	-17≤h≤17, -26≤k≤26, - 27≤l≤27	-15≤h≤16, -17≤k≤17, - 23≤l≤23	-15≤h≤14, -21≤k≤21, - 18≤l≤17	-15≤h≤15, -20≤k≤20, - 20≤l≤20
Reflections collected	61259	52953	31614	55502
Indep. Refl. [R _{int}]	6769 [0.0534]	6732 [0.0314]	6357 [0.0503]	7204 [0.0412]
T _{max} / T _{min}	0.7456 / 0.7182	0.7455 / 0.7190	0.7454 / 0.6686	0.8621 / 0.8316
Data / parameters	6769 / 382	6732 / 390	6357 / 415	7204 / 398
GOOF	1.143	1.054	1.041	1.047
R1 / wR2 [I>2σ(I)]	0.0363 / 0.1000	0.0321 / 0.0869	0.0413 / 0.0878	0.0329 / 0.0861
R1 / wR2 (all data)	0.0513 / 0.1169	0.0376 / 0.0911	0.0592 / 0.0992	0.0403 / 0.0935
Extrema Four. [eÅ ⁻³]	0.389 / -0.562	0.356 / -0.347	0.356 / -0.389	0.374 / -0.444
Remarks	VOID: 377Å ³ (6.4 %)	VOID: 17.8Å ³ (0.6 %)	VOID: 22.3Å ³ (0.7 %)	

6.2 Literaturverzeichnis

- [1] a) E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1849**, 71, 171.
b) E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1859**, 111, 44.
- [2] V. Grignard, *Ann. Chim.* **1901**, 24, 433.
- [3] a) K. Ziegler, H. Colonius, *Liebigs Ann. Chem.* **1930**, 479, 135.
b) G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Chem. Ber.* **1938**, 71, 1903.
c) H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 1957.
d) H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 1252.
- [4] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- [5] a) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
b) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 377.
- [6] a) G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6146.
b) E. O. Fischer, H. Grubert, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2302.
- [7] I. Langmuir, *Science* **1921**, 54, 59.
- [8] a) M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 76.
b) E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1953**, 8b, 217.
c) E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1953**, 8b, 327.
- [9] E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1954**, 9b, 618.
- [10] M. L. H. Green, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4314.
- [11] a) I. S. Butler, A. E. Fenster, *Chem. Commun.* **1970**, 15, 933.
b) I. S. Butler, N. J. Cornville, D. Cozak, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 133, 59.
- [12] A. B. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky, B. V. Lokshin, N. S. Obezyuk, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 137, 55.
- [13] a) W. Strohmeier, J. F. Guttenberger, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 1256.
b) H. Binder, D. Sellmann, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 1120.
- [14] N. Zhu, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1995**, 130, 1241.
- [15] E. O. Fischer, H. Strametz, *Z. Naturforsch.* **1968**, 23b, 278.
- [16] G. M. Bodner, M. Gaul, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, 63.
- [17] D. Rehder, A. Keçeci, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 103, 173.
- [18] Y.-F. Liang, R. Steinbock, L. Yang, L. Ackermann, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 10785;
Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, 57, 10625.

-
- [19] a) Y. Hu, B. Zhou, C. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 816.
b) H. Chen, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3597; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3391.
- [20] a) M. Hromadová, M. Salmain, R. Sokolová, L. Pospíšila, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *668*, 17.
b) M. Hromadová, M. Salmain, N. Fischer-Durand, L. Pospíšila, G. Jaouen, *Langmuir*, **2006**, *22*, 506.
c) K. Lam, W. E. Geiger, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *817*, 15.
d) D. I. Bezuidenhout, B. van der Westhuizen, P. J. Swarts, T. Chattergoon, O. Q. Munro, I. Fernández, J. C. Swarts, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4974.
e) T. Dallagi, M. Saidi, A. Vessières, M. Huché, G. Jaouen, S. Top, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *734*, 69.
- [21] a) P. Thenard, *Liebigs Ann. Chem.* **1845**, *55*, 27.
b) A. W. Hofmann, *Deut. Chem. Ges. Ber.* **1871**, *4*, 205.
- [22] W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, S. Penco, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1481.
- [23] R. Mason, D. W. Meek, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 183.
- [24] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
b) P. Dierkes, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *10*, 1519.
- [25] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812.
- [26] K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, K. Suzuki, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3347.
- [27] A. Krasovskiy, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3822.
- [28] P. Leowanawat, N. Zhang, A.-M. Remerita, B. M. Rosen, V. Percec, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9946.
- [29] C.-W. Huang, M. Shanmugasundaram, H.-M. Chang, C.-H. Cheng, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3635.
- [30] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467.
- [31] G.-Z. Wang, R. Shang, W.-M. Cheng, Y. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18307.
- [32] A. N. Nesmeyanov, I. F. Leshcheva, I. V. Polovyanyuk, Y. A. Ustynyuk, L. G. Makarova, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 159.
- [33] M. L. H. Green, C. N. Street, G. Wilkinson, *Z. Naturforsch.* **1959**, *14b*, 738.
- [34] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 104.

-
- [35] a) S. G. Davies, *Pure & Appl. Chem.* **1988**, *60*, 13.
b) S. G. Davies, N. Aktogu, H. Felkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1303.
c) G. J. Baird, S. G. Davies, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *248*, C1.
- [36] J. Polowin, S. C. Mackle, M. C. Baird, *Organometallics* **1992**, *11*, 3724.
- [37] a) P. W. Ambler, S. G. Davies, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2129.
b) S. G. Davies, J. C. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 209.
c) S. G. Davies, J. C. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 495.
- [38] A. S. Olson, W. J. Seitz, M. M. Hossain, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5299.
- [39] a) V. Artero, M. Fontecave, *C. R. Chimie* **2008**, *11*, 926.
b) M. D. Redlich, M. F. Mayer, M. M. Hossain, *Aldrichimica Acta* **2003**, *36*, 3.
- [40] a) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
b) P. L. Pauson, *Reagents for Organic Synthesis* **2001**, 1.
c) M. M. MacInnes, S. Hlynchuk, S. Acharya, N. Lehnert, S. Maldonado, *Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 2004.
- [41] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471.
- [42] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 539.
- [43] D. Kumar, M. Deb, J. Singh, N. Singh, K. Keshav, A. J. Elias, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 115.
- [44] R. G. Amiet, R. Rowland, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1059.
- [45] M. V. Butovskii, U. Englert, G. E. Herberich, K. Kirchner, U. Koelle, *Organometallics* **2003**, *22*, 1989.
- [46] R. Gleiter, D. B. Werz, F. Rominger, E. Zhutov, N. S. Zefirov, M. V. Proskurnina, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5834.
- [47] a) D. B. Werz, J. H. Schulte, R. Gleiter, F. Rominger, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3132.
b) C. Schaefer, D. B. Werz, T. H. Staeb, R. Gleiter, F. Rominger, *Organometallics* **2005**, *24*, 2106.
- [48] A. Goswami, C.-J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3251.
- [49] a) S. Sasaki, Y. Tanabe, M. Yoshifuji, *Chem. Commun.* **2002**, *17*, 1876.
b) A. Sekiguchi, T. Matsuo, M. Tanaka, H. Watanabe, M. Nakamoto, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2004**, *53*, 1109.
- [50] a) A. Goswami, H. Pritzkow, F. Rominger, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4223.
b) A. Goswami, C.-J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2635.

-
- [51] S. Shigeru, K. Kiyotoshi, T. Yoshihiro, Y. Masaaki, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1004.
- [52] a) P. B. Hitchcock, M. Jamil Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 10, 737.
b) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynort, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 644.
- [53] a) H. V. Nguyen, D. C. D. Butler, C. J. Richards, *Org. Lett.* **2006**, 8, 769.
b) A. M. Stevens, C. J. Richards, *Organometallics* **1999**, 18, 1346.
- [54] a) M. E. Mulcahy, Z. Bastl, K. F. Stensrud, T. F. Magnera, J. Michl, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 14050.
b) X. Zheng, M. E. Mulcahy, D. Horinek, F. Galeotti, T. F. Magnera, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4540.
- [55] G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, J. Michl, *J. Chem. Rev.* **2004**, 105, 1281.
- [56] a) W. Kempinger, *Dissertation*, LMU München, **1994**.
b) S. Schubert, *Dissertation*, LMU München **1995**.
c) C. Stramm, *Dissertation*, LMU München **2001**.
- [57] a) K. Sünkel, J. Hoffmann, *Organometallics* **1992**, 11, 3923.
b) K. Sünkel, J. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1791.
c) K. Sünkel, D. Motz, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 970; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 939.
- [58] R. Gómez Arrayás, O. García Mancheño, J. C. Carretero, *Chem. Commun.* **2004**, 1654.
- [59] M. Schlosser, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 376.
- [60] H. V. Nguyen, M. R. Yeamine, J. Amin, M. Motevalli, C. J. Richards, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3668.
- [61] a) Y. Xiao, H.-D. Peng, J.-Y. Wang, H.-D. Wu, Z.-H. Liu, G.-B. Pan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 7019.
b) K. Sugiyama, D. Yoshimura, T. Miyamae, T. Miyazaki, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 4928.
c) Y. S. Zhao, H. B. Fu, F. Q. Hu, A. D. Peng, J. N. Yao, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3554.
- [62] G. Destriau, *J. Chimie Phys.* **1936**, 33, 587.
- [63] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7970.
- [64] C. L. Sterzo, M. M. Miller, J. K. Stille, *Organometallics* **1989**, 8, 2331.
- [65] T. Y. Orlova, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 267, 309.
- [66] B. G. Conway, M. D. Rausch, *Organometallics* **1985**, 4, 688.
- [67] W. Strohmeier, C. Barbeau, *Z. Naturforsch.* **1962**, 17b, 848.

-
- [68] a) W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3608.
b) K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 1.
- [69] a) R. S. Nyholm, S. S. Sandru, M. H. B. Stidda, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5916.
b) C. L. Sterzo, J. K. Stille, *Organometallics* **1990**, *9*, 687.
- [70] L. D. Field, T. He, P. Humphrey, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1498.
- [71] a) F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3239.
b) F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Therm. Anal.* **1974**, *6*, 571.
- [72] K. Sünkel, S. Weigand, A. Hoffmann, S. Blomeyer, C. G. Reuter, Y. V. Vishnevskiy, N. W. Mitzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 126.
- [73] T. Juli, *Masterarbeit*, LMU München, 2019.
- [74] M. Cais, N. Narkis, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 269.
- [75] C. Klein-Heßling, *Masterarbeit*, LMU München, 2016.
- [76] A. G. Ginzburg, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 195.
- [77] D. N. Kursanov, V. N. Setkina, A. G. Ginzburg, M. N. Nefedova, A. I. Khatami, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1970**, *10*, 2412.
- [78] K. M. Young, M. S. Wrighton, *Organometallics* **1989**, *8*, 1063.
- [79] K. Sünkel, J. Hofmann, S. Schubert, *Z. Naturforsch.* **2014**, *69b*, 1221.
- [80] S. A. Kur, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **1994**, *13*, 1865.
- [81] a) W. A. Herrmann, M. Huber, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3124.
b) W. A. Herrmann, M. Huber, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 55.
c) K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2707.
d) K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 159.
e) K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Synth.* **1981**, *20*, 188.
f) K. Sünkel, *Chem. Ber.* **1995**, *130*, 1721.
- [82] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 262.
- [83] H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 109.
- [84] M. S. Inkpen, S. Du, M. Driver, T. Albrecht, N. J. Long, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2813.
- [85] S. Bernhartzeder, K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *716*, 146.
- [86] M. Tazi, M. Hedidi, W. Erb, Y. S. Halauko, O. A. Ivashkevich, V. E. Matulis, T. Roisnel, V. Dorcet, G. Bentabed-Ababsa, F. Mongin, *Organometallics* **2018**, *37*, 2207.
- [87] S. Weigand, *Dissertation*, LMU München **2012**.
- [88] M. S. Inkpen, S. Du, M. Hildebrand, A. J. P. White, N. M. Harrison, T. Albrecht, N. J. Long, *Organometallics* **2015**, *34*, 5461.

- [89] a) G. M. Brown, F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 5.
b) A. S. Romanov, J. M. Mulroy, V. N. Khrustalev, M. Yu. Antipin, T. V. Timofeeva, *Acta Cryst.* **2009**, C65, m426.
- [90] C. A. Ramsden, *Arkivoc* **2014**, 1, 109.
- [91] a) M. Biersack, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1992**.
b) A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Y. V. Makarov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* **1968**, 69, 672.
- [92] C. Barbeau, K. S. Dichmann, L. Ricard, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 3027.
- [93] K. Sünkel, S. Bernhartzeder, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1536.
- [94] L. V. Dinh, F. Hampel, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 493.
- [95] A. S. Romanov, J. M. Mulroy, M. Y. Antipin, T. V. Timofeeva, *Acta Cryst.* **2009**, C65, m431.
- [96] a) S. I. Murahashi, *Sci. Synth.* **2004**, 19, 345.
b) A. Kleemann, J. Engel, B. Kutscher, D. Reichert, *Pharmaceutical Substance: Synthesis Patents, Applications*, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, **2001**.
- [97] a) C. R. K. Glasson, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 940.
b) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509.
- [98] a) A. N. Nesmejanow, E. G. Perewalowa, L. P. Jurjewa, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 2729.
b) R. E. Christopher, L. M. Venanzi, *Inorganica Chim. Acta* **1973**, 7, 219.
- [99] A. Abdulmalic, S. W. Lehrich, H. Lang and T. Ruffer, *Can. J. Chem.* **2016**, 94, 547.
- [100] L. A. Wilkinson, T. T. C. Yue, E. Massey, A. J. P. White, N. J. Long, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 72.
- [101] a) V. Grignard, E. Bellet, *Compt. Rend.* **1914**, 158, 457.
b) V. Grignard, E. Bellet, *Courtot, C. Ann. Chim.* **1915**, 4, 28.
c) V. Grignard, E. Bellet, *Courtot, C. Ann. Chim.* **1920**, 12, 364.
- [102] a) D. Martin, S. Rackow, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 3662.
b) A. M. van Leusen, J. C. Jagt, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 967.
- [103] J. T. Reeves, C. A. Malapit, F. G. Buono, K. P. Sidhu, M. A. Marsini, C. Avery Sader, K. R. Fandrick, C. A. Busacca, C. H. Senanayake, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9481.
- [104] A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, Y. N. Makarov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* **1967**, 4, 953.

- [105] a) A. Connell, P. J. Holliman, L. Male, M. B. Hursthouse, University of Southampton, Crystal Structure Report Archive **2007**.
- b) S. Altmannshofer, E. Herdtweck, F. H. Köhler, R. Miller, R. Mölle, E.-W. Scheidt, W. Scherer, C. Train, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8013.
- [106] F. H. Allen, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpenand, R. Taylor, *Typical interatomic distances: organic compounds. International Tables for Crystallography* **2006**, 790.
- [107] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 165.
- [108] a) M. O. Okoroafor, D. L. Ward, C. H. Brubaker, *Organometallics* **1988**, *7*, 1504.
- b) A. A. Naiini, C.-K. Lai, D. L. Ward, C. H. Brubaker, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 73.
- c) C.-H. Wang, C. H. Brubaker, *J. Mol. Cat.* **1992**, *75*, 221.
- [109] a) S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 365.
- b) K. Sünkel, D. Steiner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 609.
- [110] T. Blockhaus, C. Klein-Heßling, P. M. Zehetmaier, F. L. Zott, K. Karaghiosoff, K. Sünkel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12684.
- [111] S. Bernhartzeder, W. Kempinger, K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *752*, 147.
- [112] T. Weidner, N. Ballav, M. Zharnikov, A. Priebe, N. J. Long, J. Maurer, R. Winter, A. Rothenberger, D. Fenske, D. Rother, C. Bruhn, H. Fink, U. Siemeling, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4346.
- [113] E. Greul, *Bachelorarbeit*, LMU München, **2010**.
- [114] V. N. Setkina, N. K. Baranetskaya, A. G. Ginzburg, V. I. Zdanovich, M. N. Nefedova, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 287.
- [115] T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 165.
- [116] T. S. Piper, G. Wilkinson, *Naturwissenschaften* **1957**, *43*, 15.
- [117] S. Yasuda, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Organometallics* **2008**, *27*, 4025.
- [118] V. Grignard, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **1900**, *130*, 1322.
- [119] J.-P. Barras, S. G. Davies, M. R. Metzler, A. J. Edwards, V. M. Humphreys, K. Prout, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 157.
- [120] C. Diaz, N. Cabezas, F. Mendizabal, *Bol. Soc. Chil. Quím.* **2002**, *47*, 213.
- [121] T. Y. Orlova, V. N. Setkina, V. F. Sizoi, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 201.
- [122] P. Eilbracht, P. Dahle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, C23.

-
- [123] a) G. Thum, W. Ries, D. Greissing, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, C67.
b) A. Castel, P. Rivère, M. Ahbala, J. Satgé, M. Soufiaoui, N. Knouzi, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 91.
c) J. Cervantes, S. P. Vincenti, R. N. Kapoor, K. H. Pannell, *Organometallics* **1989**, 8, 744.
- [124] A. Buttinelli, E. Viola, E. Antonelli, C. L. Sterzo, *Organometallics* **1989**, 17, 2574.
- [125] a) G. Argouarch, G. Grelaud, T. Roisnel, M. G. Humphrey, F. Paul, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 5015.
b) I. Kuksisand, M. C. Baird, *Organometallics* **1994**, 13, 1551.
- [126] V. O. Nyamori, M. D. Bala, D. S. Mkhize, *J. Organomet. Chem.* **2015**, 780, 13.
- [127] a) A. S. Batsanov, B. M. Bridgewater, J. A. K. Howard, A. K. Hughes, C. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 590, 169.
b) K. H. Pannell, J. Cervantes, L. Parkanyi, F. Cervantes-Lee, *Organometallics* **1990**, 9, 859.
c) J. K. Stille, C. Smith, O. P. Anderson, M. M. Miller, *Organometallics* **1989**, 8, 1040.
- [128] H. J. Li, M. M. Turnbull, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419, 245.
- [129] S. E. Kalman, A. Petit, B. Gunnoe, D. H. Ess, T. R. Cundari, M. Sabat, *Organometallics* **2013**, 32, 1797.
- [130] A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, 34, 452.
- [131] a) J. L. Boston, D. W. A. Sharp, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3488.
b) P. M. Maitlis, M. L. Games, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1887.
c) P. M. Maitlis, M. L. Games, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 719.
d) P. M. Maitlis, A. Etraty, M. L. Games, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 284.
- [132] S. Dabek, M. H. Prosenc, J. Heck, *Organometallics* **2012**, 31, 6911.
- [133] a) M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3888.
b) C. R. Hauser, J. K. Lindsay, *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 382.
- [134] D. Seyferth, J. S. Merola, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 275.
- [135] a) S. T. Mabrouk, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 523, 111.
b) A. M. Stevens, C. J. Richards, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7805.
- [136] E. Bergin, D. L. Hughes, C. J. Richards, *Tetrahedron Asymmetry* **2010**, 21, 1619.
- [137] a) R. M. Harrison, T. Brotin, B. C. Noll, J. Michl, *Organometallics* **1997**, 16, 3401.
b) R. B. King, A. Efraty, W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 345.
c) R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3458.

- [138] M. Aresta, M. Rossi, A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, 3, 227.
- [139] S.-C. Lo, M.-Y. Keng, Y.-T. Chang, F.-E Hong, *J. Chin. Chem. Soc.* **1994**, 41, 511.
- [140] a) K. Sünkel, S. Weigand, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 370, 224.
b) J. Rajput, J. R. Moss, A. T. Hutton, D. T. Hendricks, C. E. Arendse, C. Imrie, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1553.
- [141] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374.
- [142] F. Li, Q. Suo, H. Hong, L. Han, *Adv. Mat. Res.* **2012**, 550 – 553, 639.
- [143] M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4259.
- [144] R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 885; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 819.
- [145] Q. T. Anderson, E. Erkizia, R. R. Conry, *Organometallics* **1998**, 17, 4917.
- [146] S. McVey, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4312.
- [147] a) K. Ziegler, B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.* **1925**, 445, 266.
b) C. Janiak, H. Schumann, C. Stader, B. Wrackmeyer, J. J. Zuckerman, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1745.
- [148] a) D. W. Slocum, S. Johnson, M. Matusz, S. Duraj, J. L. Cmarik, K. M. Simpson, D. A. Owen, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1983**, 49, 353.
b) Q. Shelby, N. Kataoka, G. Mann, J. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10718.
- [149] a) I. Kuksis, I. Kovács, M. C. Baird, K. F. Preston, *Organometallics* **1996**, 15, 4991.
b) P. Brégaint, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 398, C25.
- [150] a) J. W. Chambers, A. J. Baskar, S. G. Bott, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *Organometallics* **1986**, 5, 1635.
b) R. Ficker, W. Hiller, S. Drobnik, I.-P. Lorenz, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 845.
- [151] M. Scheer, U. Becker, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 451.
- [152] C. E. I. Knappke, A. J. von Wangelin, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4948.
- [153] H.-J. Fan, M. D. Carducci, C. Grittini, A. Mendoza D. L. Lichtenberger, *Acta Cryst.* **1999**, C55, 9900154.
- [154] a) K. Broadley, G. A. Lane, N. G. Connelly, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2486.
b) N. G. Connelly, S. J. Raven, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1613.
- [155] a) L. D. Field, T. W. Hambley, C. M. Lindall, A. F. Masters, *Polyhedron* **1989**, 8, 2425.
b) M. Ishio, M. Ouchi, M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2011**, 49, 537.
- [156] B. F. Hallam, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3030.
- [157] M. D. Rausch, G. F. Westover, E. Mintz, G. M. Reisner, I. Bernal, A. Clearfield, J. M. Troup, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2605.

-
- [158] T. Blockhaus, *Dissertation*, LMU München, **2019**.
- [159] H. Wang, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, T. Takahashi, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 578.
- [160] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
b) S. Budavari, M. J. O'Neil, A. Smith, P.E. Heckelman, The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals - Eleventh Edition, Merck Co., Inc. Rahway, NJ, **1989**.
- [161] O. D. A. T. U. Ltd in CrysAlisPRO, Vol. Yarnton, England.
- [162] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Section A* **2008**, *64*, 112.
- [163] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Section A* **2015**, *71*, 3.
- [164] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786.
- [165] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
- [166] L. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849.
- [167] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Section C* **2015**, *71*, 3.
- [168] A. Spek, *Acta Cryst. Section D* **2009**, *65*, 148.
- [169] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453.
- [170] A. L. Spek, *Acta Cryst. Section C* **2015**, *71*, 9.
- [171] J. Müller, K. Fenderl, *J. Org. Chem.* **1969**, *19*, 123.