

Synthese und Reaktivität eines Diazafulvalenliganden

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Dominic Michael Schmid

aus Schwäbisch Gmünd

Tübingen

2015

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

04.12.2015

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Doris Kunz

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von November 2010 bis Oktober 2015 unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. Doris Kunz am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Frau Prof. Dr. Doris Kunz für die freundliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis, die interessante und herausfordernde Themenstellung, die wertvollen Anregungen und Diskussionen sowie die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Meinen Groß-/Adoptiveltern. †

Abstract

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese und Reaktivität eines Diazafulvalens und seiner Eisenkomplexe.

Im Rahmen dieser Untersuchungen gelang es mir, zuerst die etablierte Literatursynthese für imidazolinylidensubstituierte Fulvalene auf ein bipyridoanneliertes Derivat zu übertragen und diese Syntheseroute außerdem, bei gleichzeitiger Ausbeutesteigerung, um zwei Stufen zu verkürzen.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden die zwitterionische Eigenschaft des Liganden und die daraus resultierende Koordinationsfähigkeit an Übergangsmetalle untersucht. Der starke zwitterionische Charakter des Liganden ermöglichte seine Verwendung als organisches Cyclopentadienid-Äquivalent in der Komplexchemie. Dabei gelang mir zum einen die Synthese und Charakterisierung eines bipyridoimidazoliumsubstituierten Ferrocenkomplexes, zum anderen die Darstellung und Charakterisierung von Metallcarbonylkomplexen des Diazafulvalenliganden mit Eisen und Wolfram.

Zum Abschluss der Untersuchung der Koordinationsmöglichkeiten des dargestellten Liganden konnte ich ihn erfolgreich an ein Lithiumkation koordinieren und so ein (η^5 -Cp)-Lithiumorganyl erzeugen, dessen Verwendungsmöglichkeiten vielversprechend scheinen und weitergehende Erforschung verdienen.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Reaktivität des dargestellten Ferrocenkomplexes. Das Reaktionsprodukt, welches bei der Umsetzung des Ferrocens mit *N*-heterozyklischen Carbenen erhalten wird, ein imidazopyridinsubstituierter Ferrocenkomplex, gleicht dem der Reaktion eines Amins mit einem Pyridiniumsalz, der sogenannten *Zincke*-Reaktion. Das Stattfinden dieser Reaktion in der Koordinationssphäre eines Komplexes ist eine bisher unbekannte Variante derselben.

Abstract

This thesis deals with the synthesis and reactivity of a diazafulvalene and its iron complexes.

As part of these studies, I managed to transfer the literature procedure, which was already established for imidazolynylidenesubstituted fulvalenes, to a dipyridoannelated derivative. I also managed to shorten the synthetic route by two steps while improving the yield.

The zwitterionic properties of the ligand and thus the resulting capability to coordinate transition metals were studied in the further course of this work. The strong zwitterionic character of the ligand molecule enabled its use as an organic cyclopentadienide equivalent in coordination chemistry leading to the synthesis and characterisation of a dipyridoimidazoliumsubstituted ferrocene complex. Further use of this character resulted in the synthesis and characterisation of the metal carbonyl complexes of iron and tungsten.

The investigation of the coordination possibilities reached their provisional conclusion with the successful binding of the ligand to a lithium cation in a η^5 manner, thus creating a (η^5 -Cp)-organo lithium complex. Further synthetic application of such a molecule seems promising and rewards further attention.

Another part of this work investigates the reactivity of the synthesized ferrocene complex. With N-heterocyclic carbenes, an imidazopyridine substituted ferrocene complex is obtained as a reaction product via ring opening of one of the pyridine moieties. In the so called *Zincke*-reaction between an amine and a pyridinium salt, a similar behaviour is observed. To my knowledge, this is the first example of this reaction in the coordination sphere of a complex.

Vorwort

Gleich zu Beginn möchte ich mich bei denen bedanken, ohne deren Hilfe und Mitarbeit diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Die in dieser Arbeit gezeigten Röntgenstrukturanalysen wurden von Eva Jürgens, Dr. Alexander Seyboldt, Dr. Benjamin Raible, Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer und Prof. Dr. Karl W. Törnroos gemessen, gelöst und verfeinert. Für diese Hilfe möchte ich mich recht herzlich bedanken.

Bei Herrn Wolfgang Bock bedanke ich mich für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Für die Durchführung der Tieftemperatur-NMR-Experimente sowie die Messung der unter CO-Druck durchgeführten NMR-Experimente möchte ich mich herzlich bei Kristina Strohmaier bedanken; ebenso bei Dr. Klaus Eichele für seine Hilfe bei den nicht ganz alltäglichen NMR-Experimenten und seinen Einsatz für die Betriebsbereitschaft der Geräte.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Claudia Krause, Dr. Dorothee Wistuba und Dr. Peter Haiss für die Durchführung der massenspektrometrischen Messungen.

Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	1
Abstract.....	2
Vorwort.....	3
Inhaltsverzeichnis.....	i
1 Einleitung	1
1.1 Fulvene und ihre Derivate.....	1
1.1.1 Fulvene und Fulvalene.....	1
1.1.2 Azafulvene und Azafulvalene	2
1.2 Metallkomplexe der Fulvene und anderer dipolarer Moleküle	3
2 Zielsetzung	9
2.1 Motivation.....	9
2.2 Vorkenntnisse und Vorarbeiten	9
3 Ergebnisse und Diskussion.....	11
3.1 Synthese des Diazafulvalenliganden 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>d'</i>]dipyridin (1).....	11
3.1.1 Kenntnisstand und Vorüberlegungen	11
3.1.2 Übertragung der bekannten Route auf 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>d'</i>]dipyridin (1)	13
3.1.2.1 Aufreinigung über Säulenchromatographie	13
3.1.2.2 Temperatureinfluss und Einfluss des Gegenions des Cyclopentadienids	15
3.1.3 Verkürzung der Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>d'</i>]dipyridin (1)	18

3.1.3.1	Vorüberlegungen und Vorversuche	18
3.1.3.2	Einfluss des Lösemittels.....	22
3.1.3.3	Untersuchung des Temperatureinflusses.....	22
3.1.3.4	Konzentrationseinfluss.....	25
3.1.3.5	Zugabeweise.....	27
3.1.3.6	Experimente mit Basenzusatz	28
3.1.3.7	Veränderte Reaktivität mit Lithiumkationen	30
3.1.3.8	Nebenprodukt aus der Umsetzung von Guanidiniumsalz 6 mit Natriumcyclopentadienid	35
3.1.3.9	Ergebnis der Untersuchungen	37
3.1.4	Zwitterionischer Charakter des 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridins (1).....	38
3.2	Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-imidazolium-[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-6-yl)ferrocensalzen (10)	42
3.2.1	Zielsetzung	42
3.2.2	Erste Vorversuche.....	42
3.2.3	Verwendung anderer Eisenvorstufen.....	46
3.2.4	Ausarbeitung eines Syntheseprotokolls.....	47
3.2.5	Struktur des Komplexes	55
3.2.6	Fazit.....	58
3.3	Metallcarbonyle des 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridins (1).....	60
3.3.1	Vorüberlegungen.....	60

3.3.2	Erste Versuche zur Synthese von Fulvaleneisencarbonylkomplexen.....	61
3.3.3	Synthese aus Eisenpentacarbonyl	63
3.3.3.1	Konzentrationseinfluss.....	66
3.3.3.2	Belichtung	70
3.3.3.3	Lösemiteleinfluss	71
3.3.3.4	Thermische Reaktionsführung.....	72
3.3.3.5	Dieisennonacarbonyl als Metallvorstufe.....	72
3.3.3.6	Reversibilität der Bildungsreaktion.....	75
3.3.3.7	Struktur des Fulvaleneisencarbonylkomplexes 13	77
3.3.4	Synthese von Fulvalenwolframcarbonylkomplexen.....	80
3.3.4.1	Struktur des Fulvalenwolframcarbonylkomplexes 14	83
3.3.4.2	Versuch zur Syntheseoptimierung.....	86
3.4	Nukleophiler Angriff auf 1,1'-Bis(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-6-yl)ferrocenbistri-fluormethansulfonat (10a).....	87
3.4.1	Vorüberlegungen.....	87
3.4.2	Vorversuche	88
3.4.3	Untersuchung des nukleophilen Angriffs von 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden 90	
3.4.3.1	In-situ-Generierung von 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden aus Imidazoliumsalz und Base.....	90
3.4.3.2	Einsatz von reinem 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden.....	94
3.4.3.3	Einsatz von 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden und Salzzusätzen.....	98
3.4.3.4	Konstitution des Produktes des Carbenangriffes auf Ferrocenkomplex 10a	102

3.4.3.5	Strukturdiskussion.....	106
3.4.3.6	Umsetzung mit anderen Nucleophilen.....	108
3.4.3.7	Nucleophiler Angriff von 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden auf den Liganden 1117	
3.5	Umsetzung von Fulvalen 1 mit Lithiumsalzen.....	121
3.5.1	Vorüberlegungen und Vorversuche	121
3.5.2	Erfolgreiche Koordination des Lithiumkations.....	122
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	128
5	Experimenteller Teil	134
5.1	Allgemeines.....	134
5.2	Analytik	134
5.2.1	Methoden der Charakterisierung.....	134
5.3	Arbeitsvorschriften.....	136
5.3.1	Optimierte Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin (1)	136
5.3.2	Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin (1)	138
5.3.3	Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin (1)	139
5.3.4	Optimierte Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin (1)	139
5.3.5	Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin (1)	140

5.3.6	Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin (1)	141
5.3.7	Weitere Experimente zur Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin (1)	142
5.3.7.1	Untersuchung des Konzentrationseinflusses und Aufarbeitungsvarianten der Synthese von 1	142
5.3.7.2	Untersuchung der Zugabeart und Aufarbeitungsvarianten der Synthese von 1 143	
5.3.7.3	Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit und Aufarbeitungsvarianten der Synthese von 1	144
5.3.7.4	NMR-Experimente zur Abhängigkeit der Umsetzung von 6 zu 1 vom Kation des Cyclopentadienids.....	145
5.3.8	Optimierte Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-imidazolium-[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(trifluormethansulfonat) (10a)	146
5.3.9	Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(hexafluorophosphat) (10b)	147
5.3.10	Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(hexafluorophosphat) (10b)	148
5.3.11	NMR-Versuch zur Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(hexafluorophosphat) (10b)	149
5.3.12	NMR-Versuch zur Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(hexafluorophosphat) (10b)	149
5.3.13	Versuch zur Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-imidazolium-[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(hexafluorophosphat) (10b)	150
5.3.14	NMR-Versuch zur Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopentadien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-trifluoracetat (11a)	150

5.3.15	NMR-Versuch zur Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopentadien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-tosylat (11b)	151
5.3.16	NMR-Versuch zur Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopentadien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-tetrafluoroborat (11c)	152
5.3.17	NMR-Versuch zur Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopentadien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-tetrafluoroborat (11c)	152
5.3.18	NMR-Versuch zur Synthese von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopentadien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-chlorid (11d)	153
5.3.19	NMR-Versuch zur Synthese von Dicarboxyl(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin)eisen(+I)-(tetracarboxyl)eisen(-I) (13)	154
5.3.20	Synthese des Dicarboxyl(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin)eisen(+I) (tetracarboxyl)eisen(-I) (13)	156
5.3.21	Synthese des Dicarboxyl(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin)eisen(+I) (tetracarboxyl)eisen(-I) (13)	156
5.3.22	Synthese des Dicarboxyl(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin)eisen(+I)(tetracarboxyl)eisen(-I) (13)	157
5.3.23	Synthese des Dicarboxyl(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin)eisen(+I)(tetracarboxyl)eisen(-I) (13)	157
5.3.24	NMR-Versuch zur Synthese von Dicarboxyl(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin)eisen(+I)(tetracarboxyl)eisen(-I) (13) aus Dieisennonacarbonyl	158
5.3.25	NMR-Versuch zur Synthese von Dicarboxyl(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin)eisen(+I)-(tetracarboxyl)eisen(-I) (13) aus Dieisennonacarbonyl	158
5.3.26	NMR-Versuch zur Synthese von Dicarboxyl(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin)eisen(+I)-(tetracarboxyl)eisen(-I) (13) aus Dieisennonacarbonyl	159

5.3.27	NMR-Versuch zur Synthese von (2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazolium-2-yl[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin)(tricarbonyl)wolfram(0) (14)	159
5.3.28	Synthese von (2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazolium-2-yl[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin)(tricarbonyl)wolfram(0) (14)	160
5.3.29	Synthese von (2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazolium-2-yl[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin)(tricarbonyl)wolfram(0) (14)	160
5.3.30	NMR-Versuch zur Synthese des <i>Zincke</i> -Produktes 16a	162
5.3.31	NMR-Versuch zur Synthese des <i>Zincke</i> -Produktes 16b	163
5.3.32	NMR-Versuch zur Synthese des Angriffsproduktes 17	164
5.3.33	NMR-Versuch zur alternativen Syntheseroute für das <i>Zincke</i> -Produkt 16b	164
5.3.34	NMR-Versuch zur Synthese des Lithium-Adduktes 18	165
6	Anhang.....	167
6.1	Cyclovoltammogramme.....	167
6.1.1	Cyclovoltammogramm von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo-[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin (1).....	167
6.1.2	Cyclovoltammogramm von 1,1'-Bis(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-imidazolium-[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(trifluormethansulfonat) (10a)	168
6.2	Ausgewählte NMR-Spektren	169
6.3	Röntgenstrukturdaten	171
6.3.1	Molekülstruktur von 2,10-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo-[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridins (1)	171
6.3.2	Molekülstruktur von 9	174
6.3.3	Molekülstruktur von 1,1'-Bis(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-imidazolium-[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin-6-yl)-ferrocen-bis(trifluormethansulfonat) (10a)	176

6.3.4	Molekülstruktur von Dicarbonyl(2,10-di- <i>tert</i> -butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5- <i>a</i> :3,4- <i>a'</i>]dipyridin)eisen(+I)-(tetracarbonyl)eisen(-I) (13)	180
6.3.5	Molekülstruktur des <i>Zincke</i> -Produkt 16	185
6.3.6	Molekülstruktur des Lithium-Adduktes 18	191
6.4	Molekülverzeichnis.....	195
6.5	Abkürzungsverzeichnis.....	197
6.6	Veröffentlichungen und Posterpräsentationen	198
7	Dank.....	200
8	Literaturverzeichnis.....	202

1 Einleitung

1.1 Fulvene und ihre Derivate

1.1.1 Fulvene und Fulvalene

Der Begriff Fulvene bezeichnet zyklische Moleküle, die über eine ungerade Anzahl an Kohlenstoffatomen im Ring, die über alternierende Doppelbindungen miteinander verbunden sind, sowie eine exocyclische Doppelbindung verfügen; sie sind also kreuzkonjugiert. Der Name rührt von der Stammverbindung der Substanzklasse her, die erstmals 1900 von *Thiele* synthetisiert wurde und aufgrund ihrer Farbe den Namen „Fulven“ (von lat. *fulvus* = rotgelb) erhielt.^[1]

Der Begriff Fulvalene wurde von *Brown* eingeführt und bezeichnet eine Unterklasse der Fulvene, die als Substituenten an der exocyclischen Doppelbindung einen weiteren Ring mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen und alternierenden Doppelbindungen haben.^[2] Sie bestehen also aus zwei kreuzkonjugierten, über eine Doppelbindung miteinander verbundenen Ringsystemen (siehe Abbildung 1).

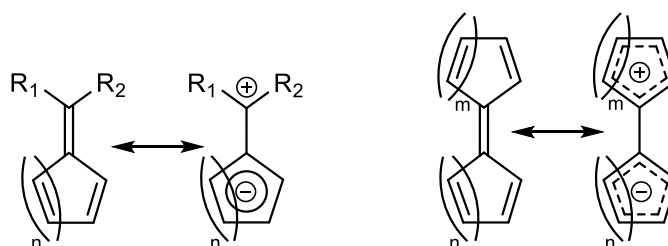


Abbildung 1 Resonanzstrukturen der Fulvene (links) und Fulvalene (rechts).

Für $n = 0$ Triafulvene, für $n = 1$ Pentafulvene, für $n = m = 0$ Triafulvalene, für $n = m = 1$ Pentafulvalene. Für $n \neq m$ die entsprechenden Kombinationen, z.B. $n = 1$ und $m = 2$ Heptapentafulvalen.

Bemerkenswert an der Verbindungsklasse der Fulvene und Fulvalene ist ihre Farbigkeit, ihr relativ großes Dipolmoment sowie ihre hohe Reaktivität. Für diese Eigenschaften sind unter anderem das π -Elektronensystem sowie die Substituenten am exocyclischen C-Atom verantwortlich. Aufgrund ihrer Reaktivität und in Verbindung mit den vorher genannten Eigenschaften wird den Fulvenen daher oft eine Stellung zwischen benzoiden und polyolefinischen Verbindungen zugewiesen. Dieser gemischte Charakter wird durch die Resonanzstrukturen des Fulvens verdeutlicht (siehe Abbildung 1). Der Beitrag der aromatischen Resonanzstruktur ist allerdings sehr gering, bei 6,6-Dialkyl- und 6,6-Diarylfulvenen wird er

¹ J. Thiele, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 666–673.

² R. D. Brown, *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *45*, 296–300.

aufgrund von Dipolmomentmessungen auf 5-10 % beziffert.^[3,4] Er kann sich aber beträchtlich erhöhen, wenn Heteroatome oder andere Gruppen mit einem –M- oder +M-Effekt bzw. einem elektronenziehenden oder -donierenden Effekt als Reste R eingeführt werden.^[5] Dieser Effekt kann genauer spezifiziert werden: Bei Fulvenen mit einer ungeraden Anzahl an π -Bindungen im Ring (Triafulven, Heptafulven etc.) erhöht sich die Ladungstrennung, falls am exocyclischen C-Atom Substituenten mit –M-Effekt oder elektronenziehendem Effekt vorhanden sind, bei Fulvenen mit einer geraden Anzahl an π -Bindungen im Ring (Pentafulven, Nonafulven etc.) erhöht sich die Ladungstrennung durch +M- bzw. elektronendonierende Substituenten. Für Substituenten, die nicht am exocyclischen Methylen-C-Atom, sondern direkt am Ring gebunden sind, dreht sich diese Betrachtungsweise um: Hier wird die Ladungstrennung durch elektronenziehende Substituenten erhöht, falls es sich um einen Ring mit einer geraden Anzahl an π -Bindungen handelt. Bei einem Ring mit einer ungerader Anzahl an π -Bindungen wird der zwitterionische Charakter durch elektronendonierende Substituenten am Ring erhöht.^[6]

1.1.2 Azafulvene und Azafulvalene

Enthält in Fulvenen oder Fulvalenen einer der beteiligten Ringe Stickstoffatome, so spricht man von Azafulvenen bzw. -fulvalenen. Wie schon angedeutet, erhöht diese Substitution die Stabilität der Verbindungen beträchtlich und macht sie weniger empfindlich für Oxidation und Polymerisation als die reinen Kohlenwasserstoffverbindungen.^[7]

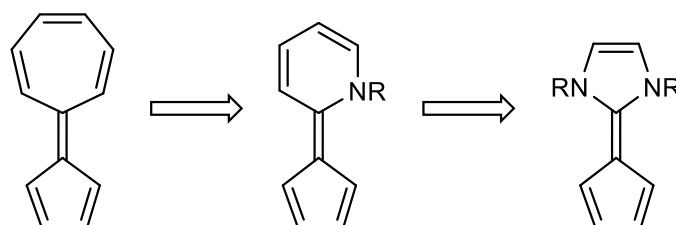


Abbildung 2 Formaler Weg von Sesquifulvalen zu Diazapentafulvalen.

Ersetzt man im Falle der Fulvalene je eine C=C-Einheit durch ein Stickstoffatom, so lassen sich die heteroanalogen Verbindungen mit einem je um ein Atom verkleinerten Ring erzeugen. Aus den Heptapentafulvalenen, auch Sesquifulvalene genannt, werden so zum Beispiel Diazapentafulvalene (siehe Abbildung 2).^[7]

³ K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Vöpel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 123–134; *Angew. Chem.* **1963**, 75, 35–46.

⁴ P. Yates, *Adv. Alicyclic. Chem.* **1968**, 2, 59–184.

⁵ M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **2015**, 98, 763–784.

⁶ B. Halton, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 3391–3414.

⁷ R. Beckert, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, 77, 115–181.

Auf andere Arten der Azafulvalene, die einen pyridinartigen oder aber einen positiv geladenen Stickstoff enthalten, soll hier nicht näher eingegangen werden.

1.2 Metallkomplexe der Fulvene und anderer dipolarer Moleküle

Schon früh nach der Entdeckung des Ferrocens durch *Pauson* und *Kealy*^[8] bzw. durch *Miller*, *Tebboth* und *Tremaine*^[9] und damit der Geburtsstunde der Metallocenchemie gab es Bestrebungen, den dipolaren Charakter der Fulvene auszunutzen und sie als Liganden an Metallzentren zu koordinieren. *Pauson* und *Knox* berichteten davon, dass sie Fulvene erfolgreich zu Ferrocenen umgesetzt hatten (siehe Abbildung 3).^[10]

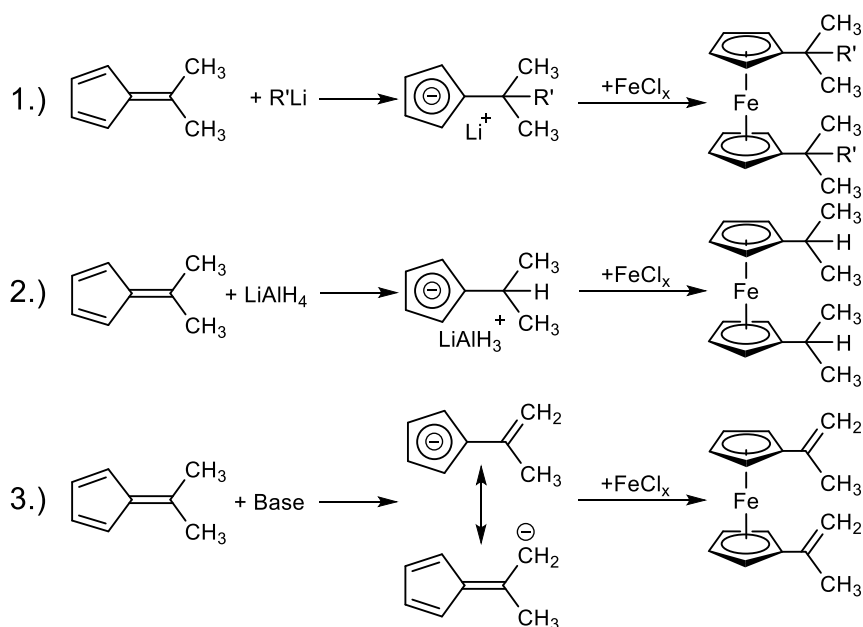


Abbildung 3 Umsetzung von Fulvenen zu Ferrocenen nach *Pauson* und *Knox*. R' = Aryl- oder Alkylrest, x = 2 oder 3.^[10]

Allerdings setzten sie die Fulvene vorher zu Cyclopentadienidanionen um, entweder mittels einer Alkyl- oder Aryllithiumverbindung (1.), Abbildung 3), mittels Lithiumaluminiumhydrid (2.), Abbildung 3) oder aber mittels einer starken Base (3.), Abbildung 3).

⁸ T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039–1040.

⁹ S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc. Resumed* **1952**, 632–635.

¹⁰ a) G. R. Knox, P. L. Pauson, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 269–296. b) G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. Resumed* **1961**, 4610–4615.

Abel, Singh und *Wilkinson* veröffentlichten kurz darauf die Synthese einiger Molybdän- und Wolframcyclopentadienylcarbonylkomplexe (siehe Abbildung 4).^[11] Bei allen dargestellten Verbindungen kam es jedoch zur Anlagerung von Wasserstoffatomen an das exocyclische C-Atom des Fulvens. *Abel et al.* nahmen an, dass dieses Wasserstoffatom aus den verwendeten Lösemitteln stammt, da die Umsetzungen nur in hohen Ausbeuten verliefen, wenn ein Lösemittel verwendet wurde, aus dem dieses abstrahiert werden konnte.

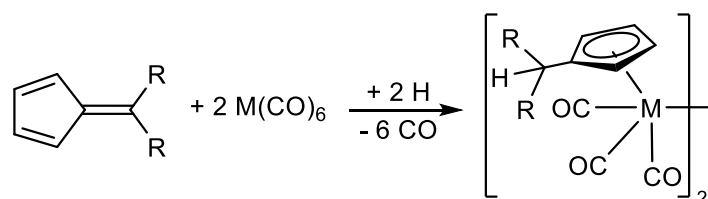


Abbildung 4 Cyclopentadienylkomplexe aus Fulvenen nach *Abel et al.* M = Molybdän, Wolfram. R = Aryl- oder Alkylrest.^[11]

Knox et al. wiederum unternahmen ähnliche Synthesen ohne Lösemittel und stellten dabei fest, dass sie unter anderem ein unsymmetrisches Produkt erhielten (siehe Abbildung 5).^[12]

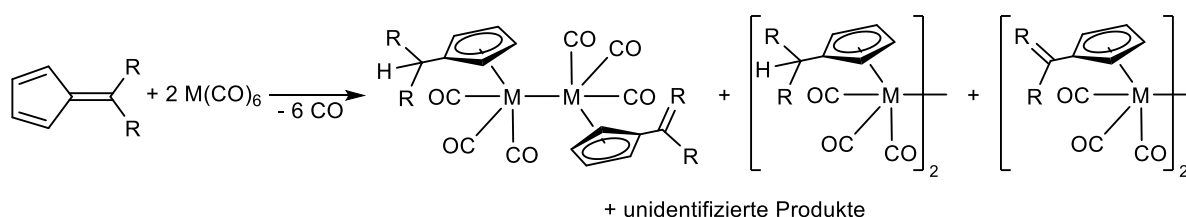


Abbildung 5 Cyclopentadienylcarbonylkomplexe aus Fulvenen nach *Knox et al.* M = Molybdän. R = Alkylrest mit zur exocyclischen Doppelbindung α -ständigem H-Atom.^[12]

In der gleichen Veröffentlichung berichteten sie auch davon, dass die in Abbildung 3 unter 2.) dargestellte Synthesestrategie, das Fulven mittels Lithiumaluminiumhydrid in ein Cyclopentadienidanion umzuwandeln und dieses dann mit Eisenchlorid zu einem Ferrocen umzusetzen, ebenfalls mit Aminofulvenen erfolgreich sei. Auch war es ihnen möglich, noch weitere Cyclopentadienylkomplexe mit anderen Metallen außer Molybdän und Eisen als Zentralatomen zu erhalten, namentlich Nickel, Kobalt und Titan.

Weiss und *Hübel* wiederum setzten Dialkyl- und Diarylfulvene mit Eisencarbonylen um.^[13] Sie erhielten eine Vielzahl von Produkten, deren postulierte Strukturen teilweise von *Behrens* bestätigt

¹¹ E. W. Abel, A. Singh, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Resumed* **1960**, 1321–1324.

¹² G. R. Knox, J. D. Munro, P. L. Pauson, G. H. Smith, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Resumed* **1961**, 4619–4624.

¹³ a) E. Weiss, Hübel, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 298–299. b) E. Weiss, W. Hübel, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1186–1196.

wurden.^[14] Für die Umsetzung von Diarylfulvenen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei 40 °C ergeben sich die Strukturen in Abbildung 6.

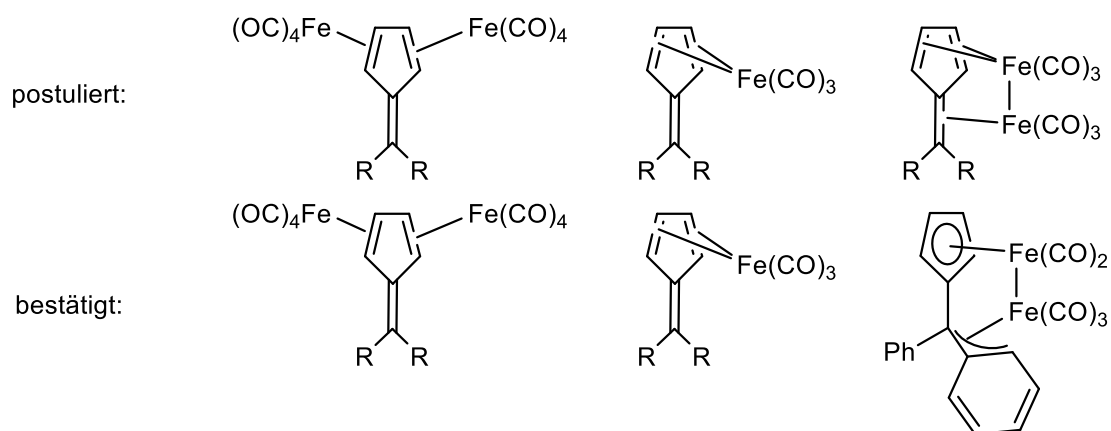


Abbildung 6 Einige postulierte und bestätigte Strukturen der Produkte aus Fulvenen und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. R = Aryl.^[13,14]

Für die Umsetzung von Dialkylfulvenen bei erhöhten Temperaturen ($T > 100$ °C) und mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zeigen sich Produkte, in denen der Ligand entweder dimerisiert ist oder aber wiederum ein Wasserstoffatom abstrahiert hat, ähnlich den Molybdän- und Wolframkomplexen von *Abel et al* (siehe Abbildung 7).^[13]

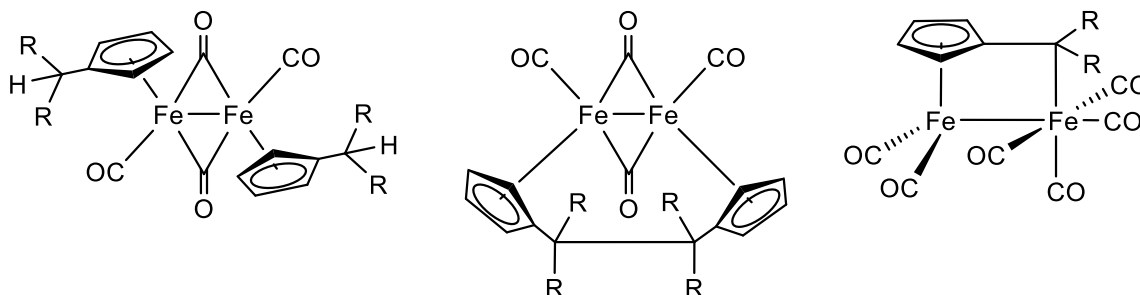


Abbildung 7 Links und Mitte: Strukturen der Produkte aus Fulvenen und $\text{Fe}(\text{CO})_5$. R = Alkyl. Rechts: Produkt mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ als Eisencarbonylquelle.^[13]

Damit ist die Vielzahl an Reaktionsprodukten, die bei der Umsetzung von Dialkyl- oder Diarylfulvenen mit Eisencarbonylen möglich sind, noch nicht erschöpfend dargestellt. Eine ausführliche Besprechung der weiteren Produkte findet sich bei *Kerber* und *Ehnholt* sowie erweitert und ergänzt bei *Behrens*.^[14b,15]

¹⁴ a) U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, C64–C66. b) U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 96, 399–433. c) U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 107, 103–111.

¹⁵ R. C. Kerber, D. J. Ehntholt, *Synthesis* **1970**, 1970, 449–465.

King und Bisnette vermuteten, dass es möglich sein sollte, mononukleare Metallcarbonylfulvenkomplexe zu erhalten, wenn das exocyclische C-Atom des Fulvens einen Rest trägt, der fähig ist, eine positive Ladung zu stabilisieren. Ihre Wahl fiel auf die Dimethylaminogruppe. Sie setzten daher 6-(Dimethylamino)fulven und 6,6-Bis(dimethylaminofulven) erfolgreich mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ um, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aber nur mit Dimethylaminofulven. Die erhaltenen Produkte sind in Abbildung 8 dargestellt.^[16]

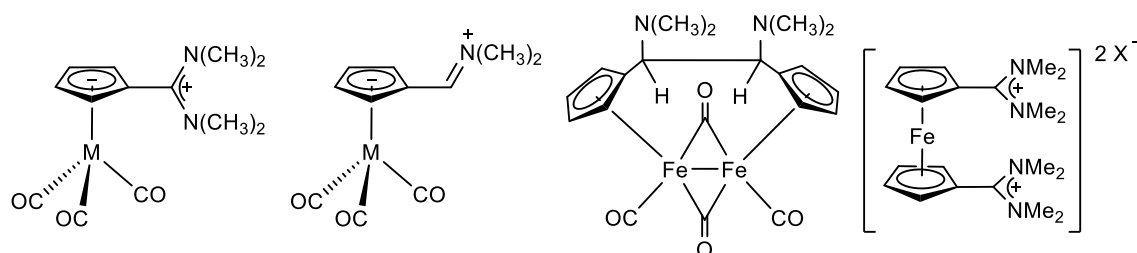


Abbildung 8 Dimethylaminofulvenbasierte Metallkomplexe. Von King und Bisnette dargestellt wurden die Metallcarbonylkomplexe (M = Cr oder Mo), das Ferrocenderivat von Mueller-Westerhoff.^[16,17]

Mueller-Westerhoff hatte später eine ähnliche Überlegung und setzte 6,6-Bis(dimethylamino)fulven erfolgreich zu einem symmetrischen Ferrocenderivat um (siehe Abbildung 8).^[17]

Eine weitere Möglichkeit, eine positive Ladung in Nachbarschaft zu einer Cyclopentadienyleinheit zu stabilisieren, bietet ein Cycloheptatrienring, bei dem ein Hydrid abstrahiert wurde, das sogenannte Tropyliumkation. Dieses stellt einen positiv geladenen 6π -Elektronen-Hückel-Aromaten dar. Man erhält so eine Ligandeneinheit, die dem Sesquifulvalen entspricht. Der erste Komplex dieser Art wurde schon früh von Cais und Eisenstadt dargestellt, sein Rutheniumäquivalent hingegen erst Jahrzehnte später durch Heck *et al.* im Rahmen ihrer Suche nach neuartigen nicht-linearen optischen Chromophoren.^[18,19] Tamm *et al.* synthetisierten aus den gleichen Gründen einige Mangancarbonyl-sesquifulvalenkomplexe.^[20] Allerdings wurden diese Komplexe nicht direkt aus Sesquifulvalen synthetisiert, sondern über Kupplungsreaktionen geeigneter Vorstufen.

¹⁶ R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 801–807.

¹⁷ U. Mueller-Westerhoff, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 4639–4642.

¹⁸ M. Cais, A. Eisenstadt, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5468–5469.

¹⁹ J. Heck, H. C. Brussard, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Proc. SPIE 3147*, Nonlinear Optical Properties of Organic Materials X, **1997**, 53–61.

²⁰ a) M. Tamm, A. Grzegorzewski, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 217–220. b) M. Tamm, A. Grzegorzewski, T. Steiner, T. Jentzsch, W. Werncke, *Organometallics* **1996**, *15*, 4984–4990.

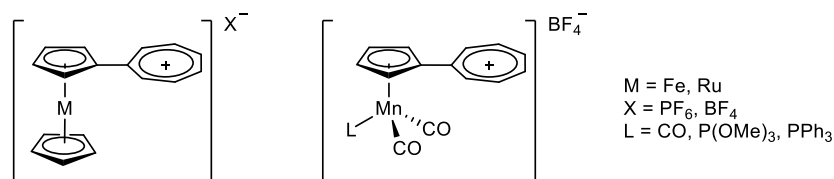


Abbildung 9 Metallkomplexe des Sesquifulvalen nach [18],[19] und [20].

Eine positive Ladung in Nachbarschaft zu einer Cyclopentadienyleinheit kann auch über ein Phosphoratom stabilisiert werden. Die Synthese des Triphenylphosphoniumcyclopentadienylids als erstem Vertreter dieser Substanzklasse erfolgte durch *Ramirez* und *Levy*.^[21] In der Folge entwickelte sich eine reichhaltige Chemie des sogenannten *Ramirez*-Ylides, so sind zum Beispiel all seine Metallcarbonylkomplexe mit Metallen der Gruppe 6 bekannt sowie deren am Metall protonierte Kationen.^[22] Auch die einfach positiv geladenen Mangan- und Rheniumcarbonylkomplexe sind bekannt.^[23] Die Synthese der Eisenylidkomplexe erfolgt meist über Alkylierung von Phosphinoferrocenen und liefert so monokationische Komplexe.^[24]

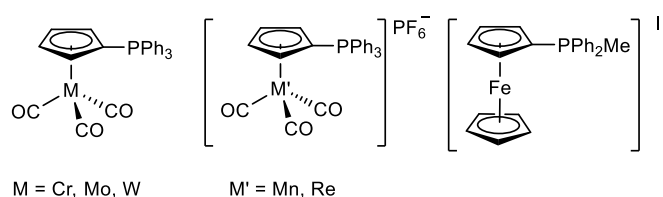


Abbildung 10 Einige mögliche Metallkomplexe der *Ramirez*-Ylide.

Für einen Überblick über die Koordinationschemie der *Ramirez*-Ylide, auch an andere Übergangsmetalle, sei auf den Übersichtsartikel von *Brownie* und *Baird* verwiesen.^[25]

In unserem Arbeitskreis wurde rationalisiert, dass sich zwei der Arten, die Ladungstrennung in Fulven und Fulvalenen zu stabilisieren, kombinieren lassen: zum einen ein Heteroatom mit +M-Effekt einzuführen sowie ein aromatisches System, das eine positive Ladung durch Delokalisierung stabilisieren kann. Diese Überlegung führte dazu, dass ein Diazaanalogon des Sesquifulvalens synthetisiert wurde, in dem zwei nicht benachbarte C=C-Doppelbindungen

²¹ F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 488–489.

²² J. C. Kotz, D. G. Pedrotty, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 425–438.

²³ a) A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, V. I. Zdanovitch, A. Z. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 319–321. b) V. L. Zdanovitch, N. E. Kolobova, N. I. Vasyukova, Y. S. Nekrasov, G. A. Panosyan, P. V. Petrovskii, A. Z. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 63–71.

²⁴ a) G. P. Sollott, H. E. Mertwoy, S. Portnoy, J. L. Snead, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1090–1092. b) W. E. McEwen, J. E. Fountaine, D. N. Schulz, W. I. Shiau, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1684–1690.

²⁵ J. H. Brownie, M. C. Baird, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1734–1754.

jeweils durch ein Stickstoffatom ersetzt wurden (siehe Abbildung 2).^[26] Bei den so neu geschaffenen Molekülen handelt es sich also um imidazolinyldenbasierte Diazafulvalene, die auch erfolgreich zur Synthese von Ferrocenderivaten eingesetzt wurden.

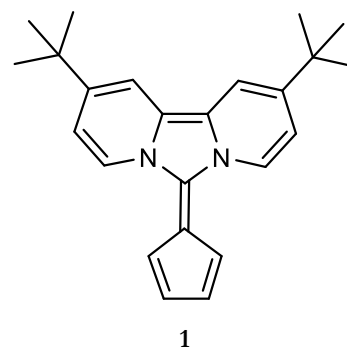
Hauptziel dieser Arbeit war nun, ein weiteres Molekül dieser Substanzklasse zu synthetisieren und seine Eigenschaften, speziell die als Ligand in der organometallischen Komplexchemie, zu untersuchen.

²⁶ D. Kunz, E. Ø. Johnsen, B. Monsler, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10909–10914.

2 Zielsetzung

2.1 Motivation

Erstes Ziel der vorliegenden Dissertation war die Synthese, Charakterisierung und Anwendung des neuen Diazafulvalens **1**. Hierfür sollte im ersten Schritt überprüft werden, ob die in unserem Arbeitskreis entwickelte Synthesestrategie für imidazolinylidenbasierte Fulvalene auf das neue Zielmolekül übertragbar ist.^[26] Dieses war aufgrund seiner vermuteten starken zwitterionischen Eigenschaften ein attraktives Syntheseziel. Diese sollten dann im Anschluss an die erfolgreiche Synthese untersucht werden. Zu diesem Zweck sollte getestet werden, ob sich **1** in ähnlicher Weise als Ligand zur Darstellung von Metallkomplexen einsetzen lässt wie das von *Mueller-Westerhoff* eingesetzte 6,6-Bis(dimethylamino)fulven bzw. die von *Weiss* und *Hübel* eingesetzten Diaryl- bzw. Dialkylfulvene.^[13,17] Sollten sich mit Diazafulvalen **1** ebenfalls Ferrocen- bzw. Eisencarbonylderivate darstellen lassen, sollte deren Reaktivität genauer betrachtet werden. Desweiteren sollte überprüft werden, welche weiteren Koordinationsmöglichkeiten die zwitterionischen Eigenschaften des Liganden **1** noch offerieren.



2.2 Vorkenntnisse und Vorarbeiten

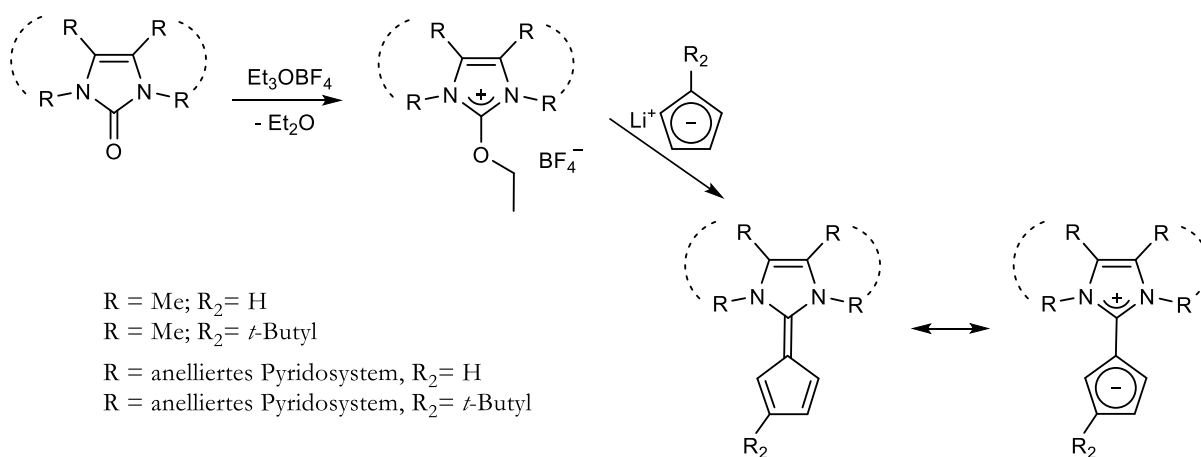


Abbildung 11 Syntheseroute zu imidazolinylidensubstituierten Fulvalen nach *Kunz et al.*^[26]

Das Diazafulvalen **1** stellt ein Bipyrido-Analogon eines imidazolinylidenbasierten Fulvalens dar. Diese Verbindungsklasse wurde durch unseren Arbeitskreis als neuartige Ligandvorstufe von

imidazoliumsubstituierten Metallocenen in die Literatur eingeführt. Die dort und in meiner Diplomarbeit entwickelte Syntheseroute ist in Abbildung 11 skizziert.^[27]

Grundlage dieser Arbeiten waren Veröffentlichungen von *Meerwein et al.*,^[28] *Hafner et al.*^[3,29] und *Mueller-Westerhoff*.^[17] In der Arbeit von *Meerwein et al.* lag der Fokus allgemein auf der Erzeugung von Acetalen sowie der Untersuchung ihrer Reaktivität. Dabei gelang ihnen die Synthese von Benzimidazolfulvalen, welches lange Zeit das einzige Beispiel eines imidazolinyldenbasierten Fulvalens war. *Hafner et al.* nahmen die nun zur Verfügung stehenden synthetischen Werkzeuge und schufen eine ganze Bibliothek neuartiger Fulvene, die wiederum teilweise von *Mueller-Westerhoff* zu neuartigen Ferrocenderivaten umgesetzt wurden.^[17]

²⁷ D. Schmid, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen 2010.

²⁸ H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 641, 1–39.

²⁹ K. Hafner, G. Schulz, K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 678, 39–53.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese des Diazafulvalenliganden 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (1)

3.1.1 Kenntnisstand und Vorüberlegungen

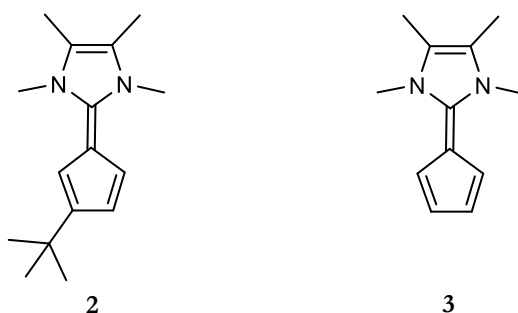


Abbildung 12 Durch *Kunz et al.* dargestellte Verbindungen.^[26]

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit war die in Abbildung 11 dargestellte Syntheseroute von *Kunz et al.* mit den Cyclopentadienylidentetramethylimidazolinen **2** und **3** als Zielverbindungen etabliert. Im Verlauf der Optimierungsarbeiten der Synthese wurde festgestellt, dass zur optimalen Umsetzung zwei Äquivalente des eingesetzten Cyclopentadienids notwendig waren, wobei eines als Base fungiert. Der Einsatz anderer Basen führte zwar weiterhin zur vollständigen Umsetzung des Eduktes, allerdings entstanden in diesen Reaktionen mehr Nebenprodukte.^[26]

Breuninger führte im Rahmen ihrer Diplomarbeit NMR-Versuche zur Darstellung des Bipyridoderivats **1** durch (siehe Abbildung 13). Diese zeigten die prinzipielle Anwendbarkeit der von *Johnsen* optimierten Synthesemethode auf ein anelliertes aromatisches System, auch wenn das Produkt nur NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen wurde.^[30]

³⁰ B. Breuninger, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, 2007.

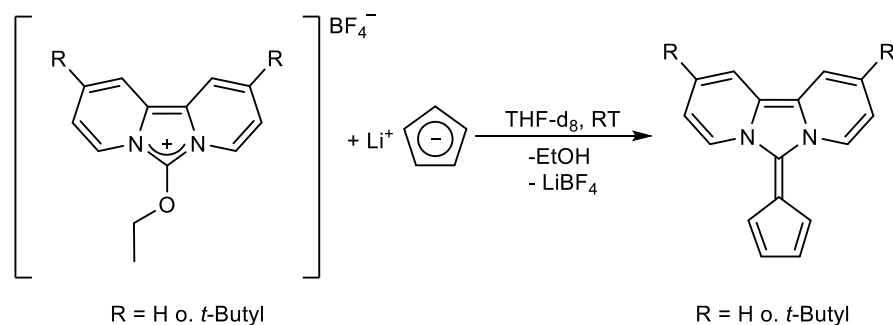


Abbildung 13 Von *Breuninger* durchgeführte NMR-Versuche.^[30]

Deißler optimierte in ihrer Promotion die Darstellung des für diesen Reaktionsweg notwendigen Ethoxysalzes **5** gemäß Abbildung 14.^[31]

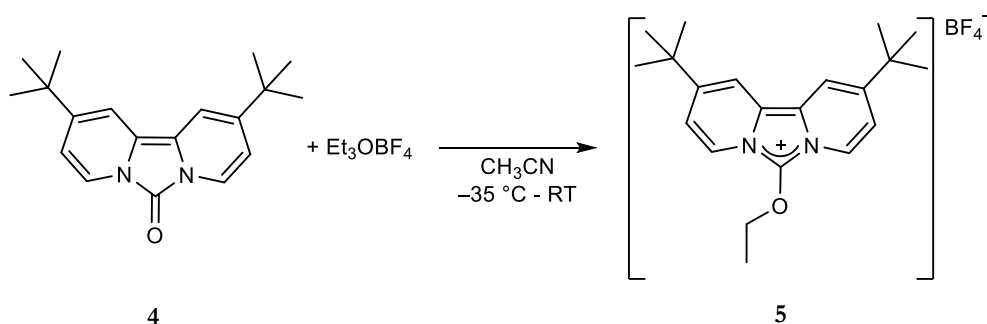


Abbildung 14 Darstellung des Ethoxysalzes **5** nach *Deißler*.^[31]

Erste Vorversuche, die sich an den Vorarbeiten von *Kunz et al.* sowie den Erkenntnissen aus meiner Diplomarbeit^[27] orientierten, lieferten gemäß Abbildung 15 das gewünschte Produkt **1**, das entsprechende Harnstoffderivat **4** sowie weitere, unidentifizierte Nebenprodukte.

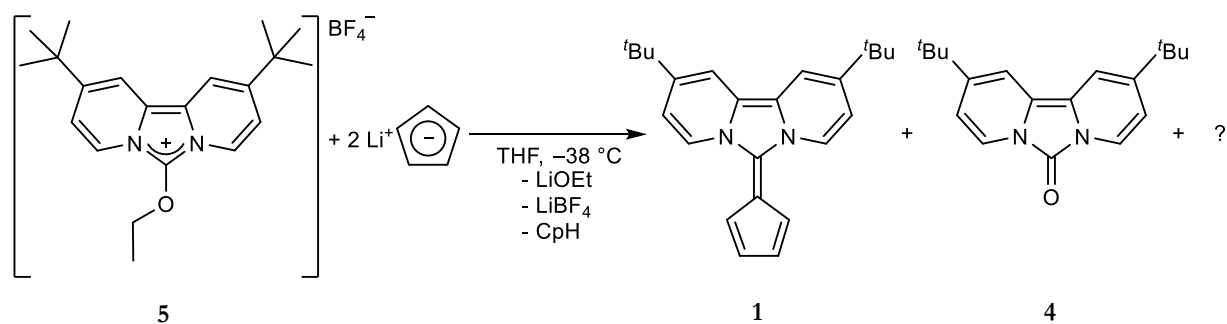


Abbildung 15 Erste Versuche zur Synthese von **1**.^[27]

Die Reaktionswege, die bei der Umsetzung von 2-Ethoxyimidazoliumsalzen mit Nucleophilen möglich sind, wurden von unserem Arbeitskreis bereits in einer Veröffentlichung beschrieben; sie

³¹ C. Deißler, *Dissertation*, Universität Heidelberg 2008.

sind in Abbildung 16 noch einmal für das Ethoxysalz **5** dargestellt.^[32] Die Wege a) und b) führen jeweils zum Harnstoffderivat **4**.

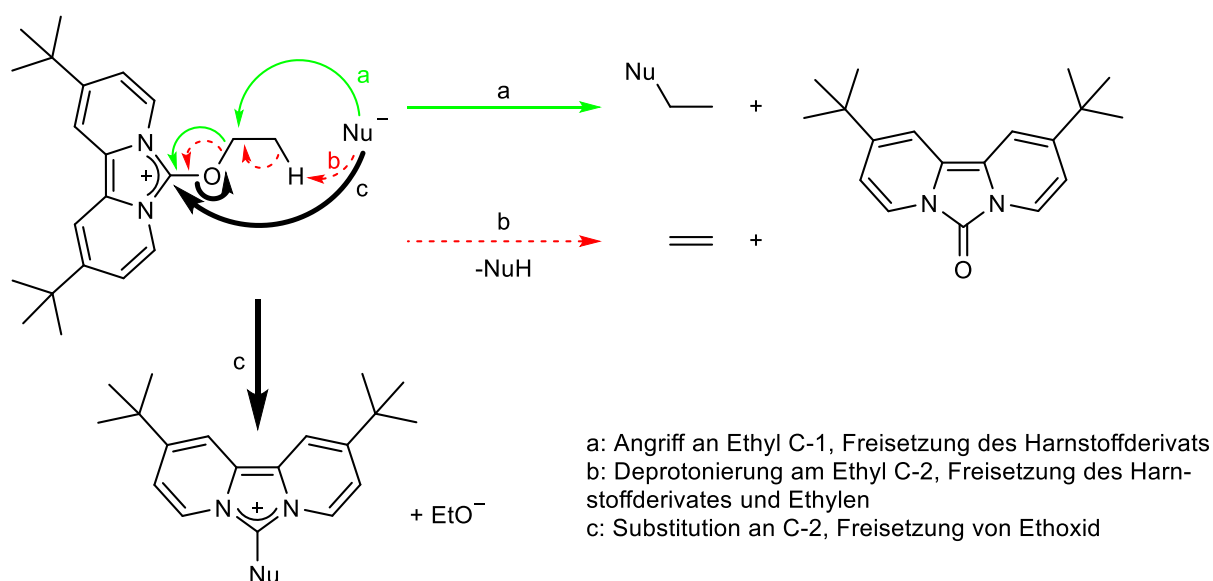


Abbildung 16 Mögliche Reaktionswege des Ethoxysalzes **5** mit einem Nukleophil nach [32].

3.1.2 Übertragung der bekannten Route auf 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-a:3,4-a']dipyridin (**1**)

Auf Grundlage der stattgefundenen Vorversuche war die Durchführbarkeit der angestrebten Reaktion gesichert. Nun stellte sich also die Aufgabe, die Nebenreaktion zum Harnstoffderivat **4** sowie das Auftreten anderer Nebenprodukte durch eine verbesserte Reaktionsführung zu minimieren. Sollte dies nicht möglich sein, sollte eine möglichst einfache Aufreinigung gefunden werden. Es wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht: zum einen die Aufreinigung über Säulenchromatographie, zum anderen die Variation der Reaktionsparameter Temperatur sowie des Kations des Cyclopentadienids.

3.1.2.1 *Aufreinigung über Säulenchromatographie*

In den aufgeführten Beispielen entsprach die durchgeführte Reaktion der Reaktionsgleichung in Abbildung 17. Um noch eventuell vorhandenes Cyclopentadienid abzureagieren wurde am Ende der Reaktion wenig Dichlormethan zugegeben.

³² D. Kunz, C. Deißler, V. Gierz, F. Rominger, T. Oeser, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 861–872.

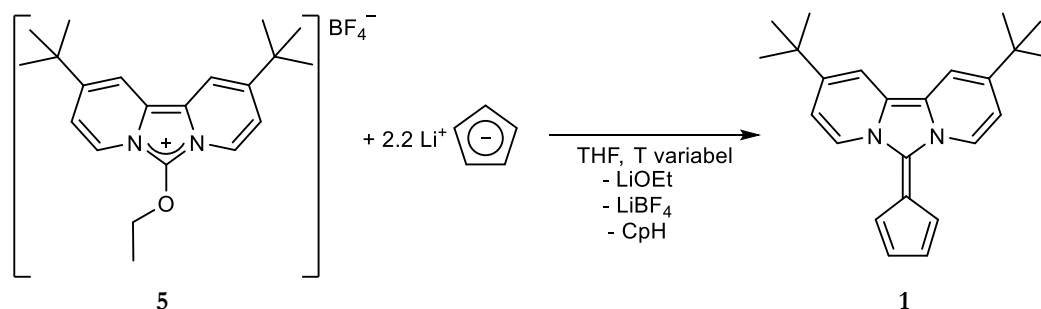


Abbildung 17 Versuchsdurchführung vor den säulenchromatographischen Aufreinigungen.

Die Bedingungen der Versuche zur säulenchromatographischen Aufreinigung sind in Tabelle 1 dargestellt. Aufgrund der sauerstoffempfindlichen Natur des Fulvalens **1** wurden diese unter Schutzgasbedingungen in der GloveBox durchgeführt.

Tabelle 1 Parameter der durchgeführten säulenchromatographischen Aufreinigungen.

Säulenmaterial	Laufmittelgemisch	Ausbeute	Anmerkungen
Aluminiumoxid Neutral, unbehandelt	THF / Pentan 1 / 1	29 %	exakt 2 eq LiCp
Aluminiumoxid Basisch, leicht getrocknet	THF / Pentan 1 / 1	51 %	exakt 2 eq LiCp
Aluminiumoxid Basisch, heiß getrocknet	THF / Pentan 1 / 1	57 % mit leichten Verunreinigungen	exakt 2 eq LiCp
Aluminiumoxid Basisch, heiß getrocknet	THF / Pentan 1 / 3	50 %	
Aluminiumoxid Basisch, heiß getrocknet	Toluol	53 %	
Aluminiumoxid Basisch, heiß getrocknet	CH ₃ CN / Toluol 1 / 3	60 %	
Aluminiumoxid Basisch, heiß getrocknet	THF / Pentan / Et ₃ N 5 / 15 / 2	42 % mit leichten Verunreinigungen	Zugabe Et ₃ N um Protonierung des Produktes zu unterdrücken
Aluminiumoxid Basisch, heiß getrocknet	THF / Pentan / Et ₃ N 5 / 15 / 2	kein sauberes Produkt erhalten	

Es kann festgestellt werden, dass eine säulenchromatographische Aufreinigung über heiß getrocknetes, basisches Aluminiumoxid mit dem Lösemittelgemisch CH₃CN / Toluol im Verhältnis 1:3 bei der Abtrennung der unerwünschten Nebenprodukte mit einer Ausbeute von 60 % die besten Ergebnisse liefert.

Auch konnten mit dem Lösemittelgemisch THF / *n*-Pentan im Verhältnis 1:1 sowie 1:3 und dem gleichen Säulenmaterial gute bis akzeptable Ergebnisse erhalten werden.

Als ungeeignetes Säulenmaterial stellten sich neutrales sowie nicht stark getrocknetes Aluminiumoxid heraus. Bei diesen Versuchen zeigten sich auf der Säule gelbe bis braune Banden von Zersetzungsprodukten, die teilweise als die protonierte Fulvalenspezies **11** identifiziert werden konnten. Mit Mischungen aus THF und *n*-Pentan, bei denen der THF-Anteil höher als der *n*-Pentan-Anteil war, zeigte sich keine ausreichende Trennleistung.

Ebenso war es durch Zugabe von Triethylamin, das die Bildung der protonierten Fulvalenspezies **11** unterbinden sollte, nicht mehr möglich, eine ausreichende Trennleistung zu erhalten.

Variationen in der Reaktionsführung sollten daher die Nebenproduktanteile soweit absenken, dass die säulenchromatographische Aufreinigung nicht mehr notwendig war.

3.1.2.2 Temperatureinfluss und Einfluss des Gegenions des Cyclopentadienids

Um eine mögliche Auswirkung der Reaktionstemperatur auf die Menge an Nebenprodukten zu untersuchen, wurde die Umsetzung des Ethoxysalzes **5** mit Natrium- oder Lithiumcyclopentadienid zu Fulvalen **1** bei folgenden Temperaturen durchgeführt: $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es wurde nur Temperaturen unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ untersucht, da aus den Arbeiten zu meiner Diplomarbeit bekannt war, dass bei Temperaturen über $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der sehr ähnlichen Umsetzung mit *tert*-Butyl-substituierten Cyclopentadieniden der Anteil an Nebenprodukten so stark steigt, dass kaum noch die Reaktion zum gewünschten Produkt abläuft.^[27]

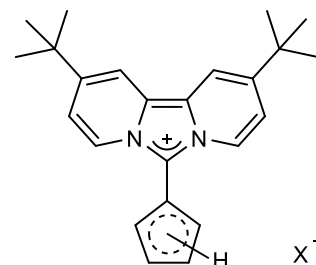


Abbildung 18 Protonierte Fulvalenspezies **11**.

Tabelle 2 Vergleich der verschiedenen Bedingungen, Fulvalen **1** aus **5** zu generieren.

Versuchsnummer	Temperatur [°C]	Konzentration [mol/l]	Zutropfzeit [min]	Prozentualer Nebenproduktanteil laut ¹ H-NMR-Integralverhältnissen
1	-38	0,020	5	11 %
2	-45	0,027	50	21 %
3	-40	0,061	45	13 %
4	-50	0,060	60	13 %
5	-60	0,039	20	10 %
6	-70	0,041	20	7 %

Bei allen Versuchen zeigte die optische Verfolgung des Reaktionsverlaufes eine sehr schnelle Umsetzung, trotz der immer tieferen Temperatur. Die Reaktionsmischung verlor sofort ihre Gelbfärbung und zeigte die für das Produkt typische tiefe Bordeaux-Farbe. In allen Fällen wurde das Cyclopentadienidsalz über die angegebene Zeit zugetropft und im Anschluss daran die Reaktion für mindestens 8 Stunden gerührt. Eventuell noch vorhandenes Cyclopentadienid wurde nach dieser Zeit mit Dichlormethan zur Abreaktion gebracht. Der in Tabelle 2 beschriebene Anteil an Nebenprodukten wurde aus den ¹H-Kernresonanzspektren der unaufgearbeiteten Reaktionsmischungen bestimmt und besteht hauptsächlich aus dem Harnstoffderivat **4** (siehe Abbildung 15).

Vergleicht man diese Anteile nun, lässt sich feststellen, dass bei sonst ähnlichen Parametern (Konzentration und Zugabezeit) der Nebenproduktanteil mit sinkender Temperatur abnehmen kann (Versuch 5 und 6 in Tabelle 2), aber dies nicht immer tut (Versuch 3 und 4 in Tabelle 2). Diesem schwachen Trend entgegengesetzt zeigt sich trotz deutlich längerer Zugabezeit und erniedrigter Temperatur im Vergleich der Versuche 1 und 2 in Tabelle 2 eine deutliche Erhöhung des Nebenproduktanteils.

Die Temperatur hat also folgenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf: Liegt sie niedrig genug und wird durch gutes Durchmischen, Kühlen und stetes langsames Zusammengeben dafür gesorgt, dass auch die lokale Wärme nicht zu sehr steigt, wird der Angriffsweg c) nach Abbildung 16 favorisiert und so hauptsächlich das gewünschte Produkt erhalten. Bei zu hoher Temperatur hingegen werden andere Reaktionswege bevorzugt und man erhält das Harnstoffderivat **4** sowie weitere, nicht näher identifizierte Spezies als Hauptprodukte.

Dass dennoch Versuchsergebnisse vorliegen, die bei niedrigerer angelegter Temperatur und längerer Zugabezeit einen deutlich erhöhten Anteil an Harnstoffderivat **4** zeigen, muss daher anders erklärt werden. Eine naheliegende Erklärung findet sich im Restwassergehalt des verwendeten Lösemittels. Die Wasserspuren können durch das in der Reaktionsmischung vorhandene Cp-Anion zu Hydroxidionen deprotoniert werden. Dieses wiederum kann als Nukleophil das Ethoxysalz **5** angreifen und ergibt auf allen skizzierten Reaktionswegen das Harnstoffderivat **4** (siehe Abbildung 19).

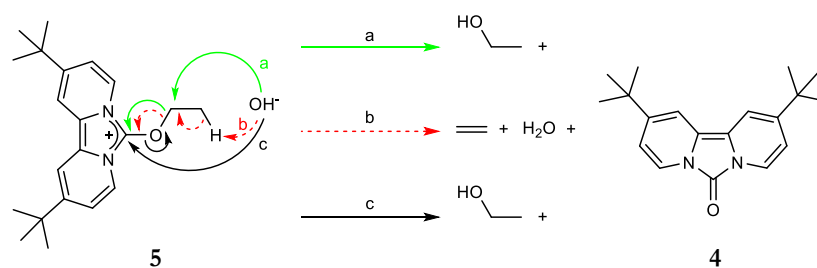


Abbildung 19 Alle in Abbildung 16 skizzierten Reaktionswege liefern mit Hydroxid als Nukleophil Harnstoffderivat **4**.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit stellte sich heraus, dass bei einem geringen Anteil an Nebenprodukten die säulenchromatographische Aufreinigung nicht zwingend notwendig ist. Alternativ konnte die Reaktionsmischung bis zur Trockne eingeeengt und anschließend der Rückstand einige Male mit Toluol extrahiert werden. Geringe Spuren an Nebenprodukten konnten dann mittels Waschen mit *n*-Pentan aus dem vom Lösemittel befreiten Filtrat entfernt werden. Heißes Toluol hingegen war ungeeignet, da so ein Teil anorganischer Salze mitextrahiert wurde. Der Nachweis dieser erfolgte über Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum, die denen des Tetrafluoroboratanions entsprachen.

Desweiteren ließen sich im Rahmen dieser Untersuchungen zwischen Lithium- und Natriumcyclopentadienid bei der Umsetzung mit **5** zur Darstellung von **1** kaum Unterschiede in der Reaktivität oder in der Art und Menge der Nebenprodukte feststellen. Hierfür durchgeführte Vergleichsversuche, die sich nur in der Art des Kations der Cyclopentadienidverbindung unterschieden, zeigten im ^1H -NMR-Rohproduktspektrum der unaufgearbeiteten Reaktionsmischung praktisch keinen Unterschied in der Art und Menge der Nebenprodukte.

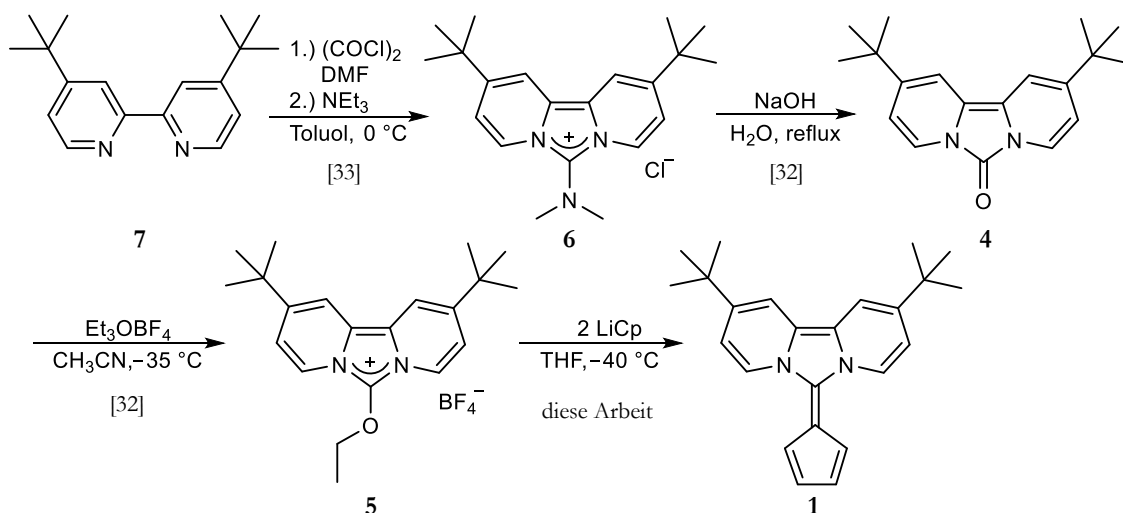


Abbildung 20 Synthese des Liganden 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]-dipyridin (**1**) gemäß der übertragenen Route nach *Kunz et al.*^[32,33]

Die Totalsynthese von **1** ausgehend von 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl ist in Abbildung 20 dargestellt.

3.1.3 Verkürzung der Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**)

3.1.3.1 Vorüberlegungen und Vorversuche

Deißler untersuchte während ihrer Promotion unter anderem, ob sich 2,10-Di-*tert*-butylimidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridiniumtetrafluorborat **8** auch auf direktem Wege aus 6-Dimethylamino-2,10-di-*tert*-butylimidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridiniumchlorid **6** synthetisieren lässt.

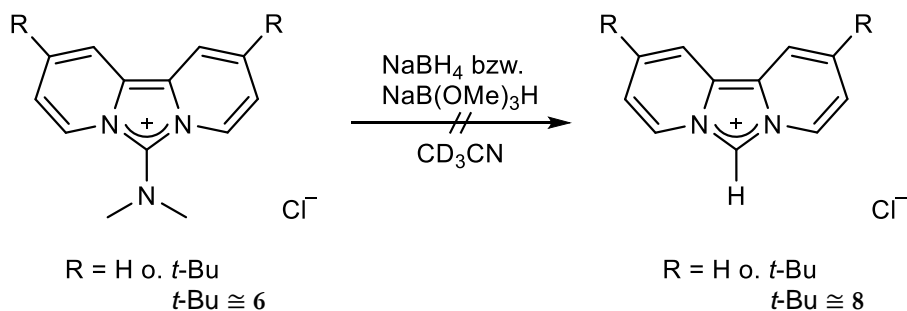


Abbildung 21 Reduktionsversuche von *Deißler* gemäß [31].

Dabei kam sie zum Schluss, dass dieser Reaktionsweg bei den von ihr gewählten Bedingungen (siehe Abbildung 21) nicht das gewünschte Ergebnis liefert. Nichtsdestotrotz erschien die analoge Überlegung, **1** direkt aus dem Guanidiniumsalz **6** darzustellen, als attraktive Möglichkeit.

³³ R. J. Donovan, R. J. Morgan, United States Patent, US 5,874,587, 1999.

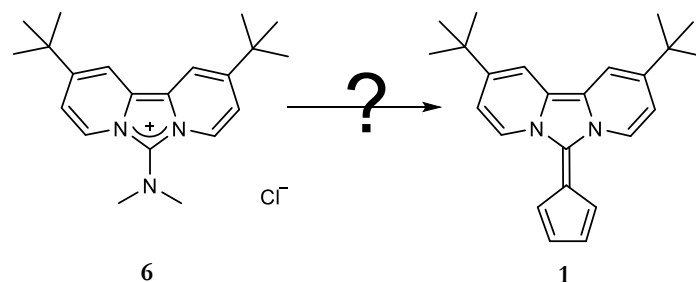


Abbildung 22 Erwünschte Umsetzung zum Fulvalen 1.

Es war zu erwarten, dass die Reaktivität des alternativen Eduktes **6** niedriger ist als die der bisher verwendeten Vorstufe **5**. Seine deutlich geringere Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff, Wasser sowie anderen nukleophilen Reagenzien legt diesen Schluss nahe. Aus diesem Grund wurde erwartet, dass bei der Reaktionsführung für zusätzliche Triebkraft gesorgt werden musste. Teilweise wurde diese Bedingung schon durch die Abgangsgruppe erfüllt. Zwar wäre diese formal ein Dimethylamid-Anion, jedoch wurde erwartet, dass dieses entweder in einem konzertierten Mechanismus als interne Base in einem E2-artigen Mechanismus ein Proton des addierten Cyclopentadienringes abstrahiert oder aber nach der Eliminierung als Base in einem E1cb-artigen Mechanismus fungiert (siehe Abbildung 23). Beide denkbaren Mechanismen führen zum Abgangsprodukt Dimethylamin, das bei den gewählten Reaktionsbedingungen gasförmig vorliegt. So wird es dem Gleichgewicht entzogen, dieses so verschoben und für die Reaktion als Ganzes eine externe Base nicht notwendig.

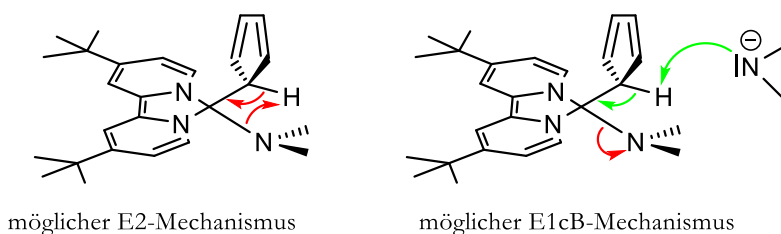


Abbildung 23 Die möglichen Arten der Abgangsgruppe Dimethylamid als Base zu fungieren.

Eine weitere Möglichkeit, das chemische Gleichgewicht durch Entnahme eines der Produkte zu beeinflussen und damit in die gewünschte Richtung zu verschieben, ergibt sich durch die Tatsache, dass das Guanidiniumsalz **6** als Chloridsalz vorliegt: Durch die Verwendung von Natriumcyclopentadienid als angreifendes Nukleophil wird formal Natriumchlorid gebildet. Wählt man nun ein Reaktionsmedium mit einer sehr geringen Löslichkeit (unter 50 mg/l) von Natriumchlorid, wie zum Beispiel Acetonitril, Aceton, 1-Butanol, Isopropanol oder 1-Pentanol,^[34] so sollte auch dies eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung der Produkte bewirken. Da das

³⁴ J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood Ltd / John Wiley And Sons, Chichester and New York, 1978.

Cyclopentadienid-Anion sowohl mit protischen Lösemitteln als auch mit Aceton reagiert, scheiden diese als Reaktionsmedien aus.

Die ersten Versuche zur direkten Synthese von Fulvalen **1** wurden nach diesen Erwägungen in perdeuteriertem Acetonitril im NMR-Maßstab durchgeführt. Das Guanidiniumsalz **6** wurde hierbei in 0.5 ml CD_3CN vorgelegt, auf $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit einem Äquivalent Natriumcyclopentadienid versetzt. Die Kühlung wurde entfernt und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Ein Kontrollspektrum nach 12 Stunden zeigte hauptsächlich das gewünschte Produkt, Eduktreste sowie unidentifizierte Nebenprodukte. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Abbildung 25 dargestellt. Um die vollständige Abreaktion des Guanidiniumsalz **6** sicherzustellen, erfolgte ungekühlte Nachgabe von zwei weiteren Äquivalenten NaCp . Fünf Tage später wurde die Reaktionsmischung zur Abtrennung des ausgefallenen Kochsalzes filtriert, verdünnt und im Anschluss an ein $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollspektrum mit Dichlormethan zur vollständigen Abreaktion des NaCp versetzt. Entfernung des Lösemittels und von Teilen der Nebenprodukte im Vakuum liefert nach Wiederaufnahme in CD_3CN ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abbildung 26), welches bestätigt, dass hauptsächlich die gewünschte Reaktion abläuft und weitere Untersuchungen zur Optimierung dieser Umsetzung vielversprechend sind. Es galt also nun, die entsprechenden Bedingungen zu finden und zu optimieren.

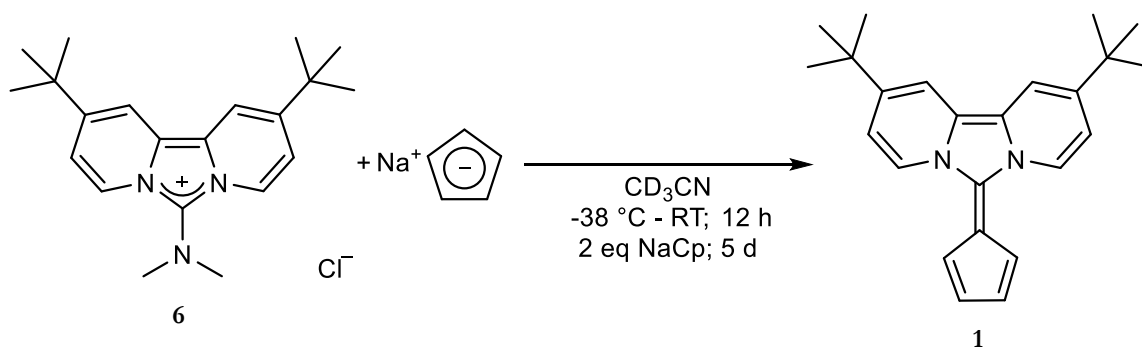


Abbildung 24 Bedingungen des ersten erfolgreichen Syntheserversuchs zur Darstellung von **1** aus **6**.

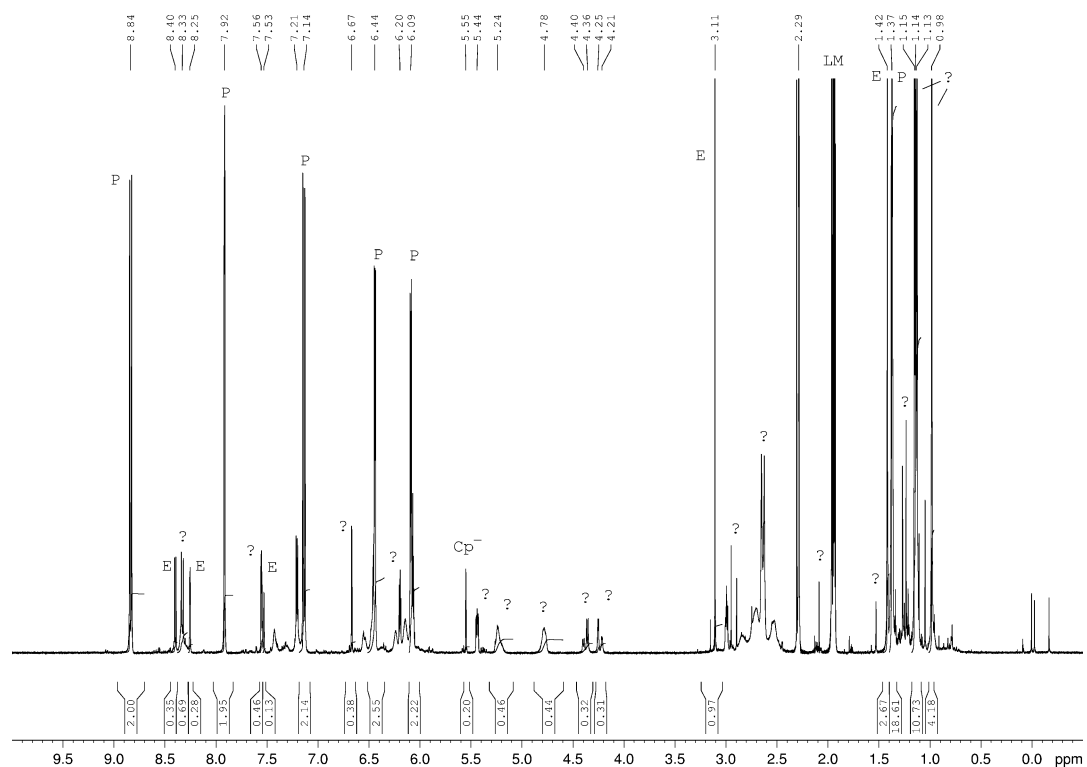


Abbildung 25 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** mit NaCp in CD_3CN .

P = Produkt; E = Edukt; ? = unidentifizierte Nebenprodukte, LM = Lösemittel.

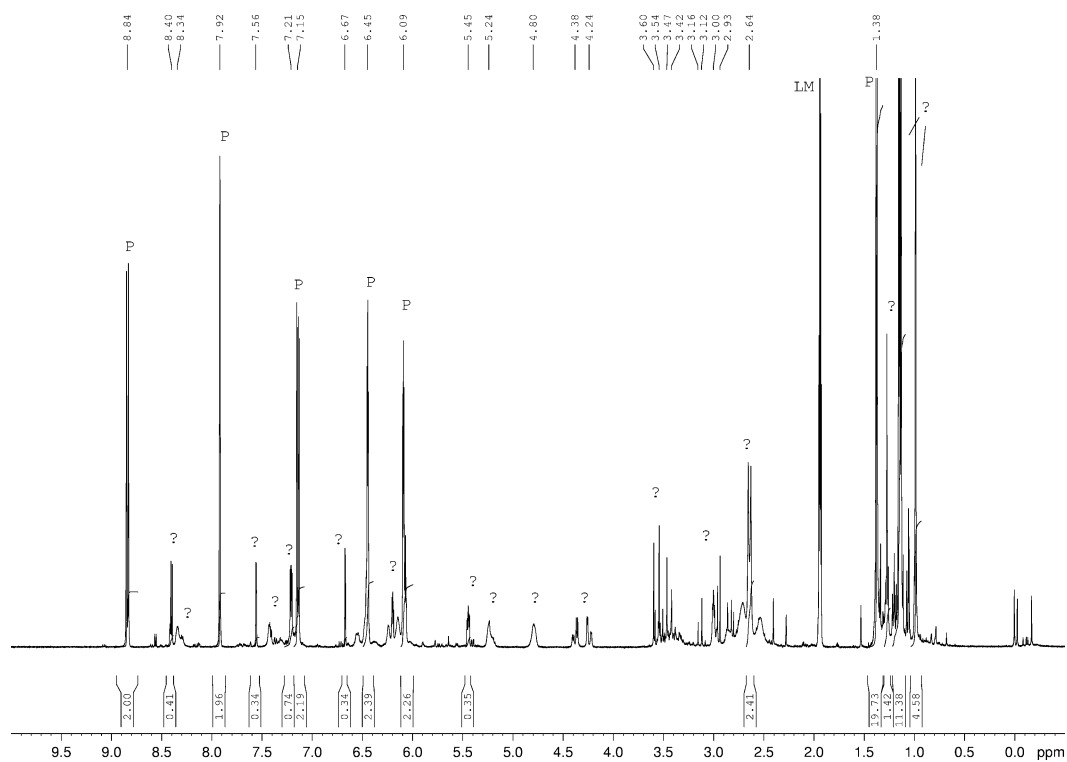


Abbildung 26 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN des Rohproduktgemischs der Reaktion zwischen Guanidiniumsalzes **6**

und NaCp. P = Produkt; ? = unidentifizierte Nebenprodukte; LM = Lösemittel.

3.1.3.2 Einfluss des Lösemittels

Es stellte sich heraus, dass die Wahl des Lösemittels einen großen Einfluss auf die Reaktion hat. Bei der Durchführung der Reaktion unter Verwendung von THF- d_8 statt Acetonitril- d_3 zeigten sich im $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollspektrum nach zwölf Stunden Reaktionszeit deutlich mehr Nebenprodukte als bei der Umsetzung in Acetonitril (siehe Abbildung 27). THF wurde somit als ungeeignetes Lösemittel für diese Reaktion bewertet und weitere Versuche wurden in Acetonitril durchgeführt. Weitere apolare oder etherische Lösemittel, die keine Reaktion mit Cyclopentadienid-Anionen eingehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

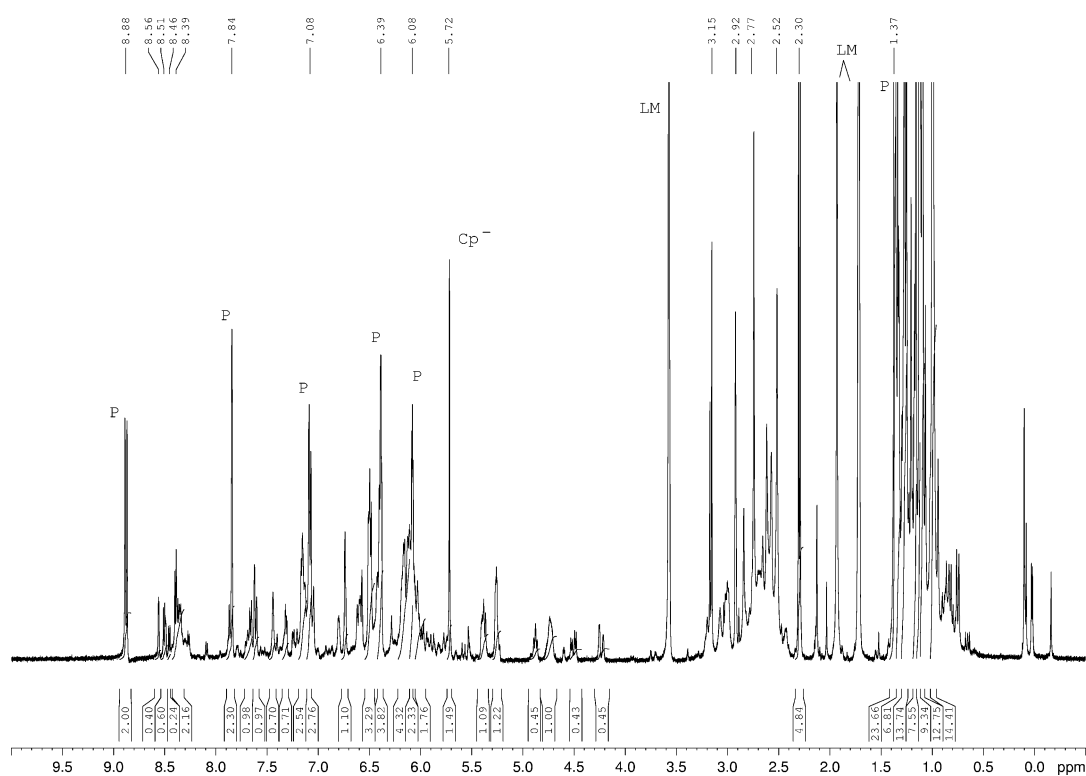


Abbildung 27 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** mit NaCp in THF- d_8 .

P = Produkt; LM = Lösemittel.

3.1.3.3 Untersuchung des Temperatureinflusses

Bei den ersten Versuchen, Fulvalen **1** aus Guanidiniumsalz **6** darzustellen, wurde, wie beschrieben, die Reaktion zu Beginn auf $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Eine Farbveränderung und damit ein Ablaufen der Reaktion konnte in diesen Reaktionen erst im Lauf einer Stunde nach Entfernung der Kühlung festgestellt werden. Deshalb wurde die Reaktion gemäß den Bedingungen in Abbildung 28 durchgeführt. Die Zusammengabe der Reaktanden erfolgte bei Raumtemperatur, die Menge an Natriumcyclopentadienid wurde auf vier Äquivalente erhöht. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollspektrum nach zwölf Stunden Rühren zeigte, dass sich nur rund die Hälfte des Eduktes

6 umgesetzt hatte und die Produkte dieser Umsetzung nur ungefähr zur Hälfte aus dem gewünschten Produkt bestanden.

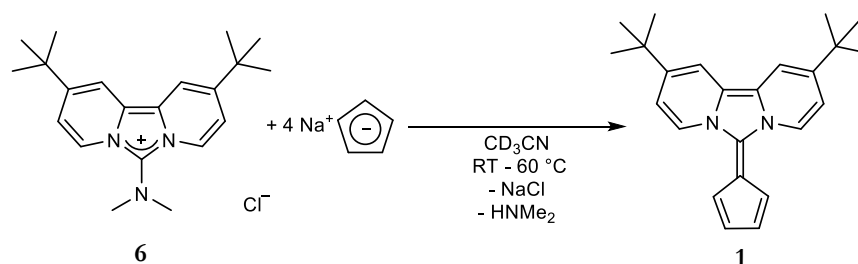


Abbildung 28 Geänderte Reaktionsführung für die Umsetzung von Guanidiniumsalz **6** zu Fulvalen **1**.

Der Ansatz wurde dann für 20 Stunden auf 60 °C erhitzt. Es zeigte sich nach diesem Zeitraum eine vollständige Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6**. Der Anteil an unerwünschten Produkten war noch weiter gestiegen und lag doppelt so hoch wie der des gewünschten Produktes. Eine Temperaturerhöhung begünstigt also die Bildung von Nebenprodukten statt des gewünschten Produkts.

Daher wurde nun der Reaktionsverlauf bei niedrigeren Temperaturen untersucht. Die Erwartung war, dass die Bildung von Nebenprodukten zurückgeht oder ganz unterbleibt.

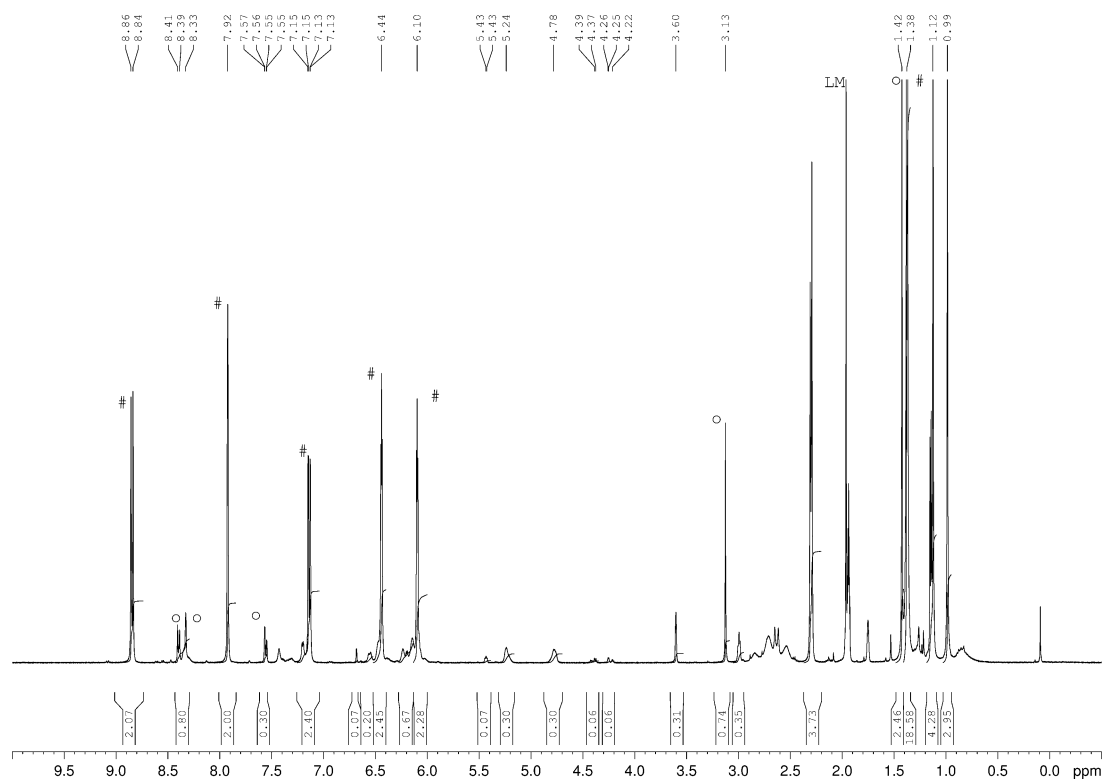


Abbildung 29 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** mit NaCp in CD_3CN bei -38 °C für 12 Tage. # = Produkt **1**; o = Edukt **6**.

Zu diesem Zweck wurde ein Versuch im NMR-Maßstab bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, auch, um zu klären, ob die Reaktion bei dieser Temperatur langsam abläuft oder aber, wie vermutet, ganz unterbleibt.

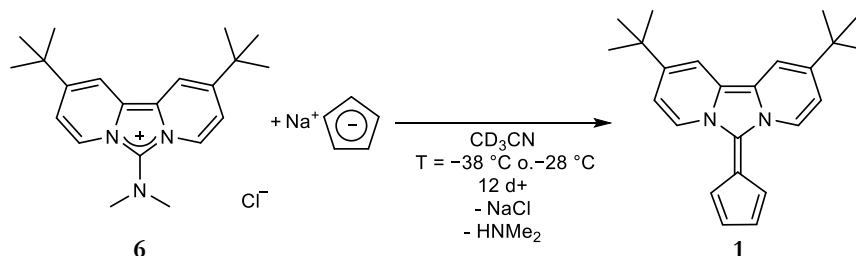


Abbildung 30 Reaktionsführung der beschriebenen Tieftemperaturexperimente.

Nach zwölf Tagen bei dieser Temperatur zeigte sich im ^1H -NMR-Spektrum, dass die Reaktion im Gegensatz zur ursprünglichen Vermutung abläuft. Allerdings trat auch ein deutlicher Anteil an Nebenprodukten auf (siehe Abbildung 29). Ein weiterer Versuch bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigte einen im Vergleich hierzu noch größeren Anteil an Nebenprodukten (siehe Abbildung 31).

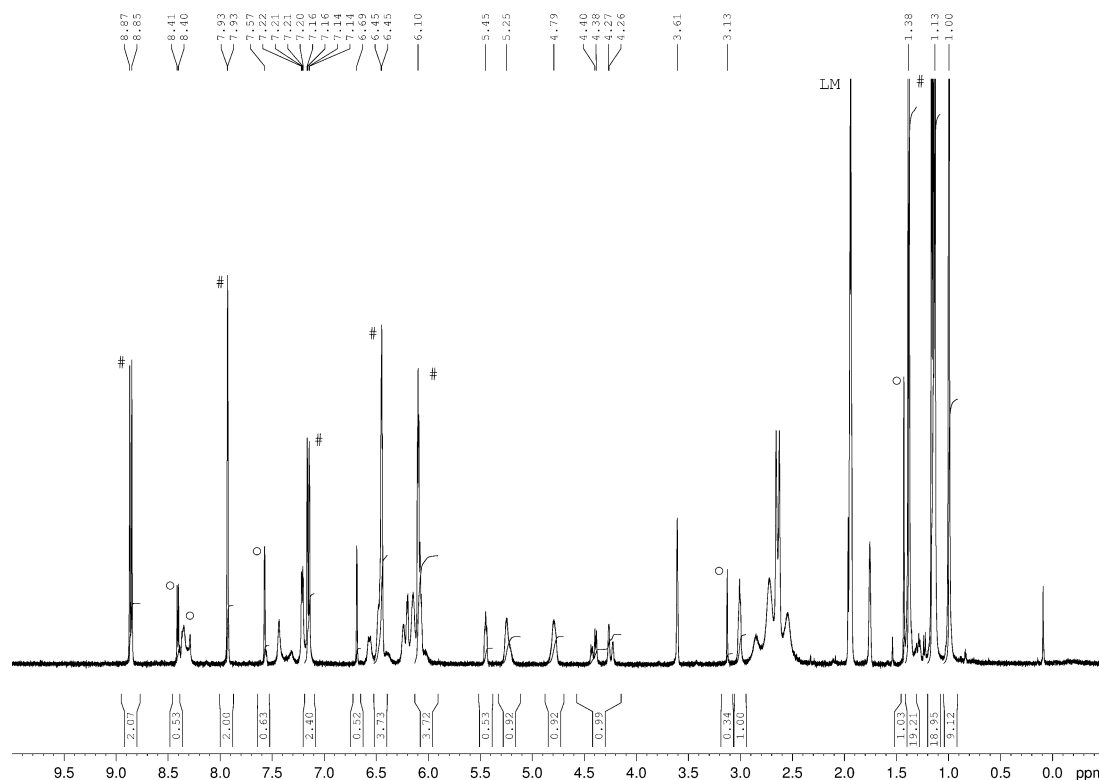


Abbildung 31 ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN des Rohproduktes der Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** mit NaCp in CH_3CN bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 12 Tage. # = Produkt **1**; o = Edukt.

Da eine Reaktionszeit von fast 300 Stunden bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei noch nicht vollständiger Umsetzung eine wenig zufriedenstellende Art der Reaktionsführung darstellt, wurde weiter nach

Reaktionsbedingungen gesucht, die einen guten Kompromiss zwischen Reinheit und Geschwindigkeit lieferten. Deshalb wurde die komplette Entfernung der Kühlung und zügiges Erwärmen auf Raumtemperatur nach Zusammengabe der Reaktanden durch ein langsames Erwärmen unter Ausnutzung eines Kältereservoirs ersetzt. Ein erster Versuch im NMR-Maßstab zeigte einen ähnlich großen Anteil an Nebenprodukten wie der Versuch bei durchgängiger Kühlung bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei Hochskalierung in den präparativen Maßstab zeigte sich allerdings ein deutlich höherer Anteil als im Mikromaßstab.

Weitere Durchführungen dieser Reaktion fanden bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3 Vergleich der verschiedenen Bedingungen, Fulvalen **1** aus **6** zu generieren.

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Konzentration [mol/l]	Prozentualer Nebenproduktanteil laut $^1\text{H-NMR}$ -Integralverhältnissen
-38	0,09	ca. 35 %; Reaktion unvollständig
-28	0,1	ca. 50 % +; Reaktion unvollständig
-38 - RT [NMR]	0,2	ca. 50 %
-38 - RT [präp]	0,01	75 % +
5	0,06	ca. 50 %
20	0,05	ca. 40 %
60	0,05	85 % +

Bei den durchgeführten Versuchen zur Bestimmung des Temperatureinflusses zeigte sich, dass sich die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten in erheblichem Umfang nur teilweise über die Variation der Temperatur zurückdrängen lässt. Für ihr Auftreten müssen also noch andere Ursachen als die Temperatur der Reaktionsmischung vorliegen. Zwar konnte festgestellt werden, dass bei Temperaturen von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Nebenproduktbildung dominiert, allerdings wurde das umgekehrte Verhalten, nämlich dass bei niedrigen Temperaturen nur noch die gewünschte Reaktion stattfindet, nicht beobachtet. Um aber die lokale Temperatur nicht darüber hinaus ansteigen zu lassen, ist auch bei dieser Umsetzung auf eine gute Durchmischung der Reaktion und ein ausreichendes Kältereservoir zu achten, wobei prinzipiell Raumtemperatur ausreichend scheint, um die Reaktion in angemessener Geschwindigkeit und Reinheit ablaufen zu lassen.

3.1.3.4 Konzentrationseinfluss

Bei den Untersuchungen des Temperatureinflusses auf die Nebenproduktmenge musste festgestellt werden, dass noch andere Variablen als die Temperatur diesen Anteil beeinflussen

können. Daher wurde nun betrachtet, ob und falls ja, welche Auswirkungen die Konzentration der Reaktanden und damit auch die der Abgangsgruppe hat. Für die Untersuchung der Reaktandenkonzentration wurden zwei Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt, die sich nur in der verwendeten Lösemittelmenge unterschieden. Die entsprechenden ^1H -NMR-Spektren (siehe Abbildung 32) der Rohprodukte zeigen klar, dass bei höherer Konzentration des Guanidiniumsalzes **6** ca. 25 % mehr Nebenprodukte gebildet werden. In größerer Verdünnung zu arbeiten verringert also den Anteil an unerwünschten Nebenprodukten.

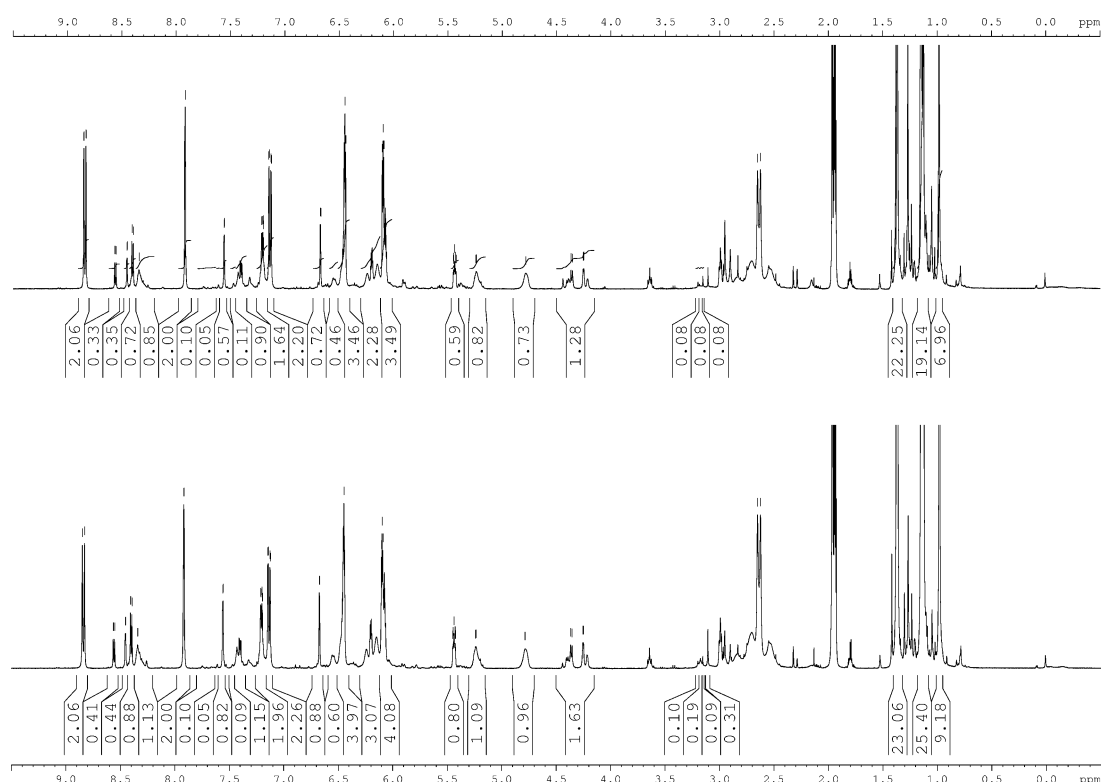


Abbildung 32 ^1H -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Konzentrationen; oben 87 mmol/l, unten 174 mmol/l.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Verwendung eines Überdruckventils zur Verringerung der Konzentration des gasförmigen Abgangsproduktes Dimethylamin den Reaktionsverlauf beeinflusst. Die ^1H -NMR-Spektren der entsprechenden Versuche zeigen allerdings, dass kaum ein Unterschied zwischen einem geschlossenen und einem einseitig geöffneten Reaktionssystem festzustellen ist (siehe Abbildung 33). Möglicherweise liegt dies aber daran, dass das entstehende Gas sich bei den herrschenden Konzentrationen noch vollständig im verwendeten Lösemittel löst.

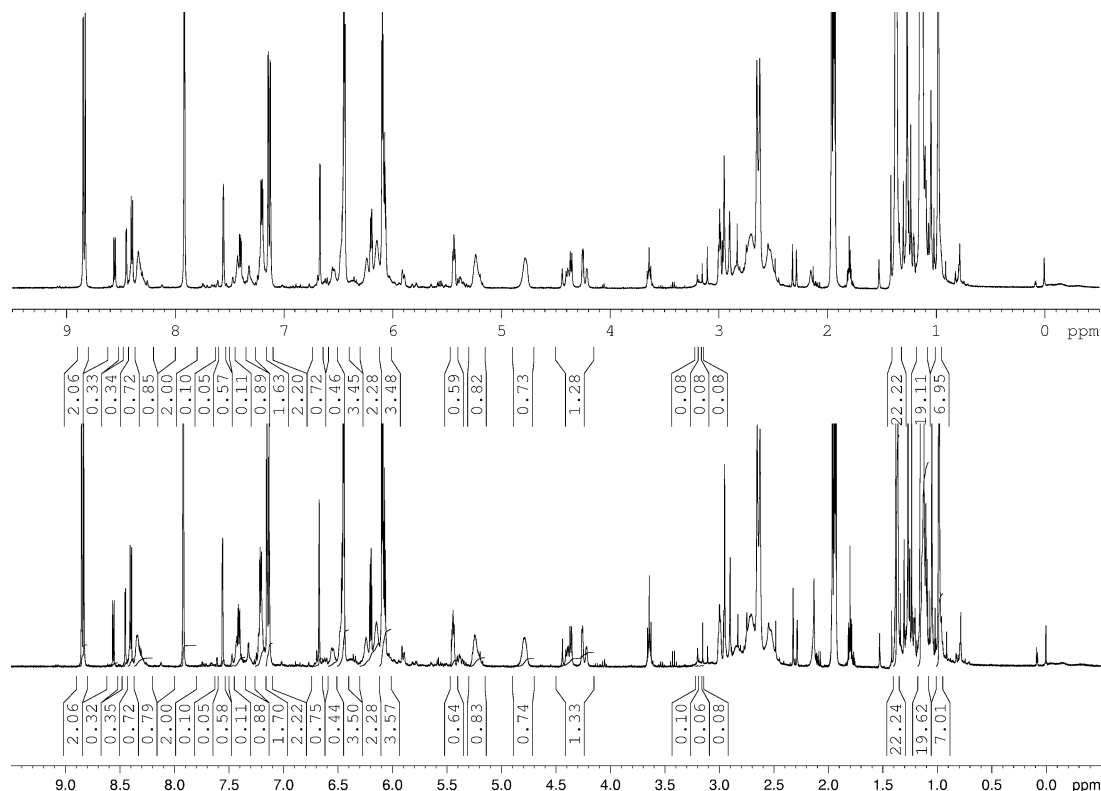


Abbildung 33 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Umsetzung im geschlossenen (oben) und offenen (unten) System.

3.1.3.5 Zugabeweise

Aufgrund der starken Temperaturempfindlichkeit der Umsetzung des Ethoxysalzes **5** zu Fulvalen **1** war es bei dieser Reaktion nötig, die lokale Wärme unter anderem über eine tropfenweise Zugabe zu begrenzen. Bei der Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** zu Fulvalen **1** ist die Temperaturempfindlichkeit bei weitem nicht so ausgeprägt, aber dennoch vorhanden, wie daran zu sehen ist, dass bei einer Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ die erwünschte Reaktion zur Nebenreaktion wird. Auch wurde gezeigt, dass eine geringere Konzentration der Reaktanden in der Reaktionsmischung den Anteil an Nebenprodukten verringert. Aus diesen Gründen schien es lohnenswert, den möglichen Einfluss der Art der Zusammengabe der Reaktanden zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde das Guanidiniumsalz **6** in Lösung vorgelegt und im Verlauf von 30 Minuten bei $-4\text{ }^\circ\text{C}$ mit Natriumcyclopentadienid, einmal als Feststoff, einmal als Lösung, versetzt. Eine Reaktionskontrolle nach 20 Stunden Reaktionszeit unter fortgesetzter Kühlung zeigte zum einen, dass in der Reaktion, die durch Feststoffzugabe eingeleitet wurde, ein größerer Anteil an Nebenprodukten entstanden ist, und zum andern, dass die Reaktion, die durch Zutropfen eingeleitet wurde, schneller abzulaufen scheint. Desweiteren zeigt sich in beiden Fällen ein noch nicht vollständiger Ablauf der Reaktion (siehe Abbildung 34).

Dieses Ergebnis zeigt, wie schon Abschnitt 3.1.3.4, dass die erwünschte Reaktion empfindlich auf die Konzentration der beteiligten Reaktanden ist und mit höherer Konzentration der Anteil an unerwünschten Nebenprodukten steigt.

Bestätigt wird dieses Ergebnis noch durch weitere Versuche: Legt man Natriumcyclopentadienid fest vor und versetzt es tropfenweise mit einer Lösung des Guanidiniumsalzes **6**, so ergibt sich ein merklich höherer Anteil an Nebenprodukten, als wenn das Natriumcyclopentadienid zugetropft wird. Daraus lässt sich folgern, dass eine zu hohe Konzentration des angreifenden Nukleophils die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes fördert. Ob dies mechanistische Gründe hat oder aber eine Funktion der lokalen Wärme ist, lässt sich mit den vorliegenden Daten nicht ergründen.

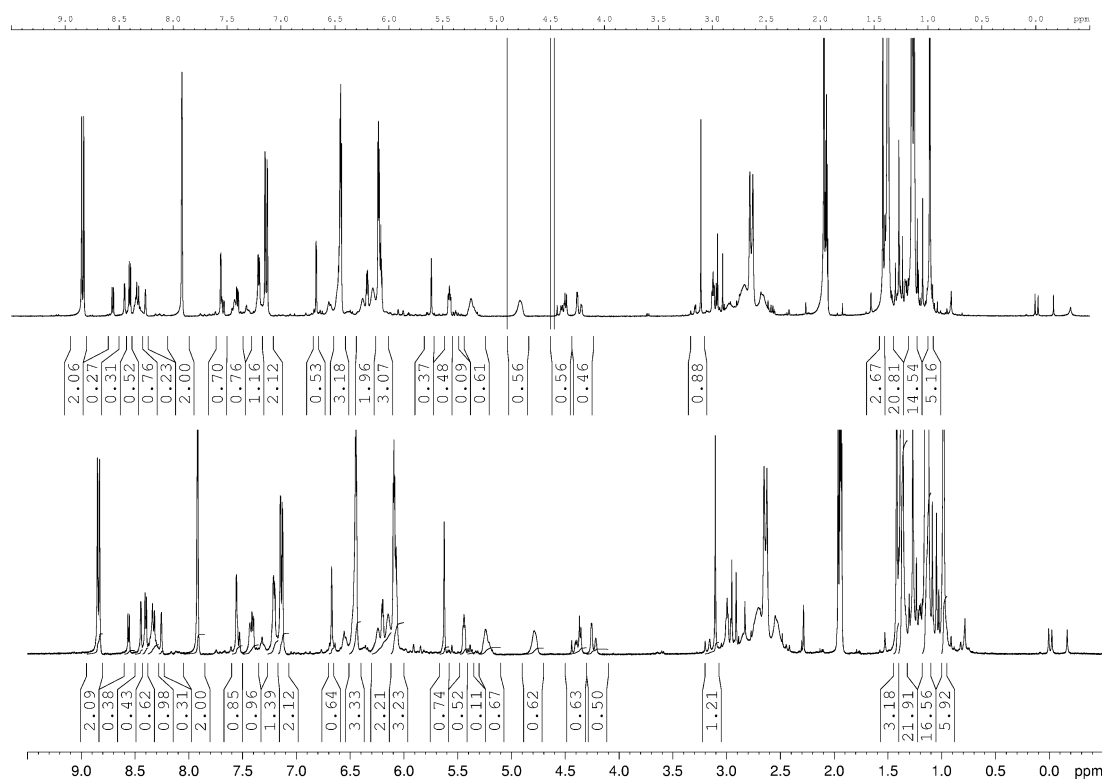


Abbildung 34 ¹H-NMR-Spektren bei unterschiedlicher Zugabeart; oben zugetropft, unten Feststoffzugabe.

3.1.3.6 Experimente mit Basenzusatz

Auf der Suche nach einer möglichst nebenproduktfreien Umsetzung zu Fulvalen **1** wurde mit Basenzusatz experimentiert. Zwar ist der genaue Mechanismus der Umsetzung unbekannt, jedoch muss ein Teilschritt eine Deprotonierung des Cyclopentadienidfünfringes sein, um zur erwünschten Zielstruktur zu kommen. Möglicherweise läuft dieser Teilschritt über eine externe Base und damit einem E1cB-Mechanismus ab (siehe Abbildung 23). Das postulierte Intermediat

ist zur Verdeutlichung in Abbildung 35 dargestellt. Die Basenzugabe sollte der Unterstützung dieses Schrittes dienen.

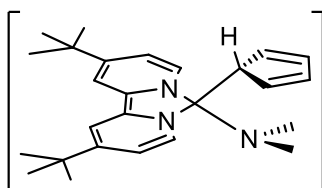


Abbildung 35 Postuliertes Intermediat der Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** mit Cyclopentadieniden.

In den entsprechenden Versuchen wurden Kalium-*tert*-butanolat, Triethylamin und Pyridin verwendet. Bei der Umsetzung von Guanidiniumsalz **6** mit Kalium-*tert*-butanolat stellte sich allerdings schnell heraus, dass es zwischen der Base und **6** zu einer Reaktion kommt.

Bei der Verwendung von Triethylamin zeigte sich im NMR-Versuch bei Raumtemperatur ein vergleichsweise nebenproduktfreier Reaktionsverlauf (siehe Abbildung 36).

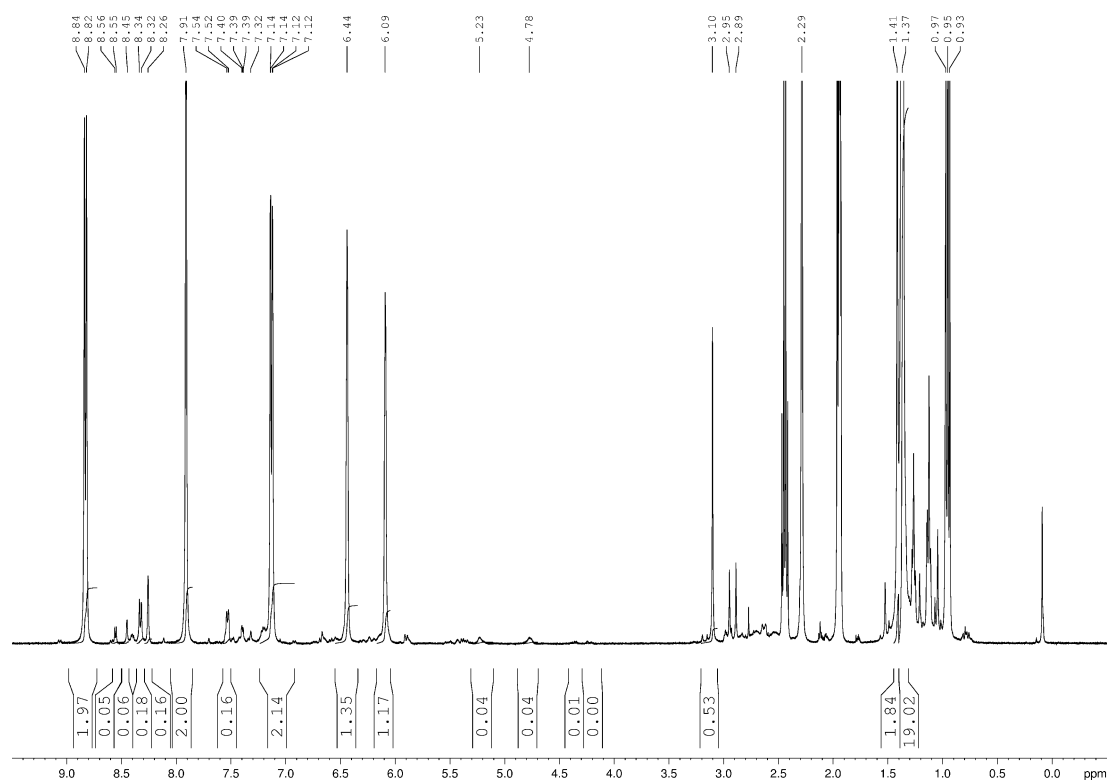


Abbildung 36 ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN der triethylaminunterstützten Umsetzung im NMR-Maßstab.

Bei der Übertragung in den präparativen Maßstab wurde eine Temperatursenkung vorgenommen, um die Bildung der Nebenprodukte nach den vielversprechenden ersten Versuchen nun vollständig zurückzudrängen. Nach Zusammengabe bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ wurde in einer

Reaktionskontrolle nach 18 Stunden festgestellt, dass der Anteil der Nebenprodukte verglichen mit der Umsetzung im NMR-Maßstab deutlich höher liegt und sich auf dem Niveau der bisherigen, basenfreien Umsetzungen befindet (siehe Abbildung 37).

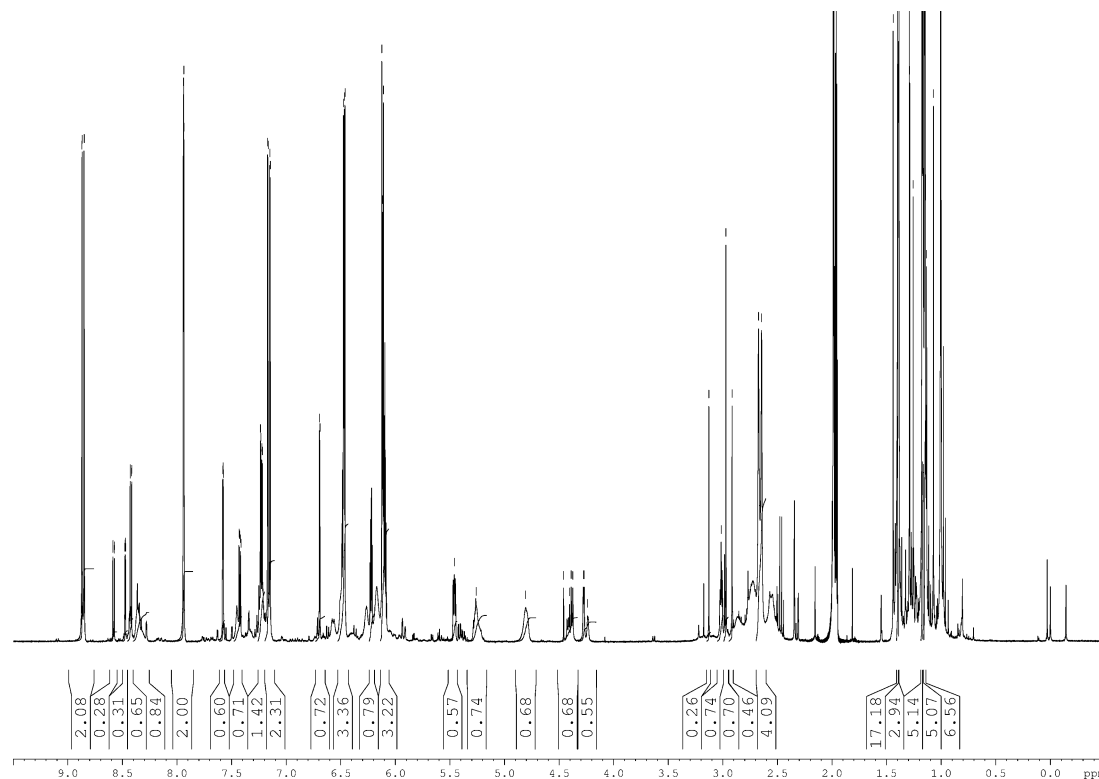


Abbildung 37 ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN der basenunterstützten Umsetzung im präparativen Maßstab.

Eine weitere Untersuchung von möglichen Basenzusätzen wurde mit einem weiteren Versuch im NMR-Maßstab durchgeführt, dieses Mal mit Pyridin als Base. Auch hier zeigt ein Kontrollspektrum, dass sich der Anteil an Nebenprodukten nicht nachweislich verringert.

Der Einsatz von Basen hat also keinen Einfluss auf die Reaktion, sofern sie nicht mit dem Guanidiniumsalz **6** reagieren. Es ließen sich weder Ausbeutesteigerungen noch eine Verringerung der Nebenprodukte reproduzierbar feststellen.

3.1.3.7 *Veränderte Reaktivität mit Lithiumkationen*

Ähnlich wie bei der Umsetzung des Ethoxysalzes **5** mit Cyclopentadieniden blieb nun noch zu überprüfen, ob der Wechsel des Kations von Natrium zu Lithium einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat. In diesem Fall hatte sich herausgestellt, dass kaum Unterschiede zwischen den beiden Kationen feststellbar waren.

Um dies zu untersuchen, wurde Guanidiniumsalz **6** in 0.5 ml THF- d_8 gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent LiCp versetzt. Kontrollspektren im Verlauf von 48 Stunden zeigten, dass die Umsetzung nicht sauber verläuft.

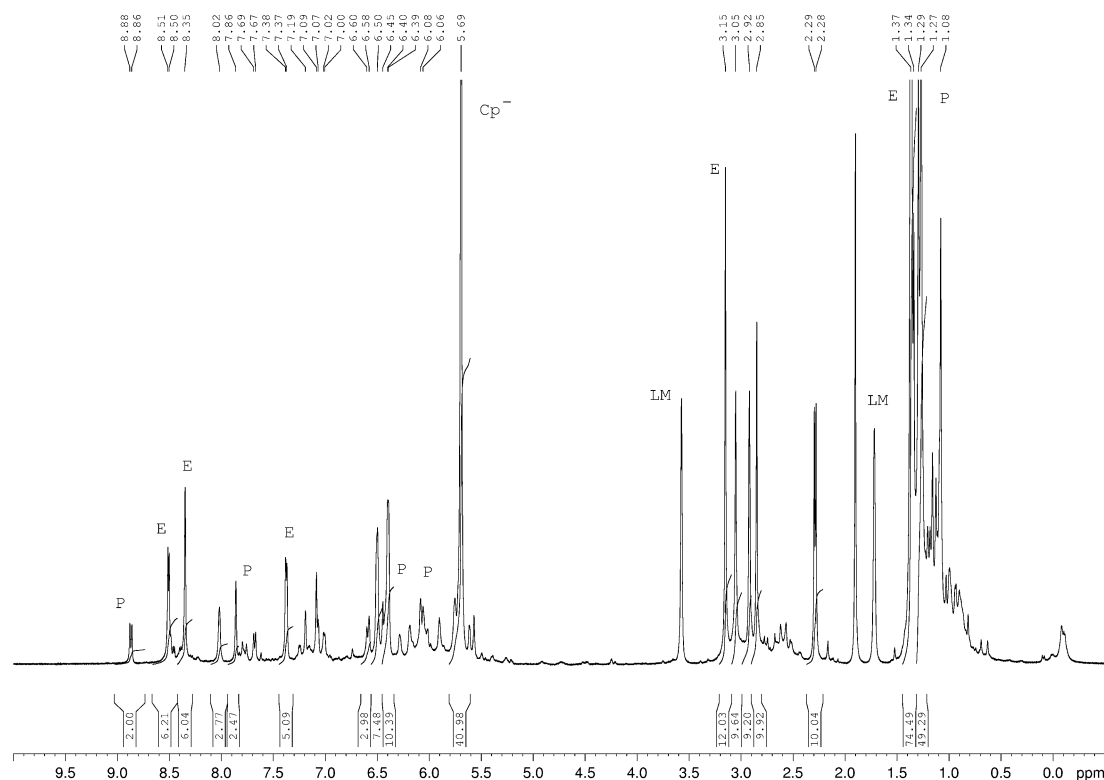


Abbildung 38 ^1H -NMR-Spektrum in THF- d_8 nach 5 Tagen und 2 Äquivalenten Lithiumcyclopentadienid.

P = Fulvalen **1**; E = Edukt; LM = Lösungsmittel.

Auch konnte aus den Spektren festgestellt werden, dass noch Edukt in der Reaktionsmischung enthalten war, also wurde ein zweites Äquivalent LiCp zugegeben. Im Anschluss daran zeigten sich für weitere 36 Stunden keine Veränderungen im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 38). Ungeachtet der Tatsache, dass der scheinbare Reaktionsstillstand nach augenblicklichem Kenntnisstand nicht erklärbar ist, wurde diese Variante der Reaktionsführung als ungeeignet angesehen, da schon mit dem ersten Äquivalent Lithiumcyclopentadienid ein sehr großer Anteil an Nebenprodukten festgestellt wurde. Bei der Verwendung von Natriumcyclopentadienid als Reagenz mit THF als Lösungsmittel zeigte sich ein ähnlich unbefriedigendes Ergebnis mit deutlich höherem Anteil an Nebenprodukten. Weitere Untersuchungen waren also nötig, um auszuschließen, dass nur der Lösungsmittelleffekt reproduziert wurde.

Entsprechend wurden Versuche der Synthese von **1** aus Guanidiniumsalz **6** und Lithiumcyclopentadienid mit Acetonitril als Lösungsmittel unternommen.

Es wurde Guanidiniumsalz **6** in Acetonitril- d_3 gelöst und mit 1.25 Äquivalenten Lithiumcyclopentadienid versetzt. Reaktionskontrollen nach 15 Minuten (siehe Abbildung 39), 75 Minuten (Abbildung 143, Abschnitt 6.2) und 4.5 Stunden (Abbildung 144, Abschnitt 6.2) zeigen den anfänglichen Ablauf einer Reaktion während der ersten 15 Minuten, die aber nicht mehr weiter fortzuschreiten scheint. Im Anschluss an dieses ^1H -NMR-Kontrollspektrum wurde für 16 Stunden auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, um bei erhöhter Temperatur einen Fortgang der Reaktion herbeizuführen.

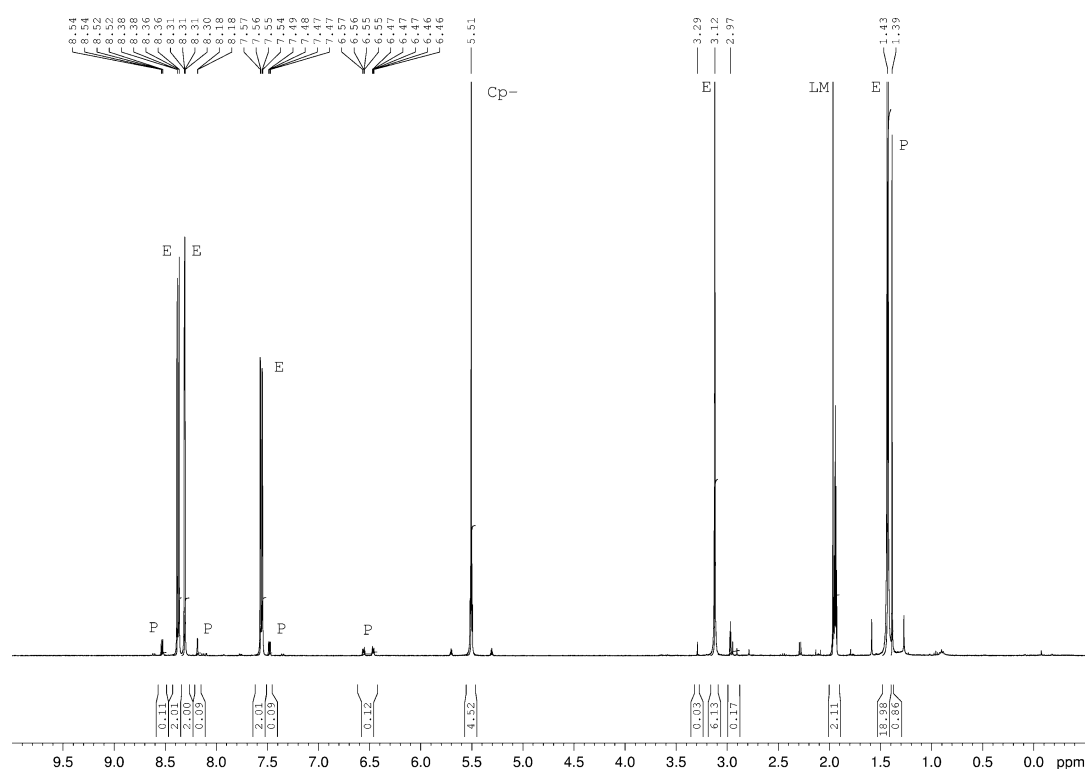


Abbildung 39 ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN der versuchten Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** mit Lithiumcyclopentadienid nach 15 min. E = Edukt; P= Produkt.

Die Reaktionskontrolle zu diesem Zeitpunkt zeigt, dass die gewünschte Reaktion merklich vorangeschritten ist. Darüber hinaus zeigen sich auch Signale unerwünschter Nebenprodukte (siehe Abbildung 40).

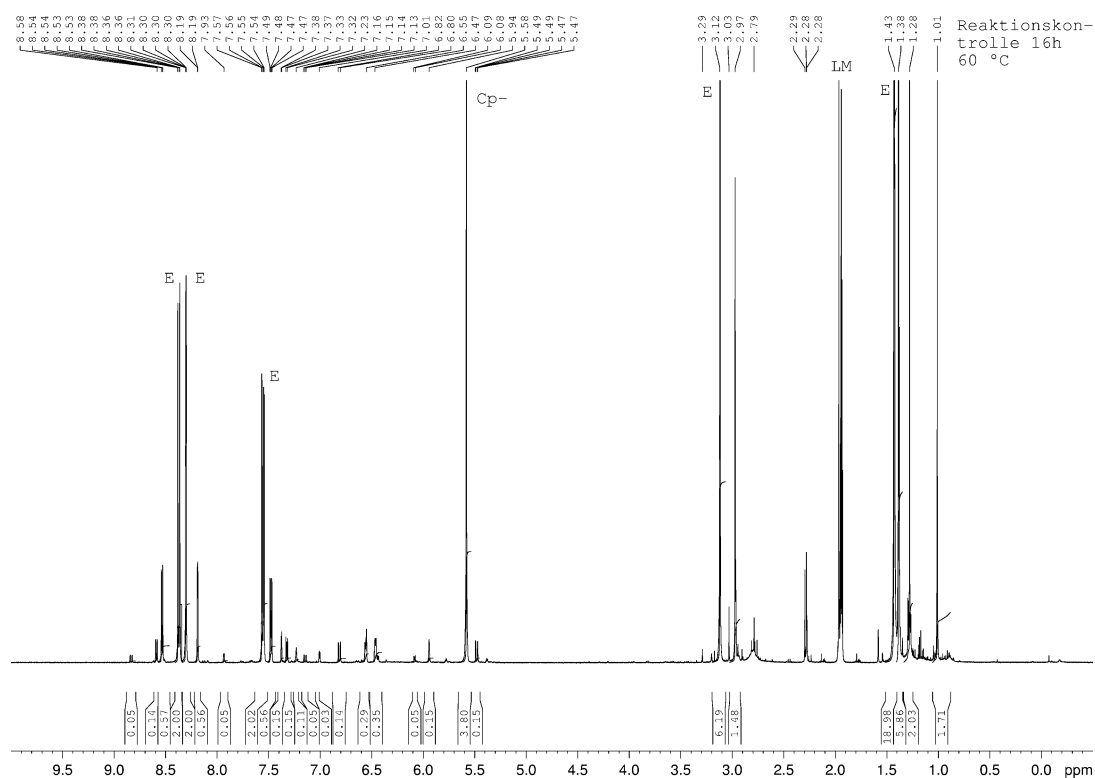


Abbildung 40 ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN der versuchten Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** mit Lithiumcyclopentadienid nach 16 Stunden bei $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Auch nach insgesamt 106 Stunden bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ konnte weiterhin keine vollständige Reaktion erreicht werden. Desweiteren war zu erkennen, dass der gewünschte Reaktionsverlauf nur noch als Nebenreaktion stattfindet (siehe Abbildung 41) und eine andere Reaktivität die dominierende wird. Um die Reaktion dennoch zum Abschluss zu bringen, wurde ein zweites Äquivalent Lithiumcyclopentadienid zugegeben und für weitere zwölf Tage erhitzt, bis die ^1H -NMR-Spektren ein vollständiges Verschwinden des Eduktes zeigten (siehe Abbildung 42) und sich 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl als das „Hauptprodukt“ der Reaktion identifizieren lässt. Der identische Versuchsaufbau, nur mit 25 Molprozent Triethylamin als Basenzusatz versehen, ergab in allen Stufen der Reaktionsführung ein ähnliches Bild. Auch hier ergab ein Basenzusatz also keinerlei Verbesserung in der Menge an Nebenprodukten.

Aus diesen Versuchen lässt sich, wie schon beschrieben, folgern, dass Lithium als Gegenion des Cyclopentadienides ungeeignet ist.

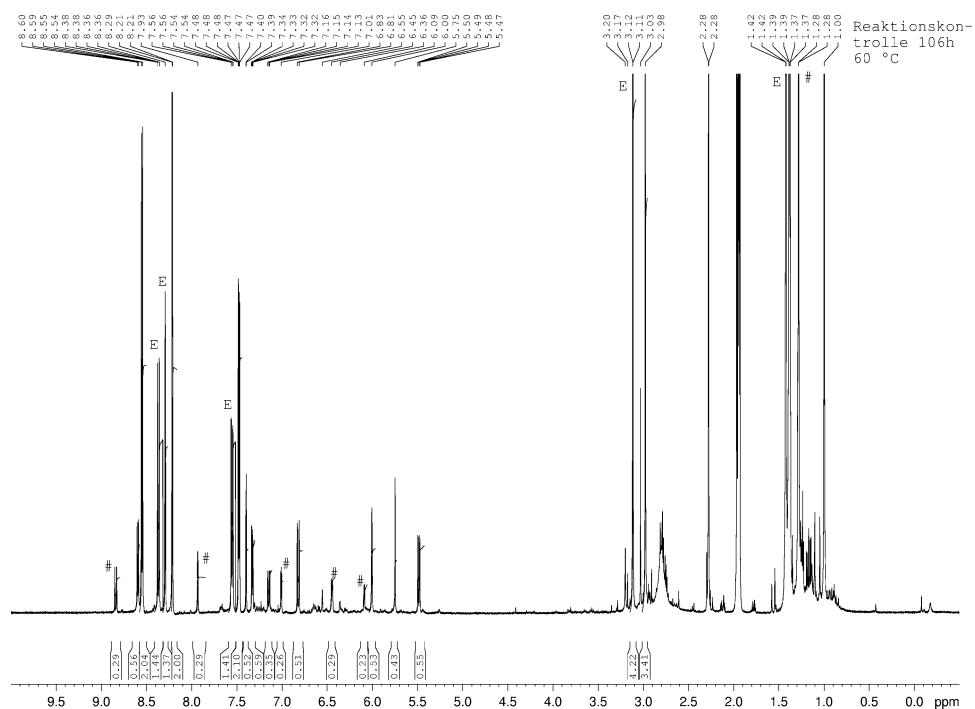


Abbildung 41 ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN der versuchten Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** mit Lithiumcyclopentadienid nach insg. 106 Stunden (90 Stunden bei 60 °C).
= Produkt; E = Edukt. Die restlichen Signale werden den Nebenprodukten zugeschrieben.

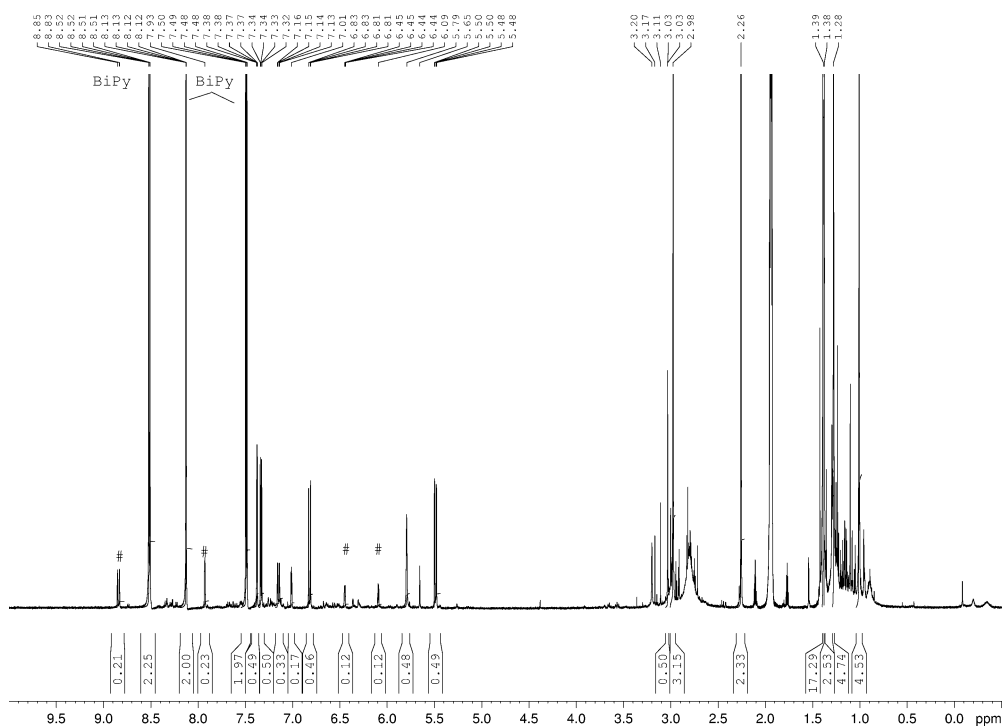


Abbildung 42 ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN der versuchten Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** mit Lithiumcyclopentadienid nach insg. 16 Tagen (14 Tage bei 60 °C).
= Produkt; E = Edukt; BiPy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl.

3.1.3.8 Nebenprodukt aus der Umsetzung von Guanidiniumsalz **6** mit Natriumcyclopentadienid

Bei den Untersuchungen zum Konzentrationseinfluss auf die Reaktion konnte in einem der Versuche direkt aus der Reaktionsmischung ein Einkristall erhalten werden, der die Strukturaufklärung zumindest eines der Nebenprodukte erlaubte. Es handelt sich dabei um ein Diaminofulvenderivat **9** (vgl. Abbildung 43 und Abbildung 44).

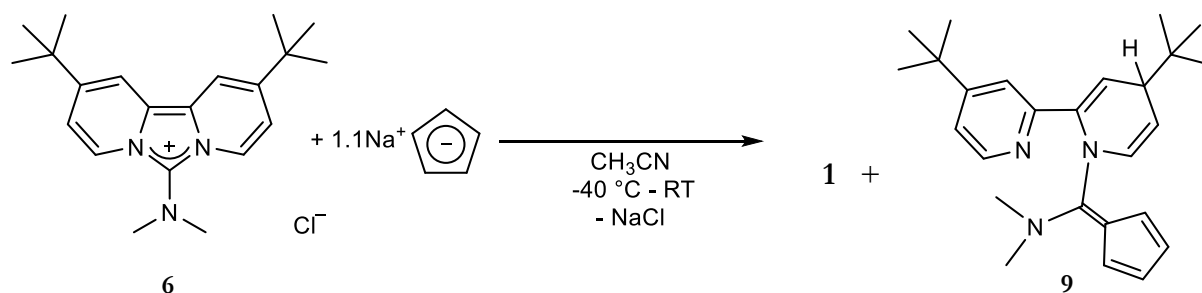


Abbildung 43 Reaktionsgleichung der in 3.1.3 untersuchten Reaktion mit der Struktur eines Nebenproduktes **9**.

Die Abgangsgruppe am angegriffenen Kohlenstoff kann also nicht nur Dimethylamid bzw. -amin sein, sondern auch einer der beiden Pyridinringe. Nach welchem Mechanismus genau sich Nebenprodukt **9** bildet, ist allerdings unbekannt. Ein interessantes Detail hierin ist das chinoidähnliche Strukturmotiv, das sich in einem der Ringe zeigt. Dass dieses sich durch Ablauf einer oder mehrerer [1,n] sigmatroper Umlagerungen intramolekular bildet, scheint unwahrscheinlich, da die Menge an Nebenprodukten mit sinkender Konzentration abnimmt. Es kann also von einer intermolekularen Reaktion ausgegangen werden. Ob es sich bei dieser um Protonen- oder aber Hydridübertragung handelt, lässt sich nicht abschließend sagen. Eine weitere Möglichkeit, wie sich das Nebenprodukt **9** durch eine intermolekulare Reaktion bilden kann, besteht darin, dass das gebildete Produkt **1** durch Dimethylamid bzw. -amin angegriffen wird.

In **9** ist die exocyclische Doppelbindung C1-C6 des Fünfringes mit einer Länge von 1.389(3) Å um 0.018 Å kürzer als in der Stammverbindung, dem 6,6-Bis(dimethylamino)fulven (**12**). Dort beträgt ihr Wert 1.407(3) Å.^[35] Dieses Muster setzt sich auch bei anderen vergleichbaren Bindungslängen fort: so sind die beiden Doppelbindungen im Cyclopentadienyling mit 1.367(3) Å genauso lang bzw. kürzer als in der

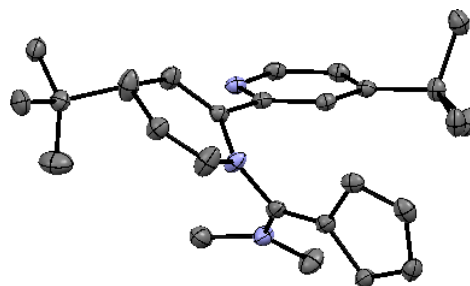
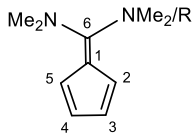


Abbildung 44 Molekülstruktur des Diaminofulvenderivats **9**.

³⁵ R. Böhme, H. Burzlaff, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 832–837.

Stammverbindung (in [35] werden sie mit 1.367(8) Å bzw. 1.383(8) Å angegeben), die Einfachbindungen im Ring sind folglich allesamt länger (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [Å].

	C1-C5	C1-C2	C3-C4	C1-C6	C2-C3	C4-C5	C6-N(Me) ₂
6,6-Bis(dimethylamino)fulven	1.432(4)	1.430(4)	1.416(3)	1.407(3)	1.367(8)	1.383(8)	1.355(7)
9	1.451(3)	1.455(3)	1.439(3)	1.389(3)	1.367(3)	1.367(3)	1.360(3)

Betrachtet man die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungslängen im Diaminofulvenderivat **9** und vergleicht diese miteinander, so stellt man fest, dass der Kohlenstoff-Stickstoff-Abstand C6-N(Me)₂ mit 1.360(3) Å deutlich kürzer ist als der Abstand C6-N_{Ring} mit 1.408(3) Å. Eine unterschiedliche Hybridisierung scheidet als Erklärung aus, da die Winkelsummen sich an beiden Stickstoffatomen auf fast 360° addieren, sie also jeweils sp²-hybridisiert sind. Beachtet man nun aber die Tatsache, dass der Ringstickstoff zu all seinen benachbarten Kohlenstoffatomen sehr ähnliche Abstände hat (1.408(3) Å, 1.422(2) Å und 1.418(3) Å), so wird klar, dass das freie Elektronenpaar im Falle des Ringstickstoffes „Doppelbindungen“ zu drei unterschiedlichen C-Atomen ausbilden kann, im Falle des Stickstoffes der Dimethylaminogruppe aber nur zu einem C-Atom (siehe Abbildung 45). Entsprechend ist diese Bindung deutlich kürzer und ihre Länge der der C-N(Me)₂-Bindung in der Stammverbindung **12** sehr ähnlich. Diese beträgt 1.355(7) Å.

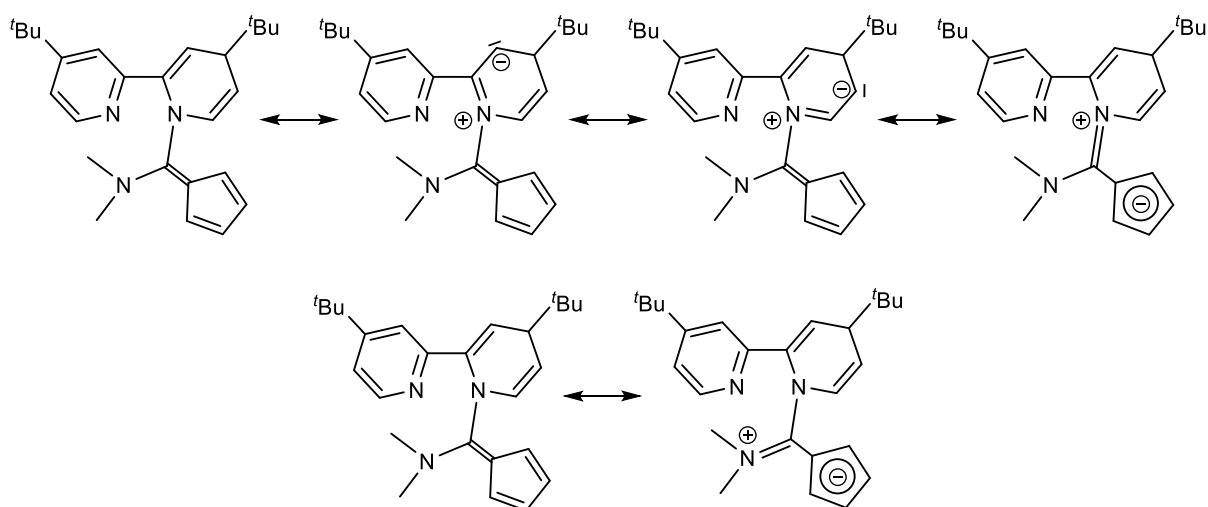


Abbildung 45 Mesomere Grenzstrukturen des Diaminofulvenderivats **9**.

Der Torsionswinkel zwischen der Cyclopentadienyleinheit und den Aminogruppen hat sich ebenfalls deutlich verringert; er beträgt nur noch 17.4° zur Dimethylaminogruppe bzw. 21.6° zum Ringstickstoff.

3.1.3.9 Ergebnis der Untersuchungen

Es gelang im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht nur, die Syntheseroute zum Fulvalen **1** ausgehend von 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl über das Ethoxysalz zu optimieren, sondern auch einen direkten, kürzeren Syntheseweg im synthetischen Maßstab vom Guanidiniumsalz **6** zum Fulvalen **1** zu etablieren. Dabei konnte die Ausbeute von 33 % über 4 Stufen auf 46 % über 2 Stufen gesteigert werden.

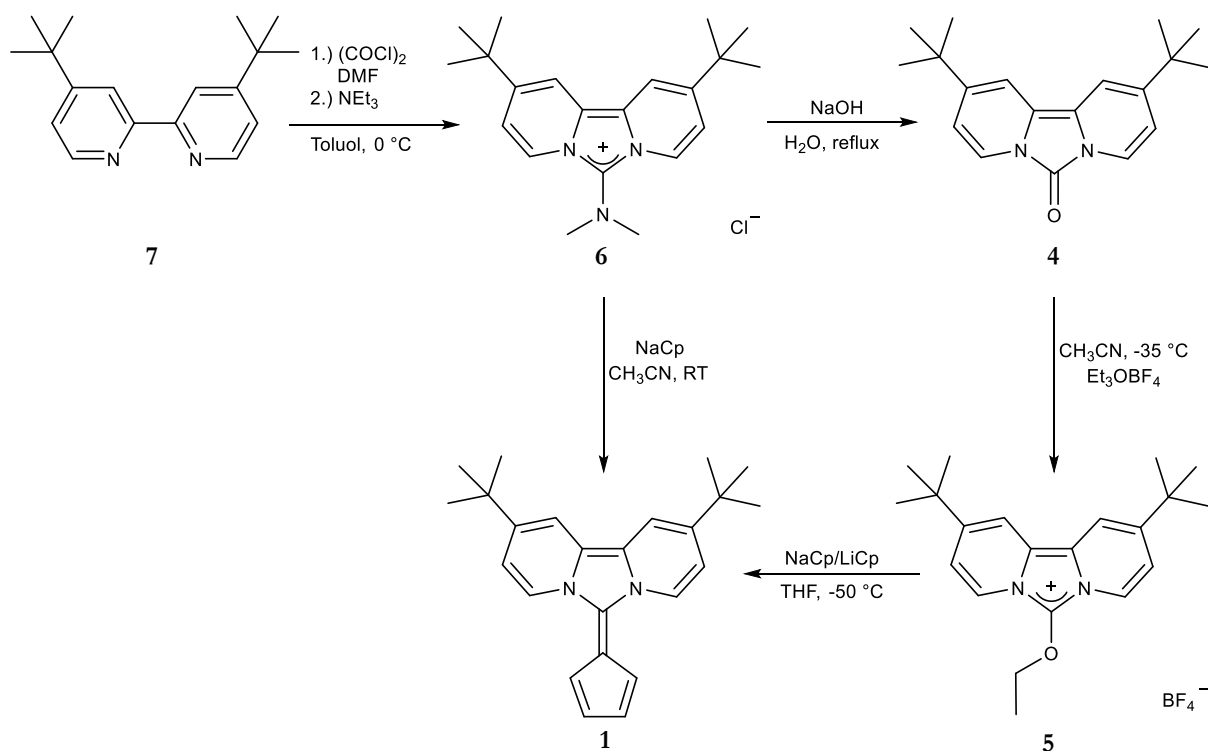


Abbildung 46 Zusammenfassung der Synthesewege zu Fulvalen **1**.

War bei der Umsetzung des Ethoxysalzes **5** zum Fulvalen **1** noch kein Einfluss des Lösemittels feststellbar, so stellte sich bei der des Guanidiniumsalzes **6** heraus, dass hier die Wahl des Lösemittels einen großen Einfluss hat. Bei der Durchführung der Reaktion unter Verwendung von THF-d_8 statt Acetonitril zeigten sich im $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollspektrum nach zwölf Stunden Reaktionszeit deutlich mehr unerwünschte Produkte als in Acetonitril. THF ist somit ein ungeeignetes Lösemittel für diese Umsetzung. Andere apolare oder etherische Lösemittel, die keine Reaktion mit Cyclopentadienid-Anionen eingehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Schwierigkeiten zeigen sich bei der Einordnung des Temperatureinflusses für die Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** zum Fulvalen **1**. Zwar kann es als gesichert betrachtet werden, dass eine Temperatur von 60 °C oder höher zu einer anderen, unerwünschten Reaktivität als bei niedrigeren Temperaturen führt, jedoch fällt in den durchgeführten Versuchsreihen auf, dass sich trotz eines Temperaturunterschiedes von ca. 50 K zwischen den Umsetzungen bei –28 °C und denen bei Raumtemperatur kein deutlicher Trend in der Menge der Nebenprodukten zeigte (siehe Abschnitt 3.1.3.3). Es liegt also nahe, davon auszugehen, dass eine möglichst einheitliche Temperatur der Reaktionsmischung ohne lokale Überhitzung notwendig ist. Die Beobachtungen, die bei der Untersuchung eines möglichen Einflusses der Zugabeart gemacht wurden, stützen diese Einschätzung: Zwar spielt es keine feststellbare Rolle, welcher der beiden Reaktanden Vorlage ist und welcher zugegeben wird, jedoch produziert ein langsames Zutropfen einer Lösung ein saubereres Ergebnis als die direkte Zugabe von Feststoff zu einer Lösung (siehe Abschnitt 3.1.3.5). Ebenso verläuft die Reaktion in größerer Verdünnung mit weniger Nebenprodukten als in hoher Konzentration (siehe Abschnitt 3.1.3.4). Untersuchungen eines möglichen Einflusses eines Basenzusatzes blieben ohne Ergebnis (siehe Abschnitt 3.1.3.6).

Überraschend zeigte sich eine starke Veränderung der Reaktivität beim Wechsel des Kations des Cyclopentadienid-Salzes. Mit Lithiumkationen lässt sich die gewünschte Reaktion weder in Tetrahydrofuran noch Acetonitril erfolgreich durchführen; der Anteil an gewünschtem Produkt liegt bei ungefähr zehn Prozent, als weiteres Produkt wird hauptsächlich 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl beobachtet.

An anderen Punkten wiederum lässt sich immer noch kein abschließendes Urteil fällen: ob im offenen System mit einseitig möglichem Gasaustausch gearbeitet wird oder aber in einem geschlossenen Gefäß hat dem bisherigen Kenntnisstand nach kaum messbaren Einfluss auf die Produktverteilung. Allerdings bedürfte es auch hier, wie im Falle des Konzentrationseinflusses, einer dezidierten Untersuchung der Reaktion auf mögliche Effekte hin mit entsprechender Reaktionsführung. Vorstellbar als weitergehende Maßnahmen sind, die Reaktion im permanenten Argonstrom zum stetigen Abtransport von gasförmigen Nebenprodukten durchzuführen oder aber unter stark reduziertem Druck.

3.1.4 Zwitterionischer Charakter des 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-a:3,4-a']dipyridins (1)

Fulvalen **1** besitzt, wie sich schon an den mesomeren Grenzformeln (siehe Abbildung 47) feststellen lässt, einen zwitterionischen Charakter. Diese Eigenschaft teilt es sich mit allen

Diaminofulvenen und -fulvalenen. Diese Stoffklasse wurde erstmals von *Mueller-Westerhoff*^[17] zu den entsprechenden Ferrocenkomplexen umgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser zwitterionische Charakter ebenfalls ausgenutzt, um Metallkomplexe zu synthetisieren (siehe Abschnitt 3.2).

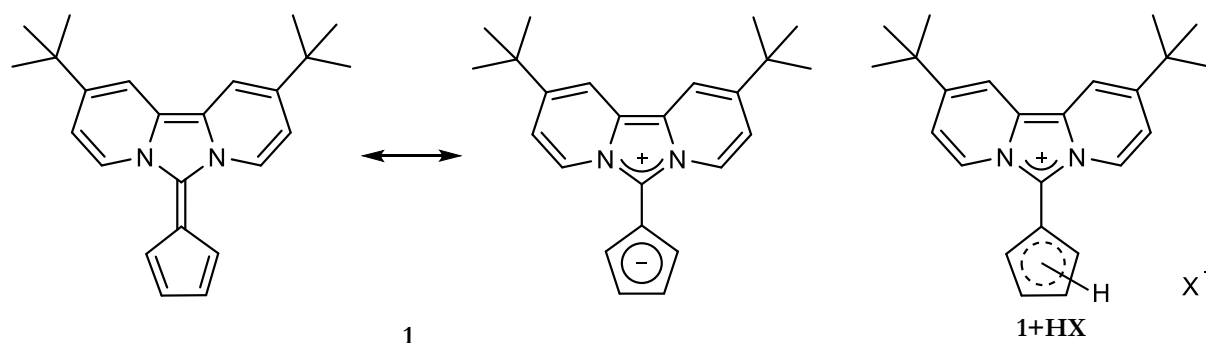


Abbildung 47 Links: Mesomere Grenzstrukturen des Fulvalens **1**. Rechts: protonierte Form **1+HX**.

Um den zwitterionischen Charakter innerhalb der Stoffklasse der Fulvalene zu quantifizieren, muss ein anderes Maß als der bloße Vergleich der Länge der exocyclischen C-C-Bindung gefunden werden. Diese Bindungslänge hängt auch von der Hybridisierung der beteiligten Orbitale ab. Ein höherer s-Charakter sorgt für eine kürzere Bindung. Ein spitzerer Winkel bei Carbenen und den entsprechenden Imidazoliumsalzen steht für einen höheren s-Charakter des Carben- σ -Orbitals.^[36] Desweiteren sorgt eine größere Ladungstrennung auch für stärkere Coulombanziehung und damit für eine kürzere Bindung. Deshalb wird nicht die Länge der exocyclischen Bindung verglichen, sondern jeweils die Differenz zwischen den Bindungslängen der neutralen und am Fünfring protonierten Fulvalene. Dieser Unterschied zwischen der Länge der Doppelbindung und der Länge der Einfachbindung ist also ein unabhängiges Maß für die Ladungstrennung und damit für den zwitterionischen Charakter.

Johnsen hat in seiner Diplomarbeit die für dieses Vorgehen notwendige Molekülstruktur von **3+H⁺** erhalten.^[37] Obwohl die protonierten Formen **1+H⁺** des Fulvalens **1** einfach und sauber zugänglich waren, indem Trifluoressigsäure, *p*-Toluolsulfonsäure, oder HCl in Dioxan zu einer Lösung von **1** in Acetonitril gegeben wurden (siehe Abschnitte 5.3.14, 5.3.15 und 5.3.18), konnten die entsprechenden Verbindungen nicht isoliert und keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Um dennoch den zwitterionischen Charakter von **1** und **3**

³⁶ M. Nonnenmacher, D. Kunz in *Modeling of Molecular Properties*, (Ed.: P. Comba), Wiley-VCH, Weinheim **2011**, chapter 22.

³⁷ E. Ø. Johnsen, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **2008**.

vergleichen zu können, wurde auf DFT-Rechnungen zurückgegriffen. Diese wurden von *Kunz* durchgeführt und an anderer Stelle schon veröffentlicht.^[38]

Um aus den Rechnungen eine valide Aussage zu erhalten, wurden, wie beschrieben, die Unterschiede zwischen den kalkulierten Doppelbindungsängen und den kalkulierten Längen der Einfachbindungen in der protonierten Form betrachtet. Die Ergebnisse der Rechnungen zeigten, dass von allen untersuchten Molekülen das Fulvalen **1** den geringsten Unterschied zwischen den beiden betrachteten Bindungslängen aufweist (siehe Abbildung 48) und daher in seiner unprotonierten Form die größte Ladungstrennung aufweist, mithin also den größten zwitterionischen Charakter.

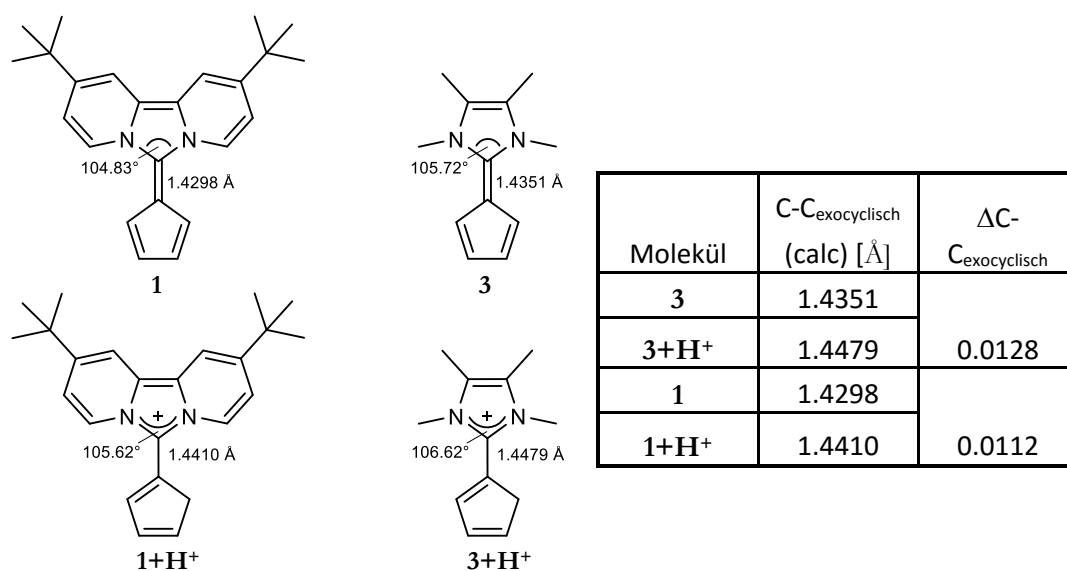


Abbildung 48 Kalkulierte Bindungslängen, -winkel und daraus resultierende Differenzen gemäß [38].

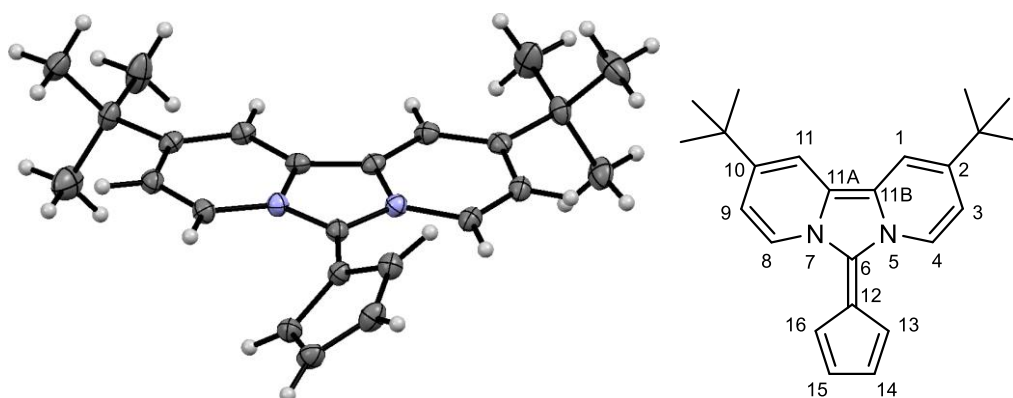


Abbildung 49 Links: Röntgenstruktur des Fulvalens **1**. Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Rechts: Nummerierung der Atome.

³⁸ D. Schmid, A. Seyboldt, D. Kunz, *Z. Naturforschung* **2014**, *69b*, 580–588.

Die für das Fulvalen **1** erhaltene Röntgenstruktur zeigt eine Bindungslänge von 1.418(3) Å für die exocyclische C-C-Bindung. Damit ist diese Bindung etwas kürzer als im Molekül **3**, wo ihr Wert 1.430 Å beträgt, was aber, wie oben schon ausgeführt, mit dem unterschiedlichen s-Charakter der bindenden Orbitale erklärt werden kann. Dieser zeigt sich auch im verkleinerten N-C-N-Winkel von 104.48(16)° in **1** verglichen mit 105.68(17)° in **3**. Im Harnstoffderivat **4** ist er interessanterweise fast gleich groß, dort beträgt er 104.47°.^[31]

Ein weiteres Indiz für den größeren zwitterionischen Charakter des Fulvalens **1** verglichen mit **3** ergibt sich, wenn man die C-C-Abstände in der Cyclopentadienyl-Einheit betrachtet: die nominellen Doppelbindungen C13-C14 bzw. C15-C16 sind mit 1.384(3) Å bzw. 1.388(3) Å leicht länger als in **3**, wo ihre Werte 1.381(3) Å bzw. 1.374(3) Å betragen. Auch die kürzere Einfachbindung C14-C15 von 1.402(3) Å in **1** verglichen mit 1.410(3) Å in **3** deutet auf einen stärkeren Cyclopentadienid-Charakter hin. Die Bindungen C12-C13 und C16-C12 mit 1.429(3) Å bzw. 1.422(3) Å hingegen sind in **1** leicht verlängert verglichen mit **3**. Dort betragen die Längen der entsprechenden Bindungen 1.422(3) Å bzw. 1.417(3) Å.^[31]

An weiteren strukturellen Details fällt die Torsion zwischen den beiden Ringsystemen auf, die in einem System mit vollwertiger Doppelbindung deutlich näher an einer planaren Anordnung sein müsste. Ihr Winkel ist mit 37.7(3)° um 5° größer als in **3**. Die Ursache dieser Vergrößerung ist unklar; es können sowohl sterische als auch die beschriebenen elektronischen Gründe dafür verantwortlich sein, vermutlich tragen beide Aspekte sowie zusätzlich noch Packungseffekte im Kristall dazu bei.

3.2 Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium-[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)ferrocensalzen (10)

3.2.1 Zielsetzung

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit war die Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium-[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)ferrocensalzen (**10**) ausgehend von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**). Im Rahmen meiner Diplomarbeit war mir die Synthese eines sehr ähnlichen Moleküls gelungen, namentlich 3,3'-Di-*tert*-1,1'-bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)ferrocenbis(hexafluorophosphat) (**10c**).^[27] Die dort entwickelte Syntheseroute basiert auf den Veröffentlichungen von *Mueller-Westerhoff*^[17] und von *Kunz et al.*^[26] und wurde hier direkt übernommen.

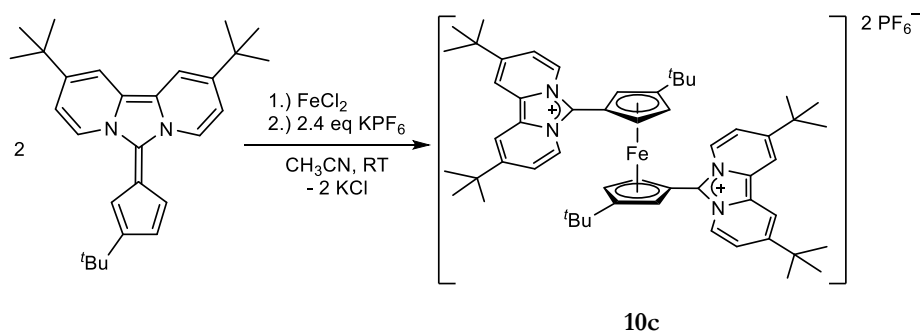


Abbildung 50 Synthese eines Ferrocensalzes **10c** gemäß [27].

3.2.2 Erste Vorversuche

Das Fulvalen **1** wurde zusammen mit Kaliumhexafluorophosphat und einem halben Äquivalent Eisen(II)chlorid in Acetonitril gelöst und für 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt (siehe Abbildung 51).

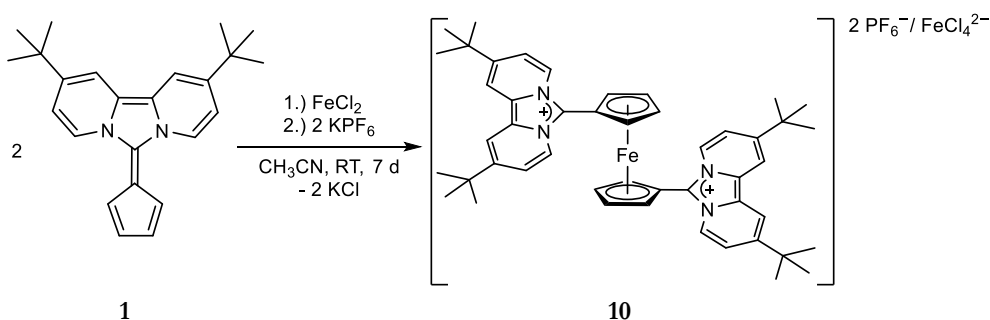


Abbildung 51 Darstellung eines Ferrocensalzes **10**.

Ein erstes ¹H-NMR-Kontrollspektrum zeigte eine paramagnetische Linienverbreiterung, die zumindest teilweise auf das sich in Lösung schnell bildende Tetrachloroferratanion $[\text{FeCl}_4]^{2-}$

zurückzuführen ist.^[17,37] Die Abtrennung bzw. Vermeidung der paramagnetischen Anteile war ein wichtiges Ziel der Entwicklung der Syntheseroute zu Ferrocensalzen **10**; zum einen, um mittels Kernresonanzspektroskopie eine schnelle und einfache Methode der Analytik zur Hand zu haben und zum andern, um unerwünschte Folgereaktionen des für den Paramagnetismus verantwortlichen Tetrachloroferratanions zu verhindern. Bei dieser Reaktion ließ sich der paramagnetische Anteil nach zweimaliger Filtration über heiß getrocknetes Aluminiumoxid entfernen. Das so erhaltene ¹H-NMR-Spektrum zeigte einen deutlichen Eduktanteil, was aufgrund des Auftretens des Tetrachloroferratanions als Nebenprodukt auch zu erwarten war: die im komplexen Tetrachloroferratanion gebundenen Eisenatome stehen nicht mehr zur Bildung eines Ferrocenkomplexes zur Verfügung. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt aber auch neue Signalsätze, von denen einer dem gewünschten oder zumindest einem ähnlich strukturierten Produkt zugeschrieben wird (siehe Abbildung 52).

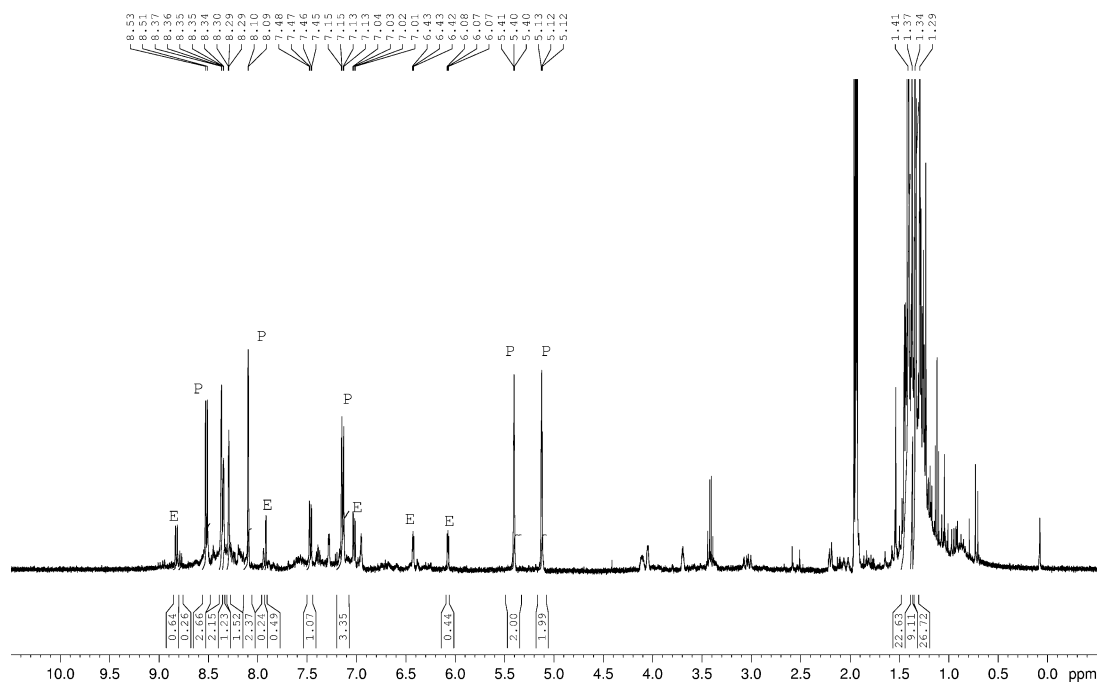
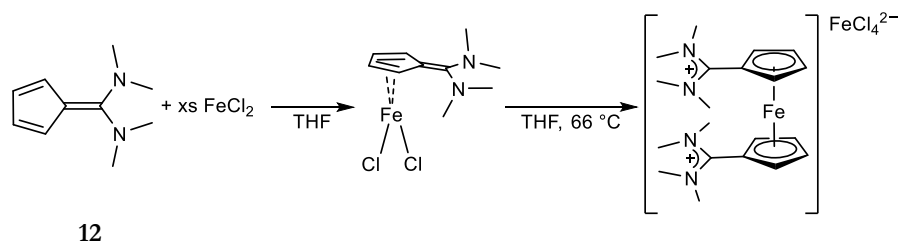


Abbildung 52 ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung des Fulvalens **1** mit FeCl₂ und KPF₆. E = Edukt, P = Produkt.

Ein erster Versuch zur vollständigen Umsetzung wurde mit einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 von Fulvalen **1** zu Eisen(II)chlorid angesetzt, mit einer äquimolaren Menge an KPF₆. Hintergrund dieser Entscheidung war, dass *Mueller-Westerhoff* in seiner Veröffentlichung davon berichtete, dass bei dem stöchiometrischen Verhältnis Fulven zu Eisen(II)chlorid von 2:1 nur Spuren des gewünschten Produktes erhalten wurden. Er führte dies auf einen vorgelagerten Fulven-Eisen-Dichlorid-Komplex zurück, der sich schnell bilde, langsam in der Hitze dimerisiere und anschließend umlagere, wobei dann [FeCl₄]²⁻ gebildet wird (siehe Abbildung 53).



12

Abbildung 53 Von *Mueller-Westerhoff* postulierter Reaktionsverlauf zwischen 6,6-Bis(dimethylamino)fulven (**12**) und Eisen(II)chlorid.^[17]

Desweiteren sollte der Überschuss an Eisensalz dazu dienen, das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite des Ferrocenderivates zu verschieben. Nach 15 Tagen ließ sich nach Filtration über Celite® ein interpretierbares $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten; diesem fehlten jedoch die charakteristischen Signale für die Fünfringprotonen, sowohl für eventuell noch vorhandenes Edukt als auch ein mögliches Produkt. Es fand eine Zersetzung des Liganden statt.

Bei dem nächsten Versuch der Ferrocenerzeugung wurden zwei Parameter geändert: Statt Eisen(II)chlorid im Überschuss einzusetzen, wurde es im Unterschuss eingesetzt, um nach vollständigem Reaktionsablauf möglichst keine Tetrachloroferrat-Anionen mehr vorliegen zu haben. Desweiteren wurde das Lösemittel von Acetonitril zu Tetrahydrofuran geändert, da Acetonitril als starker Ligand gut an Eisen(II)kerne koordiniert und so möglicherweise die Reaktivität beeinflussen kann. Zunächst zeigte sich teilweise Umsetzung zum Ferrocen-Derivat **10**, aber auch zunehmender Paramagnetismus. Nach 43 bzw. 68 Stunden zeigte sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jeweils ein Umsatz von ca. 25 % sowie langsam geringer werdende paramagnetische Linienverbreiterungen. Versuchsweise wurde deshalb für 70 Stunden auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach dieser Zeit zeigte das Kontrollspektrum keine feststellbare Linienverbreiterung mehr sowie immer noch sehr wenig Nebenprodukte.

In einem weiteren Versuch wurde ein dreifacher Überschuss an Ligand eingesetzt und für zehn Tage auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Zwar zeigte sich nach dieser Zeit eine Abnahme der Eduktsignale, jedoch auch eine starke Linienverbreiterung aufgrund von paramagnetischen Anteilen in der Reaktionsmischung. Es wurde versucht, diese über die Zugabe von N,N,N',N' -Tetramethylethyldiamin zurückzudrängen, jedoch ohne Erfolg. Eventuell erfolgte bei dieser Reaktionsführung nur Zersetzung des Fulvaleneduktes **1** statt Bildung des gewünschten Komplexes. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Zersetzung des Produktes unter diesen Bedingungen.

Eine Umsetzung von Kaliumhexafluorophosphat, Eisen(II)chlorid sowie Fulvalen **1** in Acetonitril- d_3 bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ für 10 Tage zeigte nach Filtration über Kaliumhexafluorophosphat zwar

ein Spektrum mit starken paramagnetischen Verbreiterungen, jedoch führte Filtration über einen PTFE-Spritzenfilter zu einem interpretierbaren ^1H -NMR-Spektrum. Anhand dessen wurde eine Umsetzung zur postulierten gewünschten Spezies (siehe Abbildung 54) gefolgert.

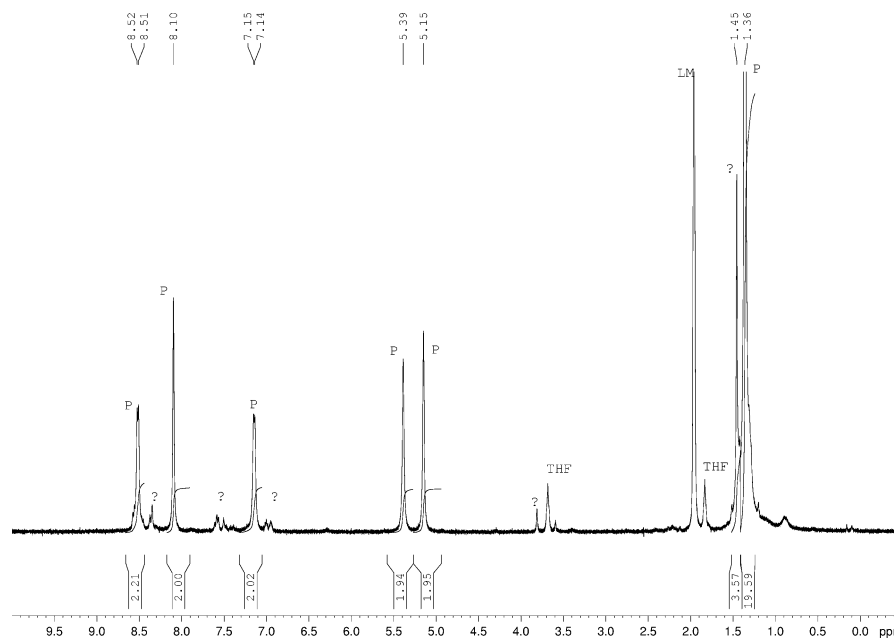


Abbildung 54 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung des Fulvalens **1** mit FeCl_2 und KPF_6 , 10 Tage bei $60\text{ }^\circ\text{C}$, filtriert.
P = Produkt, ? = unbekannte Nebenprodukte.

Mit diesen Versuchen, die in Tabelle 5 zusammengefasst sind, war die prinzipielle Machbarkeit der angestrebten Reaktion erwiesen; der Fokus der Untersuchungen wurde daher nun darauf gerichtet, die Umsetzung so zu steuern, dass ein möglichst geringer Anteil an Nebenprodukten auftritt und eine einfache Isolierung und Aufreinigung des gewünschten Komplexes gelingt.

Tabelle 5 Ergebnisse der Umsetzungen gemäß Abbildung 55.

Äquivalente FeCl ₂ [x]	Äquivalente KPF ₆ [y]	Temperatur	Dauer	Lösemittel	Erfolgreich?
0.5	1	RT	7 d	CD ₃ CN	Unvollständig
0.5	1	60 °C	10 d	CD ₃ CN	Ja
2	1	RT	15 d	CH ₃ CN	Nein
0.25	0.5	RT	68 h	THF-d ₈	Unvollständig
		45 °C	17 h		
		60 °C	58 h		
0.33	0.66	70 °C	70 h	THF	Nein

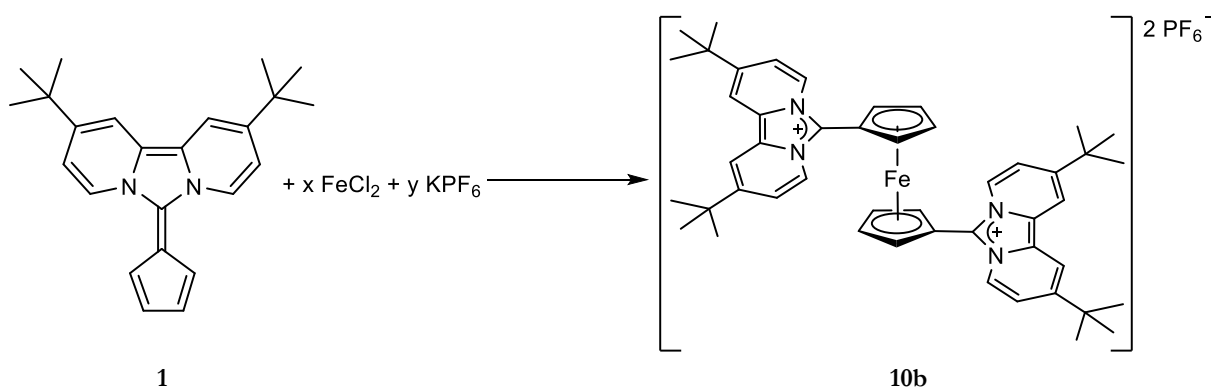


Abbildung 55 Reaktionsgleichung für die Umsetzungen in Tabelle 5.

3.2.3 Verwendung anderer Eisenvorstufen

Bei der Verwendung von Eisen(II)chlorid als Metallvorstufe lässt sich die Bildung des komplexen Anions [FeCl₄]²⁻ nicht vermeiden. Daher wurde zwecks einer sauberen Umsetzung mit anderen, chloridfreien Eisenvorstufen experimentiert, um alles Eisen in den gewünschten diamagnetischen Komplex zu überführen. Bei der Umsetzung von Fulvalen **1** mit Eisen(II)trifluormethansulfonat zeigte sich nach einer Reaktionszeit von 24 Tagen bei Raumtemperatur immer noch ein paramagnetischer Anteil, der sich weder durch Erhitzen auf 60 °C für 72 Stunden noch durch Filtration über eine Säule mit Kaliumhexafluorophosphat als Füllmaterial beseitigen ließ.

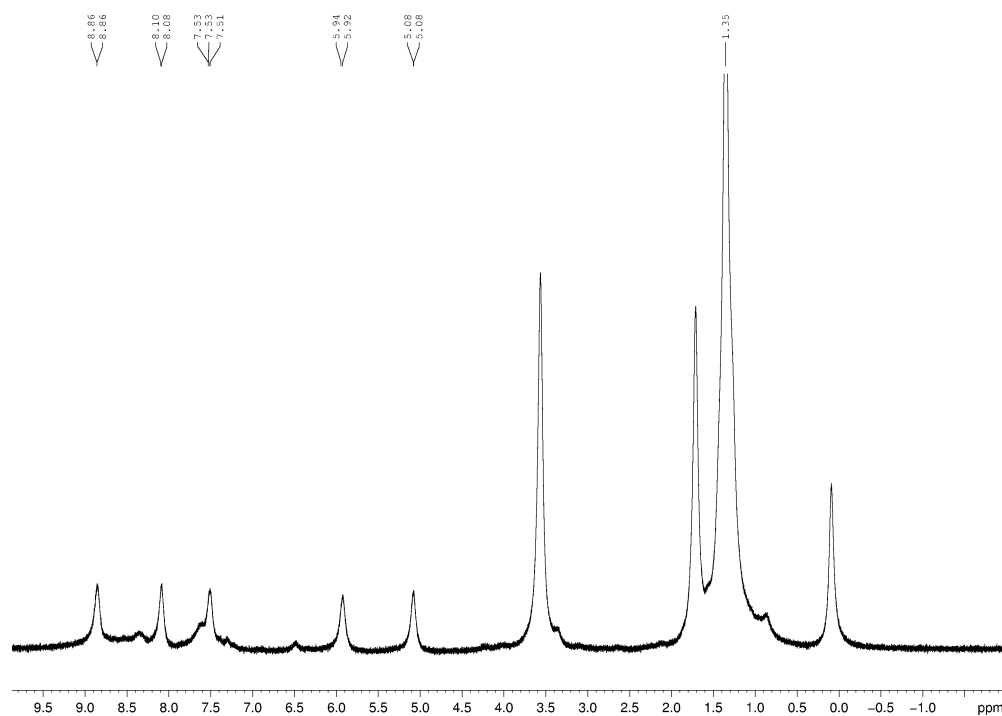


Abbildung 56 ^1H -NMR-Rohproduktspektrum der Umsetzung von Fulvalen **1** mit Eisen(II)trifluormethansulfonat nach 34 Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur.

Dennoch lässt sich anhand der Hochfeldverschiebung der Fünfringprotonensignale im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 56) und der stattgefundenen Farbänderung entnehmen, dass eine Reaktion zu einem neuen Produkt stattfand. Sollte sich dieses als der gewünschte Ferrocenkomplex herausstellen, würde sich Eisen(II)trifluormethansulfonat als Vorstufe eignen.

Eine weitere Metallvorstufe, die untersucht wurde, war Eisen(II)acetat. Hierbei wurden das Fulvalen **1**, Kaliumhexafluorophosphat sowie Triethylamin zusammengegeben, vermessen und mit der Eisenvorstufe versetzt. Nach 20 Stunden und Filtration über PTFE-Spritzenfilter wurde ein interpretierbares ^1H -NMR-Spektrum erhalten, das hauptsächlich Edukt enthielt. Nach insgesamt 190 Stunden bei 60 °C und zwischenzeitlicher Nachgabe eines weiteren Äquivalentes Eisen(II)acetat zeigte sich allerdings nur minimaler Umsatz. Aus diesen Gründen wurde Eisen(II)acetat als nicht geeignete Vorstufe eingestuft.

3.2.4 Ausarbeitung eines Syntheseprotokolls

Damit standen die Parameter fest, von denen ausgehend nun ein einfaches und funktionierendes Syntheseprotokoll etabliert werden sollte: Acetonitril als Lösemittel, Fulvalen **1** als Ligand, Eisen(II)chlorid als Metallvorstufe sowie Kaliumhexafluorophosphat zum Anionenaustausch. In den oben beschriebenen Versuchen hatte sich herausgestellt, dass, um die Reaktion in einem

angemessenen Zeitrahmen durchführen zu können, eine erhöhte Temperatur nötig ist. Daher wurde bei mindestens 50 °C gearbeitet.

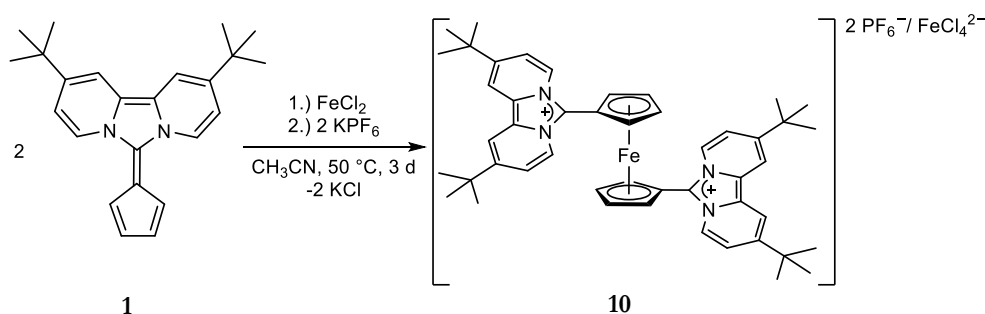


Abbildung 57 Ausgangspunkt der Syntheseoptimierung.

Um die nicht vollständig reagierten, anorganischen Edukte sowie die Nebenprodukte (Kaliumchlorid sowie möglicherweise Dikaliumtetrachloroferrat) dieser Umsetzung zu entfernen, wurde geprüft, ob der entstandene Komplex sich ohne Zersetzungserscheinungen mit entgastem Wasser waschen lässt. Die ersten Ergebnisse dieser Aufreinigungsmethode schienen erfolgsversprechend, da sich teilweise ein Verschwinden des paramagnetischen Anteiles, teilweise eine Verringerung der Nebenprodukte ergab, jedoch stellte sich heraus, dass die gewaschenen Komplexe nach einer Woche Lagerung wieder deutliche paramagnetische Anteile entwickelten. Der Grund dieser Zersetzung ist im Augenblick noch unbekannt.

Da aus den vorherigen Versuchen bekannt war, dass sich mittels Filtration des Reaktionsgemisches nicht immer alle paramagnetischen Anteile abtrennen lassen, wurde damit experimentiert am Ende der Reaktionszeit das Lösemittel vor der Filtration zu wechseln. Tetrahydrofuran wurde als Lösemittel zur Wiederaufnahme gewählt. In den entsprechenden Experimenten zeigte sich, dass sich auch so ein Großteil der paramagnetischen Anteile abtrennen lässt, jedoch nicht andere Nebenprodukte.

Ein weiterer Versuch, um nach der Filtration der Reaktionsmischung über PTFE die noch verbleibenden Nebenprodukte abzutrennen, war Waschen mit einem Lösemittelgemisch statt Wasser. Eingesetzt hierfür wurde ein Gemisch aus Diethylether und Dichlormethan im Verhältnis 2:1. Hierbei zeigte das Filtrat nur einen geringen Anteil an Produkt und der Rückstand Paramagnetismus.

Im Rahmen dieser Versuche stellte sich heraus, dass Acetonitril durch seine Eigenschaft als starker Ligand den eventuell vorhandenen paramagnetischen Anteil maskieren kann. Vermutlich wird aus dem tetraedrischen, high spin-konfigurierten und daher paramagnetischen $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ -Anion in Gegenwart von Acetonitril oktaedrisches, low spin-konfiguriertes und daher

diamagnetisches $[\text{FeCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2-}$. Eine Testreihe, in dem die untersuchte Reaktionsprobe nacheinander in verschiedenen NMR-Lösemitteln aufgenommen, vermessen, vom Lösemittel befreit und einem anderen Lösemittel erneut aufgenommen wurde, zeigte diesen Einfluss klar. Die Reaktionskontrolle wurde hierbei zuerst in THF- d_8 aufgenommen und vermessen. Das Spektrum zeigte paramagnetische Anteile. Nach Entfernen des Lösemittels und Wiederaufnahme in Chloroform- d_1 zeigte sich immer noch Paramagnetismus. Nach erneuter Trocknung und Wiederaufnahme, dieses Mal in Acetonitril- d_3 , zeigte sich jedoch ein diamagnetisches Spektrum. Nach erneutem Einengen und Wiederaufnahme in Chloroform- d_1 zeigte sich erneut Paramagnetismus. Dieses Verhalten demonstriert klar, dass die Aussagekraft von NMR-Spektren in Acetonitril- d_3 hinsichtlich des Anteils an paramagnetischer Verunreinigungen begrenzt ist, aber auch, dass die Verwendung von Acetonitril- d_3 als NMR-Lösemittel die Auswertung des Reaktionsablaufs erleichtert, da geringe paramagnetische Störungen unterdrückt werden.

Desweiteren wurde versucht festzustellen, welches Lösemittel für diese Umsetzung optimal ist. 2-Methoxy-2-methylpropan (MTBE), Tetrahydrofuran und Acetonitril wurden untersucht. Bei 2-Methoxy-2-methylpropan stellte sich heraus, dass in der Reaktionskontrolle nach 18 Stunden zum einen kein Paramagnetismus und zum anderen kein Hinweis auf einen Reaktionsverlauf feststellbar war. Nach Wechsel des Lösemittels zu Tetrahydrofuran ohne weitere Veränderungen an der Reaktionsmischung ließ sich eine Umsetzung feststellen. Daraus lässt sich folgern, dass 2-Methoxy-2-methylpropan die Eisen(II)kationen bei Raumtemperatur zu wenig löst, um sie überhaupt zur gewünschten Umsetzung zu bringen. Eine zu gute Koordination der Eisen(II)kationen scheint im Vergleich zu THF unwahrscheinlich; 2-Methoxy-2-methylpropan sollte aufgrund seiner offenen Form und des höheren sterischen Anspruches der *tert*-Butylgruppe deutlich schlechter an Metallzentren koordinieren. Eine Untersuchung unter erhöhter Temperatur fand nicht statt.

Die Ergebnisse der Versuche mit Tetrahydrofuran und Acetonitril lieferten kein eindeutiges Resultat bezüglich eines möglichen Unterschiedes an Nebenprodukten im Reaktionsverlauf, jedoch stellte sich ein schnellerer Reaktionsablauf bei der Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösemittel ein.

Desweiteren gelang zwischenzeitlich im Rahmen anderer Untersuchungen den zwitterionischen Charakter des Liganden betreffend die Identifikation des hauptsächlichen Nebenproduktes: es handelt sich um die protonierte Spezies des Liganden. Deren Auftreten beruht höchstwahrscheinlich auf der Anwesenheit von Wasserspuren in den Lösemitteln oder den anorganischen Edukten. Wasser kann mit Eisen(II)kationen einen Hexaaquakomplex bilden, der

eine mittelstarke Säure darstellt, die fähig ist, den Liganden zu protonieren. Da diese Protonierung deutlich schneller abläuft als die Komplexbildung der Ferrocensalze, sorgt die Anwesenheit von Wasser in der Reaktionsmischung für eine Konkurrenzreaktion und die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes. Um dieses bei zukünftigen Umsetzungen zu vermeiden, wurde den nächsten Syntheseversuchen Base zugegeben. Weder die Zugabe von Triethylamin noch die von Natriumhydrid konnte jedoch eine vollständige Unterdrückung des Protolyseproduktes erreichen. Das gewünschte Produkt blieb bis zu diesem Zeitpunkt immer mit Protolyseprodukt, noch vorhandenem Edukt oder paramagnetischen Anteilen verunreinigt. Mehrere Versuche der säulenchromatographischen Aufreinigung über pyrolisiertes basisches Aluminiumoxid erbrachten keinen sauberen Komplex, sondern nur noch leicht vermischte Fraktionen gegen Ende der Eluierungen. Als Laufmittelgemisch wurde Tetrahydrofuran und Acetonitril verwendet, mit einem Polaritätsgradienten von reinem Tetrahydrofuran zu reinem Acetonitril. Der Versuch der säulenchromatographischen Aufreinigung mit einem anderen Laufmittelgemisch, nämlich Tetrahydrofuran / *n*-Pentan im Verhältnis 1:1 zeigte auch kein zufriedenstellendes Ergebnis. Ebenso wenig konnte über eine Ionentauschersäule mit Kaliumhexafluorophosphat sauberes Produkt erhalten werden, da sich auch hier immer noch paramagnetische Anteile und Protolyseprodukt im Eluat feststellen ließen. Desweiteren wurde so das Säulenmaterial als zusätzliche Verunreinigung in das Produkt eingebracht.

Die Ergebnisse sind zusammengefasst in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6 Zusammenfassung der Darstellungsversuche von **10b** aus FeCl_2

Eq. FeCl_2	Sonstiges	Bedingungen	Bildung Komplex	Aufreinigungsschritt	Erfolgreich?
1	10 eq KPF_6	60 °C; CH_3CN ; 9 d	Ja	Waschen mit entgastem Wasser	Nein
0.5	0.5 eq KPF_6	50 °C; CH_3CN ; 7 d	Ja	Waschen mit Et_2O : DCM (2:1)	Nein
0.5	1 eq KPF_6	50 °C; CH_3CN ; 6 d	Ja	Filtration	Nein
1	1 eq KPF_6	RT; MTBE; 20 h	Nein	Keine Reaktion stattgefunden	Nein
0.25	1 eq KPF_6	RT; THF; 4.5 d	Ja	Säulenchromatographie über Alox basisch mit THF => CH_3CN	Nein
0.66	1 eq KPF_6 1 eq NaH	RT; THF; 6 d	Ja	Säulenchromatographie über Alox basisch mit THF => CH_3CN	27 % Ausbeute, leicht verunreinigt
0.5	1 eq KPF_6 1 eq Et_3N	RT; THF; 4 d	Ja	Waschen mit Et_2O , MTBE, THF : Et_2O (2:1)	Nebenprodukte abgetrennt, Rückstand paramagnetisch
				Filtration nach Aufnahme in THF	36 % Ausbeute, leicht verunreinigt

Nach diesen Experimenten und den erhaltenen Ergebnissen erschien es notwendig, das bisher verwendete Syntheseprotokoll grundlegend zu verändern, da sich mit Eisen(II)chlorid als Metallvorstufe der gewünschte Komplex trotz zahlreicher Bemühungen der Syntheseoptimierung und der Aufreinigung nicht in reiner Form isolieren ließ (für ein ^1H -NMR-Spektrum des besten erhaltenen Ergebnisses siehe Abbildung 58).

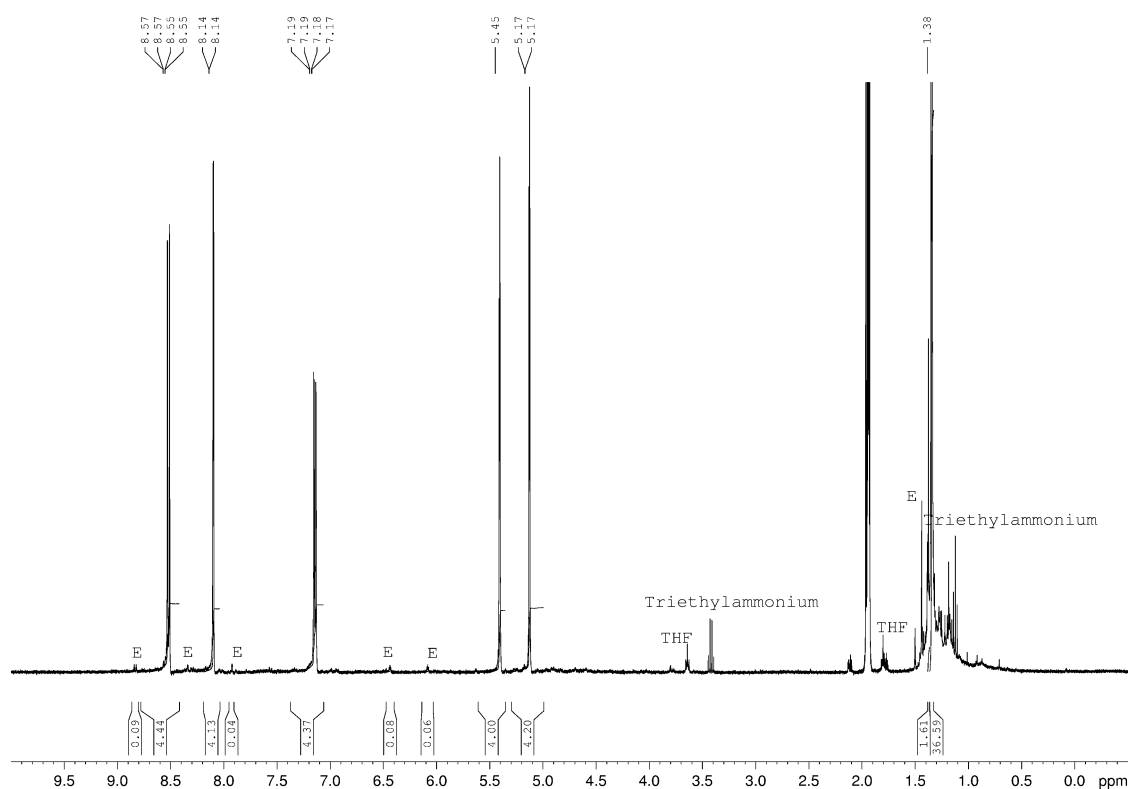


Abbildung 58 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des besten säulenchromatographischen Aufreinigungsergebnis der Bildung von **10b** aus FeCl_2 .

Um die Bildung von Tetrachloroferratanionen $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ und den daraus resultierenden Paramagnetismus zu umgehen und das Aufreinigungsproblem so deutlich zu vereinfachen, wurde auf eine andere Metallvorstufe, die ihre prinzipielle Tauglichkeit in den Vorversuchen angedeutet hatte, zurückgegriffen, nämlich Eisen(II)trifluormethansulfonat. Hierzu wurden die Metallvorstufe, Fulvalen **1**, sowie ein Überschuss an Triethylamin in Tetrahydrofuran gelöst und für 96 Stunden auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Ein Kontrollspektrum nach dieser Zeit zeigte zwar erst ausgeprägten Paramagnetismus der Probe, jedoch ließ sich dieser mittels Filtration über einen PTFE-Spritzenfilter entfernen. Das anschließend aufgenommene diamagnetische $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte fast quantitativen Umsatz, wenig Nebenprodukte und keinerlei Eduktsignale mehr (siehe Abbildung 59).

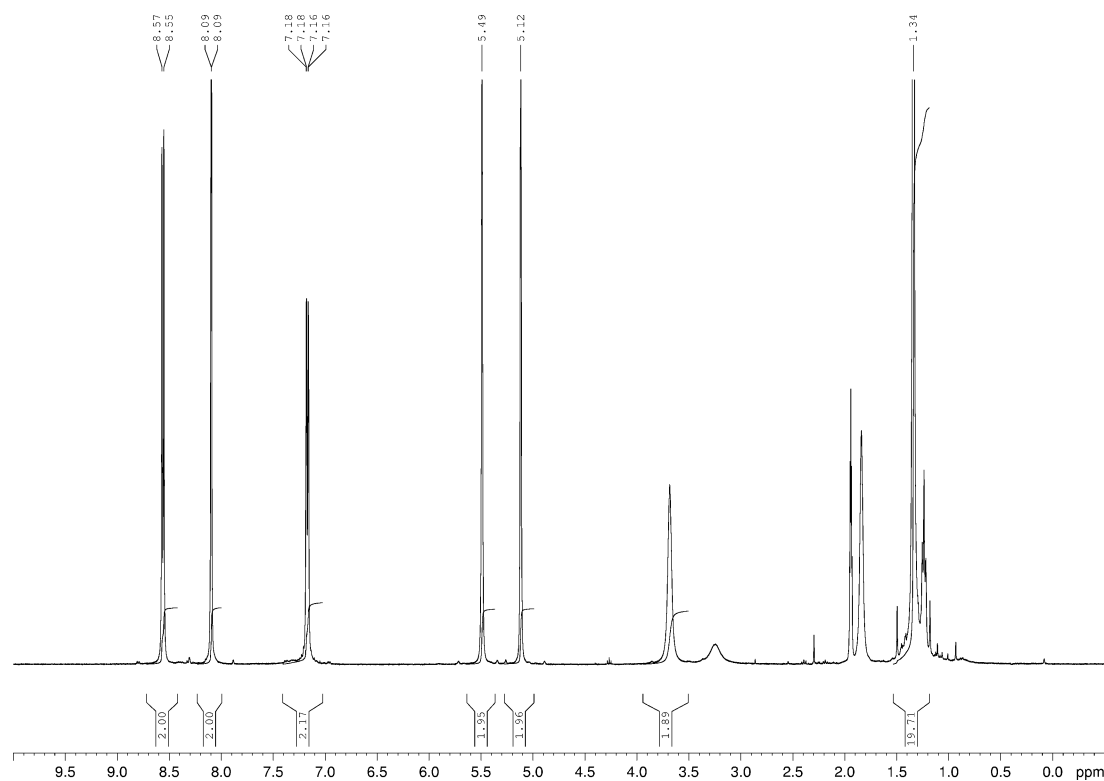


Abbildung 59 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von Eisen(II)trifluormethansulfonat mit **1** nach Filtration.

Eine Filtration der gesamten, unaufgearbeiteten Reaktionsmischung über Whatman-Glasfaser-Filter zeigte ein sehr ähnliches Spektrum. Der rote Rückstand, der dabei zurückblieb, wurde weitergehend untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass er zum großen Teil aus der gleichen Verbindung bestand wie das Filtrat, jedoch mit leichten Verunreinigungen, die zumindest teilweise paramagnetisch waren.

Um das Aufreinigungsproblem nicht weiter durch die Anwesenheit von Triethylammoniumsalzen zu erschweren, wurde im nächsten Versuch untersucht, ob die nun gewählte Metallvorstufe bei einer identischen Reaktionsführung ohne Zusatz von Triethylamin oder anderen Basen eine vergleichbar saubere Umsetzung liefert. Es stellte sich heraus, dass dies der Fall war.

Da ein großer Anteil des Produktes bei einer direkten Filtration der Reaktionsmischung zurückblieb und bekannt war, dass sich zum einen der Rückstand gut in Acetonitril lösen lässt und zum andern bei entsprechend geringer Lösemittelmenge auch die paramagnetischen Anteile über Filtration einer Acetonitrillösung abtrennen lassen, wurde im nächsten Versuch vor der Filtration der Reaktionsmischung diese bis zur Trockne eingeengt und im halben Volumen Acetonitril wieder aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass die Reaktionsmischung im Vakuum extrem anfällig für heftige Siedeverzüge ist; ein Problem, das sich durch die ganze

synthetische Arbeit mit diesem Molekül ziehen sollte und so unter anderem Ausbeutebestimmungen immer wieder verhinderte. Ebenso stellte sich heraus, dass das Filtrat wenig paramagnetische Verunreinigungen enthielt und die Umsetzung insgesamt recht sauber lief (siehe Abbildung 60).

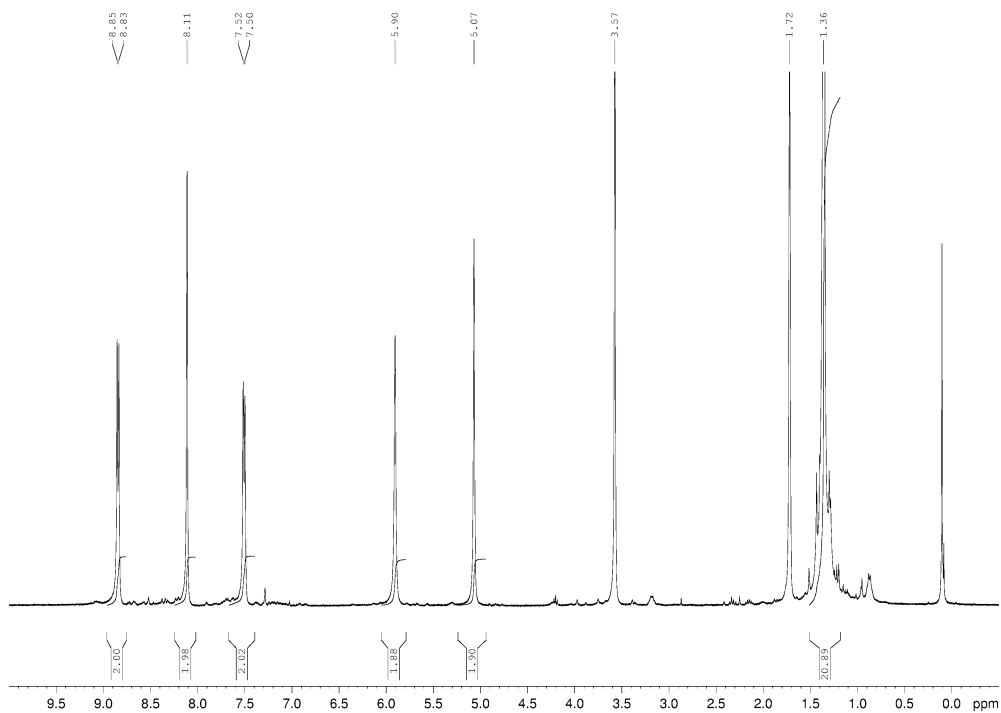


Abbildung 60 ^1H -NMR-Spektrum in THF-d_8 des Filtrats nach Lösemittelwechsel.

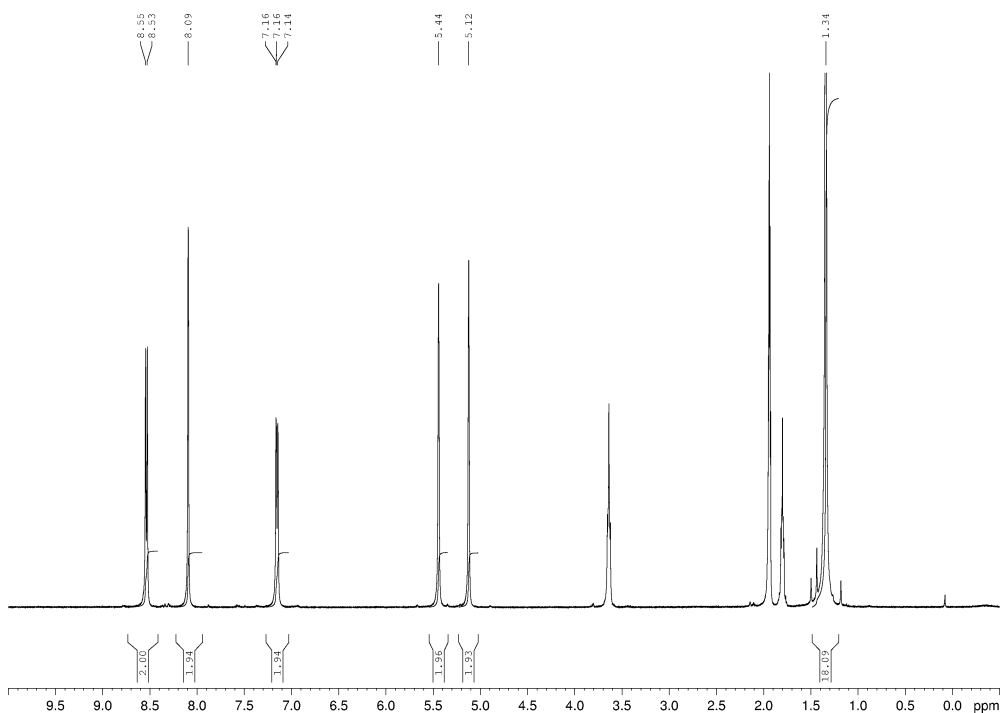


Abbildung 61 ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN des umkristallisierten Produktes.

Zur vollständigen Abtrennung aller unerwünschten Nebenprodukte und paramagnetischen Anteile wurde nun noch versucht, ein für die Umkristallisation geeignetes Lösemittel zu finden. Schnell stellte sich heraus, dass mit einer geringen Menge an Tetrahydrofuran (ca. 20 % der in der Reaktion ursprünglich eingesetzten Menge) ein ausreichender Reinigungseffekt erzielt wird. Interessanterweise begann das Ausfallen der Zielverbindung schon während des Erhitzens. Dies wurde bereits während den Versuchen beobachtet, jedoch aufgrund der paramagnetischen Verunreinigungen im Rückstand nicht als direkte Aufreinigungsmethode angewendet.

Weshalb es während des Erhitzens ausfällt, lässt sich nach bisherigem Kenntnisstand nicht erklären.

3.2.5 Struktur des Komplexes

In Abbildung 62 und Abbildung 63 ist die Molekülstruktur des Ferrocenkomplexes **10a** dargestellt. Auffälligstes Strukturmerkmal ist, dass die beiden Bipyridoreste beinahe ekliptisch angeordnet sind. Die Abweichung von der ekliptischen Konformation beträgt nur 1.15° .

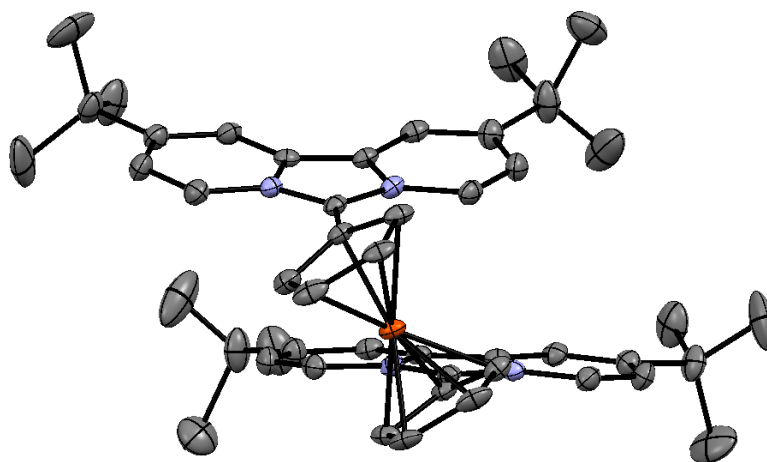


Abbildung 62 Molekülstruktur des Ferrocenkomplex **10a**, Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome und Trifluormethansulfonatanionen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Dies ist aus mehreren Gründen überraschend. Zum einen tragen beide Bipyridoreste, zusätzlich zu ihrem eigenen Raumanpruch, noch zwei *tert*-Butyl-Gruppen, die den sterischen Druck auf die aromatischen Reste erhöhen. Zum andern ist in den beiden Ringsystemen jeweils eine positive Ladung delokalisiert. Deren Coulombabstoßung sollte ebenfalls eine antiperiplanare Anordnung begünstigen. Zumindest im Festkörper sind also Kräfte vorhanden, die dieser Konformation entgegenwirken.

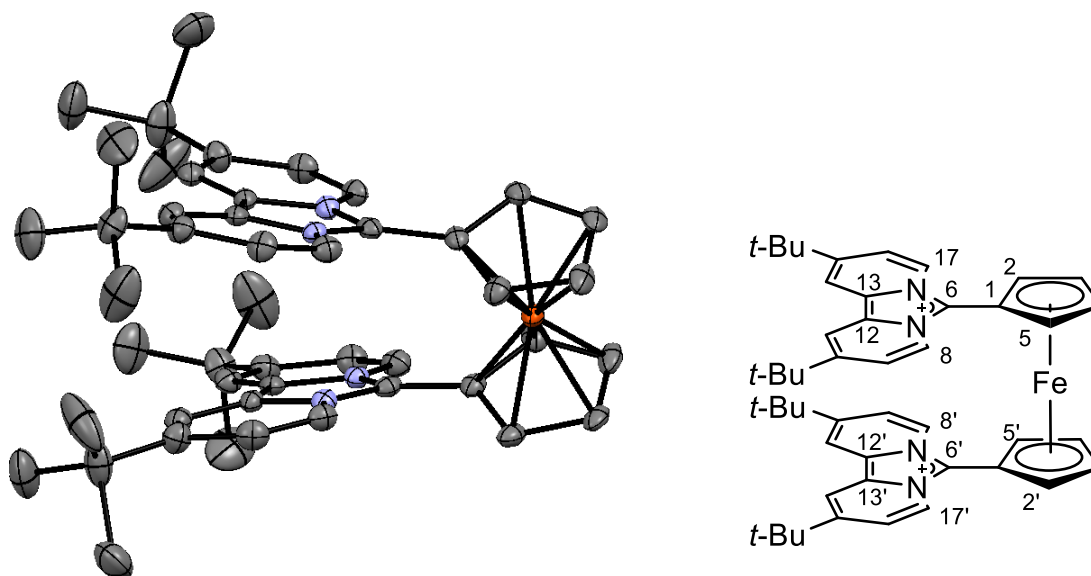


Abbildung 63 Links: Molekülstruktur des Ferrocenkomplex **10a**, Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome und Trifluormethansulfonatanionen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Rechts: Kristallographische Nummerierung von **10**.

Betrachtet man die intramolekularen Abstände zwischen den Bipyridoimidazoliumeinheiten, stellt man fest, dass diese teilweise unter der Summe der Van-der-Waals-Radien der entsprechenden Atome liegen. So beträgt der Abstand zwischen C6 und C17' 3.261(6) Å. Ebenso bemerkenswert sind die geringen intermolekularen Abstände zwischen C3 der leicht versetzt darüber stehenden Cyclopentadienyleinheit und C12 bzw. C13 der benachbarten Bipyridoeinheit mit 3.394(6) Å bzw. 3.316(5) Å (siehe Abbildung 64). Der geringste intermolekulare Abstand herrscht allerdings zwischen C6 der Fünfringeinheit des Bipyridorückgrats und C2 des darüberliegenden Fünfringes mit 3.310(6) Å. Diese Abstände sind ein starker Hinweis auf eine Art von π - π -Interaktion zwischen den aromatischen Ringen, auch wenn dieser Ausdruck in letzter Zeit kritisch hinterfragt wird.^[39,40]

Wenn man jedoch beachtet, dass die zwei Bipyridoeinheiten so verschoben zueinander angeordnet sind, dass sich bei der intramolekularen Anordnung die positiv geladenen Imidazoliumfünfringe mit den Pyridoteileinheiten stapeln, kann nach *Singh et al.* von einer verschobenen π^+ - π -Interaktion gesprochen werden.^[41] Die Wechselwirkung zwischen den Cyclopentadienyleinheiten und der Bipyridoeinheit kann nach *Martinez* und *Iverson*^[11] dann als „aromatische Donor-Akzeptor Interaktion“ aufgefasst werden. Sie schlagen diesen Begriff vor,

³⁹ S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430–3434; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478–3483.

⁴⁰ C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.

⁴¹ N. J. Singh, S. K. Min, D. Y. Kim, K. S. Kim, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 515–529.

um mehr Informationen als die simple Beschreibung „ π - π -Interaktion“ zu transportieren und den speziellen Umständen, die eine flächenzentrierte Stapelung begünstigen, Rechnung zu tragen. Die Bedingungen, die sie dafür aufstellen, nämlich ein elektronenreicher (die Cyclopentadienyleinheit) und ein elektronenarmer Aromat (das Imidazoliumsegment der Bipyridoeinheit bzw. die Bipyridoeinheit als Ganzes), sind hier erfüllt. Diese Art der Anordnung wird durch die Coulombanziehung zwischen der formal negativ geladenen Cyclopentadienyleinheit und der formal positiv geladenen Bipyridoeinheit zusätzlich begünstigt.

Im Festkörper ergibt sich also das Bild einer Säule mit 2 gegeneinander verkippten und in sich verdrillten Strängen aus jeweils der Ferroceneinheit des Komplex und zwei Bipyridoeinheiten eines anderen Komplexmoleküls (siehe Abbildung 64).

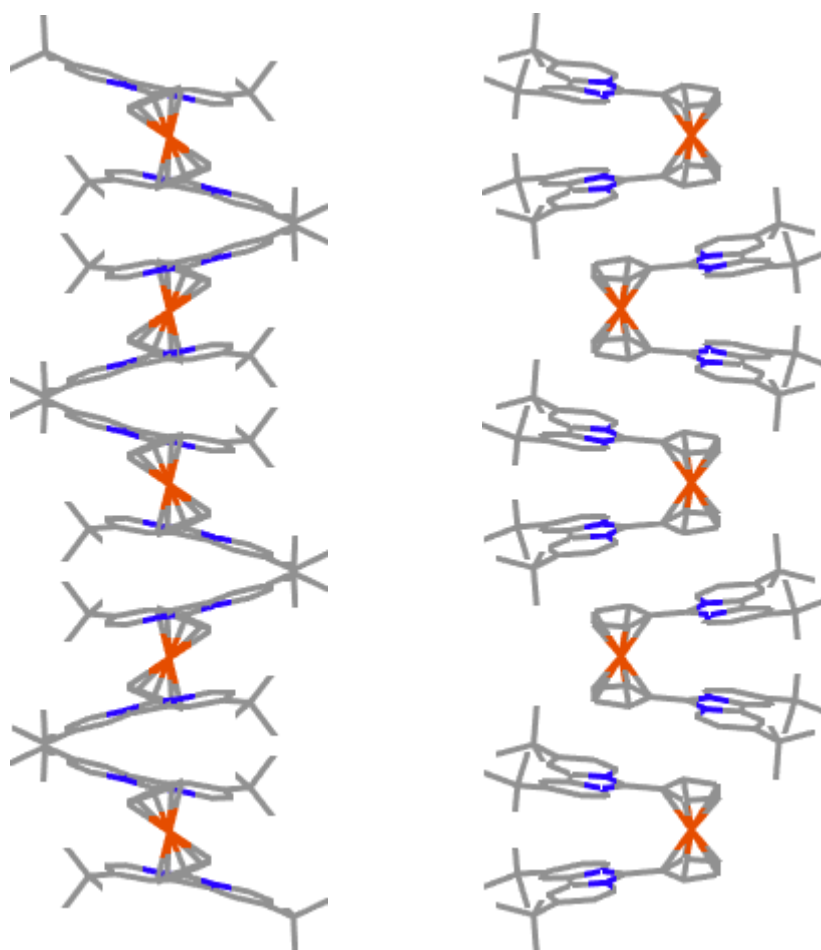


Abbildung 64 Säulenstruktur von **10a** im Festkörper, links Blickrichtung entlang der a -Achse, rechts um 90° gedreht; Wasserstoffatome und Trifluormethansulfonationen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Weitere strukturelle Details sind eine Verlängerung der exocyclischen Bindung zwischen den beiden Ringsystemen. Im freien Liganden **1** betrug ihr Wert $1.418(3) \text{ \AA}$, im Komplex **10** hat sie

sich auf 1.454(5) Å verlängert und liegt damit nur 0.01 Å unter dem Literaturwert einer C-C-Einfachbindung zwischen zwei sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen.^[42] Der N-C-N-Winkel hat sich, verglichen mit Fulvalen **1**, von 104.5(2)° auf 105.8(3)° vergrößert, was, wie in Kapitel 3.1.4 ausgeführt, für einen verringerten s-Charakter der σ-Orbitale spricht, der zusätzlich zur größeren Ladungstrennung auch zur Verlängerung der Bindung beiträgt. Ebenfalls verändert, verglichen zum freien Liganden **1**, ist der Winkel zwischen den beiden aromatischen Systemen, im Komplex **10a** beträgt er nur noch ca. 33°, eine Verkleinerung um 5° verglichen zum freien Liganden **1**.

3.2.6 Fazit

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass das gewünschte Produkt 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butylimidazolium[1,5-*a*:3,4-*d'*]dipyridin-6-yl)ferrocenbistrifluormethansulfonat (**10a**) durch die jetzt etablierte Synthese in guten Ausbeuten und hoher Reinheit zu erhalten ist. Die Reaktionszeit lässt sich eventuell noch verkürzen bzw. genauer eingrenzen, da es einzelne Versuche gab, die mit einer deutlich kürzeren Reaktionszeit als den normalerweise angesetzten 60 Stunden zur vollständigen Reaktion führten.

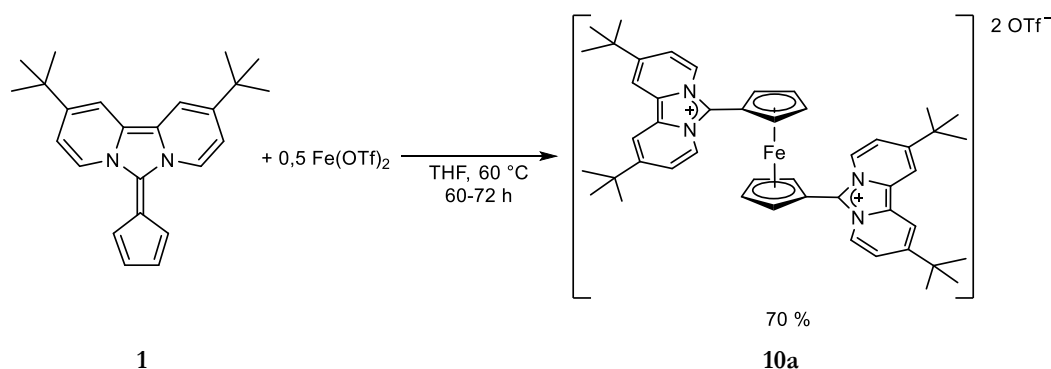


Abbildung 65 Optimierte Synthese von **10a**.

Bei der nun zur Verfügung stehenden Synthese werden Fulvalen **1** und Eisen(II)trifluormethansulfonat in Tetrahydrofuran gelöst und für einen Zeitraum zwischen 24 h und 72 h auf 60 °C unter Rühren erhitzt. Am unteren Ende dieser Zeitspanne war teilweise noch Edukt vorhanden, am oberen zeigten sich keine Komplikationen. Die am häufigsten verwendete Zeitspanne lag bei 60 Stunden. Nach der gewählten Reaktionszeit wird das Lösemittel entfernt und durch die halbe Menge an Acetonitril ersetzt, um durch Filtration über PTFE-Filter paramagnetische Verunreinigungen abzutrennen. Das vom Lösemittel befreite Filtrat wird dann aus einer Menge Tetrahydrofuran umkristallisiert, die höchstens einem Fünftel des ursprünglich eingesetzten Volumens entspricht. Das Produkt wird so in bis zu 70 % Ausbeute rein erhalten.

⁴² D. R. Lide Jr., *Tetrahedron* **1962**, *17*, 125–134.

3.3 Metallcarbonyle des 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-a:3,4-a']dipyridins (1)

3.3.1 Vorüberlegungen

Nachdem die kationischen Ferrocenkomplexe des Fulvalens **1** nun aus einer zweiwertigen Vorstufe zur Verfügung standen, stellte sich die Frage, welche Reaktivität der Ligand mit nullwertigen Vorstufen, wie Metallcarbonylen, zeigt und wie die Produkte solcher Umsetzungen aussehen. *Weiss* und *Behrens* konnten zeigen, dass Fulvene mit Eisencarbonylen zweikernige Komplexe bilden können, in denen die Cyclopentadienyleinheit η^5 und der Alkyl- bzw. Allylrest (in Konjugation mit einer Phenylgruppe) κ^1 bzw. η^3 an je ein Eisenzentrum koordinieren (siehe Abbildung 66).^[13,14]

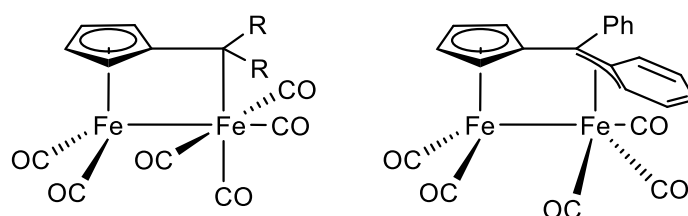


Abbildung 66 Von *Weiss* und *Behrens* unter anderem dargestellte Fulveneisencarbonylkomplexe. R = Alkyl.^[13,14]

Daher war anzunehmen, dass **1** ebenfalls an ein Eisencarbonylfragment koordinieren kann. Mögliche ein- und zweikernige Strukturen der entsprechenden Fulvaleneisencarbonyle sind in Abbildung 67 und Abbildung 68 gezeichnet.

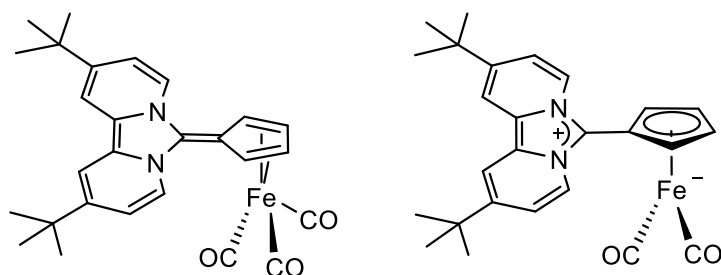


Abbildung 67 Mögliche Strukturen einkerniger Eisencarbonylkomplexe des Liganden **1**.

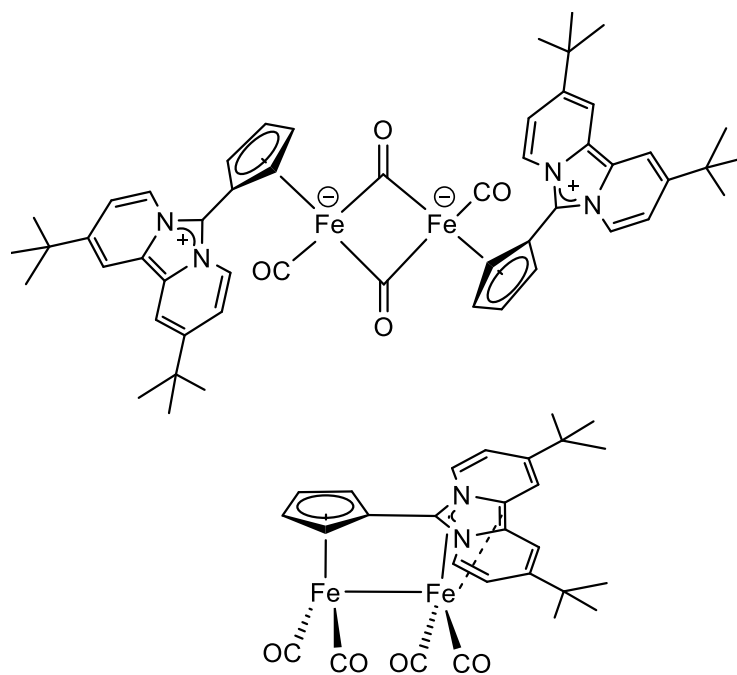


Abbildung 68 Mögliche Strukturen zweikerniger Eisencarbonylkomplexe des Liganden **1**.

All diese Strukturen scheinen unter elektronischen Gesichtspunkten plausibel, da sie durchweg der 18-Elektronen-Regel gehorchen. Außerdem stellte sich im Weiteren die Frage, ob Ligand **1** auch mit anderen Metallcarbonylen als Eisencarbonylen zur Reaktion gebracht werden kann. Ein Augenmerk lag hierbei auf Wolframcarbonylen, da ähnliche Komplexe schon von *Cotton* und *Hanson* sowie von *Kühn et al.* synthetisiert wurden (siehe Abbildung 69).^[43,44]

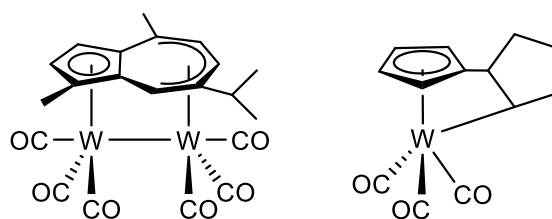


Abbildung 69 Von *Cotton* und *Hanson* (links) sowie *Kühn et al.* (rechts) dargestellte fulvalenanaloge Wolframcarbonylkomplexe.^[43,44]

3.3.2 Erste Versuche zur Synthese von Fulvaleneisencarbonylkomplexen

Als erster Schritt auf dem Weg zur Entwicklung einer Syntheseroute von Eisencarbonylkomplexen des Liganden **1** wurde untersucht, ob zwischen Eisenpentacarbonyl und Fulvalen **1** eine Reaktion eintritt. Hierzu wurden die beiden Edukte in äquimolarer Menge ohne

⁴³ F. A. Cotton, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2806–2809.

⁴⁴ F. E. Kühn, A. Capapé, A. Raith, E. Herdtweck, M. Cokoja, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 547–556.

weitere Reaktanden in einem *J.Young*®-NMR-Röhrchen in THF- d_8 zusammengegeben. Nach 20 Stunden zeigte sich im ^1H -NMR-Kontrollspektrum keinerlei Umsatz, dafür allerdings paramagnetische Linienverbreiterung, die vermutlich auf Verunreinigung oder Zersetzung des verwendeten Eisenpentacarbonyls zurückzuführen sind. Damit war klar, dass sich zwischen den beiden Reaktanden allein ohne Energiezufuhr kein Umsatz einstellt. Um die notwendige Reaktionsenergie zur Verfügung zu stellen und auch die Reaktivität des Eisenpentacarbonyls zu erhöhen, wurde damit begonnen, die Reaktionsmischung mit einer UV-Lampe niedriger Wattzahl zu bestrahlen. Tatsächlich zeigten sich hier nach 20 Stunden Bestrahlung neue Signale im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 71).

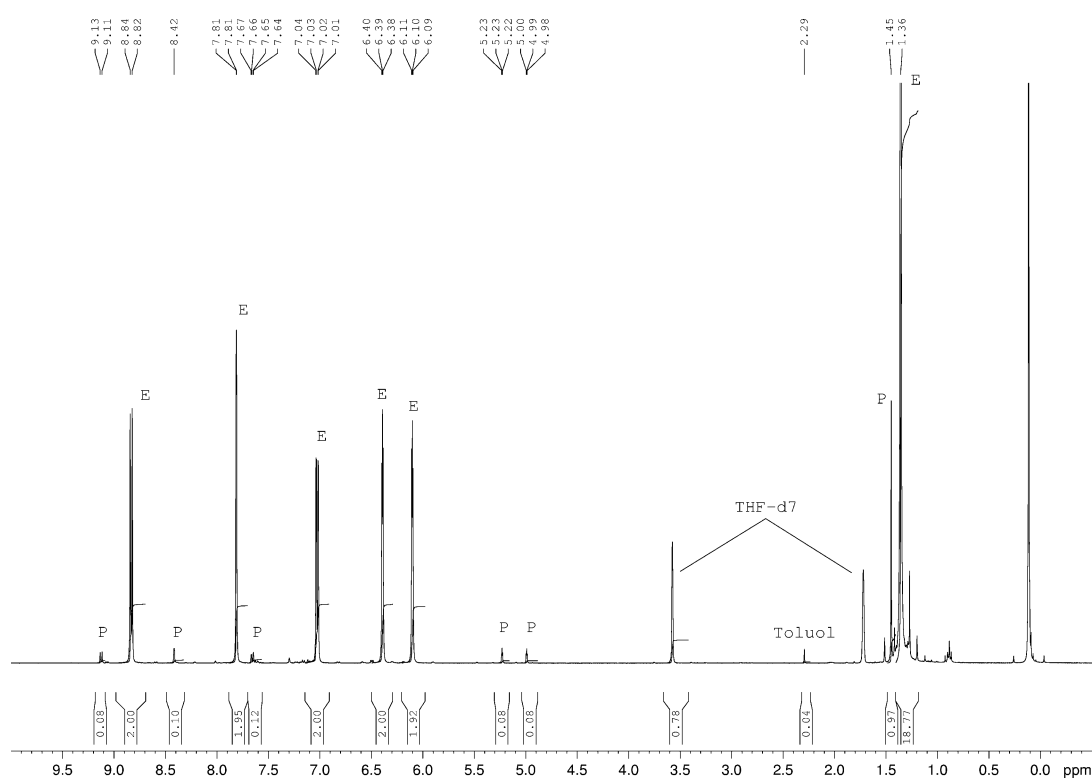


Abbildung 70 ^1H -NMR-Kontrollspektrum der Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit **1** nach UV-Bestrahlung nach 20 Stunden mit niedriger Leistung. E = Edukt; P = Produkt.

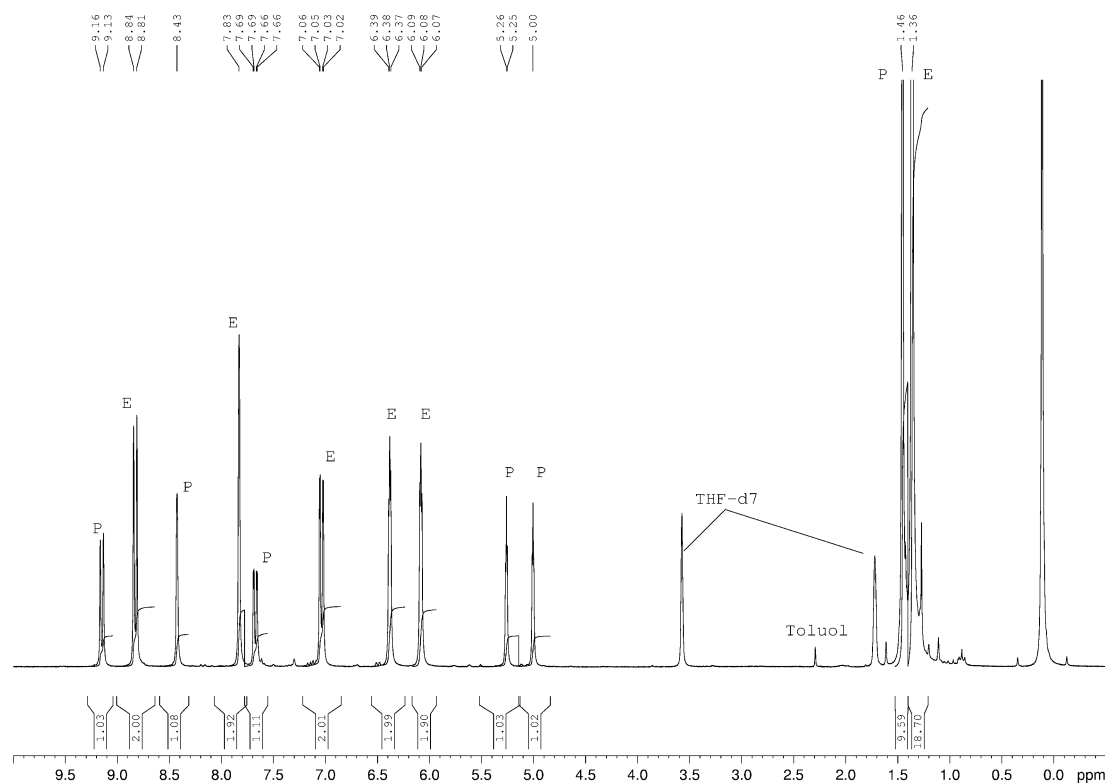


Abbildung 71 ^1H -NMR-Kontrollspektrum der Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit **1** nach UV-Bestrahlung nach weiteren 2 Stunden mit hoher Leistung. E = Edukt; P = Produkt.

Die Fortführung der Reaktion mit einer stärkeren UV-Lampe führte zu deutlich schnellerem Umsatz. Binnen zwei Stunden scheint die Reaktion beendet zu sein, bei einem ungefähren Integralverhältnis von Produkt zu Edukt von 1:1 (siehe Abbildung 71). In den folgenden neun Stunden verändert sich das ^1H -NMR-Spektrum nur noch dahingehend, dass wieder eine paramagnetische Linienverbreiterung auftritt, deren Ursache vermutlich Zersetzung des Produktkomplexes ist.

Das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum legt durch die Hochfeldverschiebung der Fünfringprotonen des Liganden nahe, dass eine neue Komplexspezies entstanden ist, die jedoch nicht dem zuvor dargestellten Ferrocenkomplex entspricht. Eine genaue Strukturaufklärung konnte zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht durchgeführt werden, da das erhaltene Rohprodukt nicht aufgereinigt werden konnte.

3.3.3 Synthese aus Eisenpentacarbonyl

Da der Verlauf des ersten Versuchs Grund zur Annahme gab, dass das erhaltene Produkt sich unter fortgesetzter UV-Bestrahlung weiter zersetzt, wurde beim nächsten Belichtungsversuch in größerer Verdünnung gearbeitet, um die Zersetzungsgeschwindigkeit herabzusetzen. Für dieses

Experiment wurde nach drei sowie sechs Tagen Bestrahlung jeweils ein weiteres Äquivalent Eisenpentacarbonyl zugegeben, da sich wieder eine paramagnetische Linienverbreiterung in den $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollspektren zeigte. Nach insgesamt 250 Stunden Reaktionszeit und doppelter Filtration über Glasfaserfilter wurde so ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes erhalten (siehe Abbildung 72).

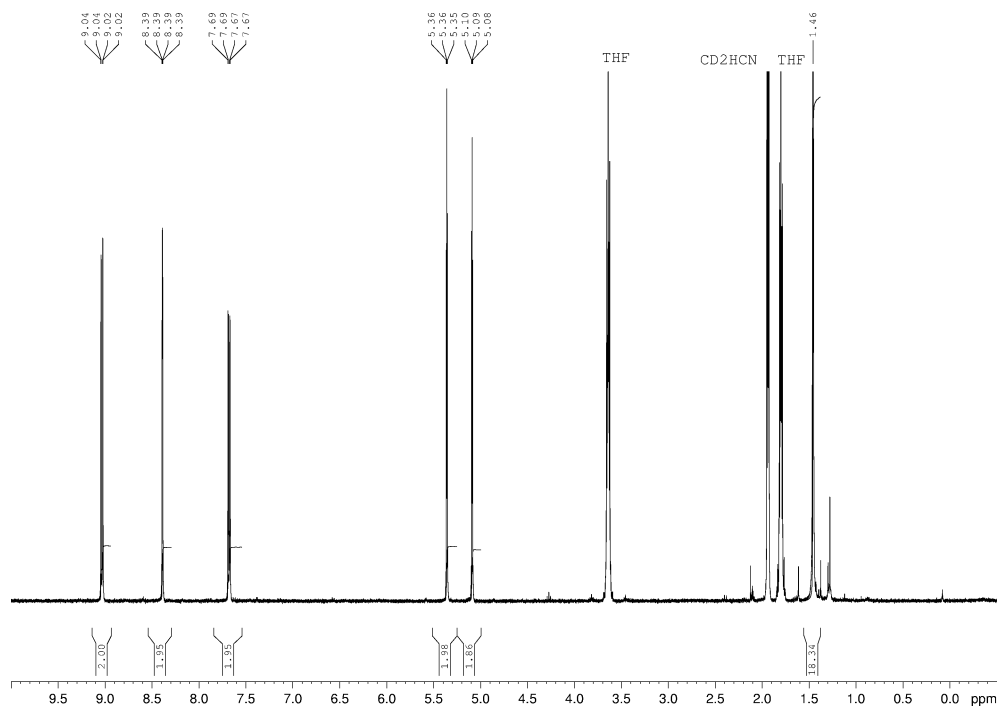


Abbildung 72 $^1\text{H-NMR}$ -Produktspektrum der belichteten Umsetzung von Fulvalen **1** und Eisenpentacarbonyl.

Auch hier ließen sich also, wie schon bei der Genese des Ferrocenkomplexes, die paramagnetischen Anteile über Filtration entfernen.

Aus der Reaktionskontrolle wurde ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall erhalten, der die Struktur des Produktes teilweise aufzuklären half. Demnach entspricht die Struktur des Komplexes keiner der vermuteten Strukturen, sondern einem zweikernigen Eisencarbonylkomplex mit nur einem Fulvalenliganden im Komplex, ohne dass dieser verbrückend wirkt (siehe Abbildung 73). Ob hingegen eine Verbrückung über die Carbonylliganden stattfindet oder aber eine Eisen-Eisen-Bindung die Metallzentren des Komplexes zusammenhält, konnte anhand dieser Strukturanalyse nicht eindeutig geklärt werden, hierfür war die Qualität des Zwillingskristalls nicht ausreichend.

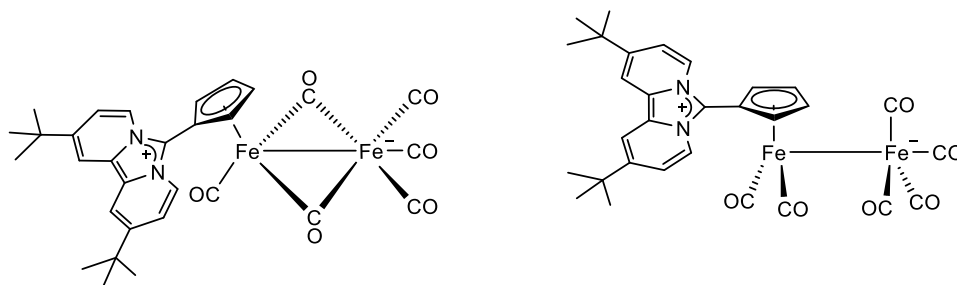


Abbildung 73 Die nach der ersten Röntgenstrukturanalyse möglichen Strukturen von **13**.

Ebensowenig konnte ein ^{13}C -NMR-Spektrum Aufklärung über die Verhältnisse in Lösung bringen, da nur ein Signal für die Carbonylgruppen zu erkennen war. Die Carbonylliganden zeigen also bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala einen schnellen Austausch ihrer Positionen.

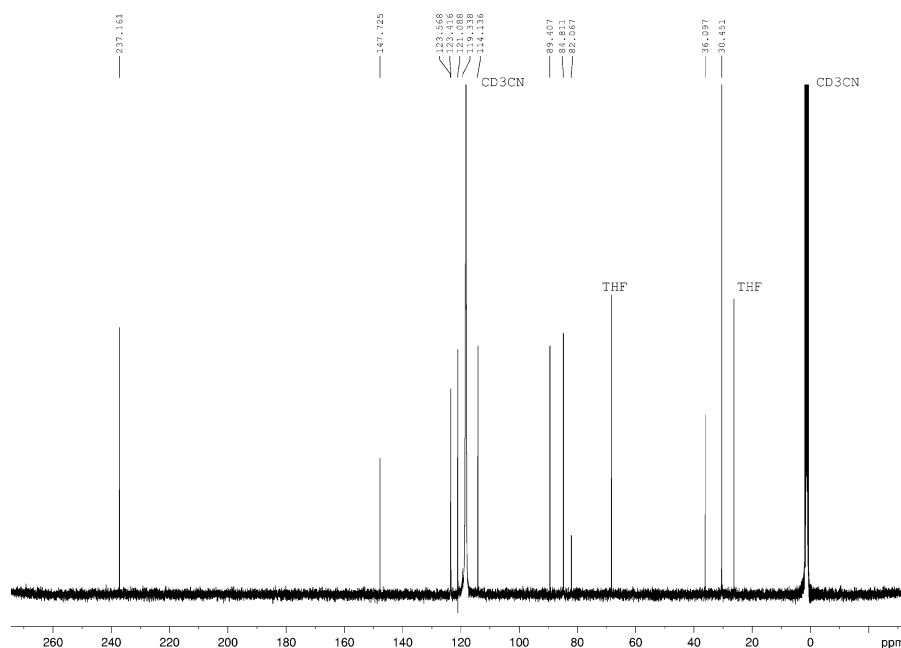


Abbildung 74 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des zweikernigen Eisen-Fulvalen-Carbonyl-Komplexes **13**.

Zwei wichtige Erkenntnisse konnten aber aus dieser Strukturanalyse gewonnen werden, auch wenn sie insgesamt nur ein Ergebnis mit eingeschränkter Verwendbarkeit lieferte: die Anzahl an Metallzentren und an Carbonylliganden, wobei der Koordinationsmodus letzterer noch mit Unsicherheit behaftet blieb. Entsprechend ergibt sich die in Abbildung 75 dargestellte prinzipielle Reaktionsgleichung.

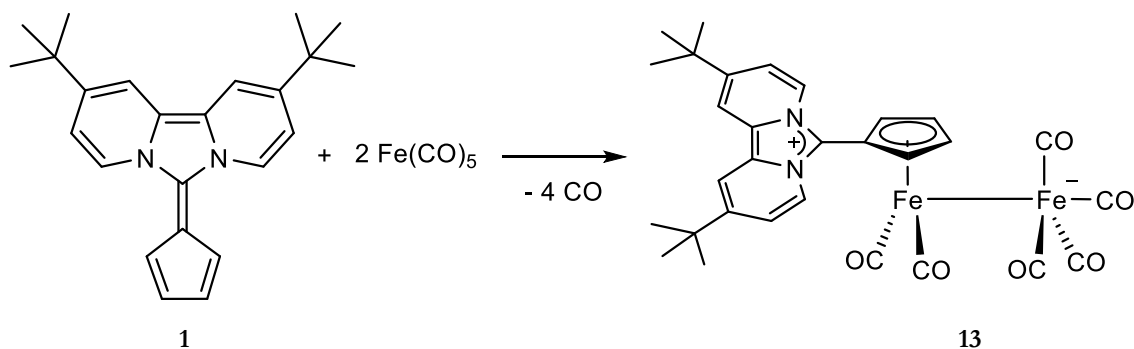


Abbildung 75 Reaktionsgleichung für die Reaktion von Fulvalen **1** mit Eisenpentacarbonyl.

In den nun folgenden Versuchen konnte also die Optimierung der Syntheseroute angegangen werden.

3.3.3.1 Konzentrationseinfluss

Die Untersuchung des Konzentrationseinflusses erbrachte widersprüchliche Ergebnisse: so waren von den drei unter, bis auf die Konzentration, identischen Bedingungen durchgeführten Reaktionen diejenigen mit der niedrigen (0.058 mol/L) und der hohen (0.174 mol/L) Konzentration nach insgesamt 34 Tagen Reaktionszeit, in denen für insgesamt 65 h bestrahlt und der CO-Überdruck nach 27 h, 36 h und 54 h abgelassen wurde, praktisch beendet. Der Versuch mit mittlerer Konzentration enthielt zu diesem Zeitpunkt noch zwischen 10-15 % Edukt.

Dieser Befund scheint nur auf den ersten Blick überraschend, widerspricht er doch scheinbar den allgemeinen Grundlagen der Reaktionskinetik. Ein Blick auf einen früheren Zeitpunkt in den Reaktionen verschärft diesen Eindruck noch, da sich hier ein ähnliches Bild bietet:

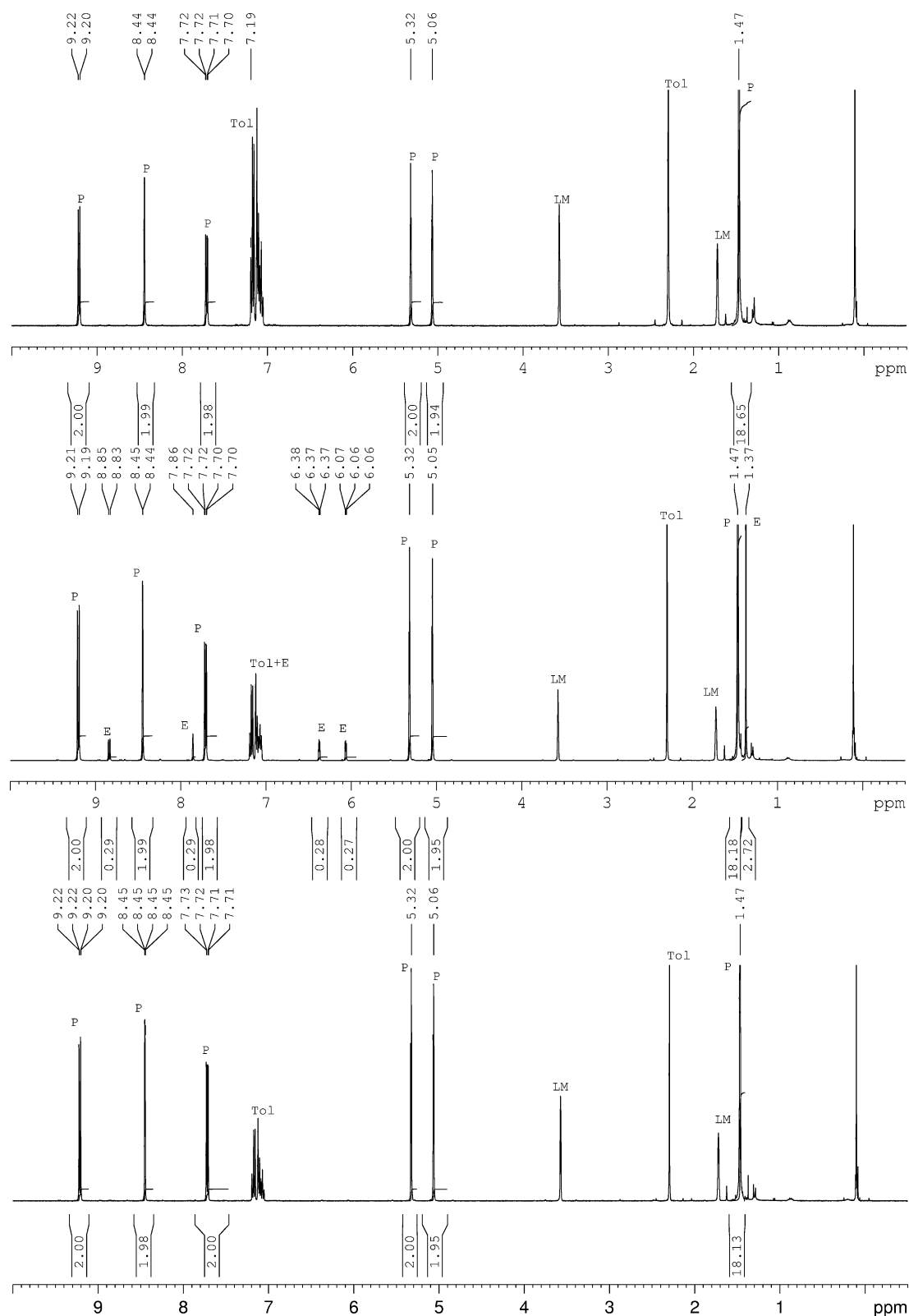


Abbildung 76 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Umsetzung von Fulvalen **1** mit 2 eq Eisenpentacarbonyl nach 65 h Belichtung binnen 34 Tagen bei unterschiedlichen Konzentrationen. P = Produkt, E = Edukt, Tol = Toluol, LM = Restprotonensignal von THF-d₈.
Unten: 0.058 mol/l; Mitte: 0.116 mol/l; Oben: 0.174 mol/l bezogen auf Ligand **1**.

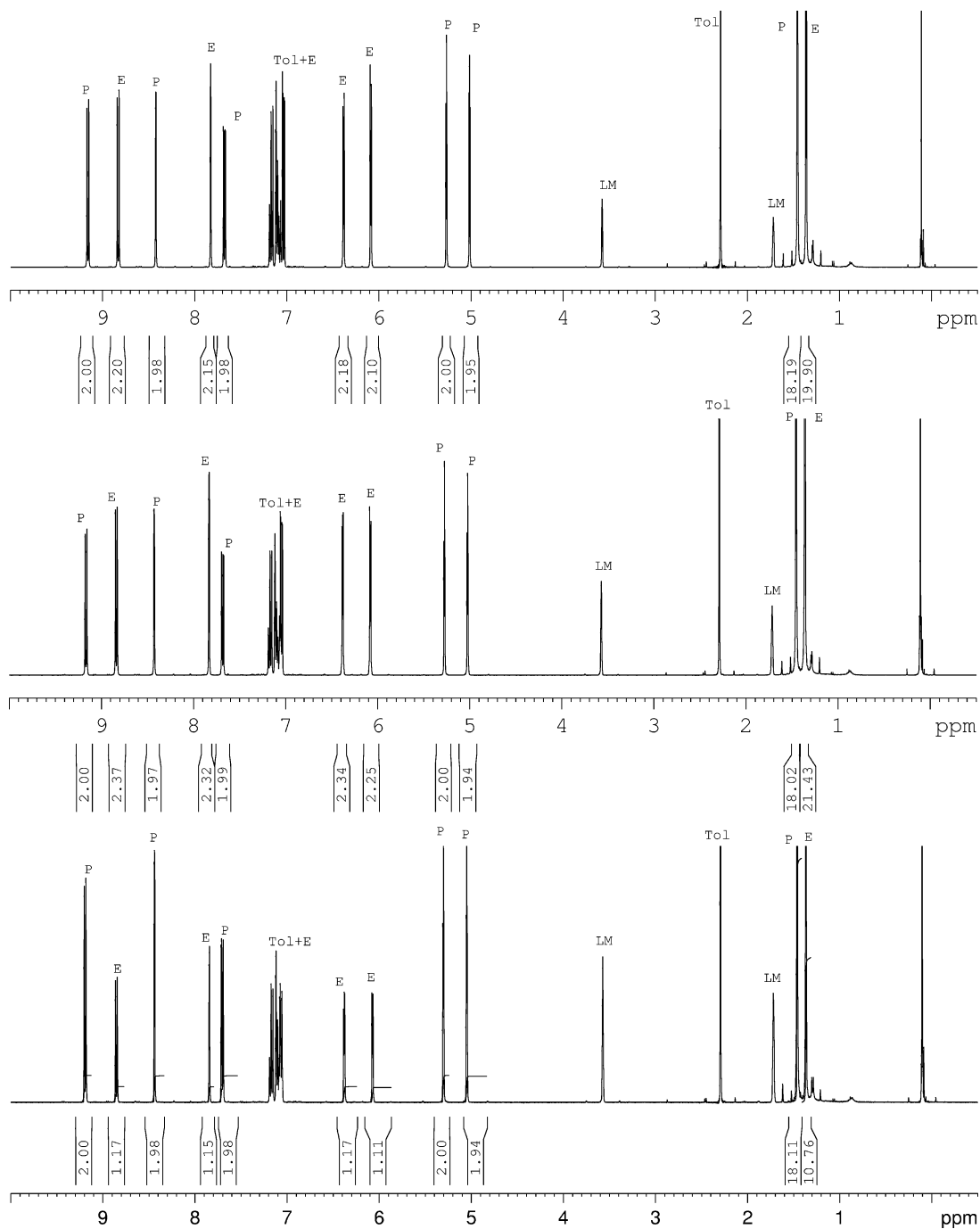


Abbildung 77 ¹H-NMR-Spektren der Umsetzung von Fulvalen **1** mit 2 eq Eisenpentacarbonyl nach 8.5 h Belichtung binnen 4 Tagen bei unterschiedlichen Konzentrationen. P = Produkt, E = Edukt, Tol = Toluol, LM = Restprotonensignal von THF-d₈.
Unten: 0.058 mol/l; Mitte: 0.116 mol/l; Oben 0.174 mol/l; bezogen auf Ligand **1**.

Wenn allerdings alle Faktoren, die die Kinetik hier beeinflussen, mit einbezogen werden, wird klar, dass eine Reihe von einfachen NMR-Versuchen keine präzisen Aussagen über den Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit liefern kann.

Zum einen sei als erstes die nicht vollständige Löslichkeit von Fulvalen **1** in THF ab einer Konzentration von ca. 0.1 mol/l genannt; sie muss daher in den Überlegungen für mittlere und höhere Konzentration als pseudokonstant betrachtet werden. Eventuell sorgt dies dafür, dass der Lösungsvorgang des Fulvalens **1** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der nicht gerührten Reaktion wird. Auch sind die möglichen Reaktionswege zum Produkt zu beachten.

Zum andern steht dem gebildeten Produktkomplex unter CO-Partialdruck die Rückreaktion zu Eisenpentacarbonyl und freiem Liganden **1** offen. Zu sehen ist dies unter anderem daran, dass sich auch bei vollständiger Lösung aller Reaktanden der Anteil an Edukt wieder erhöht, wenn die Bestrahlung unterbrochen wird. Eine schnellere Bildung des Produktes sorgt also auch für eine schneller einsetzende Rückreaktion. Ein Schema dieser Gleichgewichtsreaktionen ist in Abbildung 78 angegeben.

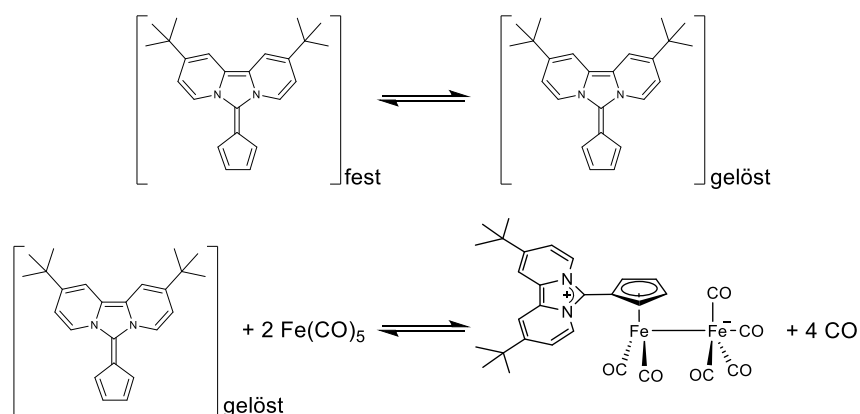


Abbildung 78 Bei der Genese des Komplex **13** ablaufende Gleichgewichtsreaktionen.

Schon mit diesen Überlegungen lässt sich erklären, warum auf der mittleren Konzentrationsstufe die Reaktion bei der angewandten Reaktionsführung am langsamsten verläuft: Bei mittlerer und höherer Einwaage ist die effektive Konzentration des Liganden **1** gleich groß. Da $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gelöst vorliegt, sollte eine höhere Konzentration davon für eine schnellere Reaktion sorgen. Da die Hinreaktion schneller verläuft als die Rückreaktion, kann dies dafür sorgen, dass der höher konzentrierte Ansatz zu Anfang schneller als der mittel konzentrierte reagiert.

Die schnellere Umsetzung bei der niedrigsten angesetzten Konzentration lässt sich mit dem niedrigeren CO-Partialdruck, den die Reaktion produziert, erklären. Alle drei Reaktionen werden in gleich kleinen *J. Young*®-NMR-Röhrchen durchgeführt und somit liegt der CO-Partialdruck bei den gewählten, höheren Konzentrationen zwei- bzw. dreimal so hoch. Es wird also bei diesen früher einen merklichen Anteil an schneller ablaufender Rückreaktion geben, der sich als verlangsamte Gesamtreaktion zeigt. Desweiteren liegt der Ligand **1** vollständig gelöst vor, steht

daher direkt zur Reaktion zu Verfügung und muss nicht erst in Lösung gebracht werden, um an der Reaktion teilzunehmen.

Alles in allem befinden sich die Ergebnisse und Beobachtungen der Konzentrationsuntersuchungen in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen.

3.3.3.2 *Belichtung*

Die Belichtungsexperimente wurden im Allgemeinen in Glasgeräten aus Borosilikatglas durchgeführt, die UV-Strahlung bis ca. 290 nm Wellenlänge passieren lassen. Vergleichsversuche mit Quarzglasgefäßen, die Wellenlängen bis ca. 250 nm passieren lassen, zeigten einen deutlich schnelleren Umsatz. Ein Drittel der eingesetzten Stoffmenge war hier schon nach zwei Stunden zum gewünschten Produkt umgesetzt. Bei der Verwendung des strahlungsdurchlässigeren Materials zeigten sich allerdings bei jeder Reaktionskontrolle paramagnetische Anteile, die jedoch durch Filtration entfernt werden konnten. Bei der Verwendung von Borosilikatglas trat dieses Phänomen nicht so stark auf. Ebenso ließ sich feststellen, dass der Anteil an Produkt nach 4.5 h sich nicht deutlich erhöht zeigte; die Reaktion war also trotz fortgesetzter Bestrahlung kaum vorangeschritten. Dieses Reaktionsverhalten in Quarzgefäßen kann mehrere Ursachen haben. Zum einen ist es möglich, dass aus Eisenpentacarbonyl sich unter starker Bestrahlung erst Dieisennonacarbonyl und dann weitergehende Zersetzungsprodukte bilden und so die Eisencarbonylvorstufe eventuell schneller zersetzt wird als das eigentliche Produkt durch Reaktion entstehen kann. Zum andern ist bekannt, dass der gebildete Eisenfulvalencarbonylkomplex **13** latent instabil ist. So zeigte sich zum Beispiel nach monatelanger Lagerung im Gefrierschrank unter Lichtausschluss wieder freier Ligand in den ¹H-NMR-Spektren. Es ist also vorstellbar, dass während der Reaktion ein Gleichgewichtszustand erreicht wird und sich der Komplex in der breitbandigeren UV-Strahlung photolytisch zersetzt. Ebenfalls möglich scheint eine thermische Zersetzung zu den Edukten aufgrund einer durch die Strahlung induzierten erhöhten lokalen Wärme. Ein dynamisches Gleichgewicht tritt auf. Aus diesen Gründen wurde nicht weiter mit Quarzglas gearbeitet, sondern die längeren aber sanfteren Reaktionsbedingungen in Borosilikatglas gewählt.

Bei den anfänglichen Untersuchungen mit nur leichtem Überschuss an Eisenpentacarbonyl stellte sich heraus, dass die Umsetzung der letzten 10 Prozent Edukt mindestens so lange benötigt wie die der ersten 90 Prozent. Ob dies nun auf einen sich ausbildenden quasistationären Zustand oder aber nur der starken Abnahme an Eduktkonzentration zurückzuführen ist, lässt sich bisher nicht sagen, vermutlich tragen aber beide Faktoren dazu bei. Auch verlangsamte sich die

Reaktion beim Hochskalieren in den präparativen Maßstab deutlich. Hierfür ist wahrscheinlich zum einen die dickere Gefäßwand und damit einhergehende Abschwächung der UV-Strahlung verantwortlich, sowie zum andern das verkleinerte Verhältnis von Reaktionsvolumen zu bestrahlter Oberfläche. Ebenso war beim Wechsel der UV-Lampe bei sonst identischen Parametern eine deutliche Zunahme der Reaktionsdauer feststellbar. Um all diesen Effekten entgegenzuwirken, wurde der Anteil an Eisenpentacarbonyl sukzessive auf 20 Äquivalente erhöht, nachdem der Einsatz von vier Äquivalenten nicht zu einer deutlichen Beschleunigung der Reaktion führte.

Die Reaktionsdauer konnte so von über einer Woche auf zwei bis drei Tage gesenkt werden.

3.3.3.3 Lösemiteleinfluss

Eine weitere Frage war, ob die Umsetzung zum Fulvaleneisencarbonylkomplex **13** eine Lösemittelabhängigkeit zeigt. Es gilt als gesichert, dass Eisencarbonyl ein Molekül Kohlenmonoxid aus ihrer ersten Ligandensphäre abspalten können, um dann die leere Koordinationsstelle mit einem Molekül THF zu besetzen.^[45] Für Acetonitril ist ein ähnliches Phänomen beschrieben.^[46] Daher wurde die Eignung beider Lösemittel als Reaktionsmedium getestet. Die Reaktion verlief in beiden Fällen erfolgreich und führte zum identischen Produkt. Ein späterer Vergleich der Reaktion in THF-d₈ und Acetonitril-d₃ unter fast identischen Bedingungen mit 20 Äquivalenten Eisenpentacarbonyl zeigte sowohl nach 20 Stunden als auch 40 Stunden praktisch gleichen Umsatz. Nach dieser Zeit war die Reaktion in THF zu 99 % abgeschlossen, wohingegen in Acetonitril noch 2-3 % Edukt enthalten waren. Diese geringe Varianz kann schon durch kleine Unterschiede in der Einwaage der Reaktanden bewirkt werden, daher können im getesteten Konzentrationsbereich (ca. 0.06 mol/l) die beiden Lösemittel als gleich geeignet betrachtet werden. Höhere Konzentrationen, in denen die limitierte Löslichkeit des Fulvalens **1** in THF einen Einfluss nehmen könnte, wurde aufgrund der Ergebnisse in Abschnitt 3.3.3.1 nicht untersucht.

Ein weiterer Versuch der Umsetzung wurde in Benzol-d₆ mit 2.2 Äquivalenten Eisenpentacarbonyl durchgeführt. Hierbei zeigte sich 138 Stunden lang eine stetige Abnahme der Eduktsignale sowie das Auftauchen von Produktsignalen, die bis zum Ende hin wieder verschwinden, wobei sich gleichzeitig ein Niederschlag zeigt. Die Bestrahlung wurde dennoch für weitere 94 Stunden fortgeführt. Bis dahin hatte sich der Anteil an Edukt in der Lösung halbiert

⁴⁵ F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3438–3443.

⁴⁶ S. K. Nayak, G. J. Farrell, T. J. Burkey, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2236–2242.

und schien auch nicht weiter zu sinken. Abdekantieren des Lösemittels und Auflösen des Rückstandes in Acetonitril- d_3 zeigte, dass das gewünschte Produkt entstanden ist.

Benzol ist daher als Lösemittel für die photolytische Reaktion weniger geeignet als THF oder Acetonitril. Bei Letzteren zeigt sich nach der gleichen Zeit unter identischen Bedingungen eine Abnahme des Eduktes um 80 %, bei Benzol nur um 50 %. Vermutlich wird ein zu großer Anteil der UV-Strahlung durch die Benzolmoleküle absorbiert und kann so nicht zur Reaktion beitragen. Eventuell könnten Benzol oder ähnliche Lösemittel aber geeignet sein, um die Reaktion in Quarzgefäßen durchzuführen, da hierdurch die ansonsten zu intensive Strahlung abgeschwächt werden kann. Allerdings wurde diese These noch nicht experimentell überprüft.

3.3.3.4 Thermische Reaktionsführung

Von Interesse war auch die Frage, ob sich die Umsetzung von Fulvalen **1** mit Eisenpentacarbonyl nur unter photolytischen Bedingungen bewerkstelligen lässt oder auch ein thermischer Reaktionspfad offen steht. Die Versuche hierzu wurden in THF bei 60 °C durchgeführt. Nach 66 Stunden Reaktionszeit wurde eine erste Reaktionskontrolle durchgeführt. Diese zeigte ca. 20 % Umsatz zum gewünschten Produkt. Nach insgesamt 15 Tagen Reaktionszeit zeigten sich paramagnetische Verunreinigungen sowie noch ca. 20 % Edukt. Vor allem wegen der deutlich langsameren Reaktionsgeschwindigkeit wurde diese Art der Umsetzung nicht weiter untersucht. Die Erkenntnis, dass das gewünschte Produkt auch auf thermischem Wege zugänglich ist, war grundsätzlich zufriedenstellend.

Allerdings muss festgehalten werden, dass der photolytische Reaktionsweg Vorteile bietet. Zum einen verläuft die Reaktion deutlich schneller, zum andern bilden sich bei der Verwendung von Borosilikatglas weniger bis keine paramagnetischen Verunreinigungen, die abgetrennt werden müssen. Vermutlich setzen bei der thermischen Reaktionsführung Zersetzungsprozesse der Eisencarbonylvorstufen ein, die für das Entstehen paramagnetischer Verunreinigungen verantwortlich sind.

3.3.3.5 Dieisennonacarbonyl als Metallvorstufe

Eisenpentacarbonyl liegt bei Standardbedingungen als Flüssigkeit vor, eine Tatsache, die sowohl Vor- als auch Nachteile hat. Um bei Bedarf ein festes Edukt für die vorliegende Umsetzung zur Verfügung zu haben, wurde untersucht, ob die Reaktion auch ausgehend von Dieisennonacarbonyl durchführbar ist.

Der photolytische Versuch wurde im NMR-Maßstab mit THF-d₈ als Lösemittel und 1.1 Äquivalenten Dieisennonacarbonyl durchgeführt. Es zeigt sich ein der Umsetzung mit Eisenpentacarbonyl sehr ähnliches Bild. Die Lage der Produktpeaks entspricht den chemischen Verschiebungen aus diesen Versuchen. Damit führt die Reaktion zum gleichen Produkt. Nach 132 Stunden Belichtung war der Anteil an Edukt auf ca. 10 % abgefallen (siehe Abbildung 79). Auch wurde die Reaktion immer langsamer. Binnen der letzten 45 von insgesamt 340 Stunden Reaktionszeit zeigten sich so geringe Veränderungen im ¹H-NMR-Spektrum, dass der Versuch ohne Vollumsatz beendet wurde.

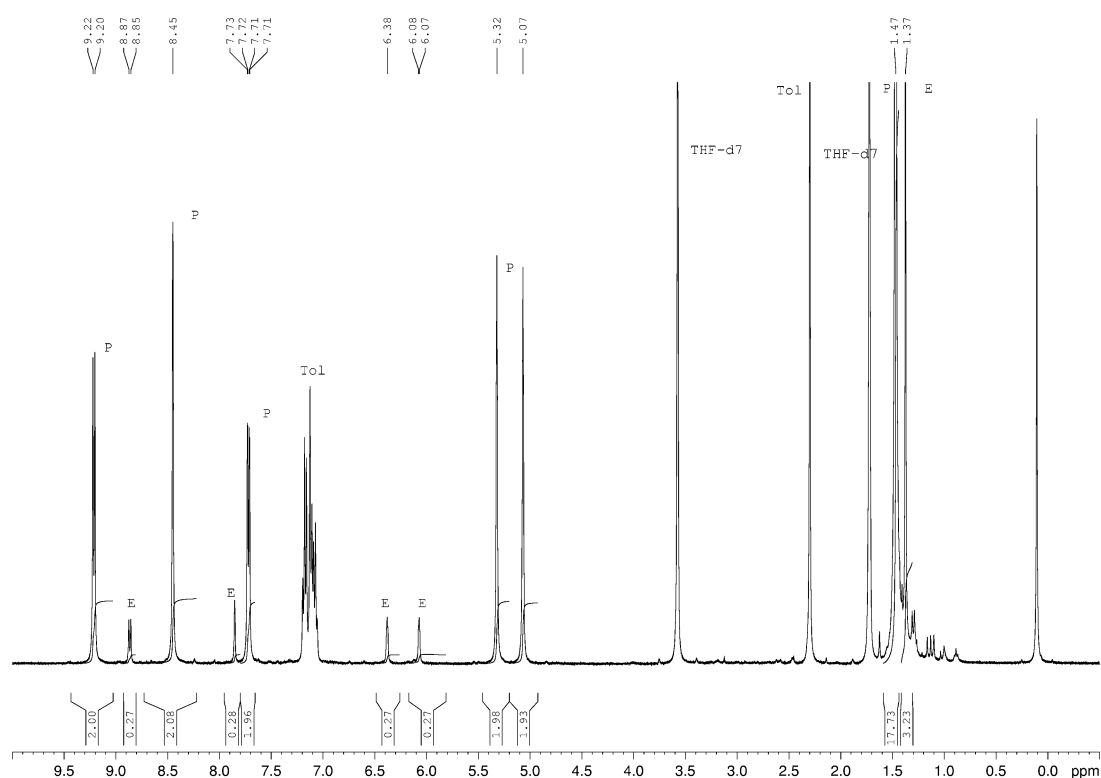


Abbildung 79 ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung von Fulvalen **1** mit Dieisennonacarbonyl nach 132 h Belichtung.

P = Produkt; E = Edukt; Tol = Toluol.

Der thermische Versuch wurde im NMR-Maßstab in THF-d₈ und mit 1.1 Äquivalenten Dieisennonacarbonyl bei 40 °C bis 45 °C durchgeführt. Hierbei zeigte sich nach 115 Stunden Erhitzen und unregelmäßiger Belüftung bei ca. 20 % Umsatz die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes (siehe Abschnitt 3.3.3.6), der durch Zugabe eines weiteren Äquivalents Dieisennonacarbonyl weiter zur Produktseite hin verschoben werden konnte. Nach weiteren 160 Stunden bei 45 °C ist ein Zustand erreicht, in dem die Reaktion zum Produkt so verlangsamt ist, dass wiederum vom Erreichen eines Gleichgewichtszustandes gesprochen werden kann. Nach Filtration zur Entfernung der paramagnetischen Anteile wurde das in Abbildung 80 abgebildete

Spektrum erhalten. Es zeigt die Umsetzung zum gewünschten Produkt bei noch ca. 12 % Eduktanteil.

Ein weiterer Versuch der thermischen Umsetzung wurde in Benzol- d_6 bei 40 °C durchgeführt. Auch hier zeigt sich nach über 110 Stunden Reaktionszeit die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes, allerdings bei einem Umsatz von ca. 33 %. Es erfolgte Zugabe eines zweitens Äquivalentes Dieisennonacarbonyls. Kurz danach verschwanden die Signale des Produktes aus dem Spektrum und es bildete sich ein Niederschlag. Die Reaktion wurde dennoch für 160 Stunden weitergeführt (addierte Reaktionszeit damit 270 Stunden); zu diesem Zeitpunkt waren nur noch 10 % Edukt vorhanden (siehe Abbildung 80). Am Ende wurde das Lösemittel dekantiert und der Rückstand in Acetonitril- d_3 wieder aufgenommen. Nach Filtration zur Abtrennung der paramagnetischen Anteile wurde das gewünschte Produkt NMR-spektroskopisch identifiziert.

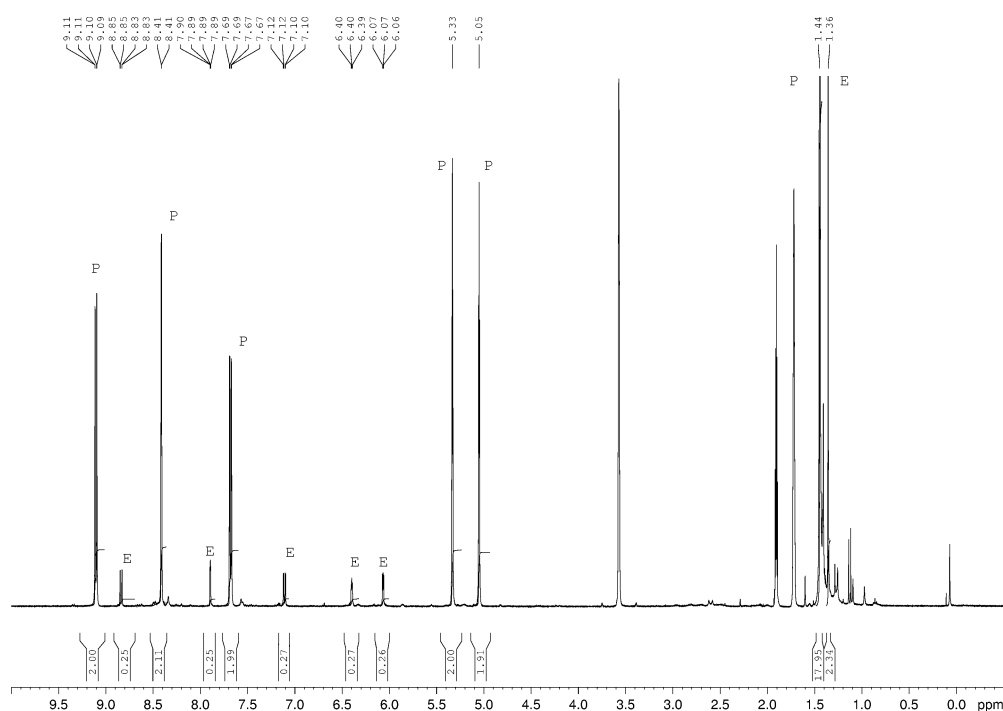


Abbildung 80 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von Fulvalen **1** mit Dieisennonacarbonyl nach 275 h bei 45 °C.

P = Produkt; E = Edukt.

Damit ist erwiesen, dass der Fulvaleneisencarbonylkomplex **13** sowohl thermisch als auch photolytisch aus Dieisennonacarbonyl zugänglich ist.

Zwar wäre Dieisennonacarbonyl in Anbetracht seiner geringeren Giftigkeit und der einfacheren Handhabung als Feststoff die besser geeignete Vorstufe. Da aber in den bisherigen Untersuchungen festgestellt wurde, dass die Reaktion nur mit einem großen Überschuss an

Metallcarbonylvorstufe zügig vollständig abläuft, war der deutlich höhere Preis von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sowie die längere Reaktionsdauer letztendlich dafür ausschlaggebend, dass weiter mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gearbeitet wurde.

3.3.3.6 Reversibilität der Bildungsreaktion

Nach monatelanger Lagerung des Carbonylisenkomplexes **13** bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ unter Inertbedingungen stellte sich bei der Überprüfung der Probe heraus, dass in der Zwischenzeit wieder Fulvalen **1** freigesetzt wurde. Ebenso wurde bei Bildungsreaktionen im NMR-Maßstab, die für längere Zeit ohne Druckausgleich pausiert wurden, festgestellt, dass sich danach die Integralverhältnisse zwischen Produkt **13** und Edukt **1** hin zu Fulvalen **1** verschoben hatten. Dies war Anlass zur Vermutung, dass die Bildungsreaktion unter Kohlenmonoxidatmosphäre zumindest teilweise reversibel ist und es im Laufe der Bildungsreaktion zu quasi-stationären Zuständen kommen kann, wenn der CO-Druck groß genug ist. Um die These der Reversibilität zu überprüfen, wurde Carbonylisenkomplex **13** unter 10 bar CO-Druck gesetzt. Binnen Minuten zeigte die Reaktionsmischung einen Farbwechsel weg vom braunroten Farbton des Fulvalencarbonylisenkomplexes **13** hin zur Bordeaux-Farbe des Fulvalens **1**.

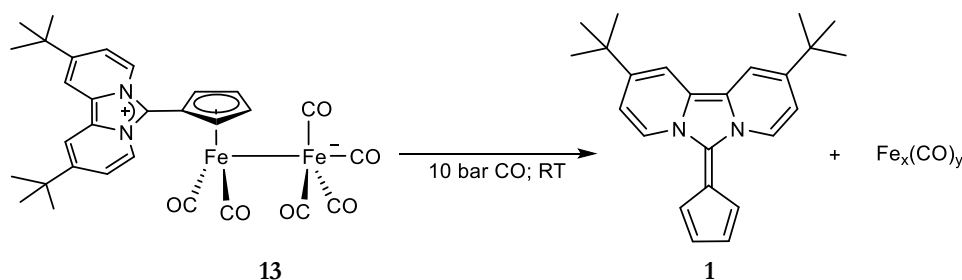


Abbildung 81 Rückreaktion der Bildung von **13**.

Ein ^1H -NMR-Kontrollspektrum am nächsten Morgen zeigte, dass sich nur noch kleine Restmengen von Komplex **13** in der Lösung befanden. Daneben wurde hauptsächlich freier Ligand **1** beobachtet. Die entstehende Eisencarbonylspezies wurde nicht näher bestimmt (siehe Abbildung 82 und Abbildung 83).

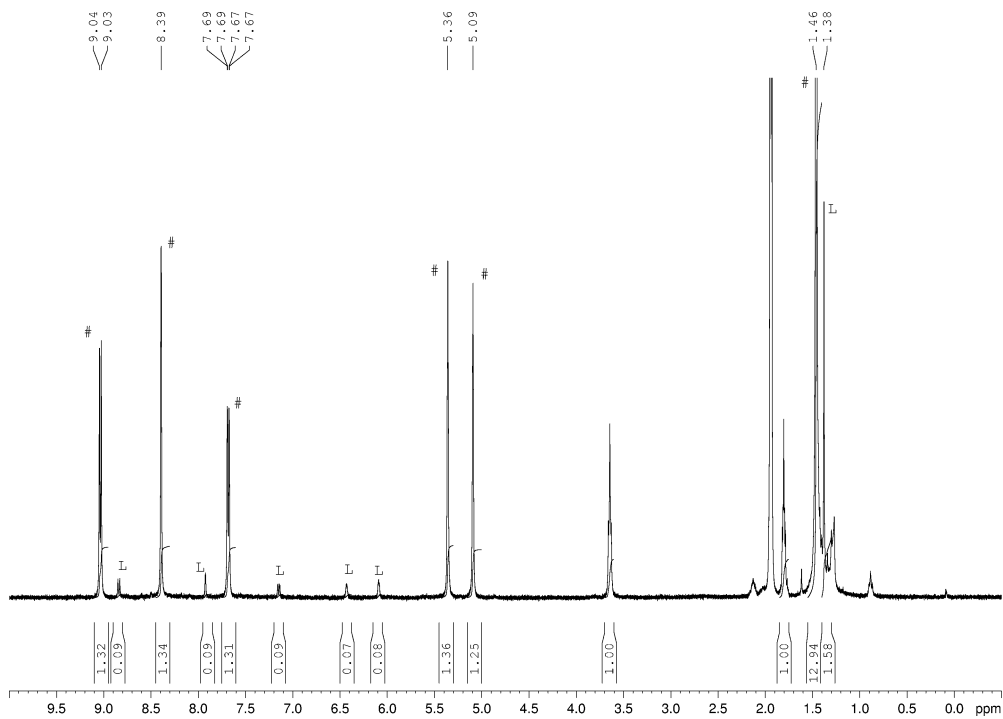


Abbildung 82 ^1H -NMR-Spektrum vor Anlegen des CO-Überdruckes.

= Carbonylisenkomplex **13**, L = Fulvalen **1**.

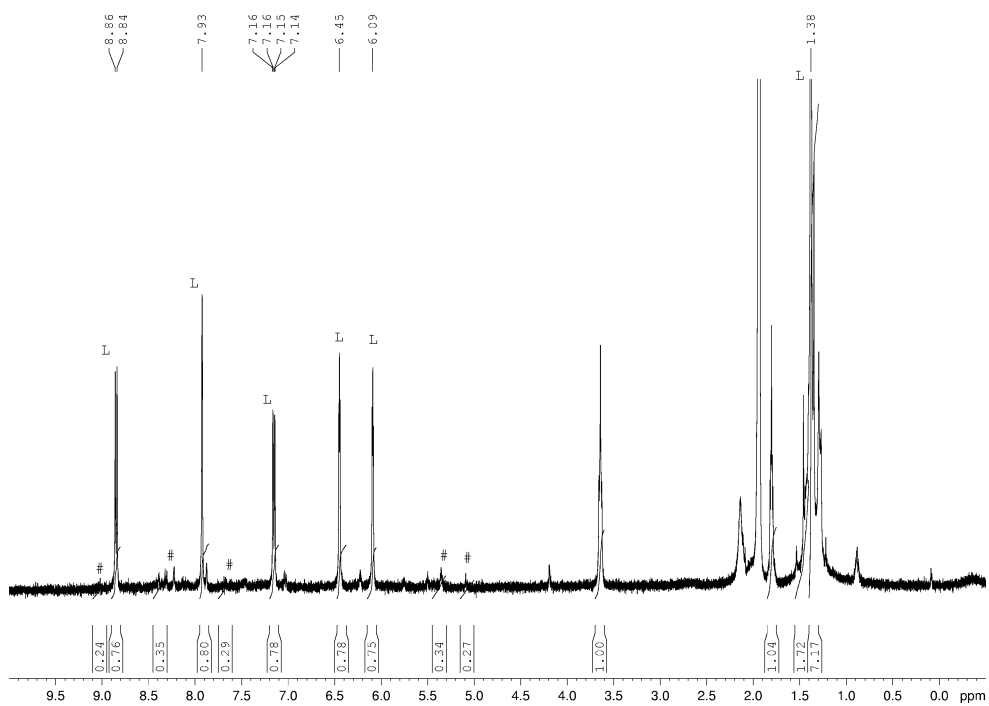


Abbildung 83 ^1H -NMR-Spektrum nach Anlegen des CO-Überdruckes.

= Carbonylisenkomplex **13**, L = Fulvalen **1**.

3.3.3.7 Struktur des Fulvaleneisencarbonylkomplexes **13**

Fulvaleneisencarbonylkomplex **13** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Komplexmoleküle. Nachdem die erste erhaltene Molekülstruktur die Frage nicht beantworten konnte, ob im Festkörper zwei der Carbonylliganden verbrückend μ^2 -koordinieren, konnte mit Hilfe einer weiteren Röntgenstrukturanalyse diese Frage beantwortet werden. Im Kristall sind die CO-Gruppen jeweils nur an einem Eisenkern gebunden und stehen antiperiplanar zueinander, wobei sich eine leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Struktur des Tetracarbonylisenfragmentes bzw. eine leicht verzerrte Klavierstuhlgeometrie der Halbsandwichereinheit zeigen.

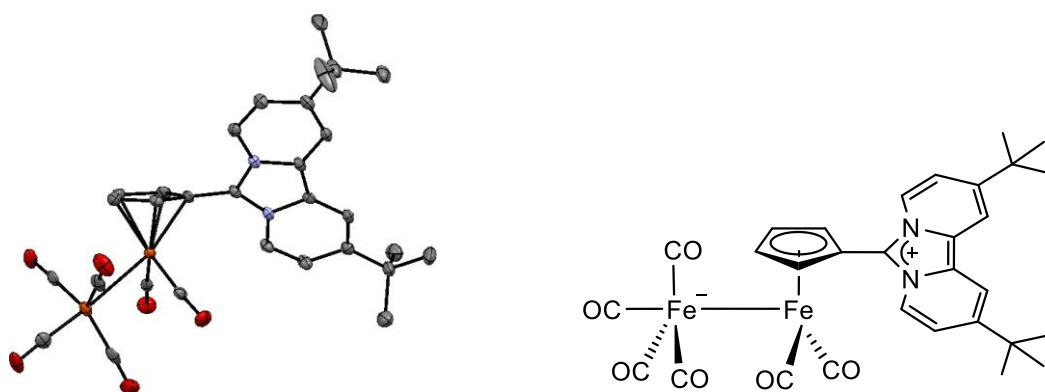


Abbildung 84 Struktur des Eisencarbonylkomplexes **13** im Festkörper unter Auslassung des zweiten Moleküls in der asymmetrischen Einheit; links Molekülstruktur, rechts Strukturformel.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Orientierung der beiden Komplexmoleküle in der asymmetrischen Einheit zueinander (siehe Abbildung 85): das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment des einen Moleküls orientiert sich so, dass zwei der drei äquatorialen Carbonylliganden über dem Bipyridosystem des anderen stehen, in einem Abstand von 3.04 / 3.14 Å bzw. 3.33 / 3.31 Å zwischen den Sauerstoffatomen und der Ebene des aromatischen Systems. Die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen des Bipyridosystems und den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen sind größer, sie liegen alle außerhalb der addierten Van-der-Waals-Radien. Die axiale Carbonylgruppe, die zur nächsten asymmetrischen Einheit zeigt, hat von der Ebene dieses aromatischen Systems einen Abstand von 2.92 Å. Auch unterschreitet die Distanz zwischen dem Sauerstoffatom und einem Brückenkohlenstoffatom des Imidazolringes die addierten Van-der-Waals-Radien der beiden Elemente. An dieser Stelle kann also von einer Interaktion der π -Systeme des Bipyridoliganden und des Carbonylliganden gesprochen werden. Allerdings dürfen in dieser Betrachtungsweise elektrostatische Effekte nicht vernachlässigt werden. Die exocyclische Bindung hat im Eisencarbonylkomplex **13** eine Länge von 1.442(6) Å und ist damit

im Vergleich zum Fulvalen **1**, in dem die Länge 1.418(3) Å beträgt, verlängert, wenn auch nicht ganz so stark wie im Ferrocenkomplex **10a** mit 1.454(5) Å. Dennoch spricht diese Verlängerung auch hier für eine deutliche Ladungstrennung zwischen den beiden aromatischen Systemen des Liganden. In Anbetracht der Orientierung der Moleküle im Kristall kann davon ausgegangen werden, dass die negative Ladung nicht nur am Cyclopentadienyling lokalisiert ist, sondern auch ein großer Anteil am $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment. So kann das dimere Arrangement in der asymmetrischen Einheit nicht nur als Folge einer Interaktion der π -Systeme betrachtet werden, sondern auch als Folge von intermolekularen Coulomb-Interaktionen zwischen dem formal negativ geladenen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment und der positiv geladenen Bipyridoeinheit.

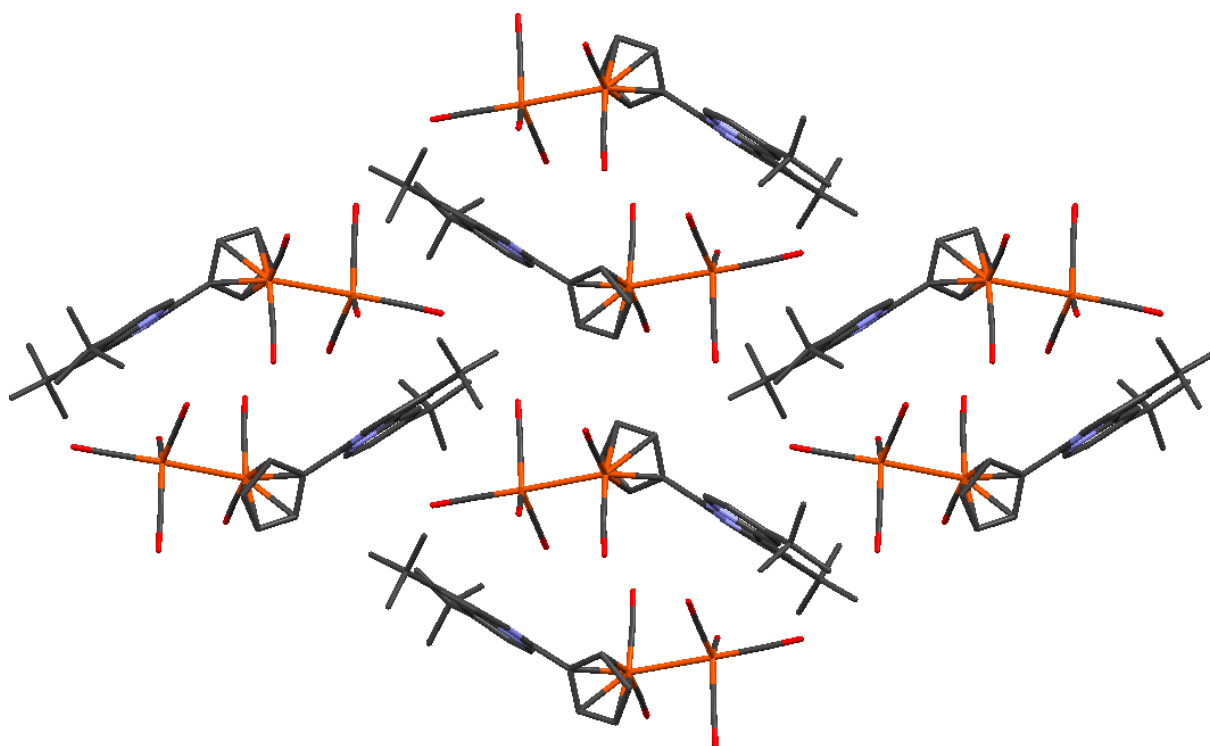


Abbildung 85 Rhombische Struktur von **13** im Festkörper, Richtung b-Achse;
Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Der N-C-N-Winkel beträgt $105.4(3)^\circ$ und ist damit ungefähr gleich groß wie in **10a**. Dort beträgt sein Wert $105.8(3)^\circ$. Verglichen mit Fulvalen **1** ist er etwas vergrößert, dort beträgt sein Wert $104.5(2)^\circ$. Diese Aufweitung des Winkels unterstreicht noch einmal die im Komplex **13** vergrößerte Ladungstrennung verglichen mit dem freien Liganden **1**.

Die Abstände des Eisenatoms zu den Kohlenstoffen des Cyclopentadienytringes weisen alle sehr ähnliche Werte auf, und zeigen damit klar eine η^5 -Koordination des Cp-Ringes. Sie liegen zwischen 2.102(4) Å und 2.129(4) Å.

Das ^{13}C -Kernresonanzspektrum in THF-d_8 zeigt für die Carbonylliganden bei Raumtemperatur nur ein Signal bei 236.0 ppm und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ein stark verbreitertes Signal bei 238.6 ppm. Die Koaleszenztemperatur ist also noch nicht erreicht. In Lösung kann damit von einer dynamischen Struktur ausgegangen werden, in der alle Carbonylliganden ständig ihre Positionen tauschen.

In Abbildung 86 ist das IR-Spektrum von **13** abgebildet. Zwischen 1989 cm^{-1} und 1717 cm^{-1} sind 6 CO-Valenzschwingungen des Komplexes zu sehen; die Bande bei 1660 cm^{-1} wird der C-N-Doppelbindung aus der Imidazoliumeinheit zugeordnet.

Für die niedrigen Wellenzahlen der CO-Schwingungen sind zwei Erklärungen denkbar: zum einen ist auf das $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}$ -Fragment im Speziellen und Carbonylliganden im Allgemeinen aufgrund der π -Akzeptoreigenschaft ein großer Anteil der negativen Ladung verteilt, die der Ladung des kationischen Imidazoliumteils gegenübersteht. Zum andern wird auf der IR-Zeitskala im Feststoff der dynamische Charakter der Carbonylliganden aufgelöst und sie so in verbrückenden Positionen, die entsprechend verringerte Wellenzahlen zur Folge haben, eingefroren.

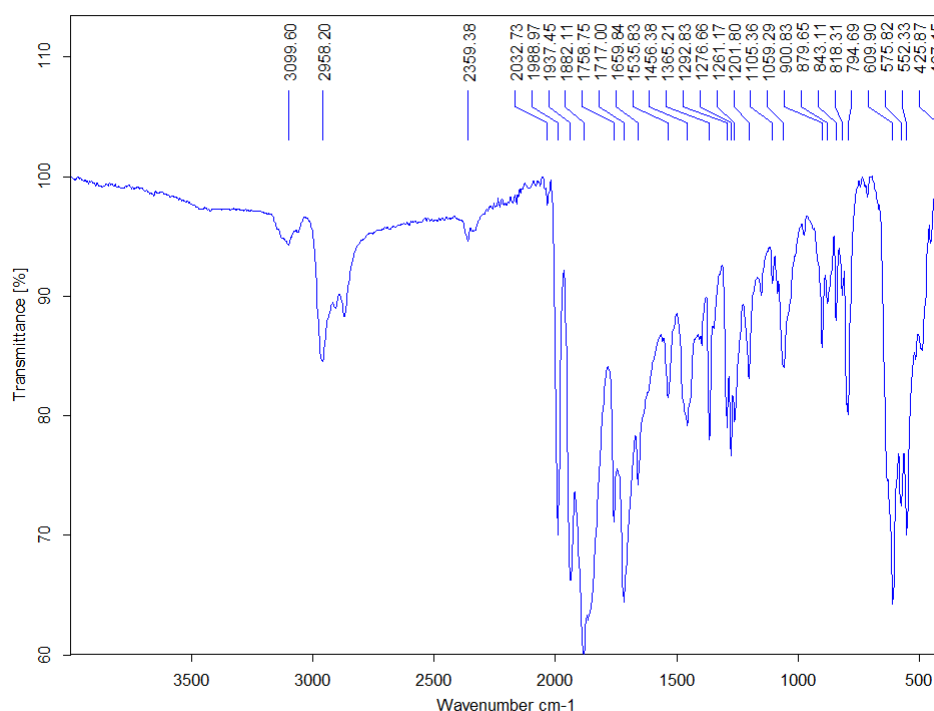


Abbildung 86 ATR-IR-Spektrum von **13**.

Der Eisen-Eisen-Abstand im Molekül **13** beträgt $2.744(1)\text{ \AA}$ und liegt damit sowohl innerhalb der von *Pauling* gegebenen Bandbreite für Eisen-Eisen-Einfachbindungen von 2.40 \AA bis 2.80 \AA als

auch unterhalb des von *Tatewaki et al.* berechneten effektiven Atomradius (r_{car}), der für Eisen mit 3.13 \AA angegeben wird.^[47,48]

Der Winkel zwischen den beiden Ringsystemen beträgt im Mittel 54.9° , eine deutliche Erhöhung sowohl verglichen mit Fulvalen **1** als auch Ferrocenkomplex **10a**. Vermutlich sind Packungseffekte im Kristall für diese stark erhöhte Verdrillung verantwortlich.

3.3.4 Synthese von Fulvalenwolframcarbonylkomplexen

Eine weitere interessante Metallcarbonylvorstufe, die mit vielfältigen Liganden kombiniert wurde, ist Hexacarbonylwolfram. Um grundsätzlich festzustellen, ob sich Fulvalen **1** auch mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$ umsetzen lässt, wurde es mit zwei Äquivalenten $[\text{W}(\text{CO})_6]$ für 16 Tage auf 60°C in THF-d_8 erhitzt. Das Kontrollspektrum zeigt die Entstehung einer neuen Spezies (siehe Abbildung 87).

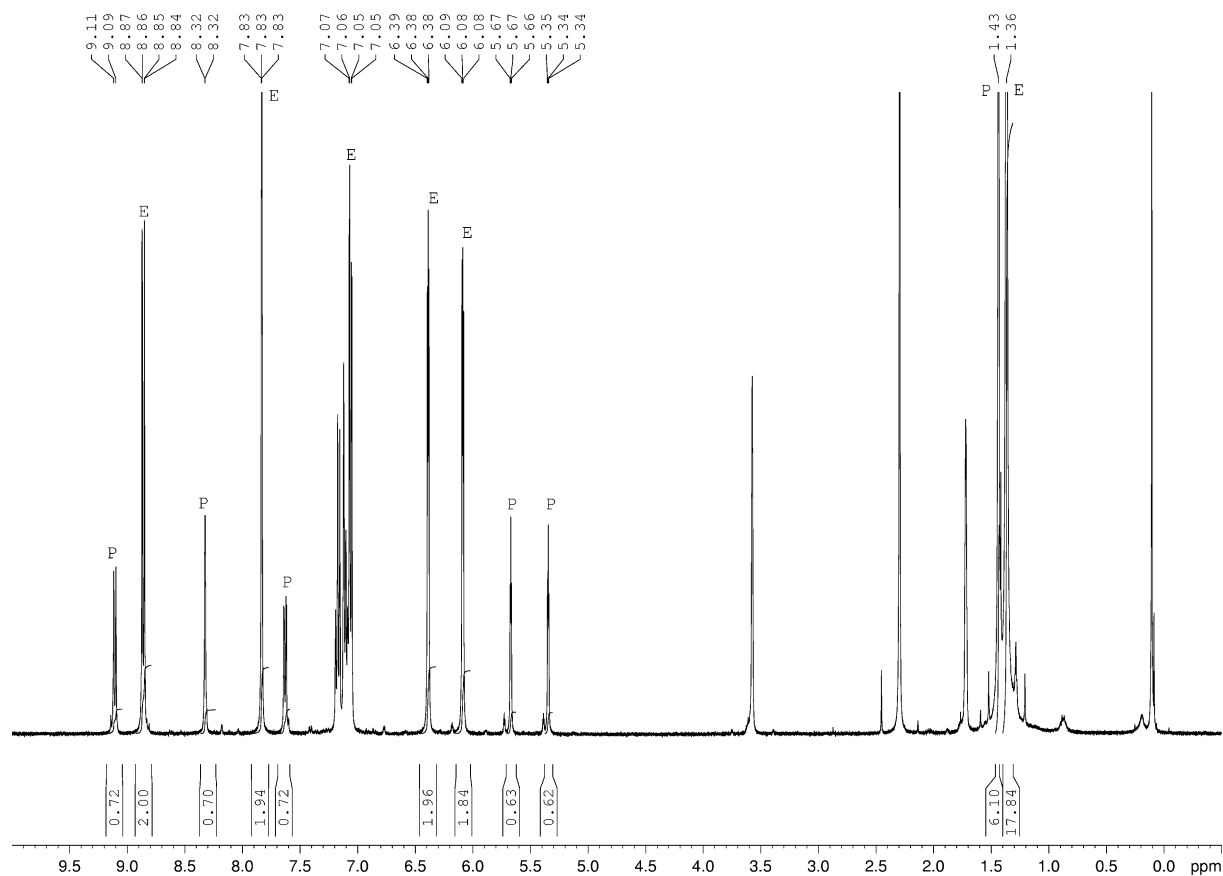


Abbildung 87 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von Fulvalen **1** mit 2 eq $[\text{W}(\text{CO})_6]$ nach 16 Tagen bei 60°C .

P = Produkt **14**, E = Edukt.

⁴⁷ L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1976**, *73*, 4290–4293.

⁴⁸ H. Tatewaki, Y. Hatano, T. Naka, T. Noro, S. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 1203–1210.

Unter UV-Bestrahlung setzt sich $[\text{W}(\text{CO})_6]$ bei Verfügbarkeit entsprechender Donoren D wie z.B. Pyridin oder auch Tetrahydrofuran zu $[\text{W}(\text{CO})_5\text{D}]$ um, welches dann wiederum leicht weiterreagieren kann.^[49] Sowohl vor diesem Hintergrund als auch mit dem Wissen, dass die Umsetzung mit Eisencarbonylen photolytisch besser zu bewerkstelligen ist, wurde der thermische Testversuch nach 16 Tagen und einem Umsatz von ca. 25 % auf photolytische Reaktionsführung bei Raumtemperatur umgestellt. Ein erstes Kontrollspektrum nach 10 Stunden Belichtung zeigte einen stark beschleunigten Reaktionsverlauf sowie eine bis hierhin noch nicht beobachtete Zwischenstufe (siehe Abbildung 88).

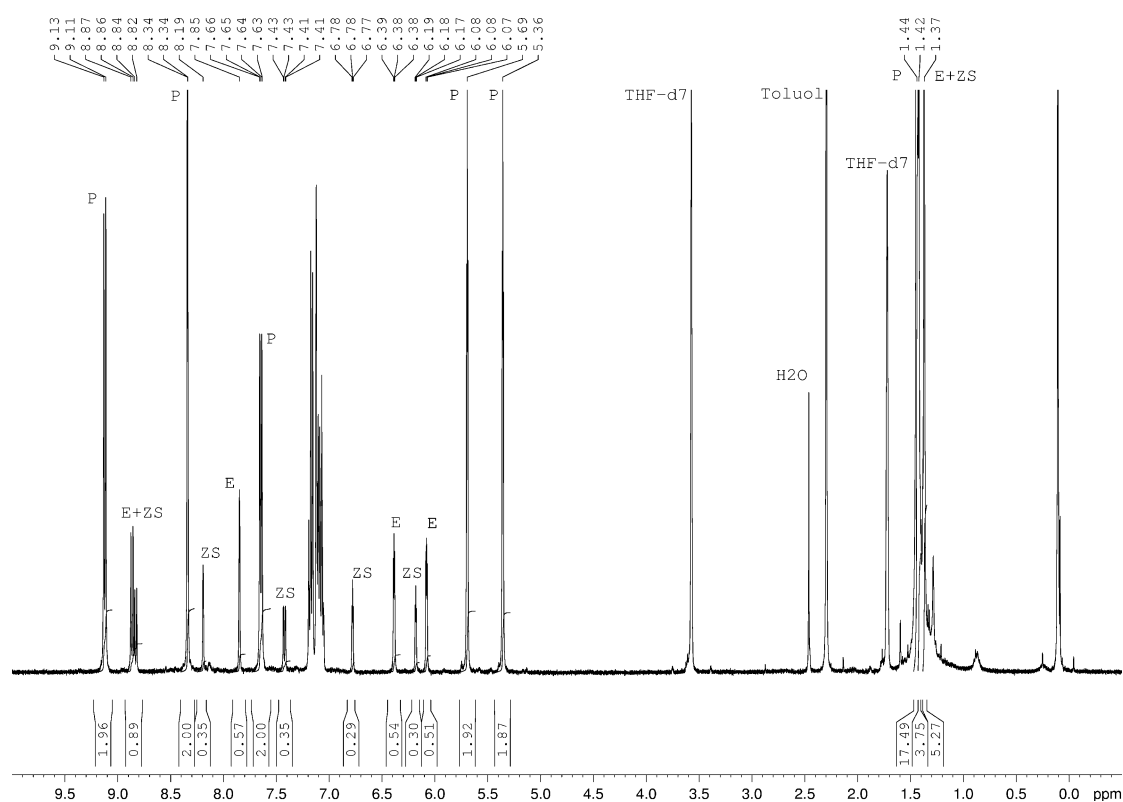


Abbildung 88 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von Fulvalen **1** mit $\text{W}(\text{CO})_6$ nach 16 Tagen bei 60 °C und 10 Stunden Belichtung; P = Produkt **14**, E = Edukt, ZS = unbekannte Zwischenstufe.

Prinzipiell ist damit der Nachweis erbracht, dass der Ligand **1** mit Hexacarbonylwolfram zu einer neuen Verbindung reagiert. Der thermische Reaktionsweg wurde aufgrund der deutlich schneller verlaufenden photolytischen Umsetzung nicht weiter untersucht, auch wenn zwischenzeitlich ein aufgrund eines Defektes notwendiger Wechsel der UV-Lampe die Reaktionen durch die verringerte Strahlungsintensität sehr verlangsamte.

⁴⁹ a) W. Strohmeier, K. Gerlach, G. Matthias, *Z. Naturforsch.* **1960**, *15b*, 621–622. b) W. Strohmeier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 730–737; *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 873–881.

Aufgrund des Aufspaltungsmusters in den Protonenresonanzspektren wurde angenommen, dass sich eine dem Fulvaleneisencarbonylkomplex ähnliche Struktur ausgebildet hat. Auch die Stellung des Wolframs im Periodensystem in der 6. Gruppe spricht dafür, dass das Strukturmotiv der Eisencarbonylkomplexe unter Bindung jeweils eines zusätzlichen Carbonylliganden wieder auftaucht.

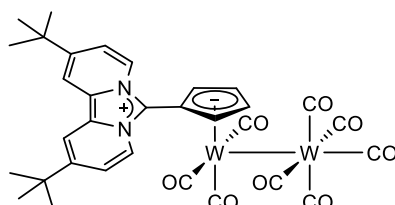


Abbildung 89 Angenommene Struktur des Fulvalenwolframcarbonylkomplexes.

Für eine einkernige Struktur im Sinne eines klassischen Klavierstuhlkomplexes spricht die Tatsache, dass sich ein zweikerniger Komplex bei den gegebenen Reaktionspartnern über einen nukleophilen Angriff eines $W(CO)_x(Cp)$ -Fragments auf ein $W(CO)_6$ -Molekül bilden müsste, eine Reaktivität, die durch die Anwesenheit eines zusätzlichen Carbonylliganden am $W(CO)_x(Cp)$ -Fragment verglichen mit einem $Fe(CO)_{x-1}(Cp)$ -Fragment aufgrund der besseren Verteilung der negativen Partialladung herabgesetzt ist. Ein Reaktionsweg, bei dem sich ein mehrkerniger Komplex vorgelagert bildet und dieser sich mit dem Ligand **1** weiter umsetzt, steht Hexacarbonylwolfram vermutlich nicht offen, da bisher für die Elemente der 4. und 5. Gruppe keine binären mehrkernigen Carbonylkomplexe bekannt sind.

Zweifel an der zweikernigen Struktur kamen auf, als sich in einem NMR-Versuch mit einem äquimolaren Verhältnis von Ligand **1** zu $[W(CO)_6]$ herausstellte, dass das Integralverhältnis zwischen Produkt- und Eduktprotonen auf 6:5 angestiegen war (siehe Abbildung 90).

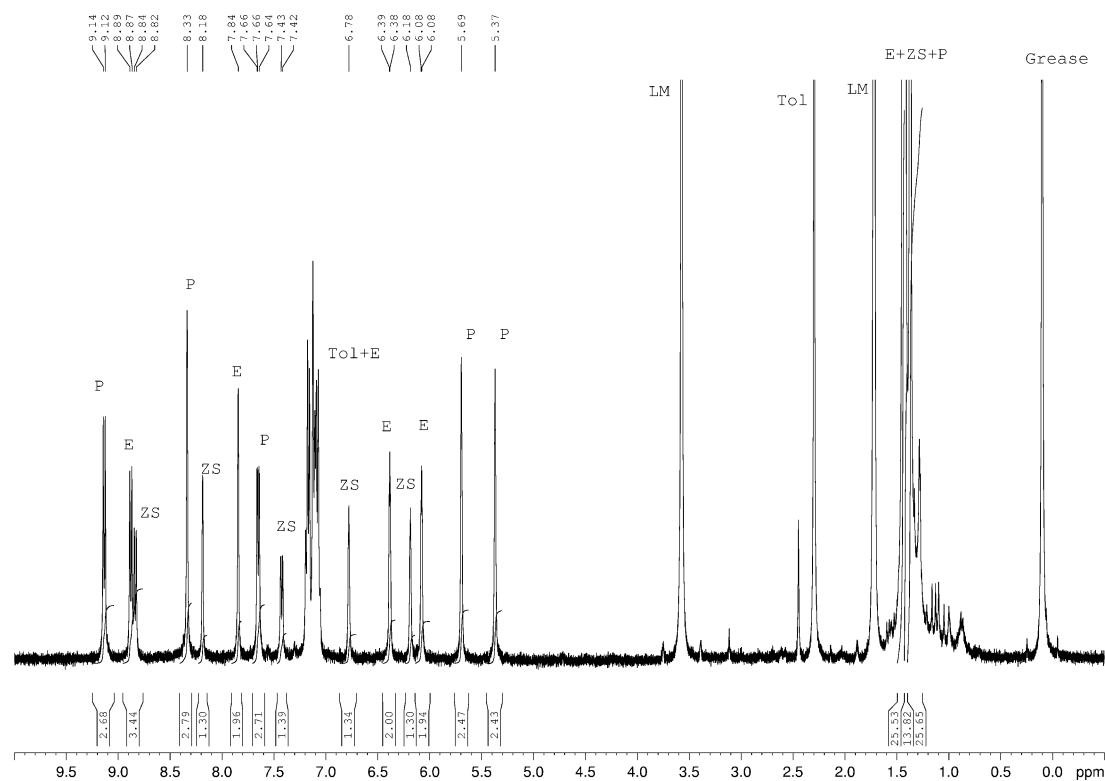


Abbildung 90 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von Fulvalen **1** mit einem Äquivalent $\text{W}(\text{CO})_6$ nach 204 Stunden Belichtung:

P = Produkt; E = Edukt; ZS = unbekante Zwischenstufe; LM = Lösungsmittel; Tol = Toluol.

Gleichzeitig wurden Signale der noch nicht näher identifizierten Zwischenstufe beobachtet. Aufgrund des Aufspaltungsmusters dieser Signale wurde angenommen, dass es sich ebenfalls um einen Komplex aus Wolframcarbonyl und Ligand handelt; also um eine Verbindung, die auch das Ligandenmolekül **1** enthält. Zusammengenommen lässt sich also sagen, dass die festgestellte Reaktivität nicht mit einer Struktur mit zwei Wolframkernen auf ein Ligandenmolekül in Einklang zu bringen ist. Bei solch einer Struktur, wie sie in Abbildung 89 postuliert wurde, kann das Integralverhältnis zwischen Produkt und freiem Ligand in einem äquimolaren Ansatz 1 : 1 nicht überschreiten, schon gar nicht wenn eine Zwischenstufe ebenfalls Ligandenmoleküle benötigt. Damit deutet dieser Reaktionsverlauf auf einen einkernigen Wolframfulvalencarbonylkomplex hin. Ebenfalls vorstellbar war ein Wolframocen-artiger Komplex mit 2 Cyclopentadienyleinheiten am zentralen Wolframatom.

3.3.4.1 Struktur des Fulvalenwolframcarbonylkomplexes **14**

Durch eine Röntgenstrukturanalyse wurde bestätigt, dass es sich beim Wolframcarbonylkomplex **14** um einen einkernigen Komplex handelt. Seine Struktur ist in Abbildung 91 abgebildet.

Der Wolframcarbonylkomplex **14** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die exocyclische Bindung zwischen den beiden Ringsystemen hat sich im Wolframcarbonylkomplex auf 1.447(5) Å verlängert und zeigt damit Einfachbindungscharakter. Die Torsion zwischen den beiden Ringsystemen beträgt 45.7(6)°. Der N-C-N-Winkel beträgt 105.8(3)° und ist damit gleich groß wie in **10**, wo sein Wert ebenfalls 105.8(3)° beträgt. Verglichen mit Fulvalen **1** ist er etwas vergrößert, dort beträgt sein Wert 104.5(2)°. Auch diese Aufweitung unterstreicht den Einfachbindungscharakter der die beiden Ringsysteme verbindenden Bindung im Komplex **14**.

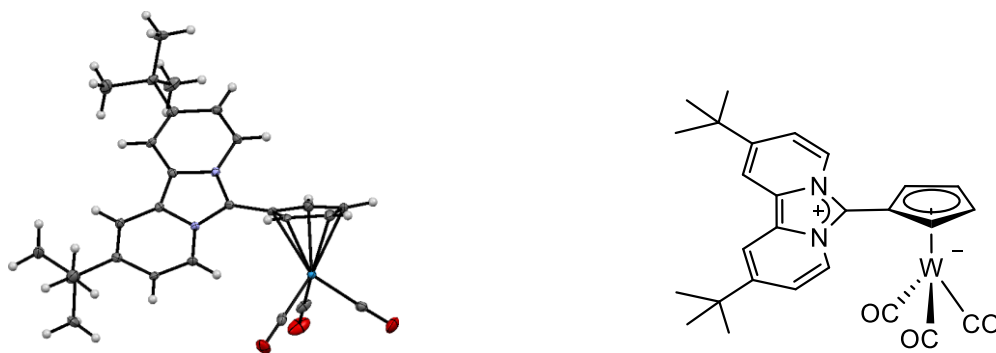


Abbildung 91 Struktur des Wolframcarbonylkomplexes **14**. Links die Molekülstruktur mit Ellipsoiden bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

Man kann also davon sprechen, dass in Komplex **14** der zwitterionische Ligand hauptsächlich als Cyclopentadienid-Fragment an das Zentralatom gebunden ist.

In Abbildung 92 ist das IR-Spektrum von **14** abgebildet. Zwischen 1973 cm^{-1} und 1768 cm^{-1} sind drei CO-Valenzschwingungen des Komplexes zu sehen. Ähnlich wie beim Eisencarbonylkomplex **13** wird die Bande bei 1659 cm^{-1} der C-N-Doppelbindung aus der Imidazoliumeinheit zugeordnet.

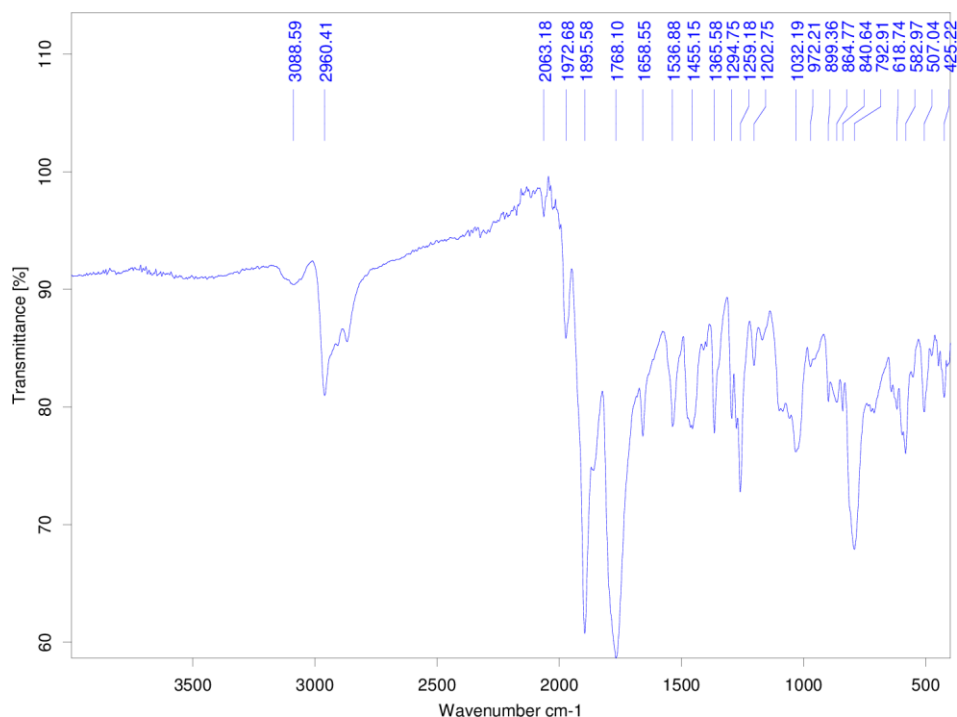


Abbildung 92 ATR-IR-Spektrum von **14**.

Ebenso wie bei Eisencarbonylkomplex **13** stellt sich hier die Frage nach der Erklärung für die niedrigen Wellenzahlen. Im Gegensatz zu **13** kann bei **14** nicht angeführt werden, dass die Carbonylliganden in verbrückenden Positionen eingefroren werden, da es sich bei **14** um einen einkernigen Komplex handelt. $\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_3]$ hat laut Literatur drei CO-Valenzschwingungsbanden bei 1897 cm^{-1} , 1770 cm^{-1} und 1689 cm^{-1} in KBr bzw. 1896 cm^{-1} , 1792 cm^{-1} und 1742 cm^{-1} in THF-Lösung.^[50,51] Für das entsprechende Lithiumwolframat lassen sich in der Literatur Wellenzahlen von 1900 cm^{-1} , 1800 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} und 1713 cm^{-1} in THF-Lösung finden.^[52] Für das Kaliumwolframat finden sich Wellenzahlen von 1896 cm^{-1} , 1786 cm^{-1} und 1746 cm^{-1} in THF-Lösung.^[53] Es kann also festgestellt werden, dass der Effekt des Kations bzw. des Lösemittels wahrscheinlich nicht groß genug ist, um die Unterschiede zwischen dem vorliegenden Komplex **14** und den Alkalimetallwolframaten zu erklären. Der negative Ladungsanteil ist also im Komplex **14** weniger auf den Carbonylliganden des $\text{CpW}(\text{CO})_3^-$ Fragmentes lokalisiert als im Komplexanion $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$.

⁵⁰ U. Behrens, F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 179–182.

⁵¹ M. Y. Darensbourg, P. Jimenez, J. R. Sackett, J. M. Hanckel, R. L. Kump, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1521–1530.

⁵² M. A. El-Hinnawi, A. K. El-Qaseer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 119–122.

⁵³ J. E. Ellis, E. A. Flom, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 263–268.

3.3.4.2 Versuch zur Syntheseoptimierung

Nachdem nun die Struktur des Komplexes bekannt war, sollte die Syntheseroute optimiert werden. In einem ersten Schritt wurden die Versuche in Quarzgefäßen statt in Borosilikatglas durchgeführt. Die Dauer der bisherigen Umsetzungen erweckt den Anschein, dass sich so die Reaktionszeit verkürzen lässt.

Es stellte sich heraus, dass bei einer Durchführung der Synthese in geschlossenen Gefäßen, wie auch schon bei der Umsetzung zum Eisen-carbonylkomplex **13**, sowohl die eigentliche Produktbildung als auch die Bildung der reaktiven Vorstufe $[\text{W}(\text{CO})_{6-x} \cdot \text{THF}_x]$ gegen die durch das freigesetzte CO eingeleitete jeweilige Rückreaktion arbeiten müssen. Wie auch bei der Synthese des Eisenkomplexes blieben hier zwei prinzipielle Möglichkeiten, die gewünschte Reaktion zu erleichtern: regelmäßiges Ablassen des entstandenen CO-Überdrucks sowie der Einsatz eines Edukts in überstöchiometrischer Menge. Versuche mit 2 Äquivalenten $[\text{W}(\text{CO})_6]$ führten zu einem Abschluss der Reaktion binnen 144 Stunden bei Ablassen des CO-Drucks in Abständen von 24 Stunden. Das überschüssige $[\text{W}(\text{CO})_6]$ wurde mittels Sublimation aus der zur Trockne eingegangenen Reaktionsmischung entfernt. Das Produkt wurde so in 71 % Ausbeute erhalten (siehe Abbildung 93).

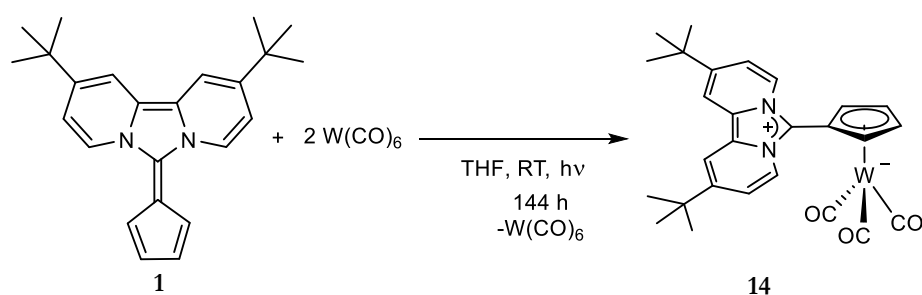


Abbildung 93 Reaktionsgleichung für die Synthese von Komplex **14**.

Bei einigen Versuchen zur Syntheseoptimierung bildete sich gegen Ende der Reaktion ein gelber, schwerlöslicher Niederschlag. Leider konnte dieser bis heute nicht identifiziert werden, möglicherweise handelt es sich um $[\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}]$ oder $[\text{W}(\text{CO})_4 \cdot (\text{THF})_2]$. Da $[\text{W}(\text{CO})_6]$ im Überschuss eingesetzt wird, würde der reaktiven Vorstufe $[\text{W}(\text{CO})_{6-x} \cdot \text{THF}_x]$ gegen Ende der Reaktion kein Reaktionspartner mehr zur Verfügung stehen und sie könnte sich soweit anreichern, bis ihr Löslichkeitsprodukt überschritten ist und sie ausfällt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Fulvalenwolframkomplex **14** gut zugänglich ist, jedoch das Syntheseprotokoll noch optimiert werden kann. Außerdem wären eine Identifikation

des unbekanntenen Nebenproduktes sowie die Aufklärung der Struktur der Zwischenstufe von Interesse.

3.4 Nukleophiler Angriff auf 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)ferrocenbistri-fluormethansulfonat (10a)

3.4.1 Vorüberlegungen

Der im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Ferrocenkomplex **10a** sollte nun Reaktivitätsuntersuchungen unterzogen werden. Da es sich um einen kationischen Komplex handelt, war von Interesse, wie er sich gegenüber nukleophilen Angriffen verhalten würde, insbesondere solchen von nukleophilen Carbenen.

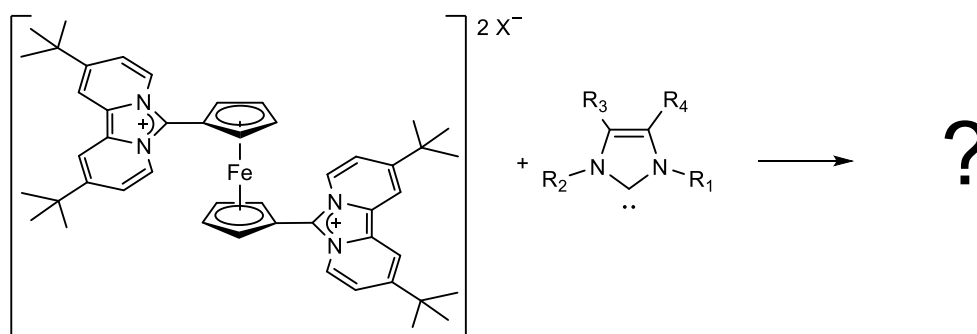


Abbildung 94 Grundreaktion des nukleophilen Angriffes eines *N*-heterozyklischen Carbens auf ein Ferrocensalz **10**.

Für möglich gehalten wurde ein direkter Angriff an dem zum Cyclopentadienylring benachbarten C6-Atom des Imidazolrings, da dieses einen deutlichen positiven Ladungsanteil tragen sollte. Desweiteren war aus den Umsetzungen sowohl des Guanidiniumsalzes **6** als auch des Ethoxysalzes **5** mit Cyclopentadienidverbindungen zum Fulvalen **1** bekannt, dass an diesem Kohlenstoffatom nukleophile Angriffe leicht durchgeführt werden können, da die beschriebenen Umsetzungen auch als nukleophiler Angriff des Cyclopentadienidanions mit anschließender Eliminierung einer anionischen Abgangsgruppe aufgefasst werden können. In diesem Fall wurde auch der Bruch einer Kohlenstoff-Stickstoffbindung im Imidazolring erwartet, da dies zu einer Rearomatisierung der beiden Pyridintteile führen würde und durch die Isolierung des Nebenproduktes **9** bekannt war, dass dies ein möglicher Reaktionspfad ist (siehe Abschnitt 3.1.3.8 und Abbildung 95).

Eine weitere Möglichkeit bestand in direktem Angriff am Eisenatom des Komplexes, da hier ebenfalls ein positiver Ladungsanteil lokalisiert sein sollte. Diese Reaktivität hätte eine Verdrängung eines oder gar beider Liganden **1** zur Folge und könnte zu neuen, interessanten Eisen-Carben-Halbsandwichkomplexen führen.

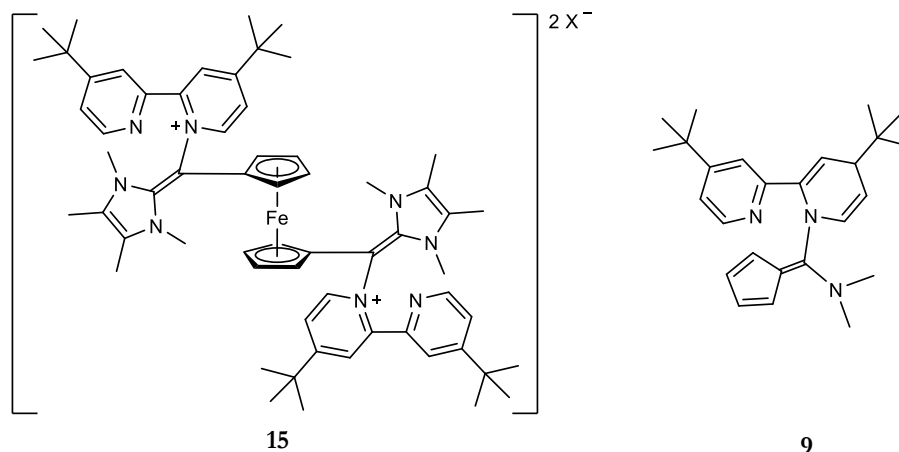
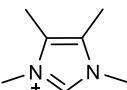
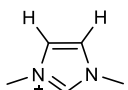


Abbildung 95 Links: Postuliertes Produkt **15** zwischen einem nukleophilen Carben und Ferrocenkomplex **10a**.
Rechts: Nebenprodukt **9**.

3.4.2 Vorversuche

Zur Untersuchung, ob es überhaupt zu einer Reaktion zwischen einem nukleophilen Carben und dem Komplex **10a** kommt, wurden für je einen NMR-Versuch zwei verschiedene Carbene generiert und zu einer Lösung von **10a** gegeben.

Tabelle 7 Genese und Stöchiometrie der testweise eingesetzten Carbene.

Eingesetzte Carboenvorstufen	 BF_4^-	 I^-
Base	Methylolithium	Methylolithium
Lösemittel	THF- d_8	THF- d_8
Äquivalente	1 + 1 + 2	2

In beiden Fällen zeigen sich Signale neuer Verbindungen. Bei der Verwendung von 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden als Nukleophil lässt sich trotz stattgefundener Linienverbreiterung eindeutig freigesetzter Ligand **1** im 1H -NMR-Spektrum identifizieren (siehe Abbildung 96). Auch zeigen sich keine Signale mehr, die einem freien Carben entsprechen würden. Eine Zuordnung der restlichen Signale hingegen lässt sich nicht treffen, sie entsprechen weder dem Eduktkomplex **10a** noch bekannten Verbindungen.

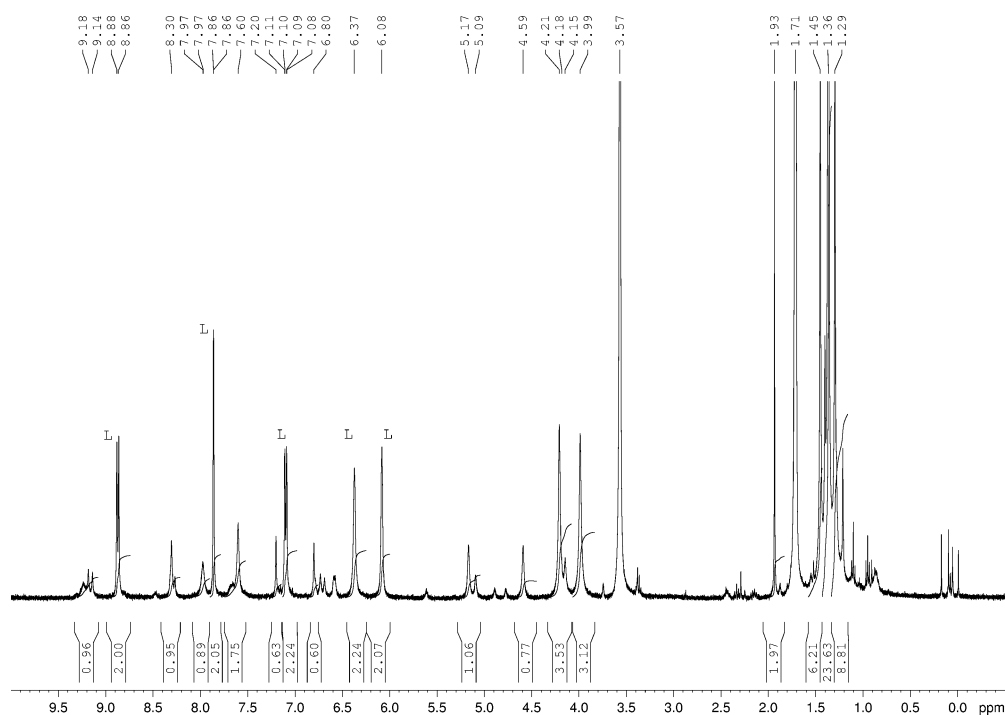


Abbildung 96 ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion zwischen Komplex **10a** und 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden.

L= freigesetztes Fulvalen **1**.

Bei der Verwendung von 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden als Nukleophil hingegen lässt sich zu keinem Zeitpunkt freier Ligand **1** in den ^1H -NMR-Spektren finden. Bis zum vollständigen Verschwinden des Eduktes **10a** müssen aber 3 weitere Äquivalente Nukleophil zugegeben werden. Nach 8 Tagen erhält man das in Abbildung 97 abgebildete ^1H -NMR-Spektrum. Es finden sich keine Signale im Spektrum, die denen des Eduktkomplexes **10a** entsprechen. Jedoch lassen sich Signale dem dem Carben korrespondierenden Imidazoliumsalz zuordnen. Die Integralverhältnisse unterstützen die Hypothese eines desymmetrisierten Additionsproduktes wie es in Abbildung 95 postuliert wurde. Mit diesen Erkenntnissen ging es nun daran, die Reaktion weitergehend zu untersuchen.

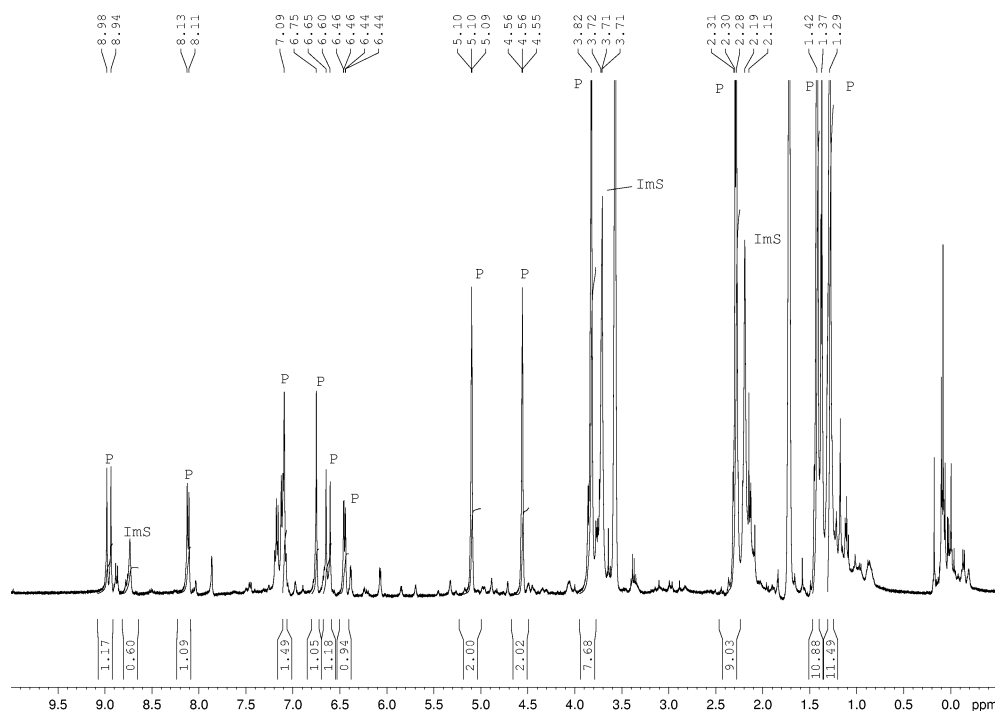


Abbildung 97 ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion zwischen Komplex **10a** und 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden.

ImS = Imidazoliumsalz des Carbens, P = Produkt.

3.4.3 Untersuchung des nukleophilen Angriffs von 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden

3.4.3.1 *In-situ-Generierung von 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden aus Imidazoliumsalz und Base*

In den Voruntersuchungen trat klar zu Tage, dass 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden ein geeignetes Nukleophil für die Untersuchung der Umsetzung zwischen Carbenen und dem Ferrocenkomplex **10a** ist. Es galt also nun die genaue Stöchiometrie sowie die optimalen Bedingungen für diese Reaktion zu finden, bevor sie auf andere nukleophile Carbene übertragen werden konnte.

Eine weitere Durchführung des Versuches gemäß Abbildung 98 bestätigte das Ergebnis des Vorversuches: ein neues, im aromatischen Rückgrat nicht mehr symmetrisches Produkt **15** hatte sich gebildet sowie etwa ein halbes Äquivalent an Imidazoliumsalz bezogen auf den Produktkomplex.

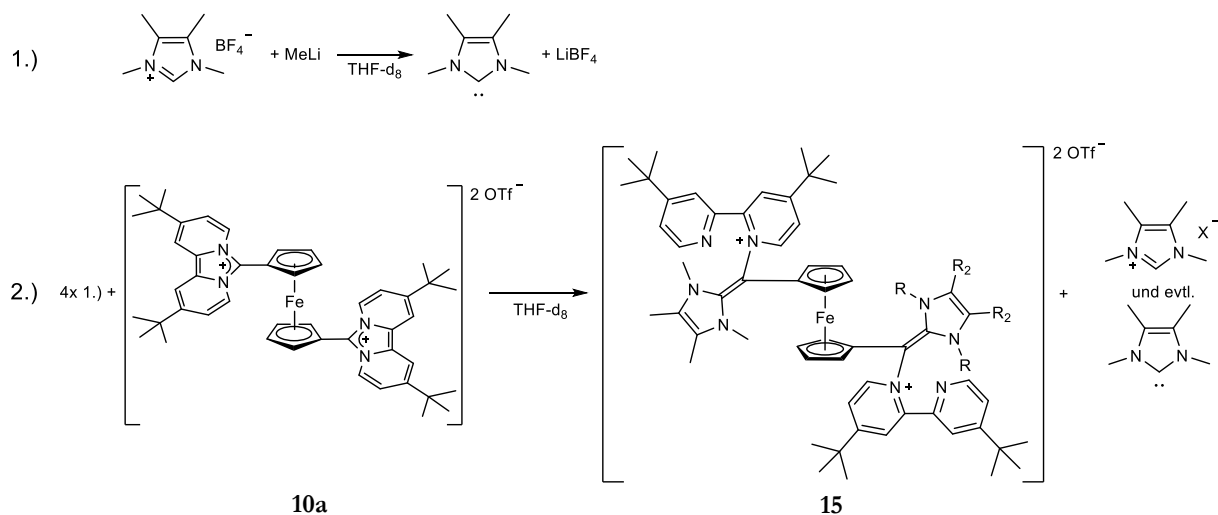


Abbildung 98 Erste Durchführungsvariante des nukleophilen Angriffes auf Ferrocenkomplex **10a**.

Auch traten wieder Signale von nicht identifizierten Nebenprodukten auf, jedoch in geringerem Anteil als im Vorversuch (siehe Abbildung 99, vgl. Abbildung 97).

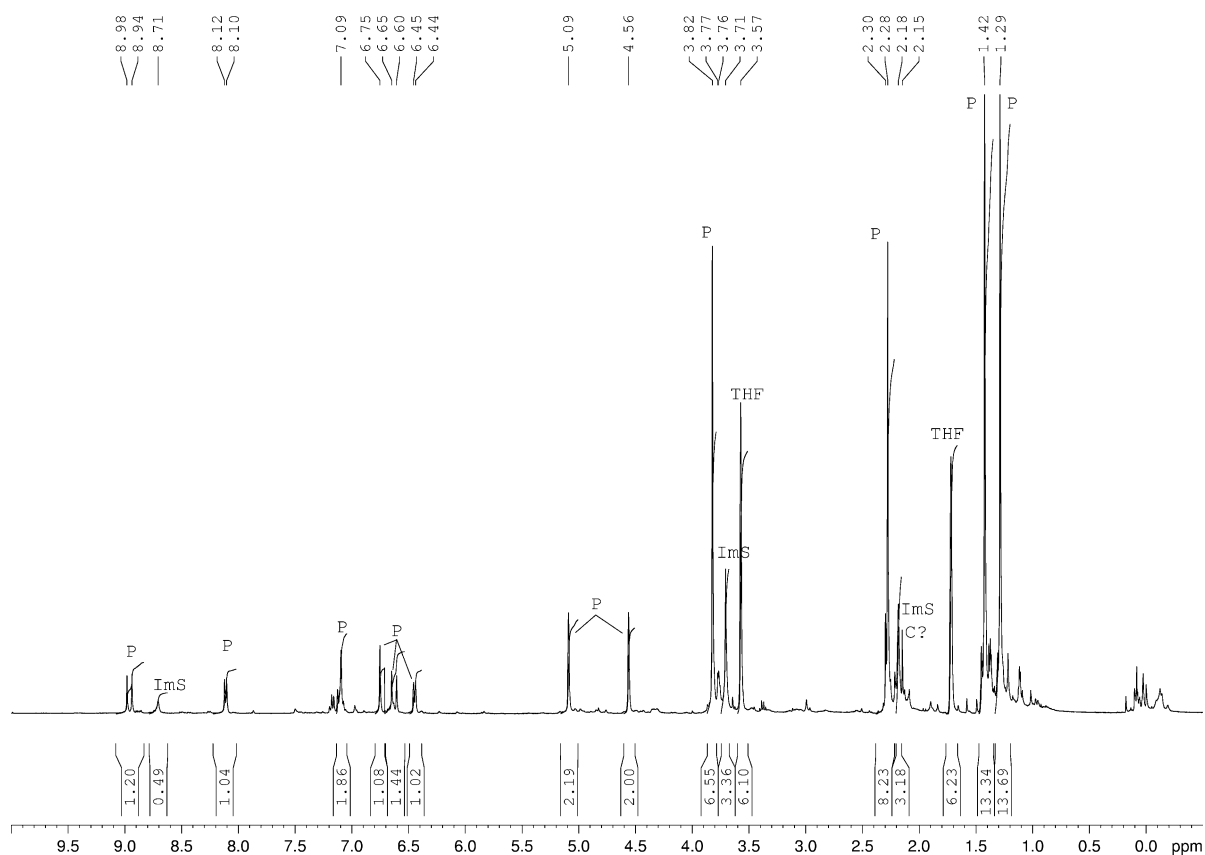


Abbildung 99 ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion zwischen Komplex **10** und 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolium-2-yliden gemäß Abbildung 98.

P = Produkt; C = freies Carben; ImS = Imidazoliumsalz des Carbens.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt keine definitive Aussage darüber zu, ob in der Reaktionsmischung noch freies Carben vorhanden ist. Für den großen Anteil an Imidazoliumsalz von einem Äquivalent bezogen auf die Menge an eingesetztem Komplex **10a** im Rohproduktspektrum gab es zu diesem Zeitpunkt noch keine Erklärung. Eine vollständige Deprotonierung des Imidazoliumsalzes zum Carben war vor Zusammengabe der Reaktanden via $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollspektrum sichergestellt worden. Auch waren die verwendeten deuterierten Lösemittel sorgfältig getrocknet und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie auf Restwassergehalt geprüft worden.

Eine später stattgefundenene Untersuchung des verwendeten Methyllithiums durch *Seyboldt* zeigte aber, dass es zu ca. 50 % aus Lithiumhydroxid bestand.^[54] So fand sich eine Erklärung für die Notwendigkeit der überstöchiometrischen Mengen an Base: zwar kann Lithiumhydroxid auch das Imidazoliumsalz deprotonieren, jedoch bleibt die konjugierte Base, Wasser, im Reaktionsgemisch und vermag so für die Reprotonierung des Carbens zu sorgen.

In Unkenntnis dieser Tatsache sowie der genauen Struktur des Produkts wurde weiterhin gemäß der Stöchiometrie in Abbildung 98 gearbeitet. In Tabelle 8 auf Seite 93 sind die Versuche zusammengefasst, die in dieser Art durchgeführt wurden und im Folgenden diskutiert werden.

In einer weiteren Durchführung im NMR-Maßstab (Eintrag 1, Tabelle 8) wurde das gleiche Ergebnis wie in den Vorversuchen erhalten: ein definiertes Produkt **15** sowie ein erheblicher Anteil an Imidazoliumsalz. Ein weiterer Versuch (Eintrag 2, Tabelle 8) sollte dazu dienen, dieses Ergebnis auch in präparativem Maßstab zu erreichen. Hierbei wurde die Carbenlösung vor Zugabe zur Lösung des Ferrocenkomplex **10a** zur Aufreinigung über Celite filtriert. Dieser Art der Versuchsführung lieferte aber nicht das gewünschte Produkt, sondern nur ein paramagnetisches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, dessen Signale dem Edukt entsprechen könnten. Ein erneutes Vermessen der Reaktionskontrolle nach Filtration über Spritzenfilter bestätigte diese Zuschreibung. Auch zeigte das jetzt diamagnetische $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale des freien Fulvalenliganden **1**. Eine Erklärung für diesen Reaktionsverlauf konnte zum damaligen Zeitpunkt nicht gefunden werden.

⁵⁴ A. Seyboldt, *Dissertation*, Universität Tübingen 2014.

Tabelle 8 Tabellarische Zusammenfassung der Versuche gemäß Abbildung 98

Eintrag	Vorstufe Nukleophil	Äquiv. Nukleophil	Base	Äquiv. Base	Durchführung	Lösemittel	Dauer	Ergebnis
1	Imidazoliumsalz und Base	4	MeLi	4	Carben in Lösung generiert, dann zum gelösten Ferrocenkomplex gegeben	THF-d ₈	41 h	1 eq Imidazoliumsalz und definiertes Produkt
2	Imidazoliumsalz und Base	4	MeLi	5	Carben in Lösung generiert, nach Filtration über Celite zum gelösten Ferrocenkomplex gegeben	THF	42 h	paramagnetische Anteile, Eduktkomplex sowie freigesetzter Ligand
3	Imidazoliumsalz und Base	4	MeLi / NaH	4 eq MeLi / 2.8 eq NaH	Carben in Lösung generiert, dann zum gelösten Ferrocenkomplex gegeben, nach 112 h RT Zugabe von 3 eq NaH und erhitzen auf 50 °C für 22 h	THF	134 h	>1 eq Imidazoliumsalz und definiertes Produkt
4	Imidazoliumsalz und Base	4	MeLi	4	Carben in Lösung generiert, dann zum gelösten Ferrocenkomplex gegeben	THF-d ₈	144 h	>2 eq Imidazoliumsalz, paramagnetische Anteile, unvollständige Umsetzung

Beim erneuten Versuch (Eintrag 3, Tabelle 8) das positive Ergebnis der Vorversuche und Versuch 1 im präparativen Maßstab zu wiederholen, wurde auf den Filtrationsschritt der Carbenlösung verzichtet. Nach 39 h zeigten sich bei der NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle große Anteile von Imidazoliumsalz, Produkt **15**, Edukt **10a** und Zwischenstufe, weitere 83 h später zeigte sich keinerlei Veränderung in einer erneuten Reaktionskontrolle. Um die Reaktion dennoch zum Abschluss zu bringen, wurde die Reaktionsmischung mit Natriumhydrid versetzt und zur Beschleunigung der Reaktion auf 50 °C erwärmt. Nach 22 h zeigten sich im ¹H-NMR-Spektrum hauptsächlich Signale des gewünschten Produktes. Um die ausgefallenen anorganischen Salze abzutrennen wurde die Reaktionsmischung filtriert. Aus den Filtraten wurden versucht, zur röntgenographischen Untersuchung geeignete Kristalle zu erhalten.

Eine erneute Durchführung im NMR-Maßstab (Eintrag 4, Tabelle 8) erbrachte erneut nicht das gewünschte Produkt. Damit wurde die Untersuchung dieser Art der Reaktionsführung beendet.

3.4.3.2 Einsatz von reinem 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden

Nachdem es nicht möglich war, die Reaktion zwischen 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden und Ferrocenkomplex **10a** mit *in situ* generiertem Carben so durchzuführen, dass reproduzierbar das gewünschte Produkt erhalten wurde, sollte nun untersucht werden, ob der direkte Einsatz von reinem Carben dies ermöglichte.

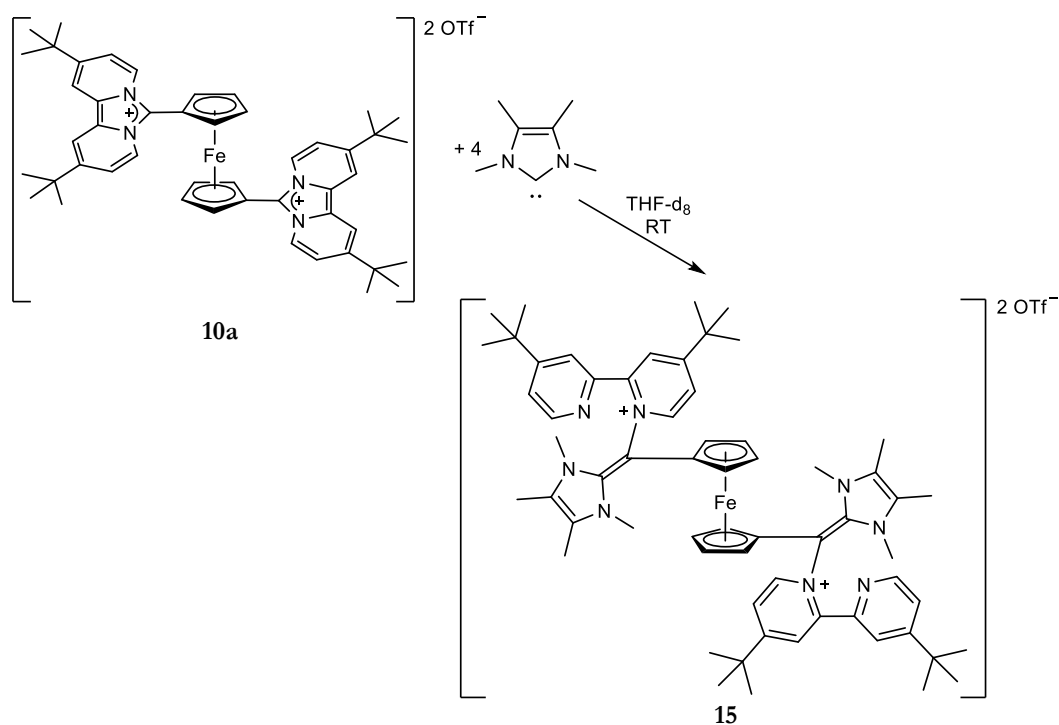


Abbildung 100 Zweite Durchführungsvariante des nukleophilen Angriffes auf Ferrocenkomplex **10a**.

Zu diesem Zwecke wurde gemäß Literaturvorschrift dargestelltes und zur Aufreinigung sublimiertes 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden eingesetzt.^[55] Die geänderte Reaktionsführung ist in Abbildung 100 dargestellt. Aufgrund der Ergebnisse aus Abschnitt 3.4.3.1 wurden weiterhin 4 Äquivalente Nukleophil eingesetzt, da die gewünschte Reaktion bisher nur so vollständig ablief.

Ein erster Versuch im NMR-Maßstab (Eintrag 1, Tabelle 9) konnte bestätigen, dass das gewünschte Produkt bei dieser Art der Reaktionsführung entsteht. Es zeigten sich zwar im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung paramagnetische Anteile, diese ließen sich aber durch Filtration über Spritzenfilter mit anschließendem Wechsel des Lösemittels hin zu Acetonitril-d₃ soweit zurückdrängen, dass ein interpretierbares Spektrum erhalten wurde (siehe Abbildung 101).

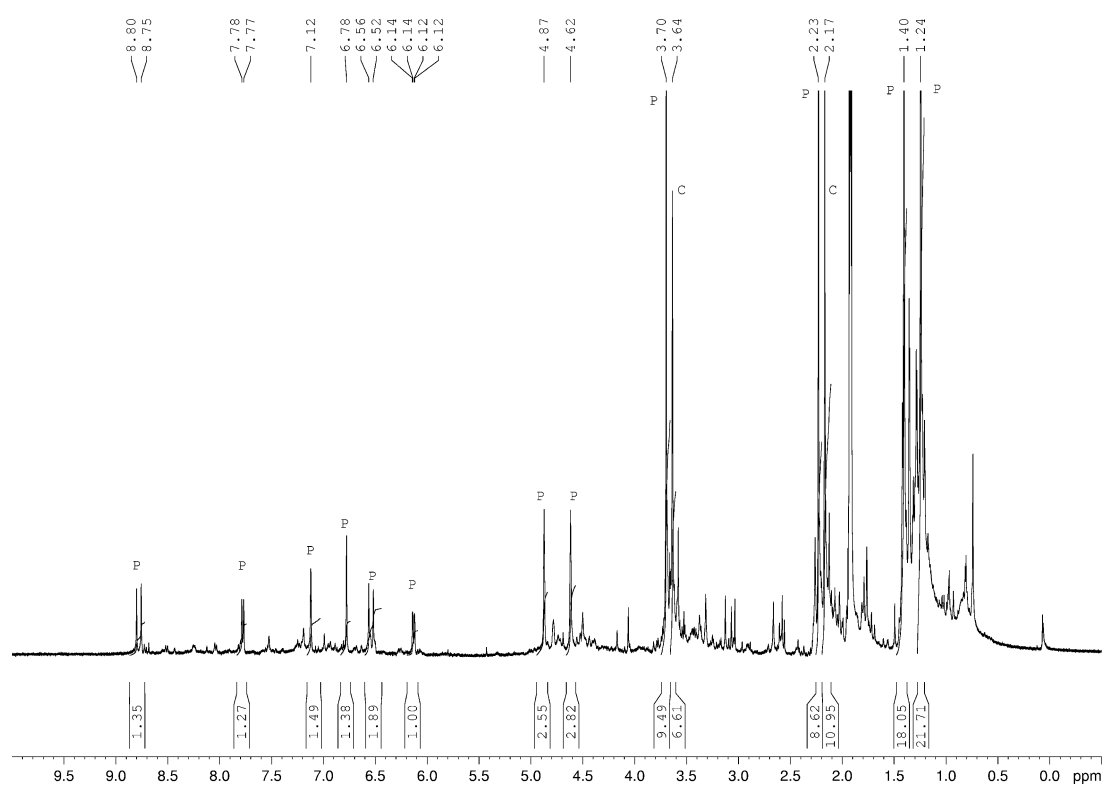


Abbildung 101 ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung gemäß Eintrag 1 in Tabelle 9 nach Filtration und Lösemittelwechsel. P = Produkt; C = freies Carben.

Im nächsten Versuch der Umsetzung (Eintrag 2, Tabelle 9) wurde der Versuchsablauf dahingehend variiert, dass das Carben als Feststoff zugegeben wurde. Nach 94 h Reaktionszeit konnten allerdings im ¹H-NMR-Spektrum weder das gewünschte Produkt noch sonstige bekannte Verbindungen identifiziert werden.

⁵⁵ N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 1993, 561–562.

Tabelle 9 Durchführungsarten der Umsetzung gemäß Abbildung 100.

Eintrag	Äquiv. Nukleophil	Durchführung	Lösemittel	Dauer	Ergebnis
1	4	Carben gelöst, Ferrocenkomplex fest zugegeben	THF-d ₈ , dann CD ₃ CN	24 h	paramagnetische Anteile, nach Lösemittelwechsel gewünschtes definiertes Produkt identifizierbar
2	4	Ferrocenkomplex gelöst, Carben fest zugegeben	THF-d ₈	94 h	paramagnetische Anteile, nicht identifizierte und nicht gut definierte Produkte
3	4	Carben gelöst, dann zum gelösten Ferrocenkomplex gegeben	THF-d ₈	48 h	definiertes Produkt, Imidazoliumsalz und weitere nicht identifizierte Produkte
4	4	Ferrocenkomplex gelöst, dann zum gelösten Carben gegeben	THF-d ₈	48 h	nicht identifizierte und nicht gut definierte Produkte
5	4	Carben gelöst, dann bei 0 °C zum gelösten Ferrocenkomplex gegeben und Kühlung entfernt	THF	72 h	paramagnetische Anteile, nicht identifizierte und nicht gut definierte Produkte
6	4	Carben gelöst, dann bei 0 °C zum gelösten Ferrocenkomplex gegeben und Kühlung entfernt	THF	72 h	starke paramagnetische Anteile, nicht identifizierte und nicht gut definierte Produkte
7	4	Carben gelöst, dann zum gelösten Ferrocenkomplex gegeben	THF-d ₈	40 h	paramagnetische Anteile, nicht identifizierte und nicht gut definierte Produkte
8	4	Carben gelöst, dann zum gelösten Ferrocenkomplex gegeben	THF	41 h	starke paramagnetische Anteile, nicht identifizierte und nicht gut definierte Produkte
9	4	Carben gelöst, dann zum gelösten Ferrocenkomplex gegeben	THF-d ₈	67 h	definiertes Produkt, Imidazoliumsalz und weitere nicht identifizierte Produkte
10	2+1	Carben gelöst, dann zum gelösten Ferrocenkomplex gegeben	THF-d ₈	22 h + 22 h	definiertes Produkt und definiertes Zwischenprodukt, bei Nachgabe 3tes Äq. paramagnetische Anteile

Mit diesem überraschendem Ergebnis stellte sich auch hier erneut die Frage, ob die Zugabeart der Reaktanden einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat. Um dies zu überprüfen wurden zwei identische Versuche durchgeführt, die sich nur darin unterschieden, welcher Reaktand Vorlage war (Einträge 3 und 4, Tabelle 9). Es stellte sich hierbei heraus, dass die Zugabe der Carbenlösung zur Ferroceniumlösung unter anderem das gewünschte Produkt **15** liefert, wohingegen sich bei umgekehrter Zugabeart hauptsächlich eine unbekannte Anzahl an nicht identifizierten Verbindungen bildete.

Leider war das gewünschte Produkt **15** anteilmäßig bei der Versuchsdurchführung, bei der es erhalten wurde, nicht das Hauptprodukt. Aus diesem Grund wurde mit einer Temperaturabsenkung experimentiert (Einträge 5 und 6, Tabelle 9). Die Zusammengabe der Reaktanden erfolgte hierbei bei 0 °C mit anschließender Entfernung der Kühlung. Bei den beiden so durchgeführten Reaktionen konnte nach Ablauf der Reaktionszeit in den ¹H-NMR-Kontrollspektren keine Spur des gewünschten Produktes **15** entdeckt werden. Es zeigte sich in beiden Fällen verschieden stark ausgeprägter Paramagnetismus und wiederum keine identifizierbaren Produkte. Ob dieser unerwartete und unerwünschte Reaktionsverlauf nun an der erniedrigten Temperatur lag oder aber andere Faktoren wie Restfeuchtigkeit des Lösemittels oder ähnliches dafür verantwortlich waren, lässt sich nicht sagen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Reaktionszeit zu lang gewählt wurde und der Überschuss an eingesetztem Carben eben nicht durch Restfeuchtigkeit im Lösemittel protoniert wurde, sondern das eigentlich gewünschte Produkt durch überschüssiges Carben zersetzt wird.

Die nächsten Wiederholungen dieser Versuchsdurchführung (Einträge 7, 8 und 9, Tabelle 9) lieferten nur in einem Fall das gewünschte Produkt **15** (Eintrag 9). In den anderen beiden Versuchen (Einträge 7 und 8) waren wieder die nicht identifizierten und unerwünschten Produkte zu erkennen; verbunden mit einem mehr oder minder stark ausgeprägten paramagnetischen Anteil.

Der Versuch, die Reaktion mit zwei Äquivalenten Carben durchzuführen (Eintrag 10, Tabelle 9) verlief zunächst vielversprechend. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigten sich nach 18 Stunden noch etwas Edukt, das gewünschte Produkt sowie Signale der in Abschnitt 3.4.3.1 schon aufgetretenen Zwischenstufe. Nach weiteren 5 Stunden Reaktionszeit zeigte sich keine Veränderung mehr im ¹H-NMR-Spektrum. Die Zugabe eines dritten Äquivalent Carbens führte dann zur Ausbildung von paramagnetischen Anteilen.

Die Untersuchung dieser Art der Reaktionsführung wurde daraufhin eingestellt, da der Einsatz von freiem Carben offensichtlich nicht reproduzierbar zum gewünschten Produkt **15** führt. Es zeigte sich bei keinem der durchgeführten Versuche als Hauptprodukt; der Anteil an unerwünschten Nebenprodukten war immer mindestens genauso hoch.

3.4.3.3 Einsatz von 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden und Salzzusätzen

Die bisherigen Versuche, aus der Reaktion zwischen 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden und Ferrocenkomplex **10a** das postulierte Produkt **15** zu erhalten, waren in einigen Fällen erfolgreich. Allerdings gelang es nicht, ein reproduzierbares Syntheseprotokoll zu etablieren oder die Struktur aufzuklären, weder bei der Verwendung von freiem noch bei der von *in situ* aus Imidazoliumsalz und Base generiertem Carben. Auch eine endgültige Klärung der Reaktionsstöchiometrie konnte nicht erreicht werden, da zwar Versuche mit zwei Äquivalenten Nukleophil unternommen wurden, jedoch keiner von diesen ohne zusätzliche Gabe von Carben oder Base zur Deprotonierung von gebildetem Imidazoliumsalz zur vollständigen Umsetzung gelangte.

Bei näherer Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse der Umsetzung des Ferrocenkomplexes **10a** mit 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden lässt sich feststellen, dass die Umsetzung mit *in situ* generiertem Carben häufiger das gewünschte Produkt lieferte. Daher lag die Vermutung nahe, dass die Anwesenheit von Lithiumsalzen in der Reaktionsmischung einen positiven Einfluss auf die Reaktion hat. Um diese These zu überprüfen, wurde die Lösung des durch Sublimation aufgereinigten Carbens vor Zusammengabe mit der Lösung des Ferrocenkomplexes noch mit Lithiumsalzen versetzt. Die Durchführung ist schematisch in Abbildung 102 dargestellt.

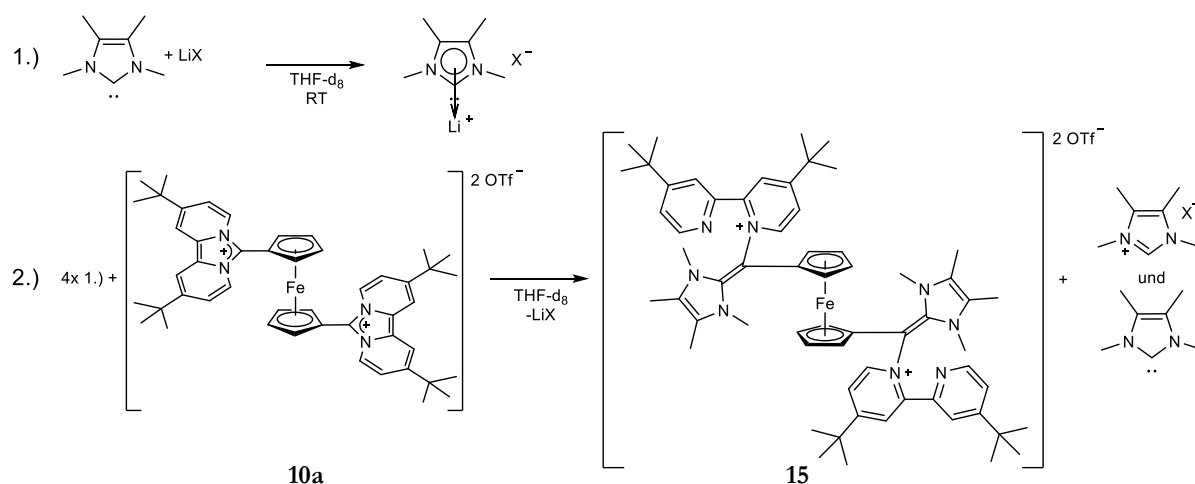


Abbildung 102 Geänderte Durchführung der Umsetzung von **10a** mit 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden.

Ein erster Versuch im NMR-Maßstab mit Lithiumsulfat als Salzzusatz brachte keine Verbesserung, im Gegenteil, es zeigten sich nach Reaktion für zwölf Stunden paramagnetische Anteile und unbekannte Produkte. Um sicherzustellen, dass nicht möglicherweise die Sulfatanionen hierfür verantwortlich waren, wurde im nächsten Versuch im NMR-Maßstab ein Lithiumsalz mit einem reaktionsträgeren Anion verwendet, namentlich Lithiumbistrifluormethansulfonimid. Nach 15 Stunden Reaktionszeit zwischen Ferroceniumkomplex **10a** und vier Äquivalenten Nukleophil und vier Äquivalenten Lithiumsalz zeigten sich im ^1H -NMR-Spektrum hauptsächlich Signale des Produktes **15** sowie kleine Anteile an Imidazoliumsalz, aber auch ein großer Anteil an Signalen für das freie Carben (siehe Abbildung 103).

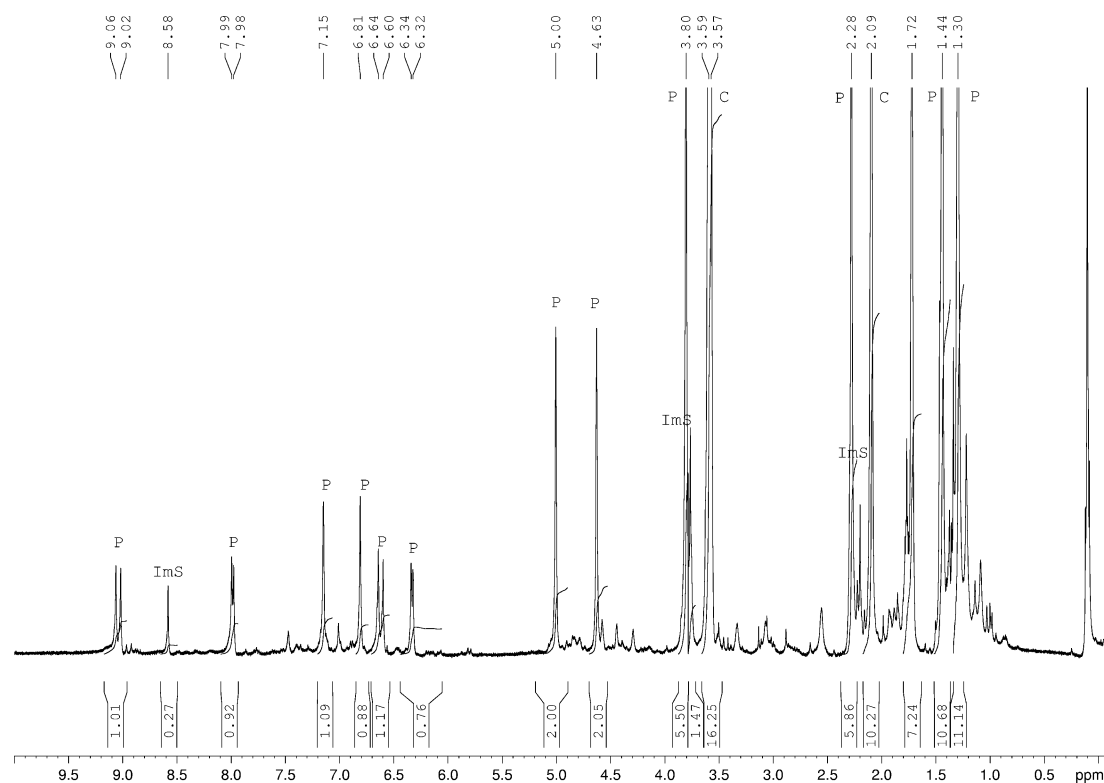


Abbildung 103 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung mit Lithiumadditiv nach 15 Stunden Reaktionszeit.

P = Produkt; ImS = Imidazoliumsalz; C = freies Carben.

Um einen direkten Vergleich zur Reaktion ohne Lithiumsalzzusatz zu haben, wurde zeitgleich ein Versuch unter gleichen Bedingungen, nur ohne Additiv, durchgeführt. In diesem lässt sich nach 15 Stunden Reaktionszeit im ^1H -NMR-Spektrum feststellen, dass das Produkt **15** nur zu einem kleinen Teil entstanden ist (siehe Abbildung 104). Dieses Ergebnis ist ein Beleg dafür, dass die Zugabe von Lithiumbistrifluormethansulfonimid tatsächlich eine Veränderung der Reaktivität zur Folge hat. Eine Erklärung könnte sein, dass der nukleophile Charakter des Carbens durch eine Koordination an Lithiumkationen abgemildert wird, somit also eine Wirkung des Kations als

Lewisäure, und die Reaktion auf diese Weise selektiv ablaufen kann und unerwünschte Folgereaktionen unterbleiben. Eine andere Erklärung wäre die Ausbildung einer Kation- π -Interaktion zwischen dem Lithiumkation und dem Komplexmolekül **10a**. Diese könnte sowohl an der Cyclopentadienyleinheit als auch am aromatischen Rückgrat lokalisiert sein, wobei aufgrund der Coulombwechselwirkung eine Interaktion mit der Cyclopentadienyleinheit wahrscheinlicher scheint. Diese hätte vermutlich eine vergrößerte Ladungstrennung im Komplexmolekül **10a** zur Folge, welche die Elektrophilie des aromatischen Rückgrats erhöhen und so für einen definierteren Ablauf der Reaktion sorgen würde. Die beschriebene Wirkung als Lewisäure scheint aber wahrscheinlicher.

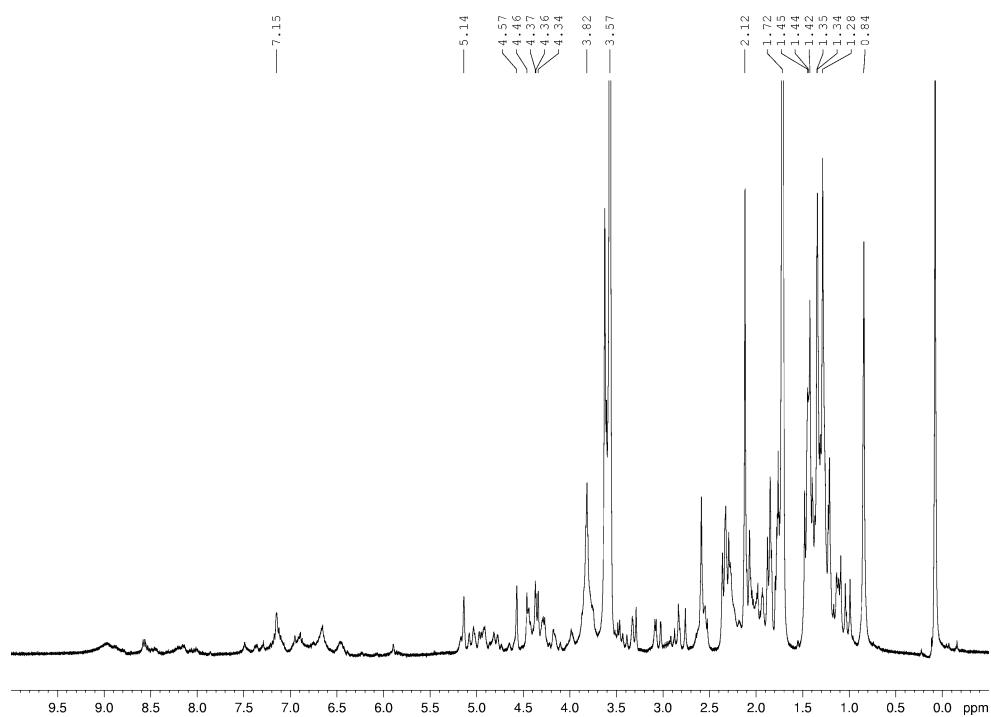


Abbildung 104 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung ohne Lithiumadditiv nach 15 Stunden Reaktionszeit.

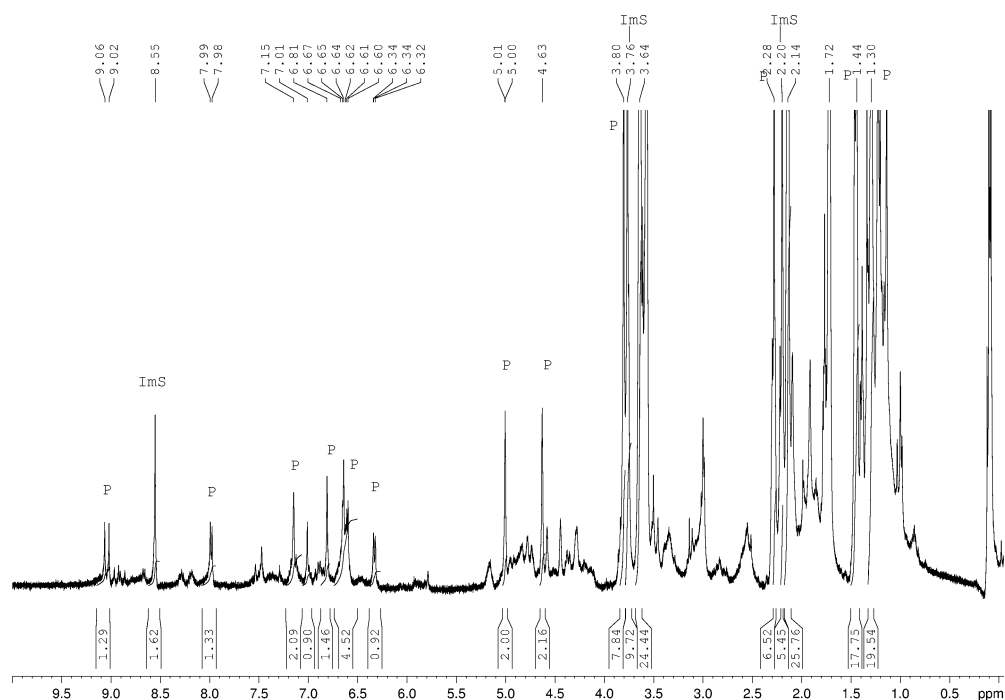


Abbildung 105 ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung mit Lithiumadditiv nach 87 Stunden Reaktionszeit.

P = Produkt, ImS = Imidazoliumsalz.

Im weiteren Verlauf der Reaktion mit Additiv lässt sich erst ein Abnehmen der Intensität der Carbonsignale beobachten, bis hin zu ihrem völligen Verschwinden nach 87 Stunden. Zugleich verringert sich die Intensität der Signale der gewünschten Produktverbindung bei gleichzeitigem relativem Anstieg der Intensitäten der Signale für das dem Carben korrespondierenden Imidazoliumsalz (siehe Abbildung 105). Auch lässt sich eine deutliche Zunahme an neuen Signalen von nicht identifizierten Verbindungen beobachten. Dies spricht dafür, dass der Produktkomplex **15** ebenfalls zur Reaktion mit nukleophilen Carbenen fähig ist, aber in dieser Reaktion kein wohldefiniertes Produkt entsteht. Auch ist dies ein Hinweis darauf, dass der Eduktkomplex **10a** nicht mit vier Äquivalenten Nukleophil reagiert.

Um diese These zu überprüfen, wurde der Versuch erneut im NMR-Maßstab mit nur zwei Äquivalenten Nukleophil durchgeführt. Nach 23 Stunden zeigte eine ¹H-NMR-Kontrollspektrum fast Vollumsatz (siehe Abbildung 106). Im Gegensatz zu einigen Versuchen, die mit vier Äquivalenten Nukleophil durchgeführt wurden, gab es im Spektrum allerdings auch nach weiteren 72 Stunden, also nach insgesamt 95 Stunden, keine Veränderung mehr.

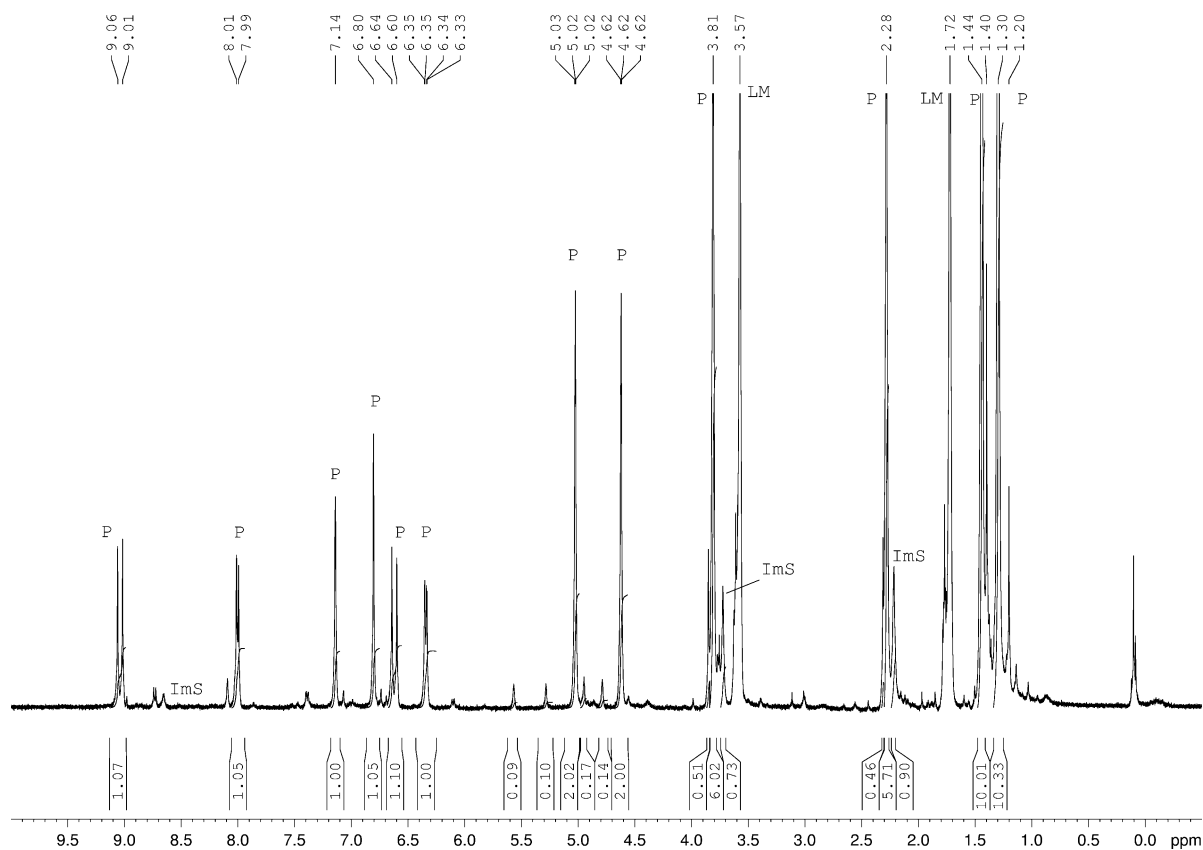


Abbildung 106 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung mit zwei Äquivalenten Nukleophil und Lithiumadditiv nach 23 Stunden Reaktionszeit.

P = Produkt; ImS = Imidazoliumsalz des eingesetzten Carbens; LM = Lösemittel.

Damit ist erwiesen, dass die eigentliche Reaktion nur zwei Äquivalente Nukleophil zum vollständigen Ablauf benötigt und mit einem Lithiumsalzadditiv auch die gewünschte Reaktivität zeigt. Damit konnte der Reaktionsverlauf nun verlässlich reproduziert werden. Das nächste Ziel war nun, mit der erhaltenen Substanzmenge die postulierte Struktur **15** des Produktes durch eine Röntgenstrukturanalyse zu verifizieren.

3.4.3.4 Konstitution des Produktes des Carbenangriffes auf Ferrocenkomplex **10a**

Aus dem zuletzt beschriebenen Versuch war es möglich, einen für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristall zu erhalten. Das Ergebnis dieser Analyse war überraschend. Es zeigte sich, dass es tatsächlich zu einem nukleophilen Angriff am Liganden kommt, aber dieser nicht, wie in Struktur **15** postuliert, an der Imidazoliumeinheit stattfindet, sondern an einer der Pyridoeinheiten. Das Ringöffnungsprodukt **16a** zeigt auch einen Anionentausch des Trifluormethansulfonates im Eduktkomplex **10a** gegen Bistrifluormethansulfonimid.

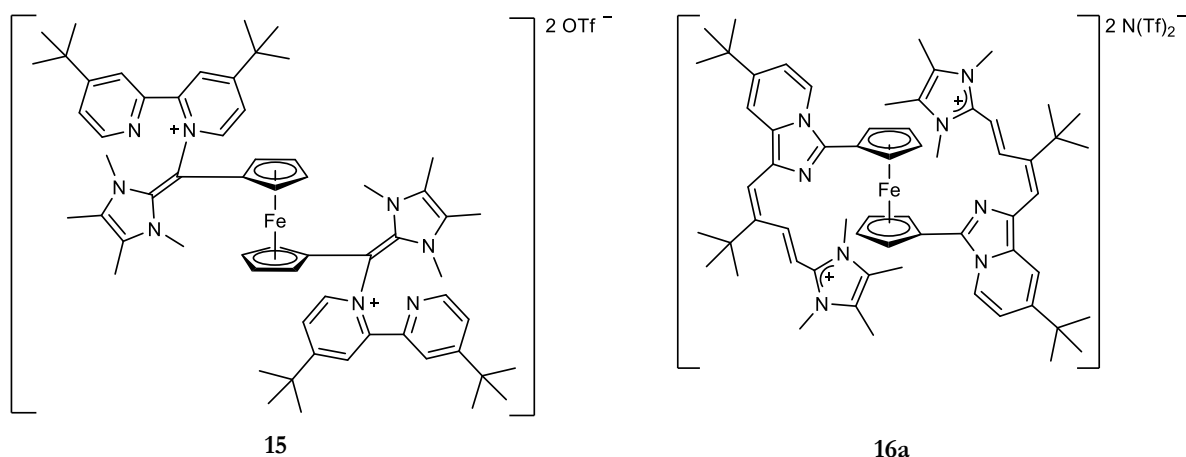


Abbildung 107 Links: postulierte Struktur des Angriffsproduktes.

Rechts: durch Kristallstrukturanalyse erhaltene Struktur.

Die Struktur **16a** in Abbildung 107 wird dadurch erhalten, dass das Nukleophil 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden das Ligandenrückgrat in *ortho*-Position zum Stickstoff angreift und so eine Ringöffnung einleitet. Dieser Mechanismus ist für Pyridiniumsalze in Verbindung mit Aminen als nukleophil angreifenden Teilchen in der Literatur seit längerem bekannt. Es handelt sich hierbei um den einleitenden Schritt der sogenannten *Zincke*-Reaktion. Diese wurde Anfang des 20. Jahrhunderts entdeckt und beschreibt in ihrer ursprünglich in die Literatur eingeführten Variante die Synthese eines Pyridiniumsalzes ausgehend von Pyridin. Dieses wird zuerst mittels 1-Chloro-2,4-dinitrobenzen in ein Pyridiniumsalz umgewandelt, welches dann vom entsprechenden Amin nukleophil angegriffen wird.^[56] Der zugrundeliegende Mechanismus wird nach *Van der Plas* als ANRORC-Mechanismus (**A**ddition of the **N**ucleophile, **R**ing **O**pening and **R**ing **C**losure) bezeichnet und ist in Abbildung 108 dargestellt.^[57,58]

⁵⁶ T. Zincke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, 330, 361–374.

⁵⁷ H. C. Van der Plas, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 462–468.

⁵⁸ T. M. Nguyen, M. del R. Sanchez-Salvatori, J.-C. Wypych, C. Marazano, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5916–5919.

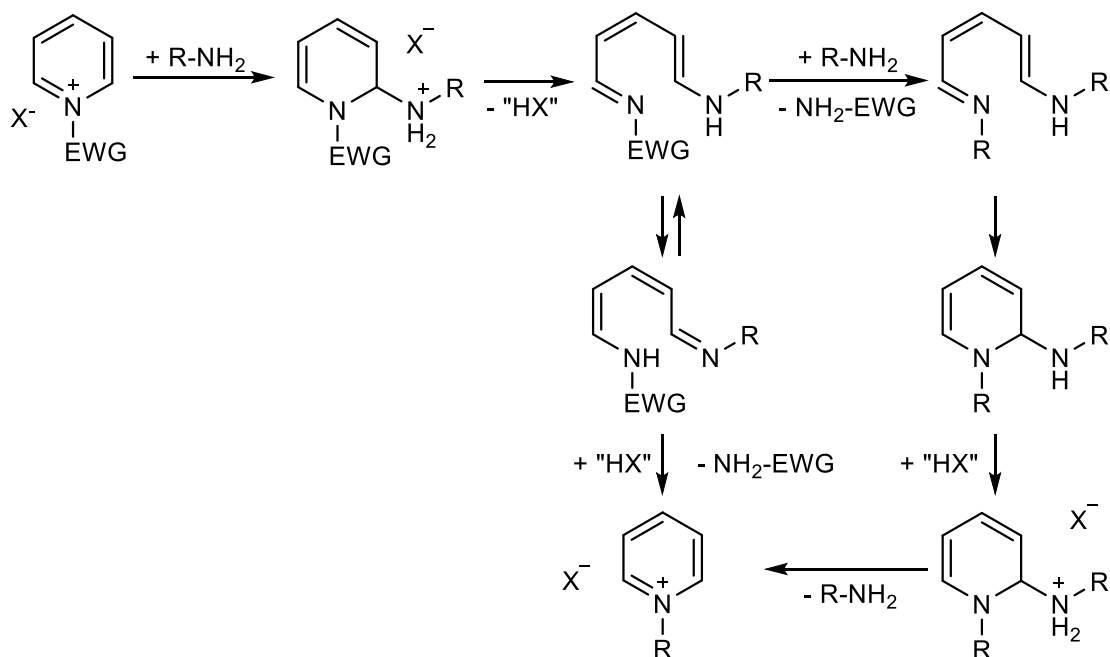


Abbildung 108 Ablauf der *Zincke*-Reaktion mit einem primären Amin und einem Pyridiniumsalz nach [58].

EWG = 2,4-Dinitrophenylgruppe; X^- = Chlorid.

Wird statt eines primärenamins in der Reaktion ein sekundäres eingesetzt und wässrig aufgearbeitet, wird der erneute Ringschluss verhindert und es entsteht ein sogenannter *Zincke*-Aldehyd (siehe Abbildung 109).^[59]

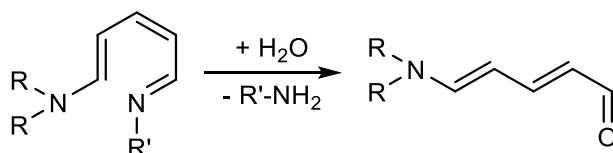


Abbildung 109 Bildung des *Zincke*-Aldehyds.

Wenn der positiviertere Ligandenrest des Eduktkomplexes **10a** nun als Pyridiniumsalz betrachtet wird (siehe Abbildung 110), ergibt sich der Vergleich der hier stattfindenden Reaktion zur *Zincke*-Reaktion. Die Rolle des nukleophilenamins wird hier von einem nukleophilen Carben eingenommen. In Abbildung 111 ist ein plausibler mechanistischer Vorschlag für den Ablauf der Reaktion gegeben. Dieser weicht schon früh von dem der *Zincke*-Reaktion ab, da im vorliegenden Fall weder ein Proton des angreifenden Nukleophils entfernt werden noch es zu einer Substitution des Iminteils durch ein zweites, angreifendes Nukleophil kommen kann, da keines der beiden genannten Struktur motive hier vorliegt. Das angreifende Nukleophil enthält kein

⁵⁹ T. Zincke, W. Würker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, 338, 107–141.

azides Proton und das dem Imin der *Zincke*-Reaktion äquivalente Stickstoffatom ist in einen Imidazolring eingebunden und daher nicht einfach zu substituieren.

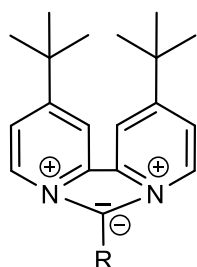


Abbildung 110 Mesomere Grenzstruktur des Liganden im Eduktkomplex **10a** als Pyridiniumsalz gemäß [60].

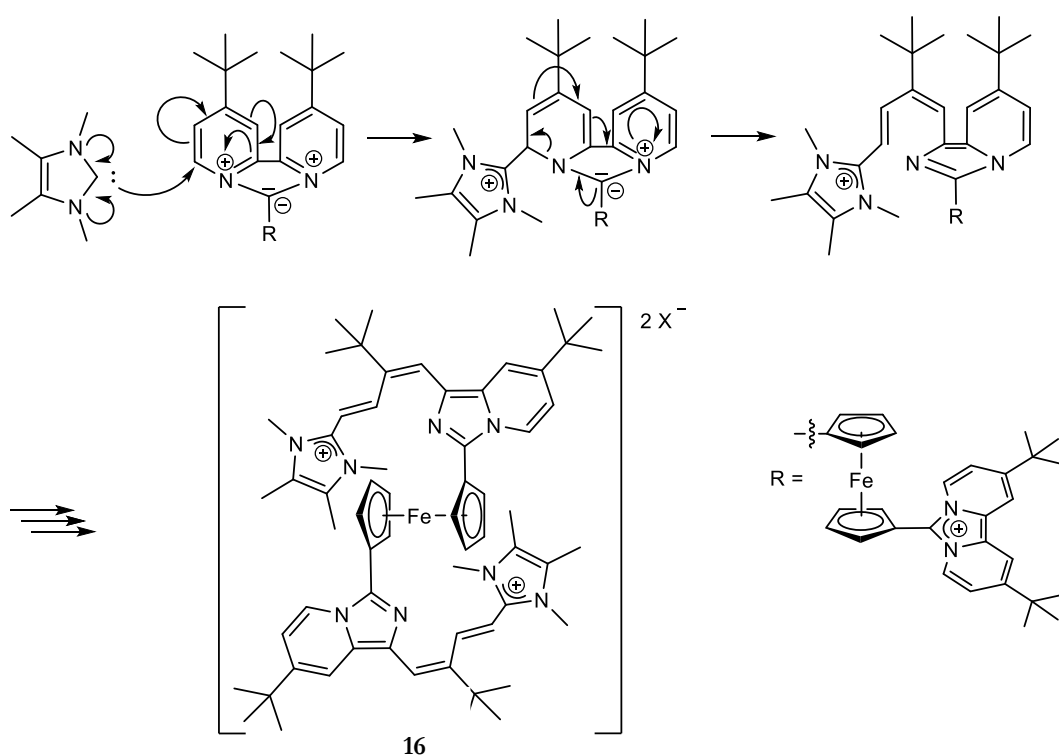


Abbildung 111 Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **16**.

Diese Unterschiede sind für den geänderten Reaktionsablauf verantwortlich bzw. für die Stabilität des Produktes **16**. Der Ringschluss des ANRORC-Mechanismus in Abbildung 108 würde hier zu einem Produkt führen, das mit dem Edukt identisch ist, sofern das angreifende Carben als Abgangsgruppe fungiert. Die zwei anderen möglichen Abgangsgruppen, Proton bzw. Hydrid, würden zu einem zwitterionischen bzw. doppelt kationischen Ligandensystem führen, das höchstwahrscheinlich nicht stabil wäre und sich weiteren Umwandlungen unterziehen würde (siehe Abbildung 112).

⁶⁰ R. Weiss, S. Reichel, M. Handke, F. Hampel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 344–347; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 352–354.

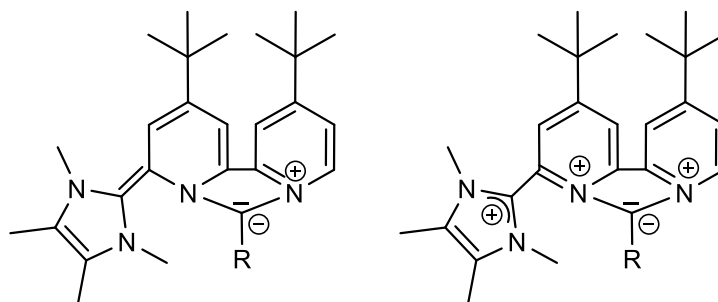


Abbildung 112 Theoretische Produkte eines protischen (links) bzw. hydridischen (rechts) Abgangs des Wasserstoffatoms.

3.4.3.5 Strukturdiskussion

In Abbildung 113 ist die Molekülstruktur des Angriffsproduktes **16a** dargestellt. Wie auch schon im Ferrocenkomplex **10a** sind die aromatischen Ringsysteme auf der gleichen Seite des Cyclopentadienylringes angeordnet mit einem auf 11.63° vergrößerten Torsionswinkel.

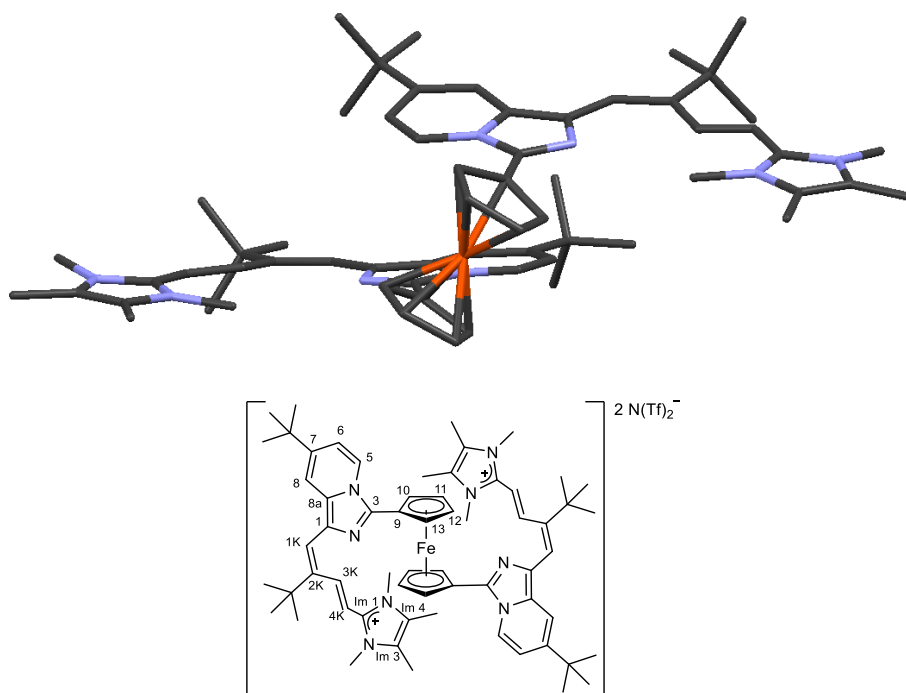


Abbildung 113 Oben: Molekülstruktur des Komplexes **16a**. Wasserstoffatome und Bistrifluormethansulfonimid-anionen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Unten: Nummerierung des Komplexes **16a**.

Die kationischen Ladungsanteile haben eine maximale räumliche Trennung, da diese nicht im aromatischen Rückgrat lokalisiert sind, sondern in den addierten Imidazoliumeinheiten. Als Folge dieser geänderten Ladungslokalisation verändert sich auch die Anordnung der Moleküle zueinander im Kristall. Im Ferrocenkomplex **10a** sind die Cyclopentadienyl- und

Bipyridoeinheiten intermolekular dergestalt angeordnet, dass sie sich gemäß einer aromatischen Donor-Akzeptor-Interaktion in einer Säule stapeln. Im *Zincke*-Produkt **16a** findet eine Interaktion dieser Art nicht zwischen den Cyclopentadienyl- und Pyridoimidazolyleinheiten statt, sondern zwischen den Imidazolium- und Pyridoimidazolyleinheiten. Vermutlich aufgrund der, verglichen mit Ferrocenkomplex **10a**, schwächeren Coulombwechselwirkungen liegen die C-C-Abstände allerdings über den Van-der-Waals-Radien. So beträgt der kleinste Abstand zwischen einem Kohlenstoffatom der Imidazoliumeinheit (Im-C4) und einem Kohlenstoffatom der Pyridoimidazolyleinheit (C1) 3.498(4) Å.

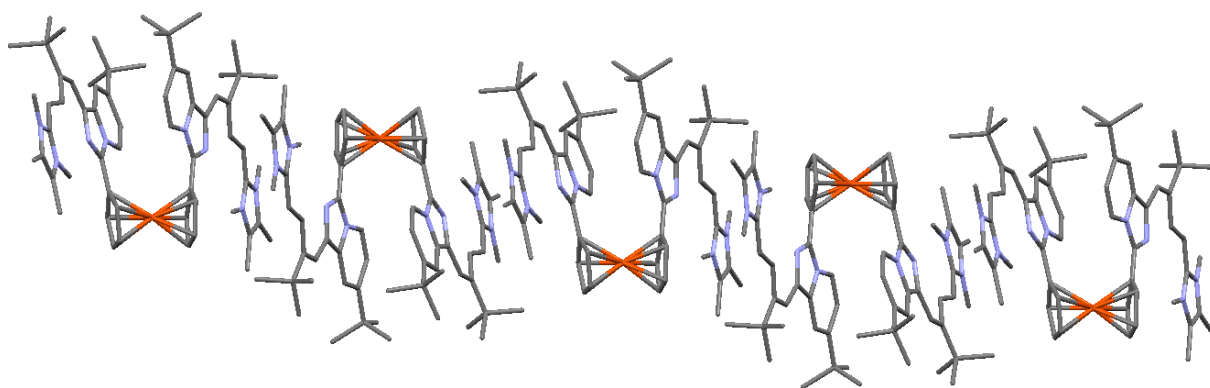


Abbildung 114 Säulenstruktur des *Zincke*-Produktes **16a** im Festkörper. Wasserstoffatome und Bistrifluoromethansulfonimidanionen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Intramolekular lassen sich auch solche Interaktionen finden. So finden sich zwischen den beiden Imidazopyridineinheiten des *Zincke*-Produktes **16a** wiederum Abstände, die unter den Van-der-Waals-Radien liegen. So betragen die Abstände zwischen dem N-C-N-Kohlenstoffatom der Fünfringeinheit und dem zum Stickstoff des Pyridinringes ortho-positionierten Kohlenstoffatom 3.260(4) Å bzw. 3.318(4) Å. Hier kann also auch von einer aromatischen Donor-Akzeptor-Interaktion gesprochen werden, die diese Art der Anordnung begünstigt.

Unverändert hingegen blieb die Länge der exocyclischen Bindung zwischen den beiden Ringsystemen. Sowohl im Ferrocenkomplex **10a** als auch im *Zincke*-Produkt **16a** beträgt ihre Länge 1.454(5) Å. Starke Veränderung zeigt hingegen der N-C-N-Winkel, er vergrößert sich von 105.8(3)° auf 111.0(3)°, was in Anbetracht der geänderten Bindungssituation allerdings nicht weiter verwundert. Auch der Torsionswinkel zwischen den beiden aromatischen Systemen zeigt kaum Veränderung; im *Zincke*-Produkt **16a** hat er sich um ca. 1° verkleinert.

Die konjugierten Doppelbindungen des geöffneten Pyridinringes sind lokalisiert. Die Doppelbindung zeigt eine Länge von 1.362(4) Å bzw. 1.338(4) Å, wohingegen die Einfachbindungen 1.443(5) Å, 1.451(5) Å und 1.441(5) Å lang sind.

3.4.3.6 Umsetzung mit anderen Nucleophilen

3.4.3.6.1 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden als Nucleophil

Wie in Abschnitt 3.4.2 schon angedeutet wurde im Rahmen der Umsetzungen des Ferrocenkomplexes **10a** mit Nucleophilen außer 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden auch 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden eingesetzt. Der Versuch wurde ähnlich durchgeführt: zuerst wurde das Carben in Lösung mittels Methylolithium als Base generiert und dann mit einer Lösung des Ferrocenkomplexes **10a** vereint. Es wurden vier Äquivalente Carben eingesetzt, um eine vollständige Umsetzung trotz eventuell vorhandener Wasserspuren sicherzustellen und um die Stöchiometrie der Reaktion einer Prüfung zu unterziehen.

Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde zeigten sich paramagnetische Verunreinigungen im ^1H -NMR-Spektrum, aber auch neue Signale. Nach 15 Stunden scheint der paramagnetische Anteil stark verringert; gleichzeitig lässt sich, wie schon in der ersten derartigen Umsetzung, der freie Ligand Fulvalen **1** identifizieren. Nach 72 Stunden fortgesetzter Reaktion wurde das ^1H -NMR-Spektrum aus Abbildung 115 erhalten.

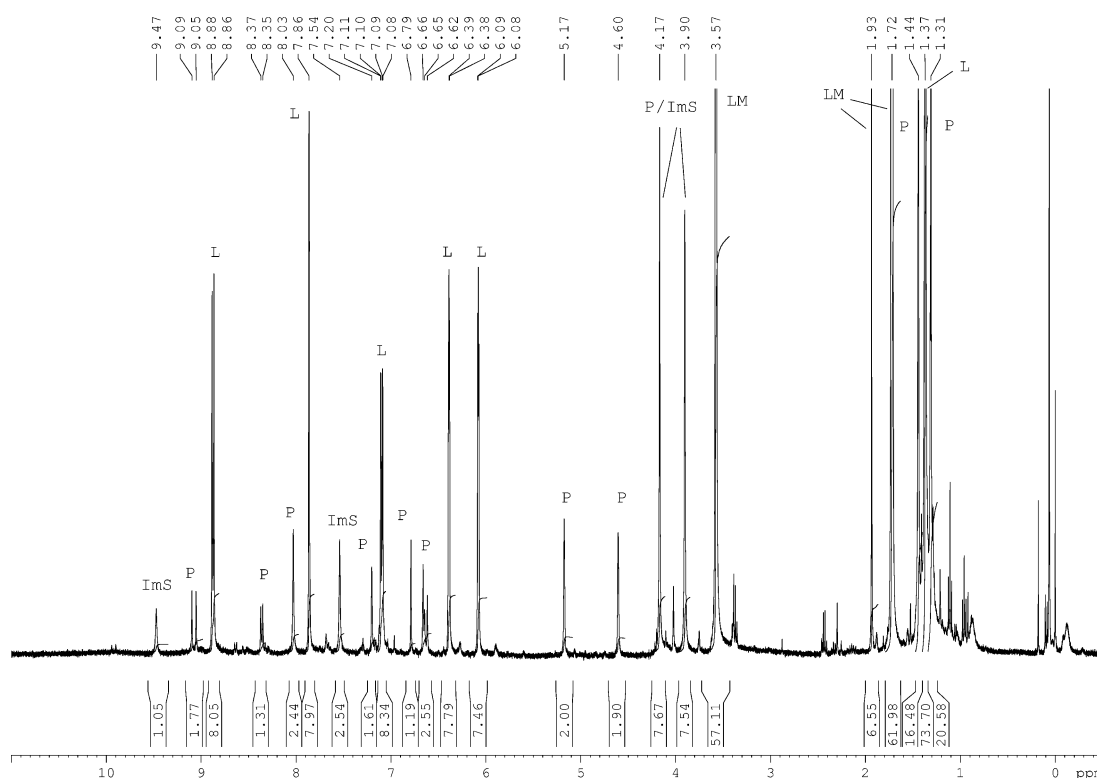


Abbildung 115 ^1H -NMR-Spektrum in THF-d_8 der Umsetzung von Komplex **10a** mit 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden.

L= freigesetztes Fulvalen **1**, ImS = Imidazoliumsalz des Carbens, P = Produkt.

Klar zu erkennen ist hierin, dass das Hauptprodukt dieser Umsetzung auch mit vier Äquivalenten Nukleophil der freigesetzte Ligand ist, allerdings auch, dass ein neues Produkt entsteht, dessen Aufspaltungsmuster im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dem des *Zincke*-Produktes **16** aus Abschnitt 3.4.3 ähnelt. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit Spektren der Reaktion zu verschiedenen Zeitpunkten sowie durch Vergleichsspektren des Imidazoliumsalzes und Integralvergleiche, da es leider nicht möglich war, zweidimensionale Kopplungsspektren zu erhalten. Ebenso konnte kein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall erhalten werden. Im Massenspektrum der Reaktionsmischung wurden Signale erhalten, die einer Addition von zwei Carbenmolekülen an ein Komplexmolekül unter Verlust eines bzw. beider Gegenionen entsprechen.

Aus dem erhaltenen Massenspektrum und dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde gefolgert, dass es tatsächlich zu einer Reaktion zwischen dem eingesetzten Carben und Ferrocenkomplex **10a** gemäß Abbildung 116 gekommen ist. Leider scheint das Hauptprodukt die Freisetzung des Liganden **1** zu sein, ohne dass bekannt ist, was mit dem Eisenzentrum des Komplexes sowie dem Carben geschieht. Für eine mögliche Reaktion zwischen diesen beiden Teilchen konnten leider keine deutlicheren Hinweise als das Verschwinden der paramagnetischen Verunreinigungen gefunden werden, wobei es hierfür alternative Erklärungsmöglichkeiten gibt, z.B. unerkannte Redoxreaktionen.

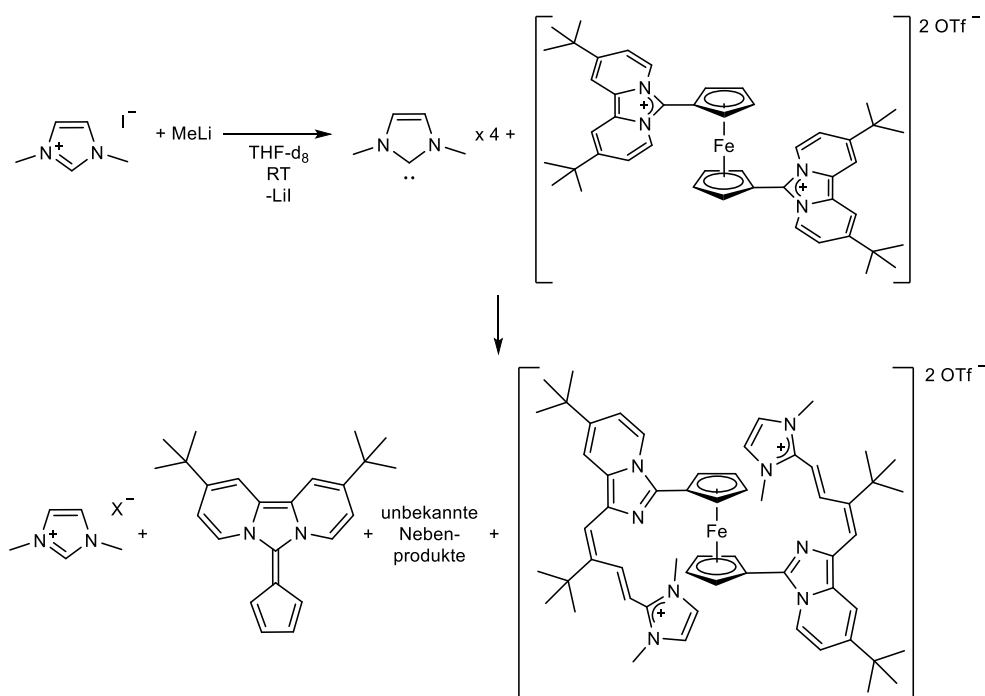


Abbildung 116 Reaktionsgleichung für die beschriebene Umsetzung von **10a** mit 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden.

Eine weitere Durchführung der Reaktion gemäß Abbildung 116 lieferte prinzipiell das gleiche Ergebnis. Der Unterschied lag in den erhaltenen Integralverhältnissen zwischen postulierten Produkt und freigesetztem Ligand. Betrag dieses im ersten Versuch noch eins zu vier, so verbesserte es sich bei dieser Durchführung ohne erkennbaren Grund auf eins zu zwei.

In den weiteren Untersuchungsschritten sollte nun also versucht werden, das vermutete *Zincke*-Produkt als Hauptprodukt zu erhalten. Deshalb wurde in Abänderung zu den bisherigen Durchführungen mit zwei Äquivalenten Nukleophil gearbeitet sowie mit erniedrigter und mit erhöhter Temperatur.

Der Versuch bei erniedrigter Temperatur wurde als NMR-Versuch im Kühlschrank bei 4 °C durchgeführt. In Abbildung 117 sind die ¹H-NMR-Spektren nach 48 Stunden bzw. acht Wochen dargestellt.

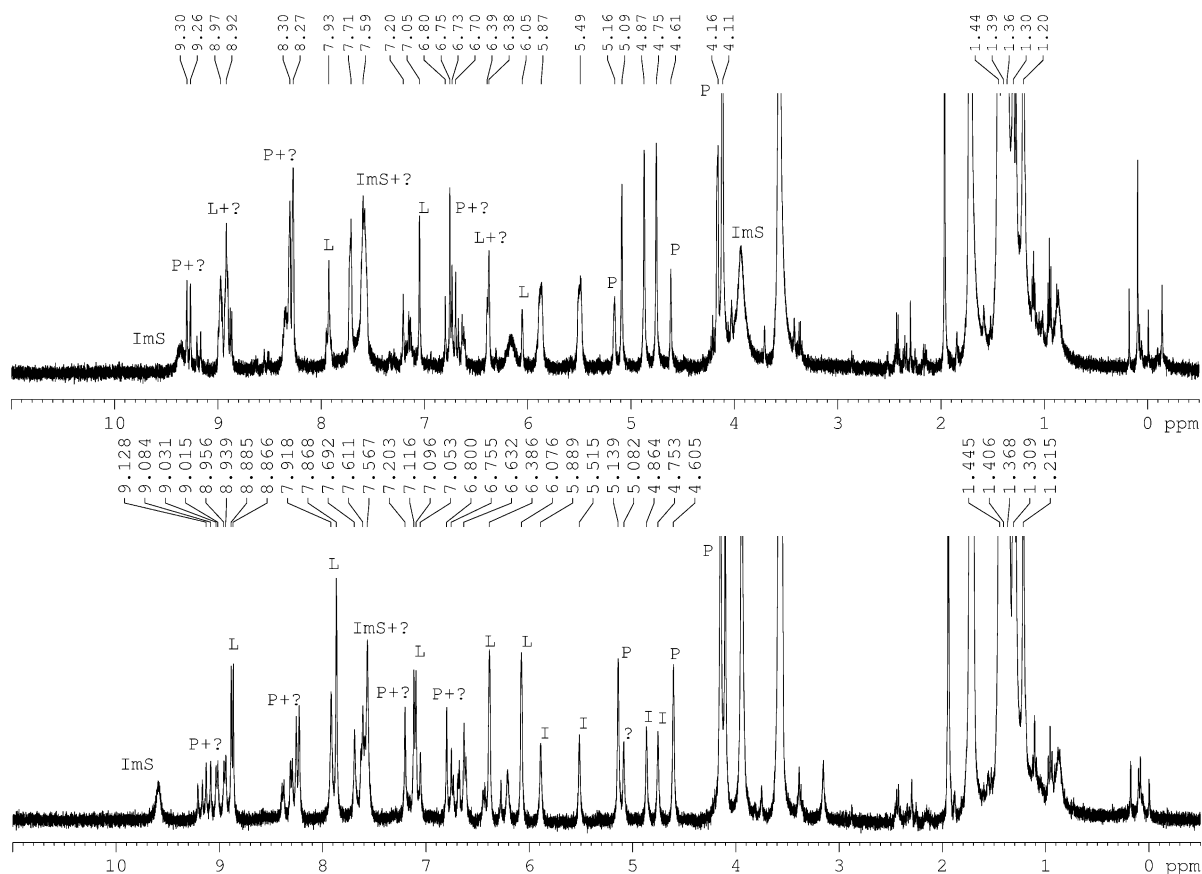


Abbildung 117 ¹H-NMR-Spektren der Umsetzung von **10** mit 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden bei 4 °C.

Oben: nach 48 Stunden. Unten: nach 8 Wochen. L = freies Fulvalen **1**, P = Angriffsprodukt, ImS = Imidazoliumsalz, I = Intermediat der Reaktion, nur auf einer Seite des Komplexes geöffnet.

Nach 48 Stunden ist zu erkennen, dass wieder Fulvalen **1** freigesetzt wird. Nach acht Wochen ist sein Anteil deutlich angestiegen. Das gewünschte Produkt wird zwar gebildet, jedoch wiederum

nicht als Hauptprodukt. Stattdessen sind viele Signale einer oder mehrerer unbekannter Verbindungen zu sehen. Deren relative Abnahme und die Gestalt der Signale gibt Grund zur Annahme, dass es sich hierbei um ein Zwischenprodukt handelt, das im Anschluss weiter zum gewünschten Produkt reagiert. Vorstellbar wäre ein Komplex, bei dem erst eines der beiden Ligandenmoleküle nukleophil angegriffen wurde. Dennoch lässt sich aus den relativen Intensitäten der Signale des freigesetzten Liganden und des Produktes folgern, dass eine Temperaturabsenkung die Selektivität des Angriffs hin zum gewünschten Produkt verändert.

Für die erhöhte Temperatur wurden aufgrund der Erfahrungen mit der Genese des Ferrocenkomplexes **10a** 60 °C gewählt. Ein ¹H-NMR-Spektrum nach 42 Stunden ist in Abbildung 118 dargestellt.

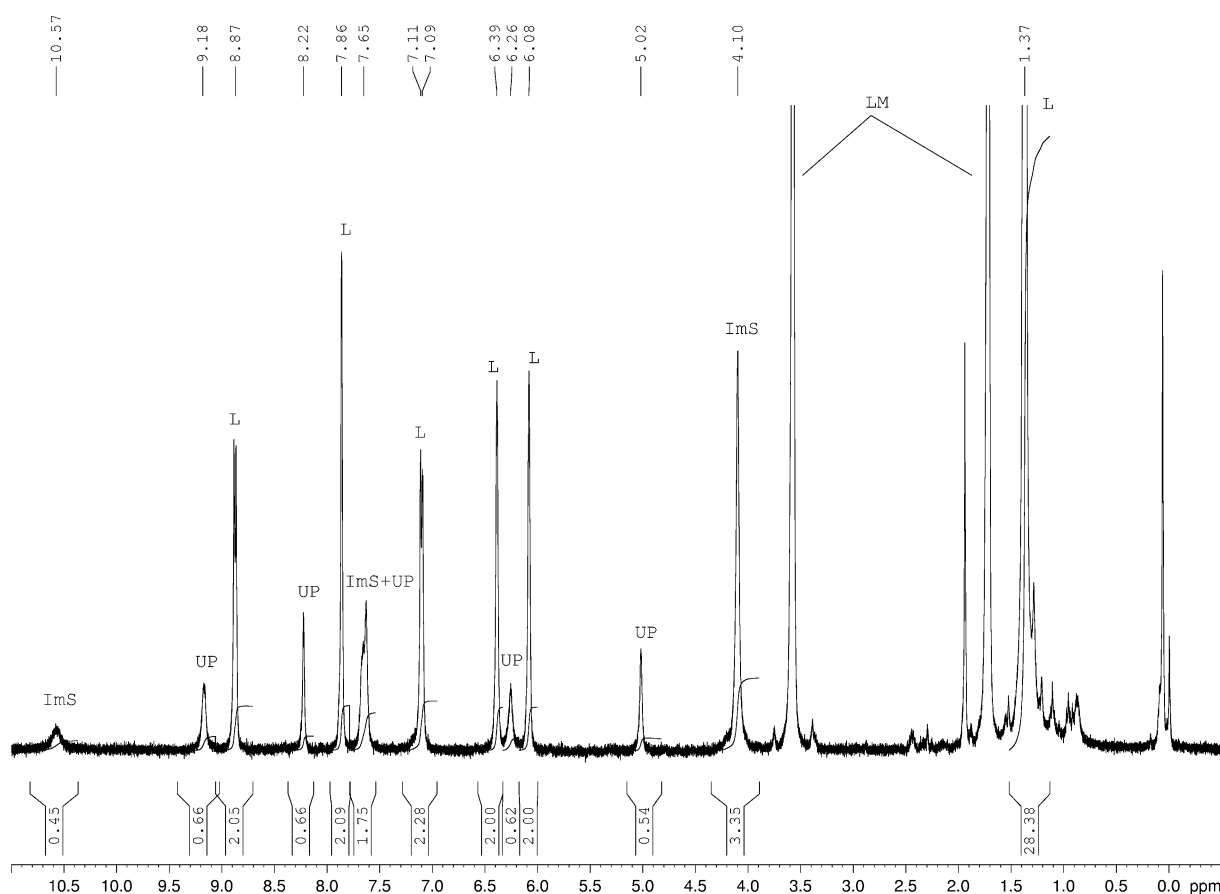


Abbildung 118 ¹H-NMR-Spektren der Umsetzung von **10a** mit 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden bei 60 °C nach 42 h. L = freies Fulvalen **1**; UP = unbekanntes Produkt; ImS = Imidazoliumsalz.

Es ist deutlich zu erkennen, dass das erwünschte Produkt nicht gebildet wird. Stattdessen zeigen sich freigesetzter Ligand Fulvalen **1**, Imidazoliumsalz und ein unbekanntes Produkt. Die Durchführung bei erhöhter Temperatur ist also für die gewünschte Reaktivität ungeeignet.

Zu diesem Zeitpunkt wurden die Untersuchungen mit 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden als Nukleophil beendet. Der vielversprechende Ansatz, die Reaktion bei erniedrigten Temperaturen durchzuführen, wurde nicht weiter verfolgt, da davon ausgegangen wurde, dass sich bei weiterer entsprechender Erniedrigung der Temperatur, auf z.B. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Reaktionszeit auf Monate erhöht, falls überhaupt noch eine Reaktion stattfindet.

3.4.3.6.2 Weitere Nukleophile

Zusätzlich zu den bisher als Nukleophile verwendeten Carbenen wurden noch Versuche mit weiteren Carbenen durchgeführt, um noch andere Carbene zu finden, die mit dem Ferrocenkomplex **10** ein klar definiertes Produkt als Hauptprodukt liefern.

Wurde 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden eingesetzt, so zeigte sich auch nach längerem Erhitzen auf bis zu $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ im NMR-Versuch kein Umsatz (siehe Abbildung 119). Daher wurden hier keine weitergehenden Untersuchungen angestellt.

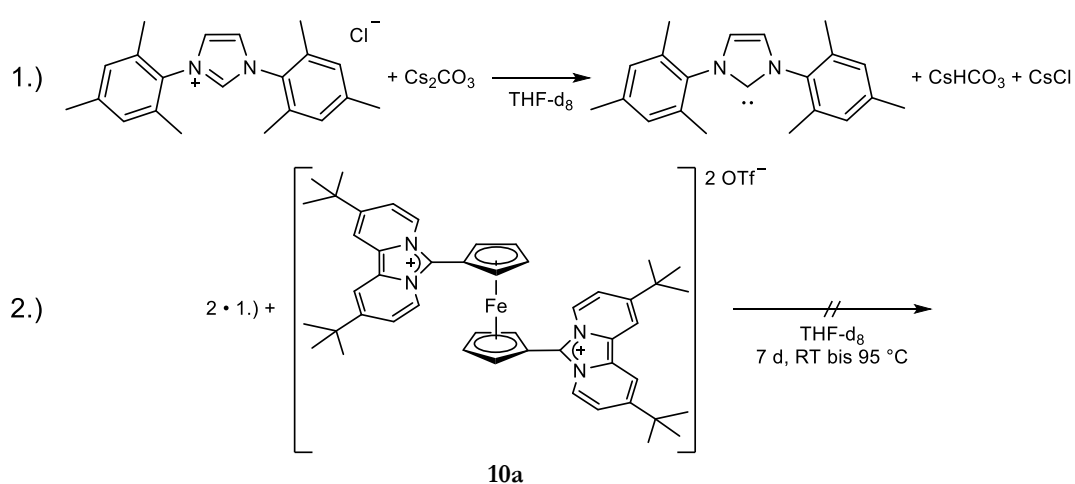


Abbildung 119 Versuchte Umsetzung zwischen Ferrocenkomplex **10a** und 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden.

Bei der Umsetzung mit 1,3-Bis(*tert*-butyl)imidazolin-2-yliden konnte zwar eine Reaktion festgestellt werden, jedoch waren nach 18 Tagen mit zwischenzeitlichem zwanzigstündigem Erhitzen auf $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ immer noch Reste der beiden Edukte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennen. Desweiteren waren die einzigen identifizierbaren Produkte der Umsetzung der freie Ligand **1** sowie das dem Carben korrespondierende Imidazoliumsalz (siehe Abbildung 120). Unter diesen Aspekten wurde auch diese Art der Reaktionsführung bzw. dieses Nukleophil nicht weiter untersucht.

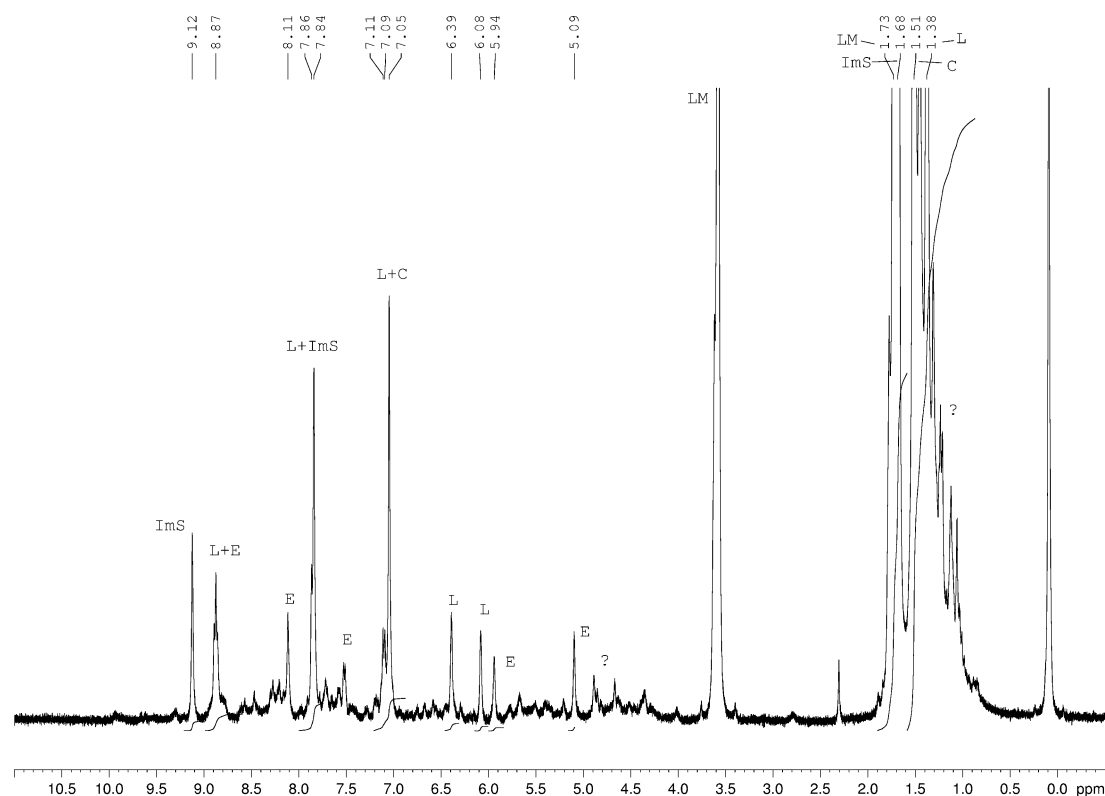


Abbildung 120 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **10a** mit 1,3-Bis(*tert*-Butyl)imidazol-2-yliden nach 18 Tagen.

E = Edukt; L = Ligand **1**; ImS = Imidazoliumsalz; LM = Lösemittel; ? = unidentifizierte Produkte.

Zu diesem Zeitpunkt kam der Verdacht auf, dass Methylgruppen im Rückgrat des Imidazolringes aus unbekanntem Gründen wichtig wären, um die Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken. Desweiteren wurde überlegt, dass ein zu großer sterischer Druck der am Stickstoff gebundenen Gruppen hinderlich für den zügigen Ablauf der Reaktion sei. Daher wurde nun 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden als Carben gewählt.

Nach zehn Tagen zeigten sich im ^1H -NMR-Spektrum hauptsächlich Signale des Imidazoliumssalzes sowie des freien Liganden **1**. Ebenfalls zu erkennen waren Signale von unidentifizierten Produkten (siehe Abbildung 121). Da auch hier wieder zu mindestens der Hälfte Ligand **1** freigesetzt wurde, wurde auch der Einsatz von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden als Nukleophil nicht weiter verfolgt.

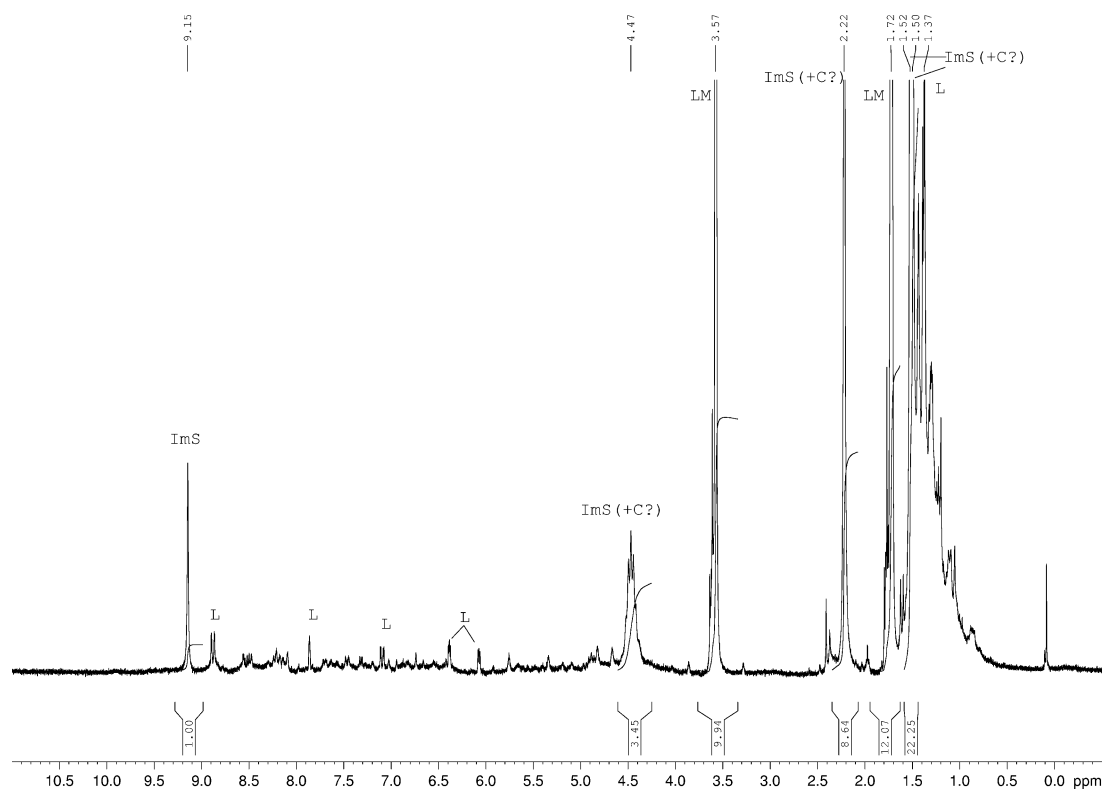


Abbildung 121 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **10a** mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden nach zehn Tagen.

L = freier Ligand **1**; ImS = Imidazoliumsalz; C = Carben; LM = Lösemittel.

Nun stellte sich noch die Frage, ob die beobachtete *Zincke*-Addition mit Nucleophilen stattfindet, die keine Carbene sind. Zu diesem Zwecke wurde in einem NMR-Experiment versucht, den Ferrocenkomplex **10a** mit Tri-*n*-butylphosphan umzusetzen. Allerdings zeigte sich hier auch nach 28 Tagen keine Reaktion, obwohl während der Reaktionszeit für fünf Tage auf 50 °C und für 48 Stunden auf 70 °C erhitzt wurde. Es wurden daher keine weiteren Untersuchungen mit phosphorbasierten Nucleophilen unternommen.

Eine weitere interessante Klasse an Nucleophilen stellen solche dar, die „organische Anionen“ enthalten. Hiervon wurden Natriumcyclopentadienid, Methyllithium sowie Lithiumdiisopropylamid eingesetzt. Bei den beiden verwendeten Lithiumbasen zeigte sich zuerst wiederum Freisetzung des Liganden **1**. Später im Reaktionsverlauf nahmen die Reaktionsmischungen schwarze Farbe an und zeigten paramagnetische Anteile im ^1H -NMR-Spektrum. Diese scheinen also primär den Eduktkomplex zu zersetzen.

Interessanter ist der Fall bei Natriumcyclopentadienid gelagert: in einem ersten Versuch zwischen Ferrocenkomplex **10a** mit NaCp in Acetonitril- d_3 ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der Umsetzung von **10a** mit 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden. Das Hauptprodukt der Reaktion ist

wiederum freigesetzter Ligand **1**, aber es bildet sich dennoch zu ca. 30 % ein scheinbar klar definiertes Reaktionsprodukt (siehe Abbildung 122).

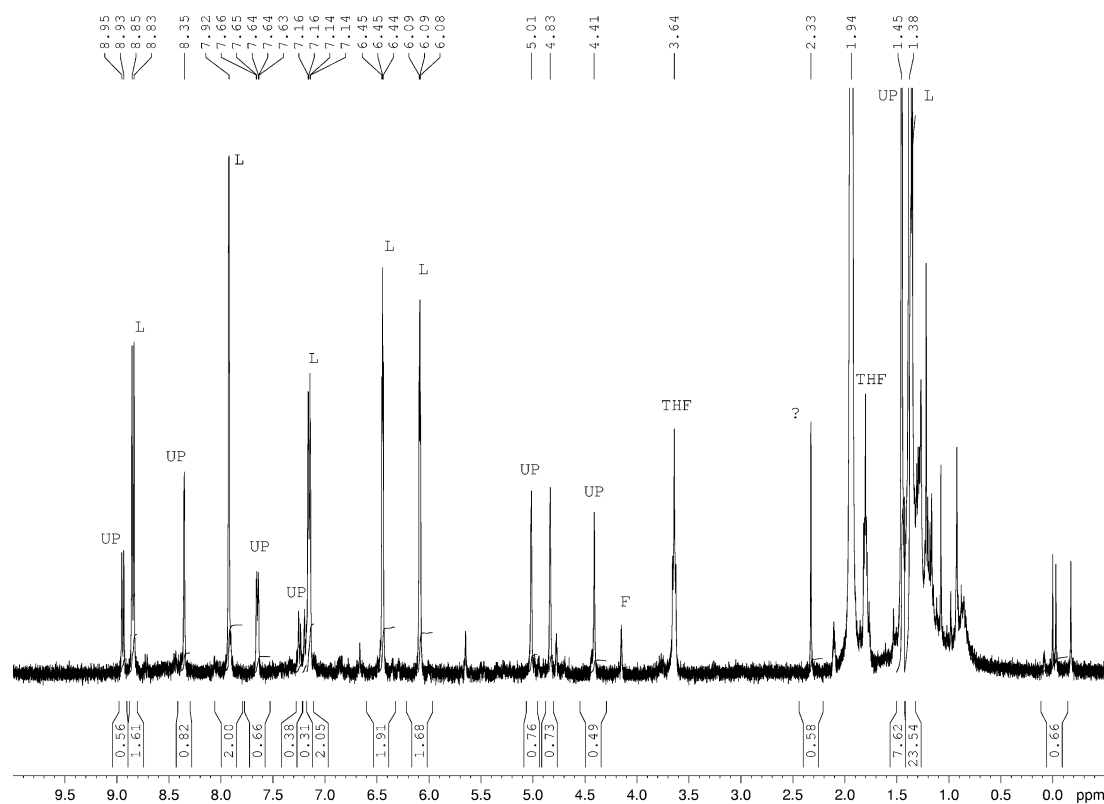


Abbildung 122 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von **10** mit Natriumcyclopentadienid in CD_3CN nach 40 h.

L = freier Ligand **1**; UP = unidentifiziertes Reaktionsprodukt; ? = unidentifiziertes Produkt;
F = Ferrocen.

Eine Wiederholung des Versuches in THF-d_8 ergab ein anderes Bild. So zeigten sich bei einer Reaktionskontrolle nach 70 Stunden noch große Anteile an Edukt sowie an Ferrocen und Cyclopentadien. Ebenso waren wiederum Signale des freigesetzten Liganden **1** im Spektrum vorhanden. Aufgrund des Vorhandenseins von Eduktsignalen wurde die Reaktionsmischung mit weiteren zwei Äquivalenten Natriumcyclopentadienid versetzt. Nach weiteren 72 Stunden wurde das in Abbildung 123 dargestellte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten. Klar zu erkennen sind die Signale des Liganden **1**, des Cyclopentadiens sowie des Cyclopentadienidanions und des Ferrocens.

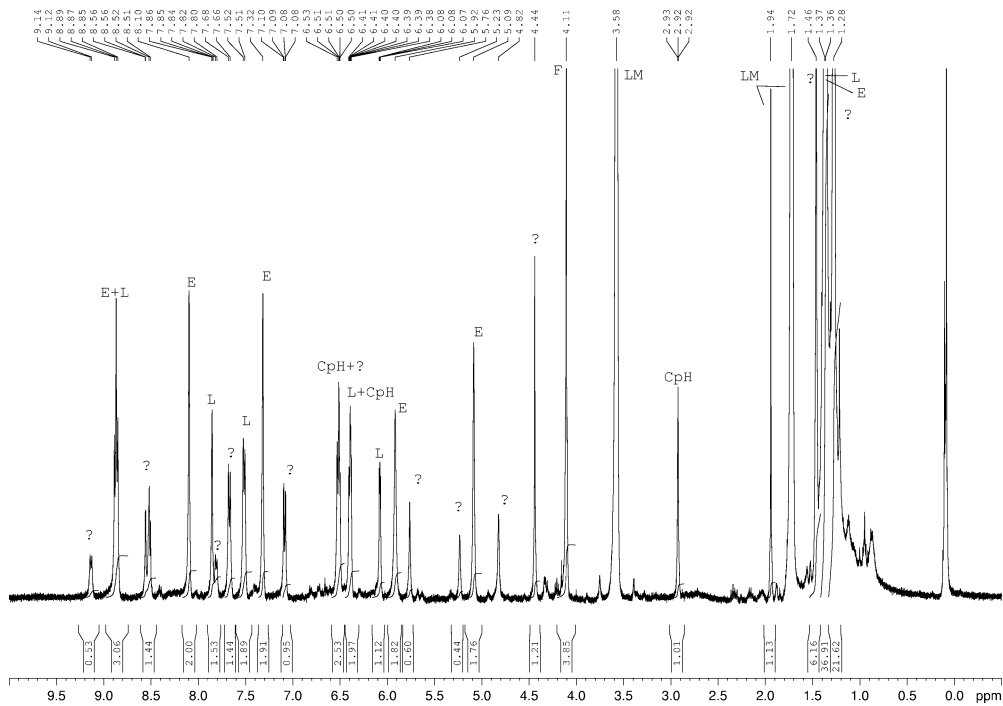


Abbildung 123 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **10a** mit Natriumcyclopentadienid in THF-d_8 nach 70 h.

L = freier Ligand **1**; ? = unidentifiziertes Produkt; F = Ferrocen; LM = Lösemittel.

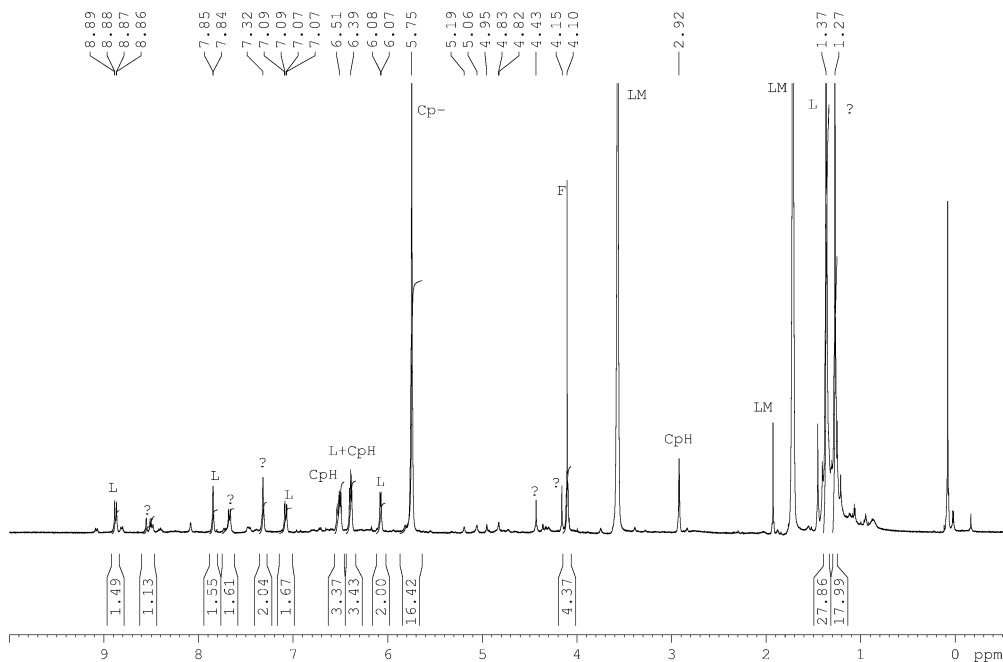


Abbildung 124 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **10a** mit Natriumcyclopentadienid in THF-d_8 72 h nach

Zugabe von weiteren 2 Äquivalenten NaCp . L = freier Ligand **1**; CpH = Cyclopentadien;

? = unidentifiziertes Produkt; F = Ferrocen; LM = Lösemittel.

Der Reaktivitätsunterschied, der zwischen den Versuchen festgestellt wurde, ist möglicherweise auf das Lösemittel zurückzuführen. Auch scheint ein Überschuss an Cyclopentadienidanionen schlecht für den gewünschten Reaktionsverlauf zu sein, da nach 70 Stunden bei zwei

Äquivalenten durchaus noch Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vorhanden sind, die auf ein ähnliches Produkt wie bei der Versuchsdurchführung in Acetonitril- d_3 hinweisen, wohingegen diese, ebenso wie alle Eduktsignale, im späteren Spektrum verschwunden sind.

Da aber keine der versuchten Reaktionsdurchführungen ein dem *Zincke*-Produkt **16** entsprechendes Produkt als Hauptprodukt ergab, wurde der Versuch, ein weiteres Nukleophil zu finden, welches einfach ähnlich reagiert, eingestellt und sich anderen Reaktionsmöglichkeiten des Liganden **1** zugewendet.

3.4.3.7 Nukleophiler Angriff von 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden auf den Liganden **1**

Eine naheliegende Frage war, wie 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden mit Fulvalen **1** reagieren würde. Zu diesem Zweck wurden das Carben und Fulvalen **1** in THF-d_8 zusammengegeben und nach 45 Minuten und 65 Stunden je ein $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollspektrum aufgenommen. War in dem Spektrum nach 45 Minuten noch keine offensichtliche Veränderung erkennbar, so zeigten sich nach 65 Stunden keine Signale des Fulvalens **1** mehr. Im NMR-Röhrchen hatte sich jedoch ein blaugrüner Niederschlag abgesetzt. Sollte nun das Fulvalen **1** in ähnlicher Weise wie der Ferrocenkomplex **10a** von 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden angegriffen worden sein, so würde sich die Struktur **17** (Abbildung 125) ergeben.

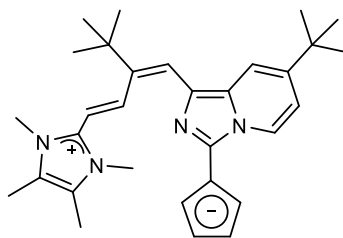


Abbildung 125 Postulierte Struktur des Reaktionsproduktes **17** von Fulvalen **1** und 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden.

Um nun festzustellen, ob dieser Niederschlag der postulierten Struktur entspricht, wurde die Reaktionsmischung mit einem halben Äquivalent Eisen(II)trifluormethansulfonat versetzt und für 18 Stunden auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, um möglicherweise das *Zincke*-Produkt **16b** auf diesem Weg zu generieren.

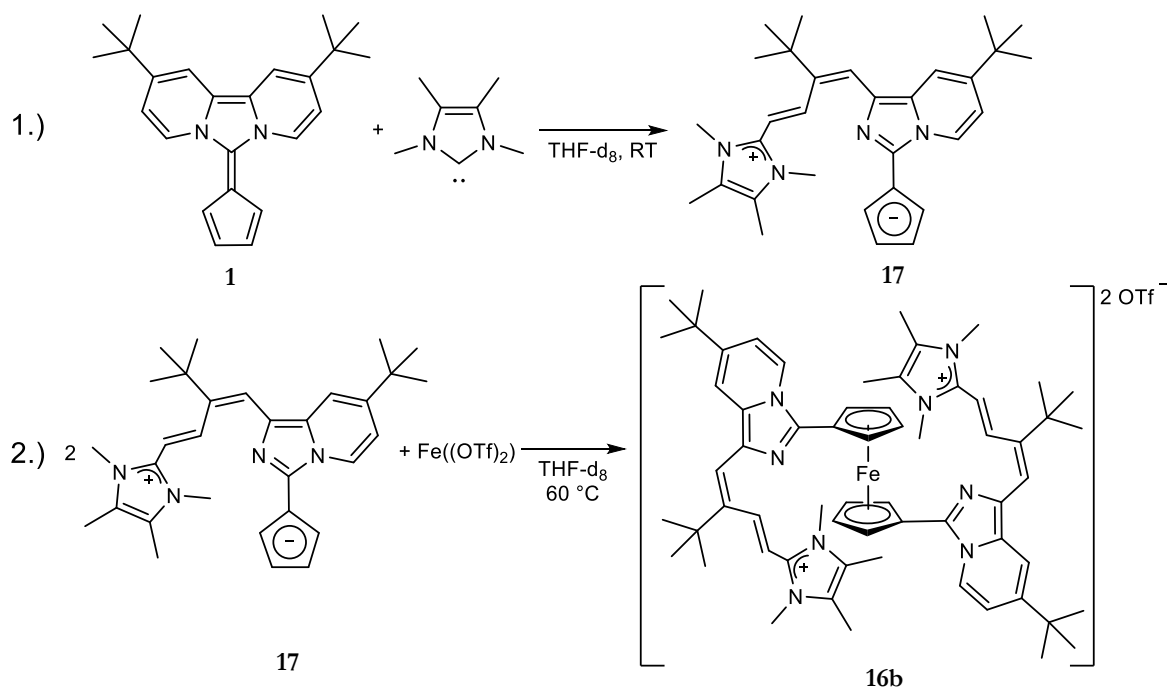


Abbildung 126 Versuchsdurchführung zur Generierung des *Zincke*-Produktes **16b** auf anderem Reaktionsweg.

Ein interpretierbares ^1H -NMR-Spektrum nach dieser Zeit konnte allerdings erst nach Filtration über einen PTFE-Spritzenfilter erhalten werden. In ihm sind Signale zu sehen, die denen des *Zincke*-Produktes **16b** entsprechen könnten. Allerdings sind diese von so geringer Intensität, dass sich dies nicht mit Sicherheit sagen lässt.

Entsprechend wurde der Versuch wiederholt. Allerdings wurde, um eine vollständige Reaktion sicherzustellen, fünf Tage lang auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach dieser Zeit ergibt sich das in Abbildung 127 dargestellte ^1H -NMR-Spektrum. Die Verschiebungen der Signale entsprechen denen, die erhalten werden, wenn das *Zincke*-Produkt **16b** in Acetonitril- d_3 NMR-spektroskopisch vermessen wird. Damit ist erwiesen, dass sich **16b** auch auf diesem Weg erhalten lässt.

Ob allerdings der blaugrüne Feststoff **17** wirklich die in Abbildung 125 postulierte Struktur hat, ist damit noch nicht vollständig bewiesen. Allerdings fällt es schwer, sich einen anderen Reaktionsweg vorzustellen, der genau dasselbe Produkt liefert, ohne dass Fulvalen **1** vorher, wie in Abbildung 126 dargestellt, angegriffen wurde. Ein mögliches Fulvalen-Carben-Addukt müsste erst unter Freisetzung des Carbens und Koordination des Fulvalen **1** zu einem Ferrocenkomplex **10** reagieren, welcher dann nukleophil angegriffen würde.

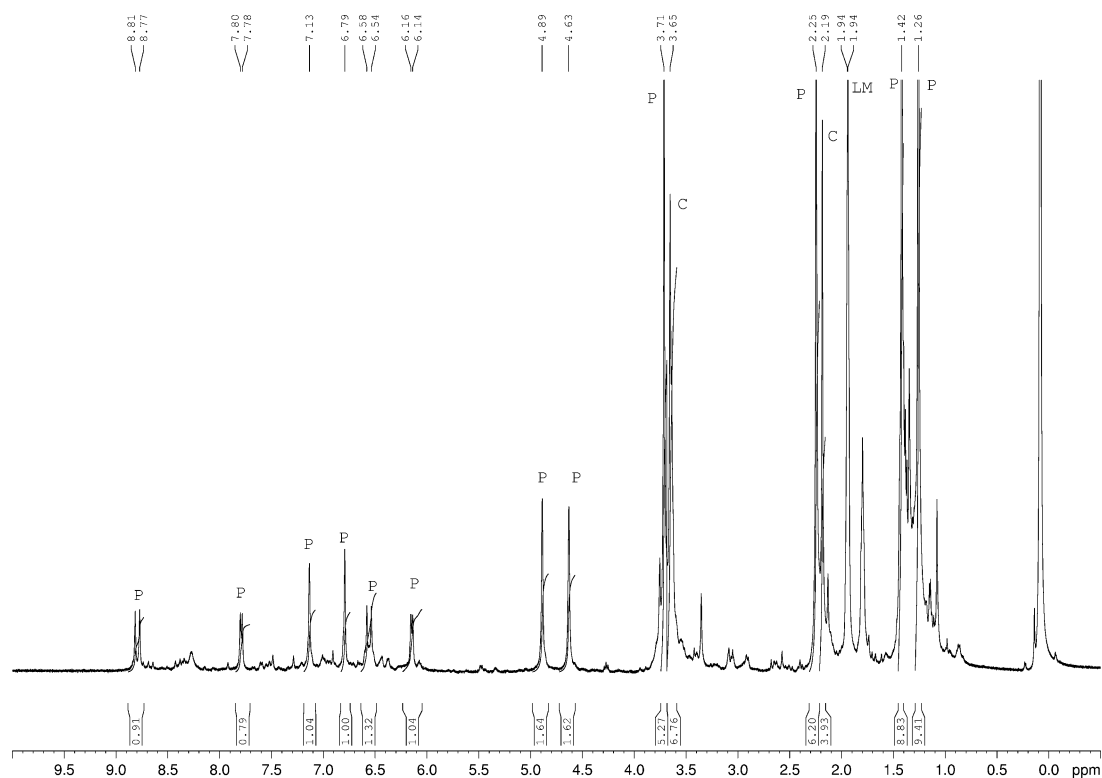


Abbildung 127 ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung gemäß Abbildung 126 nach 5 Tagen bei 60 °C.

P = Produkt, C = Carben, LM = Lösemittel.

Es wurde nun also versucht, die Struktur des blaugrünen Niederschlages **17** aufzuklären. Massenspektrometrisch wurde der erwartete Molekülionenpeak bei m/z 469.4 $[M+H]^+$ gefunden. Also wurde nun versucht, von **17** ein ¹H-NMR-Spektrum zu erhalten. Nachdem die Reaktion erneut in Toluol-*d*₈ durchgeführt wurde und sich auch hierbei nur ein nicht löslicher blaugrüner Niederschlag zeigte, wurde im Anschluss das Lösemittel der Reaktionsmischung mehrfach gewechselt. Hierbei zeigte sich weder in Acetonitril-*d*₃ noch DMSO-*d*₆ noch D₂O eine für ein interpretierbares Spektrum ausreichende Löslichkeit. Nur mit CD₂Cl₂ als Lösemittel waren im ¹H-NMR-Spektrum Signale geringer Intensität zu erkennen. Nach 18 Stunden hatte die Lösung ihre Farbe ins gelbliche verändert, ebenso wie sich die Signale im ¹H-NMR-Spektrum verändert hatten. Es kann also davon ausgegangen werden, dass **17** entweder mit Dichlormethan oder geringen Säurespuren reagiert. Leider stellte sich ebenfalls heraus, dass die Reaktion in der Zersetzung des Produktes mündet. Es konnte daher nicht charakterisiert werden.

Diese Beobachtung führte aber zum Versuch, das entstehende Produkt **17** über eine Protonierung in Lösung zu überführen und so weiter charakterisieren zu können. Hierzu wurden erneut Fulvalen **1** und 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden in THF zur Reaktion gebracht. Am Ende dieser Reaktion wurde die Lösung mit Ammoniumhexafluorophosphat versetzt. Der Niederschlag löste sich binnen Minuten auf und die Reaktionsmischung nahm eine gelbe Farbe

an. Leider konnten aus dem erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine eindeutigen Hinweise auf die Konstitution von **17** bzw. seines Protolyseproduktes erhalten werden. In Lösung zersetzte sich das Produkt, bevor weitere Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Ein Massenspektrum zeigte allerdings wieder den erwarteten Molekülionenpeak bei m/z 469.4 $[\text{M}]^+$. Dieses Verhalten des Produktes **17+H⁺** deckt sich mit den Erfahrungen, die beim Versuch, das protonierte Fulvalen **11** zu charakterisieren, gemacht wurden: eine Protonierung, vermutlich an der Cyclopentadienyleinheit, führt zu einem reaktiven System, das sich durch rasche Weiterreaktion der Charakterisierung entzieht.

3.5 Umsetzung von Fulvalen **1** mit Lithiumsalzen

3.5.1 Vorüberlegungen und Vorversuche

Wie in Abschnitt 3.1.4 ausgeführt, zeigen die strukturellen Eigenschaften des Fulvalens **1** klar, dass es einen starken zwitterionischen Charakter besitzt. Synthetisch ließ sich dieser durch die Koordination an Eisen(II)-Zentren zu Ferrocenkomplexen sowie an Eisen- und Wolframcarbonyl ausnutzen.

Damit stellte sich die Frage, wie stark ausgeprägt dieser Charakter sich synthetisch widerspiegelt, z.B. ob es möglich ist, Fulvalen **1** an Alkalimetallkationen zu koordinieren und so kationische Cyclopentadienidkomplexe zu erzeugen.

Für einen ersten Versuch wurde Fulvalen **1** in Acetonitril- d_3 gelöst und mit Lithiumtrifluormethansulfonat versetzt. $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollspektren nach fünf Minuten, zwölf Stunden, zwölf und 16 Tagen zeigten allerdings jeweils keine Veränderung verglichen mit dem Spektrum des reinen Fulvalen (siehe Abbildung 145, Abschnitt 6.2 und Abbildung 128).

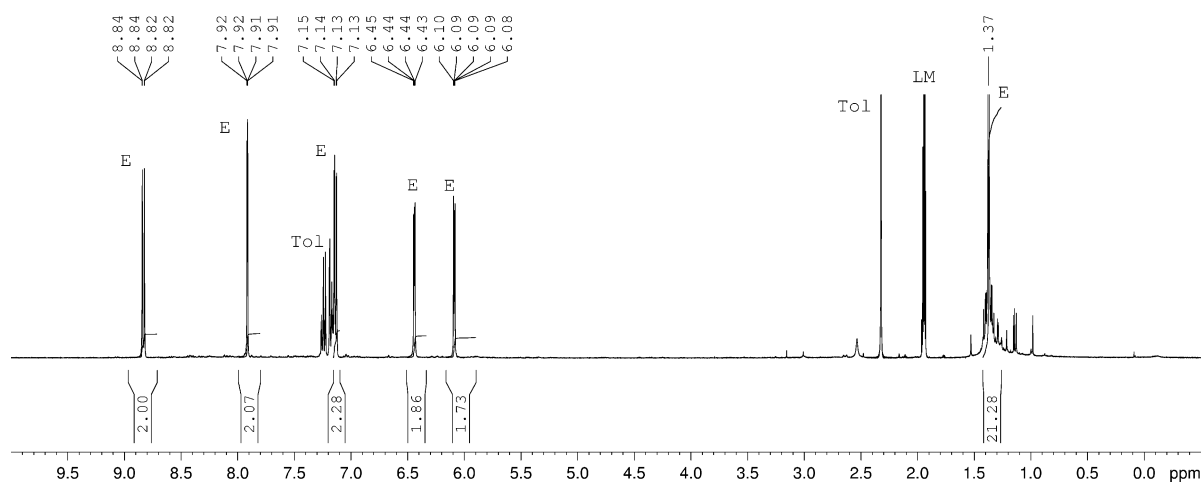


Abbildung 128 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Fulvalen **1** in Acetonitril- d_3 16 Tagen nach Zugabe des Lithiumsalzes.

Nach dieser Zeit wurde die Reaktionsmischung für 16 Stunden auf 60 °C erhitzt. Auch hier zeigte sich allerdings keine Veränderung in den chemischen Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abbildung 146, Abschnitt 6.2). Die Verringerung der Integrale der Signale bei 6.09 ppm und 6.44 ppm wird dem bekannten Phänomen des lewissäurekatalysierten H/D-Austausches zugeschrieben.^[26]

3.5.2 Erfolgreiche Koordination des Lithiumkations

Der Versuch wurde nun in einem anderen Lösemittel wiederholt, da die koordinierenden Eigenschaften von Acetonitril als mögliches Hindernis einer Koordination des Lithiumkations an die Cyclopentadienyl-Einheit vermutet wurden. Aus diesem Grund wurde auch kein anderes polares koordinierendes Lösemittel wie z.B. THF verwendet, sondern auf Benzol zurückgegriffen. Das entsprechende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Abbildung 129 dargestellt.

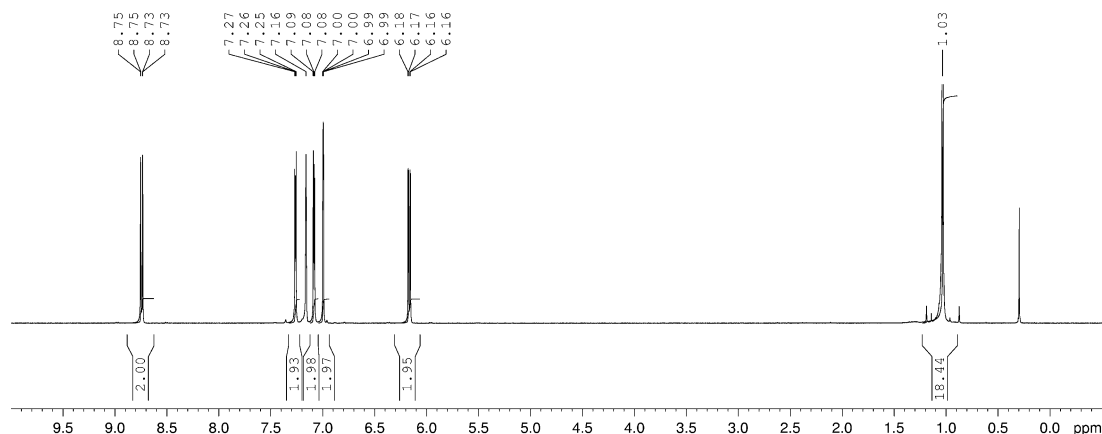


Abbildung 129 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Fulvalen **1** in C_6D_6 .

Interessanterweise lässt sich, verglichen mit z.B. THF-d_8 als Lösemittel, für die Fünfringprotonen ein Tieffeldshift von ca. 1 ppm beobachten. Diese zusätzliche Entschirmung lässt sich vermutlich auf π - π -Interaktionen zwischen dem aromatischen System des Benzol- und des Fünfringes zurückführen, die einen zusätzlichen Ringstrom mit sich bringen.

Die Lösung wird nun mit Lithiumbistrifluormethansulfonimid versetzt. Ein Kontrollspektrum nach 10 Minuten zeigt schon eine deutliche Verschiebung aller Protonensignale im aromatischen Rückgrat. Nach einer Nacht bei Raumtemperatur zeigt sich eine weitere Verschiebung der Signale. Um die Reaktion zum Abschluss zu bringen, wurde noch für 3.5 Stunden auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das danach erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Abbildung 130 abgebildet.

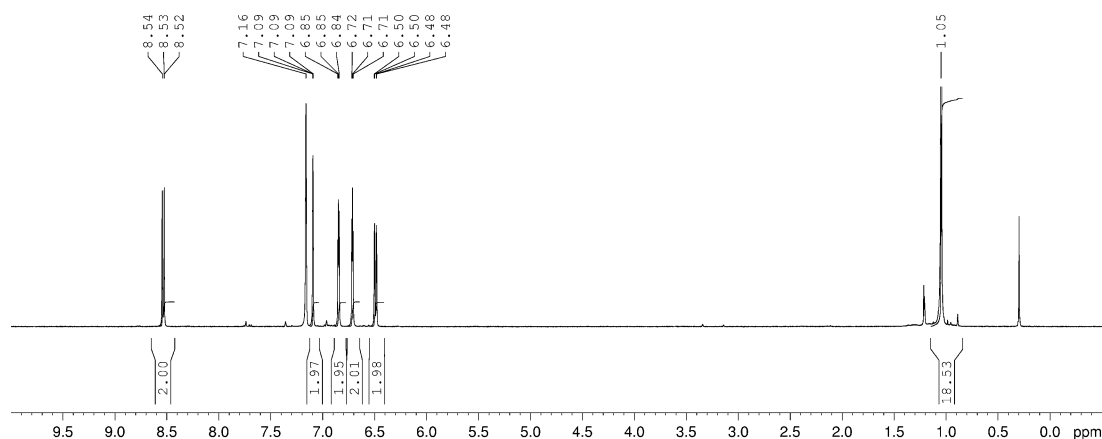
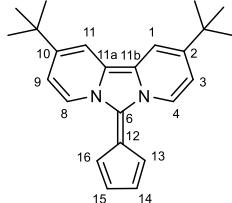


Abbildung 130 ^1H -NMR-Spektrum des $\text{Li}(\text{N}(\text{Tf})_2)$ -Adduktes **18** von Fulvalen **1** in C_6D_6 nach 2 Tagen, davon 3.5 h bei 60°C .

Klar zu erkennen sind die veränderten Verschiebungen verglichen mit dem freien Fulvalen **1**. So zeigen die Signale der Fünfringprotonen einen Hochfeldshift von 0.37 bzw. 0.41 ppm, ebenso wie die der Protonen in Position 4/8 einen von 0.21 ppm. Die Signale derer in den Positionen 1/11 und 3/9 hingegen zeigen eine Tieffeldverschiebung von 0.09 ppm bzw. 0.32 ppm, wobei die Signallage der *tert*-Butyl-Gruppen sich kaum verändert (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10 ^1H -NMR-Verschiebungen und ihre Veränderung nach Koordination eines Lithiumkations.

 Zuordnung	Verschiebung Edukt [ppm]	Verschiebung Addukt [ppm]	Differenz [ppm]
<i>t</i> -Bu	1.03	1.05	0.02
H-3/9	6.17	6.49	0.32
H-1/11	7.00	7.09	0.09
H-14/15	7.08	6.71	-0.37
H-13/16	7.26	6.85	-0.41
H-4/8	8.74	8.53	-0.21

Das ^7Li -NMR-Spektrum des freien Lithiumbistrifluormethansulfonimids zeigt aufgrund der geringen Löslichkeit des Lithiumsalzes in Benzol kein Signal. Nach der Umsetzung hingegen zeigt sich ein Signal bei -5.56 ppm. Diese starke Veränderung ist ein guter Hinweis auf eine erfolgreiche Koordination des Lithiumkations, ebenso wie die Tatsache, dass die chemische

Verschiebung im Rahmen der gegebenen ^7Li -Verschiebungen für an Cyclopentadienid-Ringe koordinierte Lithiumkationen in Kontaktionenpaaren liegt.^[61]

Um nun herauszufinden, ob die Lithiumkationen wirklich an die Cyclopentadienyleinheit koordinieren, wurde der Versuch unter Verwendung von Toluol- d_8 als Lösemittel wiederholt. Die Wahl fiel auf Toluol aufgrund des tiefen Schmelzpunktes von -95 °C , da mittels einer Reihe von Messungen bei verschiedenen tiefen Temperaturen Hinweise auf eine mögliche Koordination gesammelt werden sollten. Im Falle einer solchen sollte die Rotation um die Bindung C6-C12 weiter eingeschränkt sein und die bei Raumtemperatur erhaltenen Durchschnittssignale für die Protonenpaare H-4/8, H-3/9, H-1/11 sowie die *tert*-Butylgruppen aufgrund der aus der gehinderten Rotation und Koordination folgenden magnetischen Inäquivalenz der Protonen aufspalten, gesetzt den Fall, die Koaleszenztemperatur wird deutlich unterschritten.

In Abbildung 131 sind die Messungen bei verschiedenen Temperaturen gegeneinander aufgetragen, von 20 °C bis -80 °C .

⁶¹ D. Johnels, A. Boman, U. Edlund, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, S151–S156.

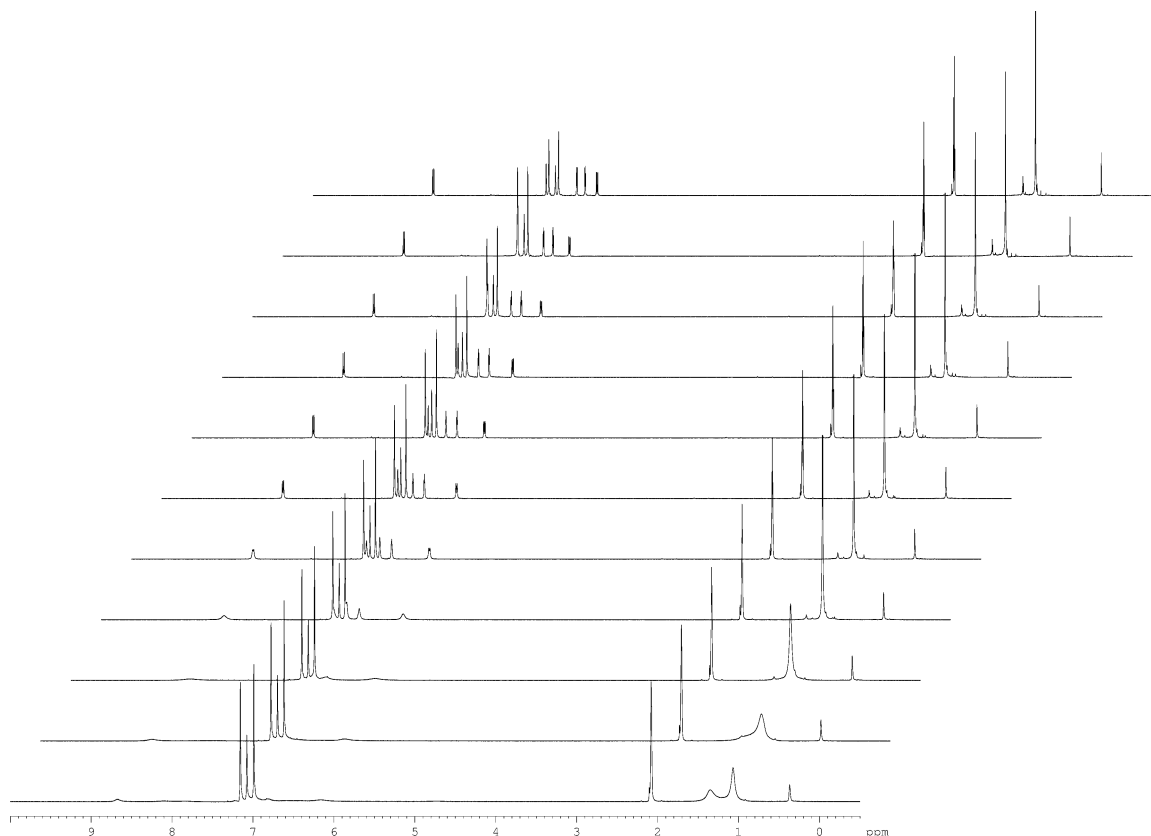


Abbildung 131 ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung von **1** in C_7D_8 mit $\text{Li}(\text{N}(\text{Tf})_2)$ bei verschiedenen Temperaturen in 10 K Schritten. Oben: 20 °C Unten: -80 °C.

Deutlich zu erkennen ist eine stetig zunehmende Linienverbreiterung mit sinkender Temperatur sowie eine Verschiebung der Signale. Betrachtet man das Signal der *tert*-Butylgruppen bei 1.05 ppm, so stellt man fest, dass bei -70 °C das Signal eine deutliche Schulter aufweist, um schließlich bei -80 °C ein zweites Signal zu zeigen. In diesem Bereich liegt daher die Koaleszenztemperatur, bei der die Rotation um die C6-C12-Bindung soweit eingeschränkt wird, dass die *tert*-Butylgruppen nicht mehr chemisch und magnetisch äquivalent sind, sondern ihre unterschiedliche räumliche Anordnung bezogen auf das Lithiumkation nicht mehr zeitlich gemittelt zu Tage tritt und das Signal daher beginnt aufzuspalten.

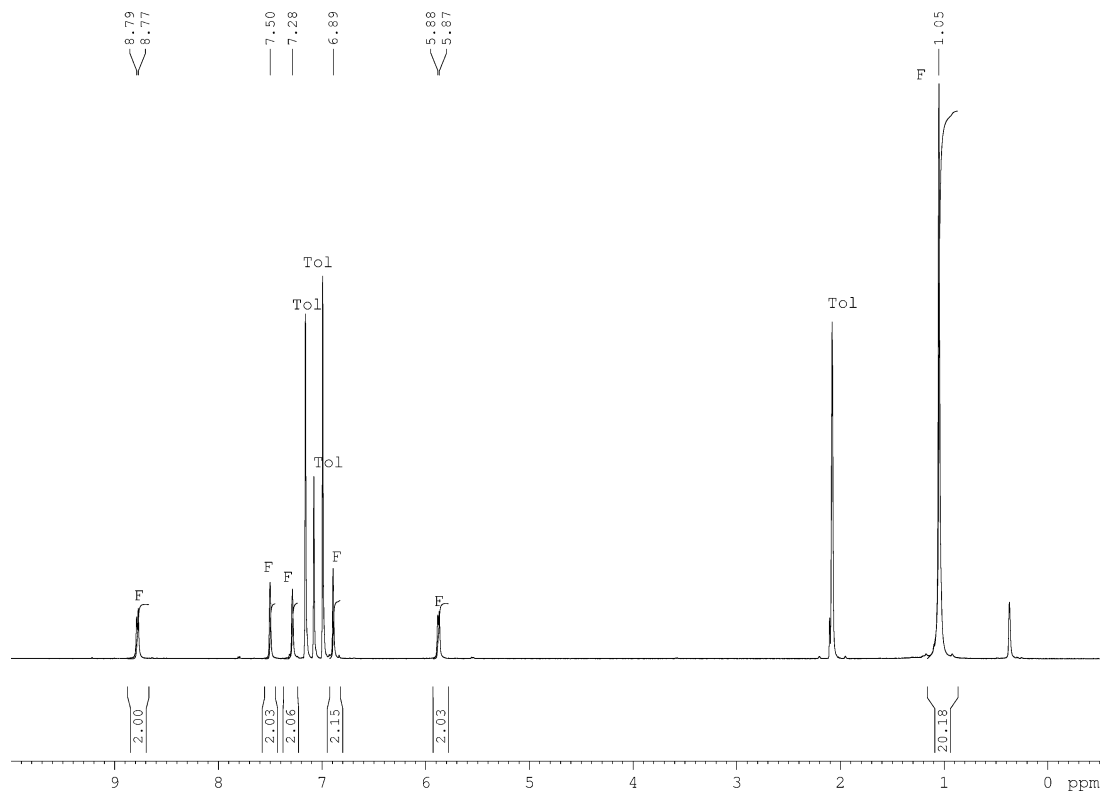


Abbildung 132 ^1H -NMR-Spektrum des reinen Fulvalen **1** in C_7D_8 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. F = Fulvalen **1**, Tol = Toluol.

Das Vergleichsspektrum des reinen Fulvalen **1** ist in Abbildung 132 abgebildet. Hierin sieht man klar, dass es nur eine leichte Linienverbreiterung gibt. Insgesamt sind dies alles starke Hinweise, dass das Lithiumkation wirklich an Fulvalen **1** koordiniert. Endgültige Aufklärung brachte erst eine Röntgenstrukturanalyse (siehe Abbildung 133).

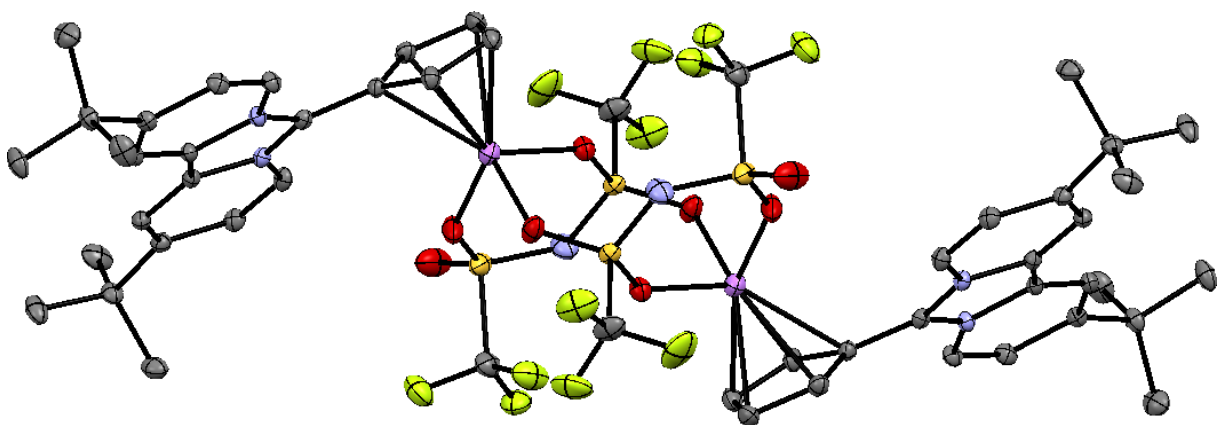


Abbildung 133 Molekülstruktur von **18**. Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Das Lithiumaddukt **18** kristallisiert in der Raumgruppe $\overline{P}1$. In der Molekülstruktur ist klar ein von einem Cyclopentadienyling koordiniertes Lithiumkation, welches weiterhin von 3

Sauerstoffatomen der zwei Trifluormethansulfonimidanionen koordiniert wird, zu erkennen. So sind in der Elementarzelle zwei symmetrische Einheiten über zwei Anionen miteinander verknüpft. Die Länge der exocyclischen Bindung zwischen den beiden Ringsystemen beträgt 1.434(2) Å. Damit ist diese Bindung kürzer als in allen anderen bisher aus Fulvalen **1** und Metallvorstufen synthetisierten Komplexen, wenn auch verlängert verglichen mit dem freien Fulvalen **1**, wo ihr Wert 1.418(3) Å beträgt. Vergleicht man die Längen der Bindungen in der Cyclopentadienyl-Einheit mit dem freien Fulvalen, so stellt man fest, dass sich die Längen der nominellen Doppelbindungen in der Cyclopentadienyl-Einheit von 1.381(3) Å bzw. 1.374(3) Å auf 1.398(3) Å bzw. 1.396(3) Å verlängert haben. Bei der der exocyclischen Bindung gegenüber liegenden C-C-Bindung zeigt sich ebenfalls eine Verlängerung, von 1.402(3) Å auf 1.415(4) Å. Die der exocyclischen Bindung direkt angrenzenden Einfachbindungen haben sich von 1.429(3) Å bzw. 1.422(3) Å auf 1.431(2) Å bzw. 1.426(2) Å verlängert. Alles in allem kommt es also zu einer allgemeinen Bindungsaufweitung in der Cyclopentadienyl-Einheit.

Der Li-Cp_{Centroid}-Abstand beträgt 2.057 Å und liegt damit im Rahmen der von *Stalke et al.* angegebenen Bandbreite von 1.910 Å bis 2.086 Å für η^5 -koordinierte Lithium-Cp-Organyle. Die Bandbreite an Li-C-Abständen, die ebenda angegeben wird, reicht von einem Bereich von 2.222(4) Å bis 2.275(4) Å für $(\eta^5\text{-Cp})\text{Li}(\text{dimethoxyethane})$ bis hin zu einem von 2.345(2) Å bis 2.455(2) Å für $(\eta^5\text{-Cp})\text{Li}(\text{N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylenetriamine})$.^[62] Im hier vorliegenden Fall erstreckt sich die Bandbreite der Li-C-Bindungslängen von 2.354(4) Å bis 2.422(4) Å und liegt damit ebenfalls im angegebenen Bereich. Die Rolle der dort verwendeten Lewis-basischen Donoratomen zur Stabilisierung der Struktur wird hier von den zum Ladungsausgleich notwendigen Gegenionen übernommen: Dies äußert sich im relativ geringen Sauerstoff-Lithium-Abstand, der zwischen 2.033(4) Å und 2.057(4) Å liegt.

Es lässt sich also sagen, dass hier ein $(\eta^5\text{-Cp})$ -Lithiumorganyl erzeugt wurde. Damit sind die zwitterionischen Eigenschaften des Liganden **1** und seine vielfältige Koordinationsfähigkeit erneut unter Beweis gestellt worden.

⁶² R. Michel, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Organometallics* **2011**, *30*, 4379–4386.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnte ich erfolgreich die in unserem Arbeitskreis entwickelte Synthesemethode für imidazolinylidenbasierte Diazafulvalene auf das Zielmolekül **1** übertragen. Dies gelang mit einer Gesamtausbeute von 33 % über 4 Stufen (siehe „äußerer Pfad“, Abbildung 134).

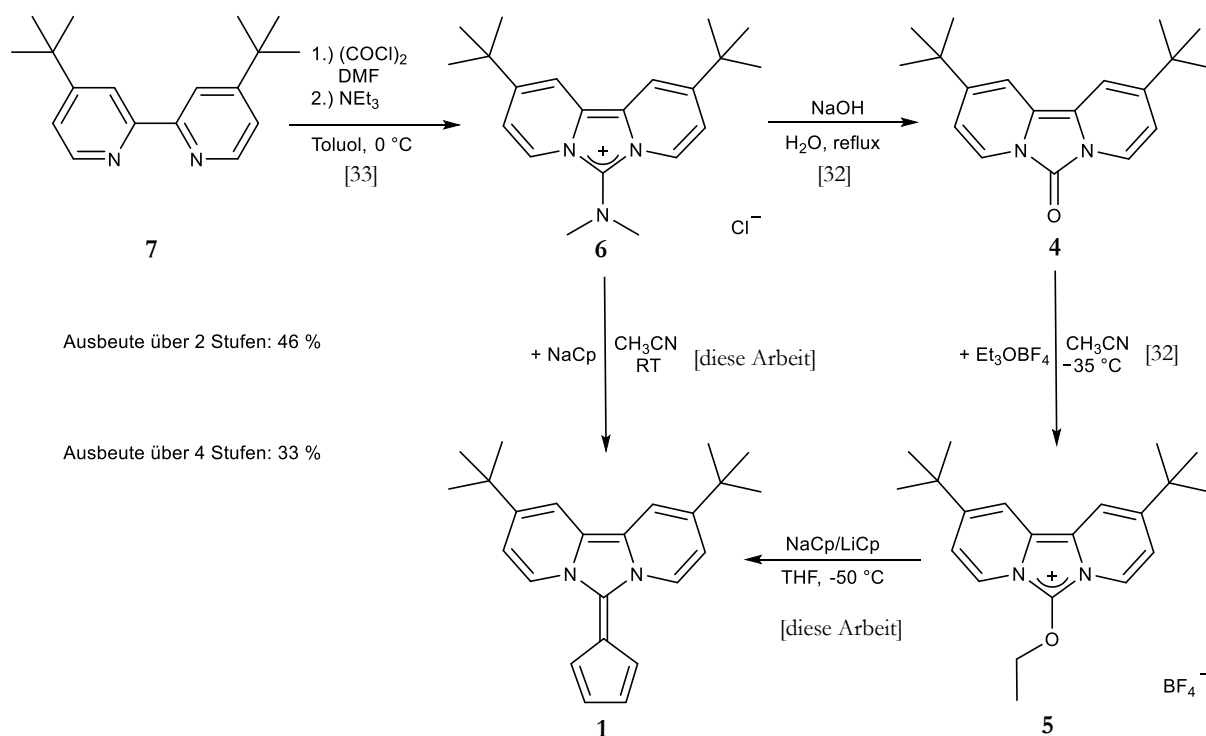


Abbildung 134 In dieser Arbeit etablierte Syntheserouten zum Diazafulvalen **1**.

Desweiteren gelang es im Laufe dieser Arbeit, die Syntheseroute um 2 Schritte zu verkürzen und eine Ausbeutesteigerung der Gesamtsynthese auf 46 % zu erreichen (siehe „innerer Pfad“, Abbildung 134).^[38] Ob sich noch bessere Reaktionsbedingungen, eventuell mit einer anderen Cyclopentadienidquelle, finden lassen, müsste gesondert untersucht werden. So wäre nach *Stone* und *Little* eventuell die *in situ*-Genese des Cyclopentadienidanions aus Cyclopentadien und einer Aminbase in einem protischen Lösemittel denkbar.^[63]

Es scheinen auch weitere Modifikationen am Ligandengerüst möglich zu sein. So fanden sich im Massenspektrum eines NMR-Versuches zur Alkylierung Signale, die dem einfach und zweifach alkylierten Liganden entsprachen. Allerdings ließ sich im NMR-Spektrum keine eindeutige Produktspezies identifizieren. Dennoch ist dies ein weiterer Hinweis auf die nukleophile

⁶³ K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849–1853.

Reaktivität des Cyclopentadienylringes, die möglicherweise nutzbar ist, um den Liganden **1** weiter zu modifizieren.

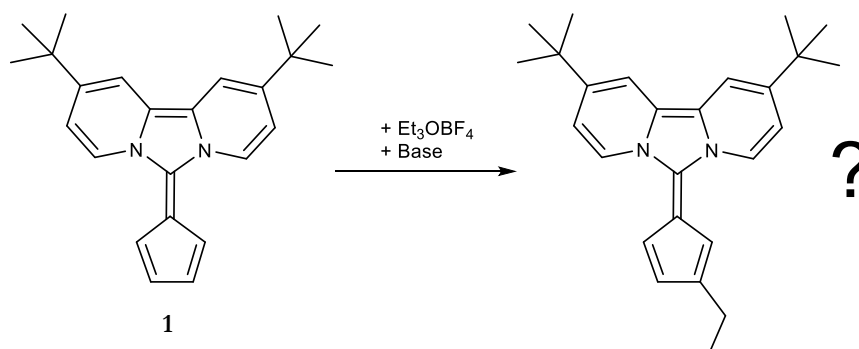


Abbildung 135 Mögliche Alkylierung des Diazafulvalens **1** am Cyclopentadienylring.

Versuche zur Phosphorylierung des Liganden fanden nicht statt. Diese Möglichkeit verdient aber dennoch synthetische Aufmerksamkeit, da Versuche, ein phosphoryliertes Cyclopentadienid mit dem Ethoxysalz **5** umzusetzen, zwar definierte Reaktionsprodukte lieferten, es jedoch nicht möglich war, diese voneinander zu trennen.

Weitere interessante Möglichkeiten bietet das Nebenprodukt **9**. Zum einen hat es, ähnlich dem 6,6-Bis(dimethylamino)fulven, zwei Aminogruppen, die theoretisch eine Ladungstrennung stabilisieren könnten. Es ist also durchaus vorstellbar, dass es sich ebenfalls zu einem Metallocenderivat umsetzen lässt (siehe Abbildung 136). Zum anderen ist eine Pyridingruppierung enthalten, die über das freie Elektronenpaar am Ringstickstoff ebenfalls Metallatome koordinieren könnte.

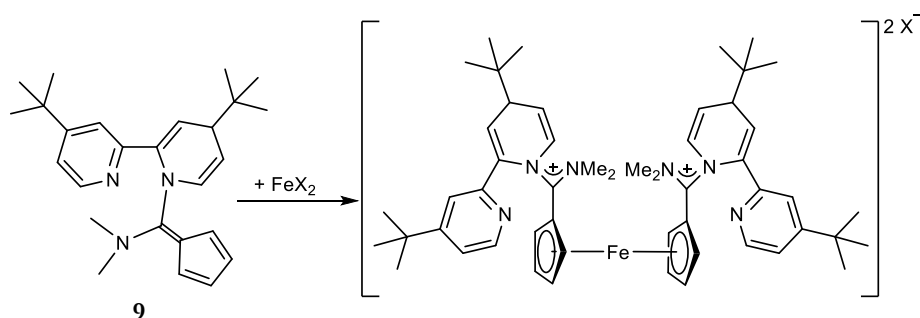


Abbildung 136 Nebenprodukt **9** und ein möglicher Ferrocenkomplex.

Dies wäre besonders in Hinblick auf mögliche katalytische Anwendungen interessant, da dies ein relativ labiler und damit einfach verdrängbarer Ligand wäre, der aber andererseits fest an das restliche Ligandengerüst gebunden ist und so nicht aus der Koordinationssphäre des Zentralatoms entfernt werden kann und deshalb immer wieder für eine erneute Koordination zur

Stabilisierung des katalytischen Systems zur Verfügung stehen würde. Gerade im Hinblick auf Carbonylkomplexe, deren Carbonylliganden unter Strahlungseinfluss sich einfach abspalten lassen, wäre dies eine sehr attraktive Eigenschaft. Um diese Thesen zu überprüfen müsste aber im ersten Schritt ein Synthese- oder aber ein Aufarbeitungsprotokoll etabliert werden, das **9** als Hauptprodukt liefert und nicht das Fulvalen **1**.

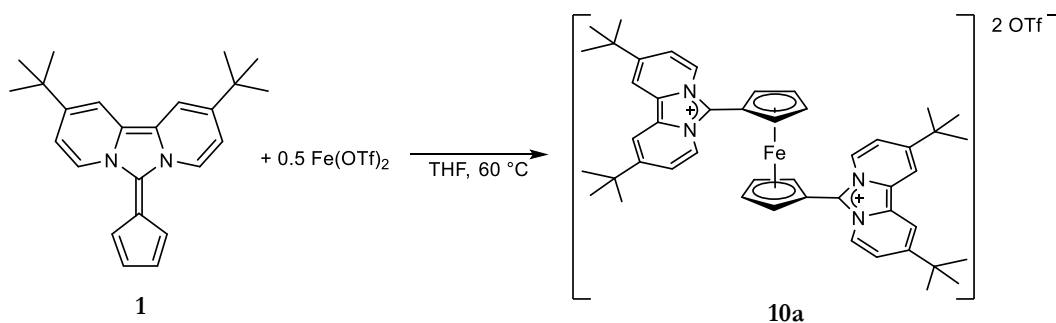


Abbildung 137 In dieser Arbeit entwickeltes Syntheseprotokoll für den Ferrocenkomplex **10a**.

Ebenfalls erfolgreich war die Etablierung eines Syntheseprotokolls für den Ferrocenkomplex **10a**. Dieser ist nun in guter Ausbeute von 66 % in einer einstufigen Reaktion ausgehend vom Liganden **1** darstellbar. Interessant ist die Frage, ob sich der einfach kationische Ferrocenkomplex darstellen lässt, der nur einen Liganden **1** trägt. Desweiteren ist das elektrochemische Verhalten des Komplexes **10a** von Interesse. Erste Cyclicvoltammetriemessungen des freien Liganden **1** und des Komplexes **10a** wurden im Arbeitskreis *Speiser* von *M. Speidel* durchgeführt. Eine einfache Interpretation der erhaltenen Spektren und damit des elektrochemischen Verhaltens ist zu diesem Zeitpunkt nicht möglich und bedarf weiterer Experimente. Die erhaltenen Spektren sind im Anhang unter Abschnitt 6.1 dargestellt.

Überhaupt stellt sich die Frage, welche weiteren Koordinationsmöglichkeiten sich mit dem Liganden **1** sonst noch verwirklichen lassen. Nachdem es möglich war, ihn erfolgreich an ein Lithiumkation zu koordinieren, ergeben sich viele Möglichkeiten, den stark ausgeprägten zwitterionischen Charakter des Liganden **1** in der Synthese von Metallocenen oder Metallcarbonylkomplexen auszunutzen. Attraktive Ziele hierbei sind zuvorderst die Metallocenkomplexe der Gruppe 4 in ihrer Eigenschaft als Polymerisationskatalysatoren, aber natürlich auch Ruthenium als höheres Homologes des Eisens. Vor allem die Carbonyle desselbigen könnten als potentielle Katalysatoren von Interesse sein.

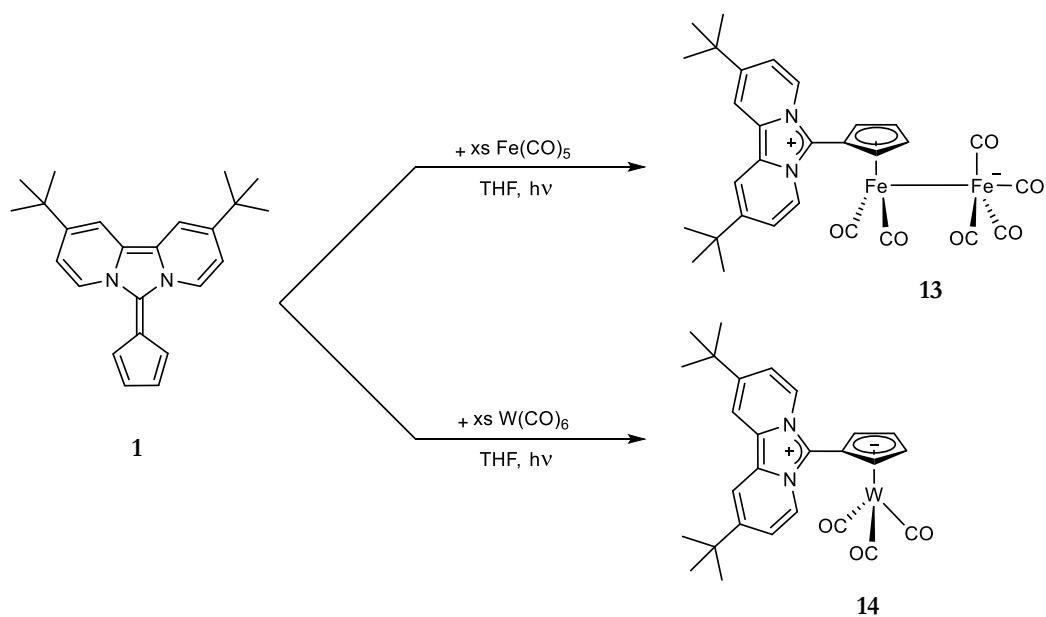


Abbildung 138 Syntheseroute zu den erfolgreich dargestellten Diazafulvalencarbonylkomplexen **13** und **14**.

Von diesen potentiell möglichen Carbonylkomplexen des Diazafulvalens **1** wurden im Rahmen dieser Dissertation zwei erfolgreich verwirklicht, nämlich der des Eisens (**13**) und der des Wolframs (**14**). Diese nun darauf zu untersuchen, ob sie ähnlich den *Ramirez*-Yliden bei der Umsetzung mit Brønstedtsäuren direkt zu den kationischen Metallhydriden reagieren, wäre ein nächster wichtiger Schritt in der Untersuchung ihrer Reaktivität.^[22] Auch wären Untersuchung der erhaltenen Diazafulvalenkomplexe in Bezug auf ihre Hyperpolarisierbarkeit und damit ihre Eignung als potentielle Materialien in der nichtlinearen Optik interessant, da der vorhandene Grundkörper den zu diesem Zweck von *Tamm et al.* synthetisierten Molekülen recht ähnlich ist.^[20] Möglicherweise wäre es zu diesem Zwecke aber auch notwendig, die erhaltenen Carbonyle noch mit Trisacetonitriltriscarbonylchrom weiter umzusetzen, wie dies von *Behrens et al.* getan wurde.^[64] Es wäre auch ohne NLO-Eigenschaften interessant zu sehen, ob sich an das π -Elektronensystem des aromatischen Rückgrats des Liganden noch weitere Metalle koordinieren lassen und falls ja, in welchem Koordinationsmodus.

Die interessantesten Resultate der vorliegenden Arbeit waren die Ergebnisse des nukleophilen Angriffs durch das 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden auf den Ferrocenkomplex **10a**. So ergab sich weder der erwartete Angriff am exocyclischen C-Atom des Fulvalensystems noch eine Anlagerung an das Eisenatom, sondern ein Äquivalent der *Zincke*-Reaktion in der ersten Koordinationssphäre eines Übergangmetallkomplexes. Bisher ist 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden das einzige Nukleophil, das gefunden wurde, mit dem sich diese Reaktion

⁶⁴ U. Behrens, H. Brussaard, U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, J. Körnich, V. D. Linden, J. G. M, A. Persoons, A. L. Spek, et al., *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 98–103.

ohne einen größeren Anteil an Nebenprodukten bzw. an freigesetztem Ligand **1** realisieren ließ. Es stellt sich also die Aufgabe, weitere Nucleophile zu finden, die diese Reaktivität zeigen. Alternativ kann auch nach Möglichkeiten geforscht werden, den durch die unerwünschte Reaktivität des Nucleophils freigesetzten Liganden **1** *in situ* wieder zum Komplex **10a** umzusetzen und so der *Zincke*-Öffnung neues Edukt zur Verfügung zu stellen, ohne die gewünschte Reaktivität negativ zu beeinflussen. Eine Reisolierung und Wiederverwendung des freigesetzten Liganden **1** könnte zielführender und präparativ einfacher zu bewerkstelligen sein und sollte daher im Rahmen der Vergrößerung der Reaktionsansätze in den präparativen Maßstab erprobt werden. Überhaupt sollte das Etablieren eines Syntheseprotokolls im präparativen Maßstab für die *Zincke*-Öffnung erste Priorität haben. Ein guter Startpunkt hierfür wäre die im NMR-Maßstab gut verlaufende Reaktion zwischen dem Komplex **10a** und 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-ylidene, die in Abbildung 139 abgebildet ist.

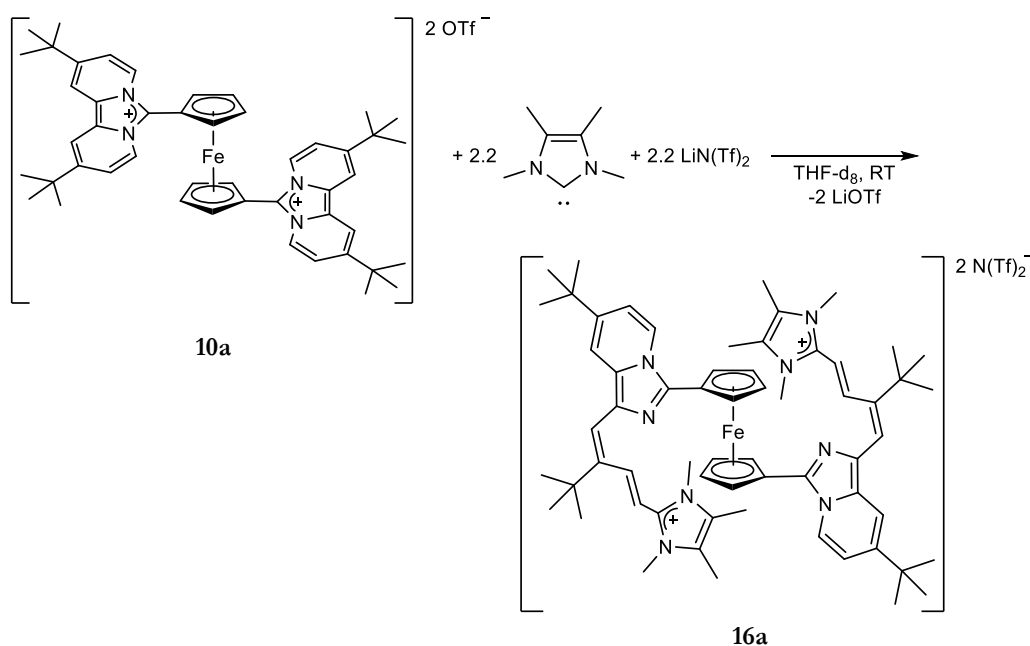


Abbildung 139 Bestes Beispiel für die beobachtete *Zincke*-Öffnung.

Von Interesse wäre auch das Verhalten der anderen im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Moleküle gegenüber 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden. So ist besonders bei den Carbonylen **13** und **14** völlig unklar, wie sie unter diesen Bedingungen reagieren würden. Vorstellbar scheint vieles: ein Angriff auf das positivierte Eisenatom, eventuell mit Bruch der Eisen-Eisenbindung und Erzeugung eines Halbsandwichcarbonylcarbenkomplexes oder aber ein Reaktionsverhalten, das dem zwischen **10a** und 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden entspricht, also ein Angriff auf das Ligandenrückgrat unter Ringöffnung. Möglicherweise kommt es aber auch nur zur Zersetzung ohne definiertes Produkt.

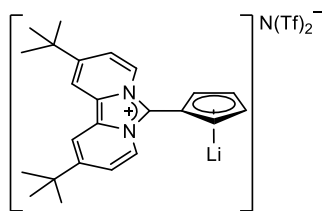


Abbildung 140 Das im Rahmen dieser Arbeit erzeugte (η^5 -Cp)-Lithiumorganyl **18**.

Die Möglichkeiten, die sich durch die Koordination des Lithiumkations durch **1** ergeben, sind vielsprechend. Möglicherweise lässt sich durch diese Koordination das Molekül **18** als Lithiumorganyl verwenden. Eventuell lässt sich so der Ligand **1** an Metalle koordinieren, für die das aus seiner unkoordinierten Form heraus nicht möglich ist. Auch könnte so vielleicht die Bildung des Tetrachloroferratanions bei der Genese eines Ferrocenkomplexes **10** aus Eisen(II)dichlorid unterbunden werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Sämtliche Reaktionen wurden, falls nicht anders angegeben, in ausgeheizten Reaktionsgefäßen unter Verwendung der Schlenktechnik^[65] in Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente dabei Argon der Güte 5.0 der Firma *Westfalen AG*. Die absoluten Lösemittel wurden nach Standardvorschrift^[66] oder mit einem MB-SPS Solvent Purification System der Firma *MBraun* getrocknet, entgast und mit Argon gesättigt. Lösungsmitteltransfer erfolgte nach Spritzenbeziehungsweise nach Septen-Kanülentechnik. Zur Filtration wurden Glasfritten, Teflonkanülen mit aufgesetztem Filterpapier sowie PTFE-Spritzenfilter der Firma *Sartorius* mit einer Porengröße von 0.45 µm eingesetzt. Luft- und wasserempfindliche Substanzen wurden in einer Glovebox der Firma *MBraun* gehandhabt, als Schutzgas diente Argon 5.0 der Firma *Westfalen AG*. Die Standard- und Schraubdeckel-NMR-Röhrchen sowie die *J.Young*®-NMR-Röhrchen stammen von der Firma *Deutero*. Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden von den Firmen *Acros*, *Fluka*, *ABCR*, *Strem* und *Sigma-Aldrich* bezogen.

5.2 Analytik

5.2.1 Methoden der Charakterisierung

- Kernresonanzspektren

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an *Bruker* DRX-250- oder *Bruker* AVII+400-Spektrometern. Die ¹³C-Spektren wurden Breitband-¹H-entkoppelt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (δ) der NMR-Spektren sind in ppm relativ zur chemischen Verschiebung von Tetramethylsilan angegeben. Die Angabe der Kopplungskonstanten (J) erfolgt in Hertz (Hz). Die Restprotonensignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel dienen als interner Kalibrierungsstandard für ¹H-NMR-Spektren: Tetrahydrofuran-d₇ $\delta = 1.72$ und $\delta = 3.58$, Acetonitril-d₂ $\delta = 1.94$, CDHCl₂ $\delta = 5.32$ und C₆D₅H = 7.16. Als interner Standard für die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren dienen die Lösemittelsignale: Acetonitril-d₃ mit $\delta = 1.4$ und $\delta = 118.7$, THF-d₈ $\delta = 25.5$ und $\delta = 67.7$ und CD₂Cl₂ $\delta = 53.8$. Folgende Abkürzungen werden für die

⁶⁵ S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds - A Practical Guide*, Wiley, Chichester 1997.

⁶⁶ W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals* (5. Auflage), Elsevier, Bodmin 2003.

Multiplizität der Signale verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, dd = Dublett von Dubletts, br = breit, m = Multipllett.

- Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen mittels eines varioMICRO cube der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* (Hanau) im CHNS-Modus durchgeführt. Als Kalibrierungsstandard wurde Acetanilid verwendet.

- Massenspektren

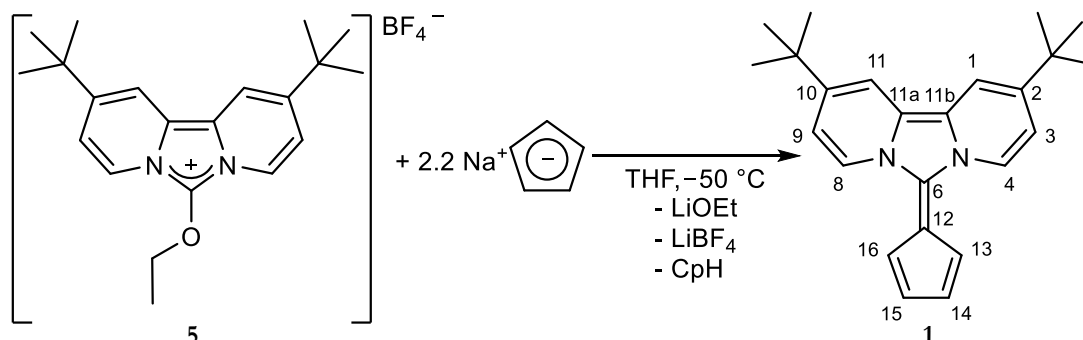
Die ESI⁺-Massenspektren wurden auf dem Gerät *Bruker* Daltonics APEX II FT-ICR in Acetonitril als Lösungsmittel aufgenommen. FAB-MS-Spektren wurden auf einem *Thermo Finnigan* TSQ 70 Massenspektrometer aufgenommen. Alle Analysen fanden in der Massenspektrometrischen Abteilung der Universität Tübingen statt.

- Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden auf dem Gerät *Bruker* Vertex 70 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen aufgenommen.

5.3 Arbeitsvorschriften

5.3.1 Optimierte Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (1)



In einem Dreihalskolben wird 6-Ethoxy-2,10-di-*tert*-butyldipyrido[1,2-*c*:2'1'-*e*]imidazolium-tetrafluoroborat (**5**) (2.36 g, 5.74 mmol) in 10 ml THF gelöst und auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Hierzu wird im Verlauf von 30 min Natriumcyclopentadienid (1.11 g, 12.6 mmol) in 6 ml THF zugetropft. Nach vollständiger Zugabe ist die grün-rote Suspension zu zähflüssig zum Rühren; es erfolgt Zugabe von weiteren 10 ml THF. Nach Rühren über Nacht wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand sieben Mal mit je 12 ml Toluol extrahiert und das Filtrat wiederum im Vakuum vom Lösemittel befreit. Nach zweimaligem Waschen mit 5 ml *n*-Pentan wird das tief bordeauxfarbene Produkt **1** erhalten (1.32 g, 67 %).

In der optimierten Variante dieser Reaktionsführung werden die Lösemittelmengen der Reaktandenlösungen verfünffacht und die Reaktionsmischung auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. So konnte die Ausbeute auf 73 % gesteigert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400.13 MHz):

$\delta = 1.37$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.09 (m, $N = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.7$ Hz, 2 H, H-14/15), 6.39 (m, $N = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.7$ Hz, 2 H, H-13/16), 7.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, H-3/9), 7.85 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, H-1/11), 8.87 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, H-4/8).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.13 MHz):

$\delta = 1.38$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.09 (m, $N = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.7$ Hz, 2 H, H-14/15), 6.45 (m, $N = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.7$ Hz, 2 H, H-13/16), 7.15 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, H-3/9), 7.92

(dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, H-1/11), 8.85 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, H-4/8).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz):

$\delta = 1.39$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.20 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.7$ Hz, 2 H, H-14/15), 6.51 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.7$ Hz, 2 H, H-13/16), 7.05 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, H-3/9), 7.69 (br s, 2 H, H-1/11), 8.90 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2 H, H-4/8).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.13 MHz):

$\delta = 1.03$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.17 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, H-3/9), 7.00 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, H-1/11), 7.08 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.7$ Hz, 2 H, H-14/15), 7.26 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.7$ Hz, 2 H, H-13/16), 8.74 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, H-4/8).

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , 400.13 MHz):

$\delta = 1.06$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.16 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, H-3/9), 6.91 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.6$ Hz, 2 H, H-14/15), 7.01 (br s, 2 H, H-1/11), 7.04 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.6$ Hz, 2 H, H-13/16), 8.66 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2 H, H-4/8).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 100.61 MHz):

$\delta = 30.3$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 35.5 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 96.5 (C-12), 103.4 (C-13/16), 108.6 (C-1/11), 112.3 (C-14/15), 113.1 (C-3/9), 116.8 (C-11a/11b), 119.0 (C-4/8), 124.1 (C-6), 143.1 (C-2/10).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 100.61 MHz):

$\delta = 30.3$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 35.5 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 97.5 (C-12), 108.7 (C-13/16), 112.1 (C-1/11), 112.8 (C-14/15), 117.9 (C-3/9), 119.4 (C-11a/11b), 123.3 (C-4/8), 131.7 (C-6), 143.6 (C-2/10).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 100.61 MHz):

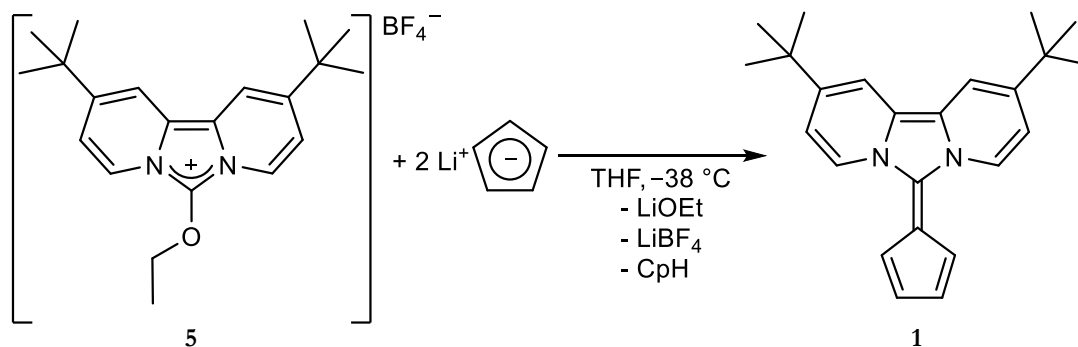
$\delta = 30.3$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 35.2 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 96.6 (C-12), 108.2 (C-13/16), 111.6 (C-1/11), 112.0 (C-14/15), 117.1 (C-3/9), 118.8 (C-11a/11b), 123.3 (C-4/8), 131.2 (C-6), 143.3 (C-2/10).

MS (FAB $^+$): m/z 345.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Elementaranalyse für C₂₄H₂₈N₂:

Berechnet: C = 83.68 % H = 8.19 % N = 8.13 %

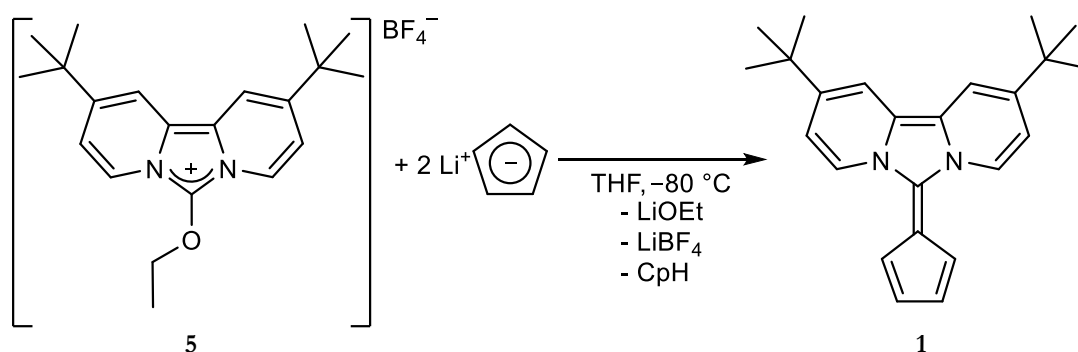
Gefunden: C = 83.86 % H = 8.21 % N = 8.20 %

5.3.2 Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (1)

In einem Schlenkkolben wird 6-Ethoxy-2,10-di-*tert*-butyldipyrido[1,2-*c*:2'1'-*e*]imidazolium-tetrafluoroborat (**5**) (250 mg, 606 μmol) in 20 ml THF gelöst und auf $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. In einem weiteren Kolben wird Lithiumcyclopentadienid (87.4 mg, 1.21 μmol) in 20 ml THF gelöst und ebenfalls auf $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und dann zur grünen Ethoxysalzlösung mittels Septen-Kanülentechnik gegeben. Die vereinigten Lösungen färben sich sehr schnell bordeaux. Nach Entfernung der Kühlung wird für 72 h gerührt und im Anschluss zur Trockne eingengt. Um noch eventuell vorhandene Reste LiCp zur Abreaktion zu bringen wird in wenig Dichlormethan wieder aufgenommen und erneut eingengt. Im Anschluss wird säulenchromatographisch aufgereinigt (unbehandeltes neutrales Aluminiumoxid, *n*-Pentan : THF 1:1). Es werden 60 mg (174 μmol , 29 %) eines tief bordeauxfarbenen Feststoffes **1** erhalten.

Analytik siehe Abschnitt 5.3.1.

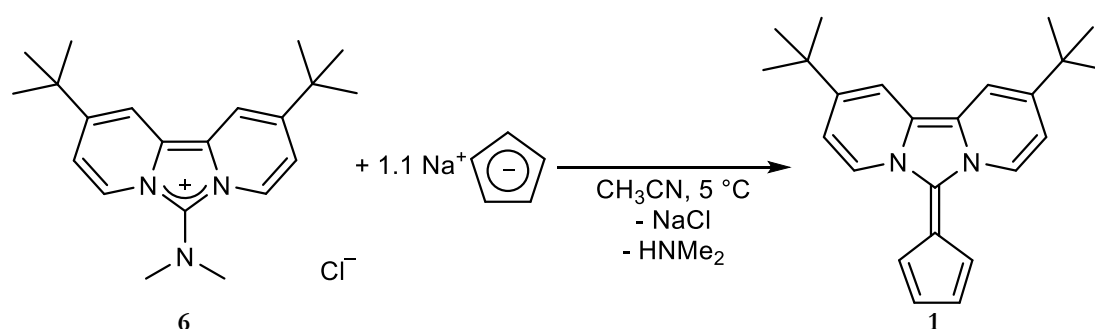
5.3.3 Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (1)



In einem Schlenkkolben wird 6-Ethoxy-2,10-di-*tert*-butyldipyrido[1,2-*c*:2'1'-*e*]imidazolium-tetrafluoroborat (**5**) (1.00 g, 2.43 mmol) in 10 ml THF gelöst und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. In einem weiteren Kolben wird Lithiumcyclopentadienid (349 mg, 4.85 mmol) in 10 ml THF gelöst und ebenfalls auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die Lithiumsalzlösung wird unter fortgesetzter Kühlung mittels Septen-Kanülentechnik zur tiefgrünen Ethoxysalzlösung gegeben und für eine Stunde gerührt. Im Anschluss wird auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Dann erfolgt die Entfernung des Lösemittels im Vakuum und viermalige Extraktion des Rohprodukts mit jeweils 10 ml Toluol. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (pyrolisiertes basisches Aluminiumoxid, *n*-Pentan : THF 1:1) ergibt das tief bordeauxfarbene Produkt **1** (472 mg, 57 %).

Analytik siehe Abschnitt 5.3.1.

5.3.4 Optimierte Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (1)



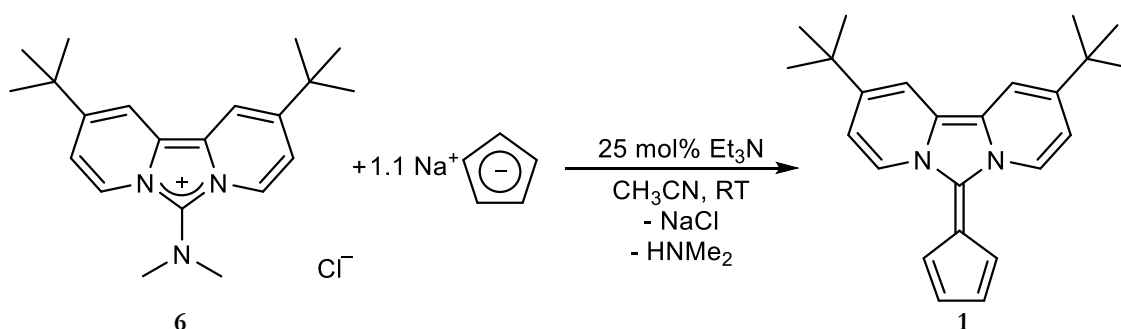
In einem Dreihalskolben mit Silikonölüberdruckventil und Tropftrichter wird Natriumcyclopentadienid (134 mg, 1.53 mmol) trocken vorgelegt und auf $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 6-Dimethylamino-2,10-di-*tert*-butyldipyrido[1,2-*c*:2'1'-*e*]imidazoliumchlorid (**6**) (500 mg, 1.39 mmol) wird in 25 ml Acetonitril gelöst und im Verlauf von 80 min zugetropft. Nach 90 min wird die

Reaktionsmischung über Nacht bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingefroren und am nächsten Tag für weitere 8.5 h bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Im Anschluss wird von den anorganischen Resten abfiltriert, im Vakuum getrocknet, in Toluol wieder aufgenommen und erneut filtriert. Das Filtrat wird vom Lösemittel befreit und der Rückstand aus 4.5 ml einer Mischung aus Toluol / *n*-Hexan im Verhältnis 2:1 umkristallisiert. Es werden 348 mg (72 %) des tief bordeauxfarbenen Produktes **1** erhalten.

In der vereinfachten Variante der obigen Durchführung wird das Guanidiniumsalz **6** in 15 ml Acetonitril vorgelegt, auf $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und Natriumcyclopentadienid in 10 ml Acetonitril gelöst binnen 60 Minuten zugegeben. Im Anschluss wird für 10 h gerührt. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dieser Zeit zeigt kein Edukt mehr. Die Aufarbeitung erfolgt analog und liefert ein ähnliches Ergebnis.

Analytik siehe Abschnitt 5.3.1.

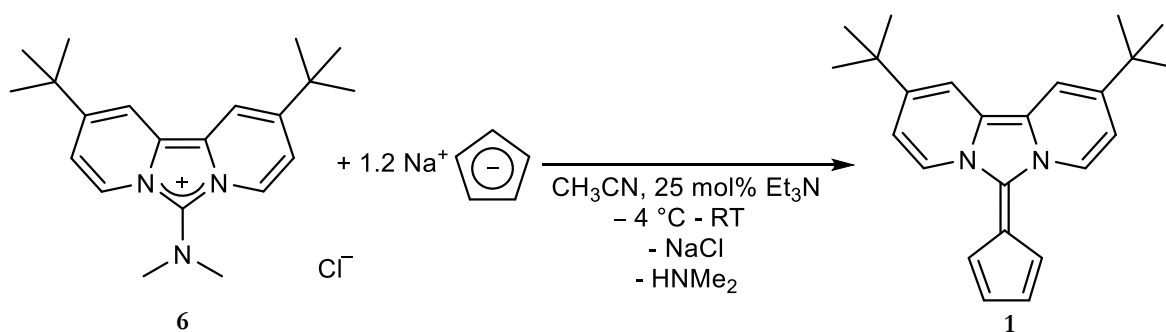
5.3.5 Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**)



In einem Schlenkkolben wird die halbe Stoffmenge Natriumcyclopentadienid (67.3 mg, 0.764 mmol) vorgelegt und mit Triethylamin (50 μl , 36.5 mg, 348 μmol) versetzt. 6-Dimethylamino-2,10-di-*tert*-butyldipyrido[1,2-*c*:2'1'-*e'*]imidazoliumchlorid (**6**) (500 mg, 1.39 mmol) wird getrennt hiervon in 25 ml CH_3CN vollständig gelöst. Danach wird die Lösung auf das NaCp gegeben und mit einem Silikonölüberdruckventil versehen. Nach 15 h zeigt ein $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollspektrum, dass das NaCp abreagiert hat. Die zweite Hälfte NaCp (67.3 mg, 0.764 mmol) wird trocken zugegeben und es wird für weitere 20 h gerührt. Am Ende der Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand verworfen. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird aus einer Toluol / *n*-Hexan-Mischung im Verhältnis 2:1 umkristallisiert. Die Mutterlauge wird zur Trockne eingengt und der Feststoff mit der gleichen Lösemittelmischung umkristallisiert. Insgesamt werden so 260 mg (0.753 mmol, 54 %) bordeauxroter Feststoff **1** erhalten.

Analytik siehe Abschnitt 5.3.1.

5.3.6 Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (1)

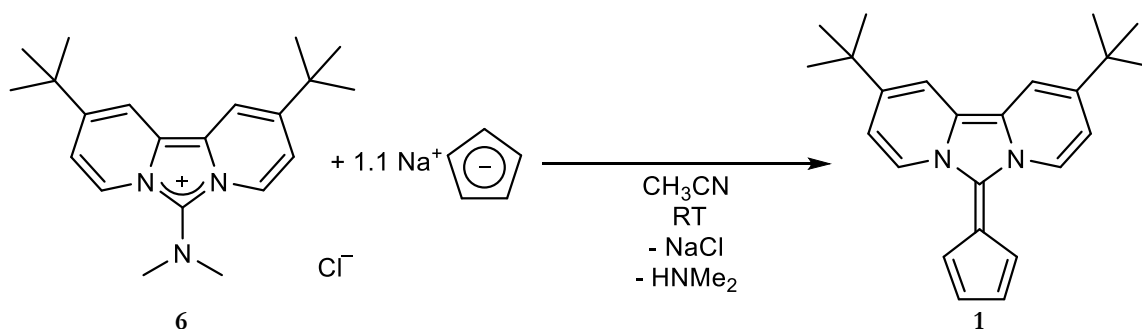


In je einem Dreihalskolben mit Silikonölüberdruckventil wird das Guanidiniumsalz **6** (300 mg, 833 μ mol) zusammen mit Triethylamin (30 μ l, 22 mg, 0.22 mmol) in 10 ml Acetonitril gelöst und auf -4 °C gekühlt. Hierzu wird im Verlauf von 30 Minuten Natriumcyclopentadienid (88.1 mg, 1.00 mmol) als Feststoff gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 Stunden gerührt. Da ein ¹H-NMR-Kontrollspektrum noch das Vorliegen von Edukten anzeigt, wird nach dieser Zeit die Kühlung entfernt und über Nacht weiter gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit etwas Dichlormethan versetzt, um die Reaktion zu stoppen. Im Anschluss werden via Septum-Kanülentechnik die anorganischen Salze abfiltriert. Das Filtrat wird vom Lösemittel befreit und der Rückstand aus Toluol / *n*-Hexan im Verhältnis 2:1 umkristallisiert.

In einer anderen Variante des Versuchs werden die vorgelegten Stoffe und das Natriumcyclopentadienid in 5 ml Acetonitril gelöst und die NaCp-Lösung binnen 30 Minuten zugetropft. Vor der beschriebenen Umkristallisation werden die beiden Versuchsansätze vereint und insgesamt 312 mg (54 %) tief bordeauxfarbenes Produkt **1** erhalten.

5.3.7 Weitere Experimente zur Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-a:3,4-a']dipyridin (1)

5.3.7.1 *Untersuchung des Konzentrationseinflusses und Aufarbeitungsvarianten der Synthese von 1*



In je einem Schlenkkolben wird das Guanidiniumsalz **6** (1.00 g, 2.77 mmol) vorgelegt und in Acetonitril (32 ml bzw. 16 ml) gelöst. Hierzu wird Natriumcyclopentadienid (270 mg, 3.06 mmol) als Feststoff gegeben. Die Reaktionsmischungen werden für 17 Stunden gerührt. Ein ¹H-NMR-Kontrollspektrum nach dieser Zeit zeigt bei beiden Versuchen kein Edukt mehr. Die Reaktionsmischungen werden von den unlöslichen anorganischen Bestandteilen abfiltriert, mit wenig Acetonitril nachgespült und bei –28 °C zur Kristallisation des Produktes gelagert. Weder im verdünnten noch im konzentrierten Ansatz zeigt sich hierbei im Rückstand ein zufriedenstellender Aufreinigungseffekt.

Weitere Aufarbeitungsschritte für die Reaktionsmischung in 32 ml Acetonitril:

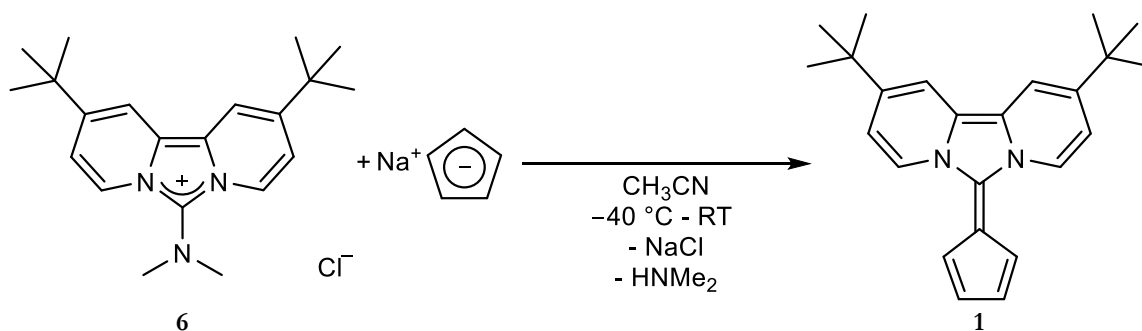
1. Rückstand der direkten Kristallisation: Der Rückstand wird aus Toluol / *n*-Hexan (2:1) erneut umkristallisiert. Es werden 50 mg (5 %) tief bordeauxfarbenes Produkt **1** erhalten.
2. Filtrat: Das Filtrat wird bis zur Trockne eingengt und im Anschluss 5 mal mit 10 ml entgastem Wasser gewaschen, in Toluol wieder aufgenommen, weitere 3 mal gegen 3 ml entgastes Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase im Anschluss zur Trockne eingengt. Der Rückstand zeigt verglichen mit dem Rohprodukt einen geringeren Anteil an Nebenprodukten. Der Versuch der Umkristallisation aus Acetonitril führte zu einem für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristall eines Nebenproduktes.

Weitere Aufarbeitungsschritte für die Reaktionsmischung in 16 ml Acetonitril:

1. Rückstand der direkten Kristallisation: Der Rückstand wird wieder mit dem Filtrat vereint, erneut zur Trockne eingengt und aus 20 ml heißem Toluol umkristallisiert. Es

werden 226 mg (24 %) leicht verunreinigter, tief bordeauxfarbener Feststoff erhalten. Das Filtrat wird 6 mal gegen je 3 ml entgastes Wasser ausgeschüttelt, mit MgSO_4 getrocknet, von diesem abfiltriert, nachgespült, auf ca. 15 ml Volumen eingengt und bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Man erhält weitere 95 mg (9 %) tief bordeauxfarbenen Feststoffes **1**.

5.3.7.2 Untersuchung der Zugabeart und Aufarbeitungsvarianten der Synthese von **1**



In je einem Schlenkrohr werden 6-Dimethylamino-2,10-di-*tert*-butyldipyrido[1,2-*c*:2'1'-*e*]-imidazoliumchlorid (**6**) (200 mg, 556 μmol) und Natriumcyclopentadienid (48.9 mg, 556 μmol) in je 5 ml Acetonitril gelöst und auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt.

Die Vereinigung der Lösungen erfolgt über Septum-Kanülentechnik, wobei in Variante A die Natriumcyclopentadienidlösung zugegeben wird, in Variante B dient sie als Vorlage. 16 Stunden nach Entfernung der Kühlung zeigen $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollspektren, dass die Reaktionen beendet sind.

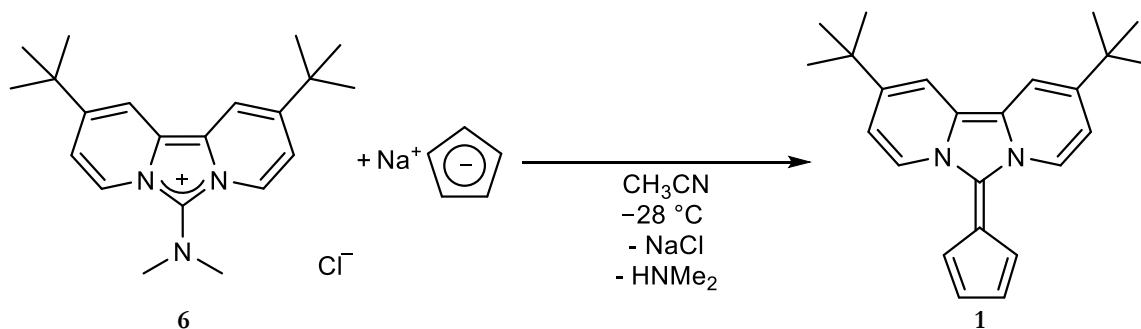
Die Reaktionsmischung aus Variante A wird bis zur Trockne eingengt, in 3 ml Toluol wieder aufgenommen, von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und 4 mal mit 1 ml Toluol nachgewaschen. Das Filtrat wird eingengt, bis sich ein Feststoff abscheidet und dann bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht aufbewahrt. Hieraus werden 55 mg (29 %) tief bordeauxfarbenes Produkt **1** erhalten.

Die Reaktionsmischung aus Variante B wird bis zur Trockne eingengt, 10 mal mit 2 ml entgastem Wasser gewaschen und in wenig Acetonitril zur Umkristallisation wieder aufgenommen. Der daraus erhaltene Feststoff **1** ist nicht sauber.

Analytik siehe Abschnitt 5.3.1.

5.3.7.3 Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit und Aufarbeitungsvarianten der Synthese von **1**

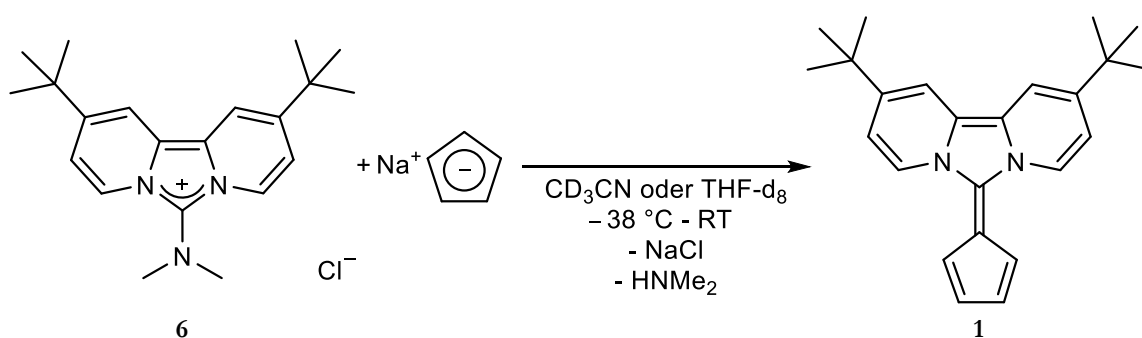
5.3.7.3.1 Variante 1



In einem Dreihalsrundkolben wird 6-Dimethylamino-2,10-di-*tert*-butyldipyrido[1,2-*c*:2'1'-*e*]imidazoliumchlorid (**6**) (540 mg, 1.50 mmol) in 10 ml Acetonitril gelöst und auf -28 °C gekühlt. Hierzu wird im Verlauf von 15 Minuten eine Lösung von Natriumcyclopentadienid (132 mg, 1.50 mmol) in 5 ml Acetonitril getropft und die Reaktionsmischung für insgesamt 12 Tage bei dieser Temperatur gehalten. Schließlich werden 0.5 ml Dichlormethan zugegeben, um die Reaktion zu stoppen. Die säulenchromatographische Aufreinigung (pyrolisiertes basisches Aluminiumoxid, *n*-Pentan : THF = 3:1 mit 10 Vol% Triethylamin) verringert den Anteil an unerwünschten Nebenprodukten nicht; hingegen liefert Umkristallisation der vereinigten produktthaltigen Fraktionen aus heißem Toluol 110 mg (21 %) des gewünschten Produktes **1**.

Analytik siehe Abschnitt 5.3.1.

5.3.7.3.2 Variante 2



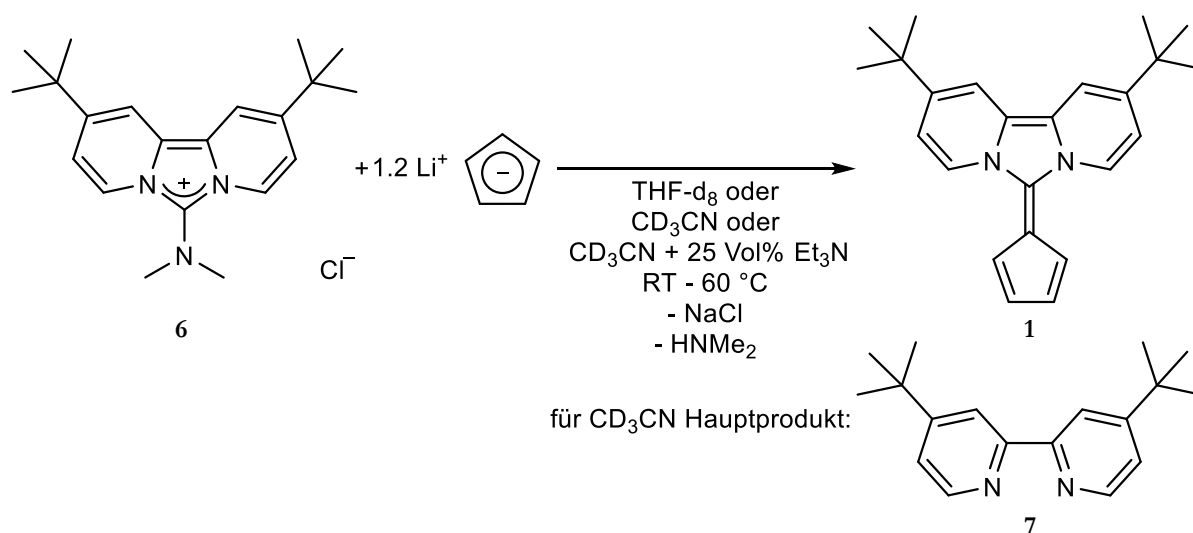
In einem *J. Young*[®]-NMR-Röhrchen wird 6-Dimethylamino-2,10-di-*tert*-butyldipyrido[1,2-*c*:2'1'-*e*]imidazoliumchlorid (**6**) (16.2 mg, 45.0 μmol) in 0.5 ml CD_3CN vorgelegt und auf -38 °C gekühlt. Hierzu wird Natriumcyclopentadienid (4.0 mg, 45.0 μmol) gegeben und die Kühlung entfernt. Stehen lassen für 4 Tage bei Raumtemperatur zeigt fast vollständige Umsetzung der Edukte; hauptsächlich zum gewünschten Produkt **1**.

Eine Wiederholung des Versuches unter gleichen Bedingungen, jedoch mit THF-d₈ als Lösemittel statt CD₃CN, liefert auch das gewünschte Produkt, jedoch zeigen sich bei der Umsetzung sowohl in Anzahl als auch Umfang mehr Nebenprodukte.

In einer weiteren Variante der beschriebenen Umsetzung in CD₃CN wurde das NMR-Röhrchen für 12 Tage bei -38 °C gekühlt. Der Anteil an Nebenprodukten ging hierbei leicht zurück.

Analytik siehe Abschnitt 5.3.1.

5.3.7.4 NMR-Experimente zur Abhängigkeit der Umsetzung von **6** zu **1** vom Kation des Cyclopentadienids



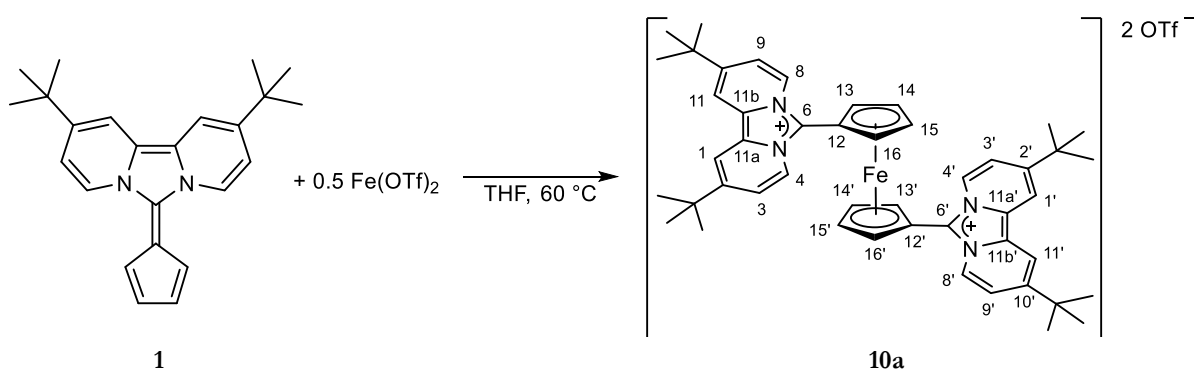
In einem *J.Young*[®]-NMR-Röhrchen wird 6-Dimethylamino-2,10-di-*tert*-butyldipyrido[1,2-*c*:2'1'-*e*]-imidazoliumchlorid (**6**) (16.0 mg, 44.5 μmol) vorgelegt und mit Lithiumcyclopentadienid (4.1 mg, 57 μmol) versetzt.

1. In einer Versuchsvariante wird die Reaktionsmischung in 0.5 ml THF-d₈ gelöst. Nach 48 Stunden erfolgt Nachgabe eines zweiten Äquivalents Lithiumcyclopentadienid und weiter reagieren lassen für 72 Stunden. Das gewünschte Produkt **1** entsteht nur zu einem kleinen Teil, die Nebenprodukte wurden nicht identifiziert.
2. In einer zweiten Versuchsvariante wird die Reaktionsmischung in 0.5 ml CD₃CN gelöst. Es zeigt sich für 330 Minuten kein Umsatz. Im Anschluss wird für 5 Tage auf 60 °C erhitzt. Nach dieser Zeit wird ein zweites Äquivalent Lithiumcyclopentadienid nachgegeben und für weitere 12 Tage erhitzt. Am Ende zeigt sich 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-

dipyridin (**7**) als Hauptprodukt der Reaktion; das gewünschte Produkt **1** ist nur zu einem kleinen Teil entstanden.

3. Eine dritte Variante wird analog Variante 2 durchgeführt, nur mit 25 Vol% Triethylamin als Basenzusatz. Es zeigt sich so gut wie kein Unterschied zu Variante 2.

5.3.8 Optimierte Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium-[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(trifluormethansulfonat) (**10a**)



In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (200 mg, 581 μmol) und Eisen(II)bis(trifluormethansulfonat) (103 mg, 290 μmol) zusammengegeben und in 10 ml THF gelöst. Im Anschluss wird unter Rühren für 72 h auf 60 °C erhitzt. Am Reaktionsende wird das Lösemittel vorsichtig im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Acetonitril wieder aufgenommen und über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösemittel wird wieder entfernt und der Rückstand aus THF umkristallisiert. Das Produkt **10a** wird nach Umkristallisation aus THF als orangeroter Feststoff erhalten (199 mg, 66 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.13 MHz):

δ = 1.34 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.13 (br s, 2 H, H-14/15), 5.45 (br s, 2 H, H-13/16), 7.16 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, H-3/9), 8.10 (br s, 2 H, H-1/11), 8.54 (br d, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, H-4/8).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 100.61 MHz):

δ = 29.8 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 35.3 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 68.3 (C-12), 70.2 (C-13/16), 73.1 (C-14/15), 113.3 (C-1/11), 120.0 (C-3/9/6), 121.0 (C-4/8), 122.2 (C-11a/11b), 147.0 (C-2/10).

$^1\text{H-NMR}$ (THF-d_8 , 400.13 MHz):

$\delta = 1.36$ (s, 18 H, C(CH₃)₃), 5.09 (br s, 2 H, H-14/15), 5.93 (br s, 2 H, H-13/16), 7.52 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-3/9), 8.07 (br s, 2 H, H-1/11), 8.86 (br d, ³J = 7.5 Hz, 2 H, H-4/8).

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100.61 MHz):

$\delta = 30.4$ (C(CH₃)₃), 35.8 (C(CH₃)₃), 69.4 (C-12), 71.0 (C-13/16), 73.3 (C-14/15), 112.4 (C-1/11), 120.6 (C-6), 121.4 (C-3/9), 122.5 (C-11a/11b), 122.7 (C-4/8), 147.6 (C-2/10).

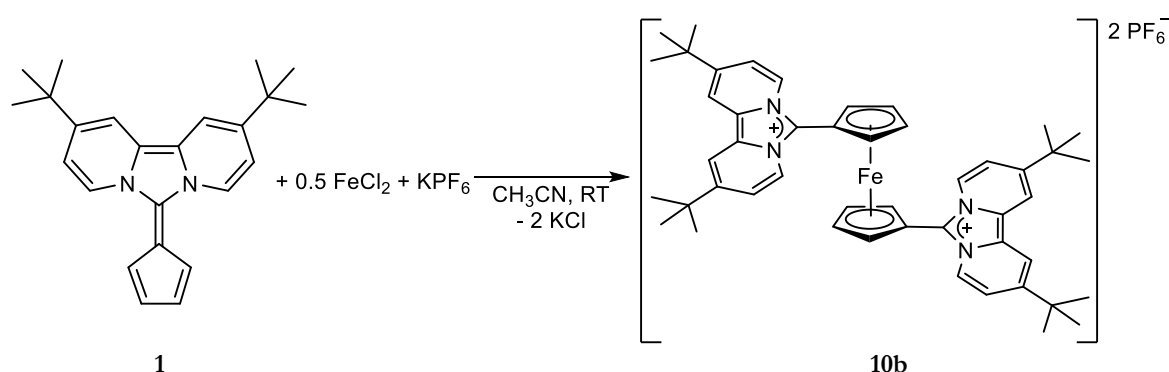
MS (FAB⁺): m/z 893.4 [M-OTf]⁺.

Elementaranalyse für C₅₀H₅₆F₆FeN₄O₆S₂:

Berechnet: C = 57.58 % H = 5.41 % N = 5.37 % S = 6.15 %

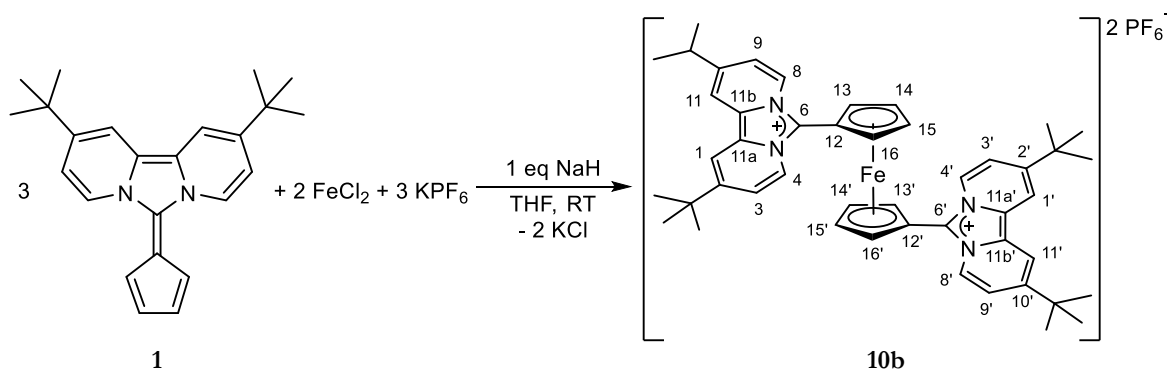
Gefunden: C = 57.72 % H = 5.45 % N = 5.52 % S = 6.45 %

5.3.9 Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(hexafluorophosphat) (10b)



In einem Schlenkkolben wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (83.7 mg, 243 μmol) in 20 ml Acetonitril gelöst und mit Eisen(II)chlorid (15.4 mg, 122 μmol) sowie Kaliumhexafluorophosphat (44.7 mg, 243 μmol) versetzt. Nach einer Woche bei Raumtemperatur wird die Reaktion abgebrochen und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zur Entfernung der paramagnetischen Anteile wird wieder in Acetonitril aufgenommen und zweimal über Aluminiumoxid filtriert. Auf eine Ausbeutenbestimmung wird verzichtet, da kein Reinstoff erhalten werden konnte.

5.3.10 Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(hexafluorophosphat) (10b)



In einem Schlenkrohr wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (91.0 mg, 264 μmol) zusammen mit Kaliumhexafluorophosphat (48.6 mg, 264 μmol) und Natriumhydrid (6.3 mg, 264 μmol) vorgelegt und in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst bzw. suspendiert. Hierzu wird Eisen(II)chlorid (25.1 mg, 198 μmol) gegeben und für 6 Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wird danach auf ca. 4 ml eingengt und direkt säulenchromatographisch aufgereinigt (pyrolisiertes, basisches Aluminiumoxid, \varnothing 2.5 cm, Länge 10 cm). Hierfür wurde das Laufmittel von reinem Tetrahydrofuran (50 ml) zu reinem Acetonitril gewechselt; mit der zwischenzeitlichen Verwendung von je 120 ml Laufmittelgemisch im Verhältnis 2:1 und 1:1. Hierbei stellte sich heraus, dass ein zu früher Polaritätswechsel die Fraktionen wieder deutlich ineinander laufen lässt.

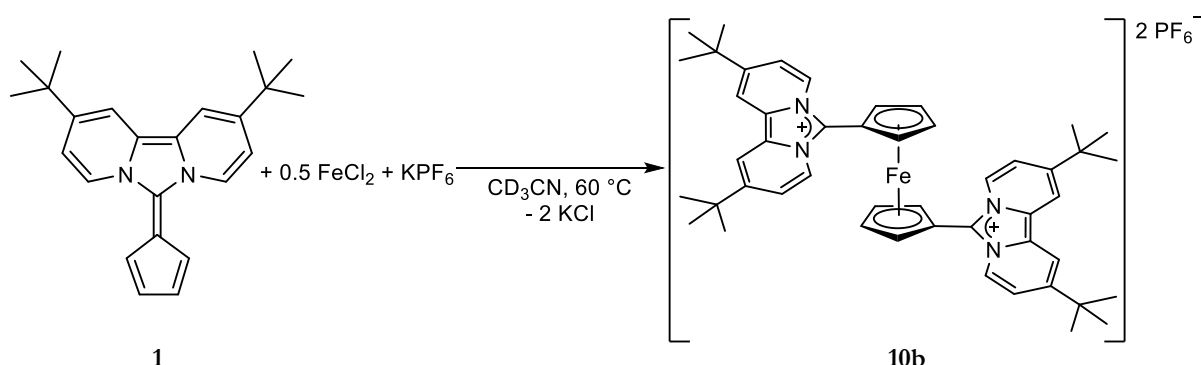
Das orangefarbene Produkt **10b** wurde mit leichten Eduktverunreinigungen (< 3 %) isoliert (56 mg, 27 %).

Eine Variante dieser Synthese wurde mit der gleichen Stöchiometrie durchgeführt, jedoch nach 19 h schon auf basisches Aluminiumoxid aufgezogen und eluiert. Es wurde erst mit 200 ml reinem Tetrahydrofuran eluiert, dann mit 60 ml THF / Acetonitril im Verhältnis 2:1, dann mit 60 ml des Gemisches im Verhältnis 1:1, schließlich bis zum Ende mit reinem Acetonitril. Dennoch konnten auch so wieder keine Reinstfraktionen erhalten werden; in jeder Produktfraktion war entweder Edukt oder eine paramagnetische Verunreinigung enthalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.13 MHz):

δ = 1.32 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.12 (m, $N = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 3.8$ Hz, 2 H, H-14/15), 5.40 (m, $N = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 3.8$ Hz, 2 H, H-13/16), 7.12 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H, H-3/9), 8.10 (br s, 2 H, H-1/11), 8.50 (br d, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, H 4/8).

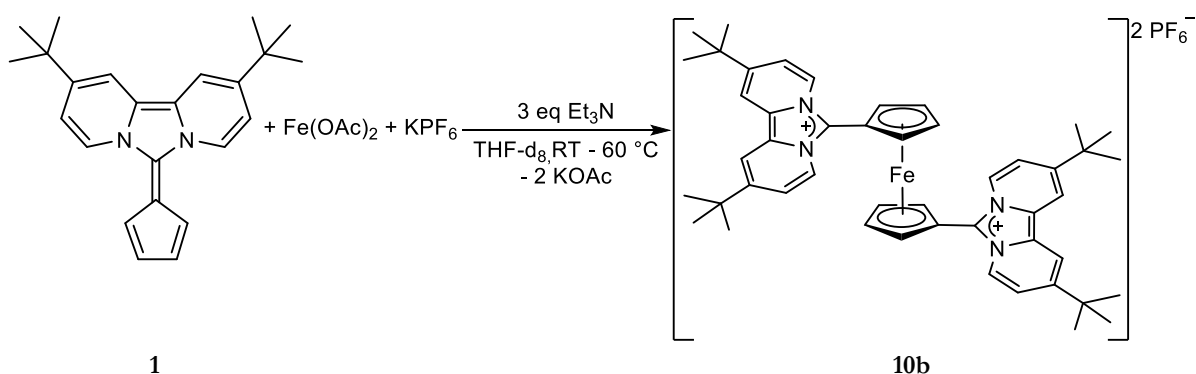
5.3.11 NMR-Versuch zur Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(hexafluorophosphat) (10b)



In einem *J.Young*®-NMR-Röhrchen werden 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (10.0 mg, 29.0 μmol) und Kaliumhexafluorophosphat (5.3 mg, 15 μmol) in 0.5 ml CD₃CN gelöst, für 6 Tage auf 60 °C erhitzt und im Anschluss für 4 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es wurde ohne Erfolg versucht, die paramagnetischen Anteile über säulenchromatographische Aufreinigung (KPF₆, Reaktionslösung) abzutrennen. Wurde die Reaktionsmischung über PTFE-Spritzenfilter filtriert, wurde ein klares NMR-Spektrum erhalten. Ein Nebenprodukt konnte als die protonierte Ligandenspezies identifiziert werden (siehe Abschnitt 5.3.14).

Analytik: siehe Abschnitt 5.3.10.

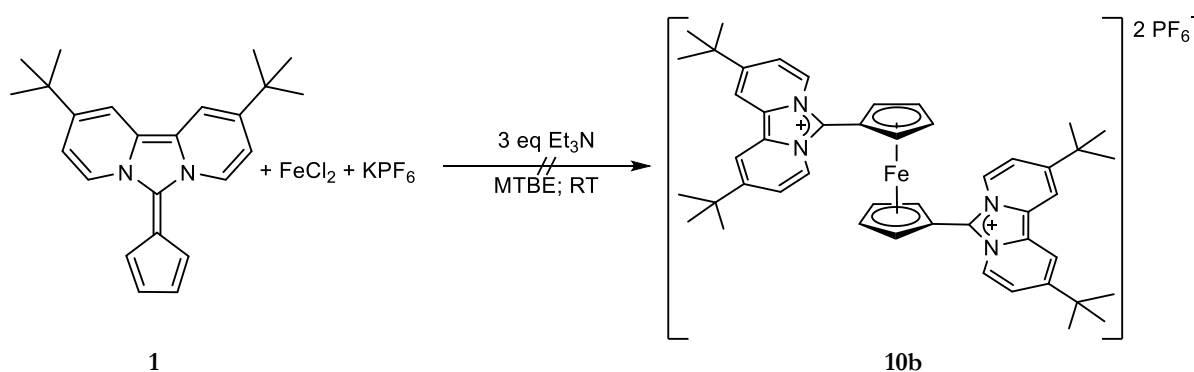
5.3.12 NMR-Versuch zur Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(hexafluorophosphat) (10b)



In einem *J.Young*®-NMR-Röhrchen werden 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (50.0 mg, 145 μmol) und Kaliumhexafluorophosphat (16.7 mg, 145 μmol) in 1 ml Tetrahydrofuran-*d*₈ gelöst, mit Triethylamin (44.1 mg, 60.4 μl, 435 μmol) versetzt und vermessen. Hierzu gibt man Eisen(II)acetat (25.2 mg, 145 μmol) und lässt

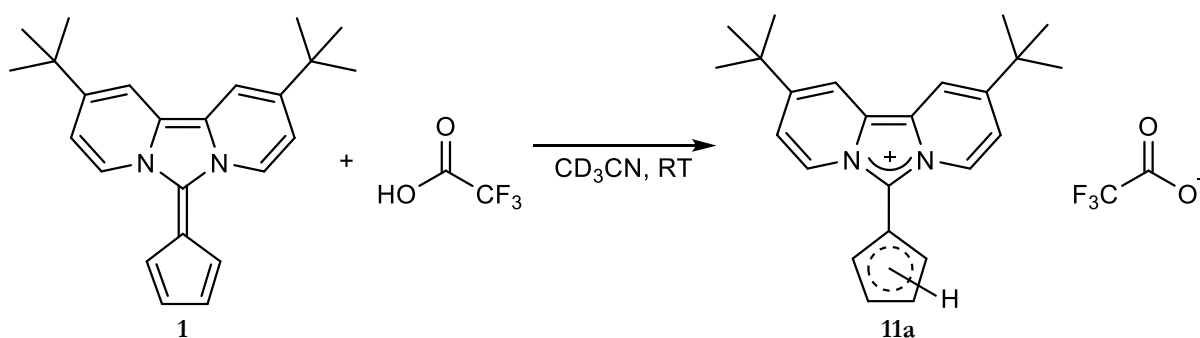
über Nacht stehen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt sich, nach Filtration über PTFE-Spritzenfilter zur Abtrennung der paramagnetischen Anteile, kein Umsatz. Es werden noch einmal Kaliumhexafluorophosphat (26.7 mg, 145 μmol) und Eisen(II)acetat (6.3 mg, 36 μmol) zugegeben. Im Anschluss wird für 190 h auf 60 $^\circ\text{C}$ erhitzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt sich minimaler Umsatz. Der Versuch wird daraufhin beendet.

5.3.13 Versuch zur Synthese von 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium-[1,5-*a*:3,4-*a'*]-dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(hexafluorophosphat) (10b)



In einem Schlenkrohr wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]-dipyridin (**1**) (150 mg, 435 μmol) zusammen mit Kaliumhexafluorophosphat (80.2 mg, 435 μmol) und Eisen(II)chlorid (55.2 mg, 435 μmol) in 10 ml 2-Methoxy-2-methylpropan gelöst und über Nacht gerührt. Es zeigt sich keinerlei Anzeichen für eine Reaktion.

5.3.14 NMR-Versuch zur Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopentadien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]-dipyridin-trifluoacetat (11a)



In einem *J. Young*[®]-NMR-Röhrchen wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]-dipyridin (**1**) (8.0 mg, 23 μmol) in 0.5 ml CD_3CN gelöst und mit Trifluoressigsäure (1.8 μL , 2.6 mg, 23 μmol) versetzt. Die tief bordeauxfarbene Lösung färbt sich gelb. Im NMR-Spektrum zeigen sich zwei Isomere im Verhältnis 5:2.

$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN , 400.13 MHz):

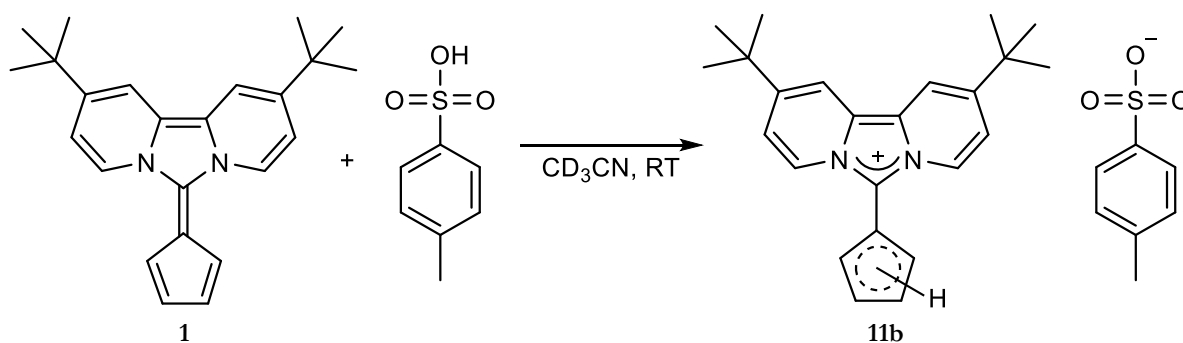
Hauptisomer:

$\delta = 1.44$ (br s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.81 (br d, $J = 1.4$ Hz, 2 H), 6.90 – 7.02 (m, 2 H), 7.49 (br s, 1 H), 7.56 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H), 8.34 (br s, 2 H), 8.56 (br d, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H).

Nebenisomer:

$\delta = 1.44$ (br s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.58 (br d, $^3J = 0.8$ Hz, 2 H), 6.90 – 7.02 (m, 2 H), 7.37 (br s, 1 H), 7.59 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H), 8.37 (br s, 2 H), 8.45 (br d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H).

5.3.15 NMR-Versuch zur Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopentadien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-tosylat (**11b**)



In einem *J.Young*[®]-NMR-Röhrchen wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (4.8 mg, 14 μmol) in 0.5 ml CD_3CN gelöst und mit *p*-Toluolsulfonsäure (2.4 mg, 14 μmol) versetzt. Die tief bordeauxfarbene Lösung färbt sich gelb. Im NMR-Spektrum zeigen sich zwei Isomere im Verhältnis 5:2.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.13 MHz):

Hauptisomer:

$\delta = 1.44$ (br s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.81 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 4.3$ Hz, 2 H), 6.90 – 7.02 (m, 2 H), 7.49 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 6.6$ Hz, 1 H), 7.56 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2 H), 8.34 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 3.0$ Hz, 2 H), 8.56 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^5J = 1.0$ Hz, 2 H).

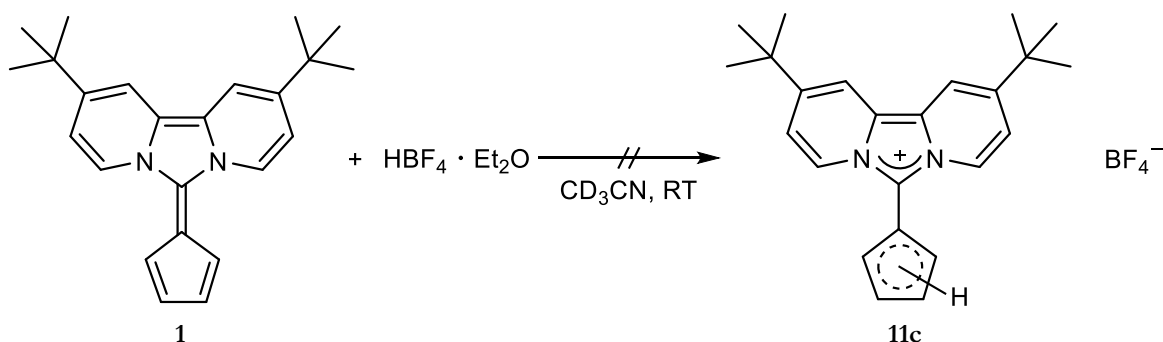
Nebenisomer:

$\delta = 1.44$ (br s, 18 H, C(CH₃)₃), 3.58 (m, N = $|^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 4.2$ Hz, 2 H), 6.90 – 7.02 (m, 2 H), 7.37 (m, N = $|^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 6.7$ Hz, 1H), 7.59 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2 H), 8.37 (m, N = $|^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 3.0$ Hz, 2 H), 8.45 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^5J = 1.0$ Hz, 2 H).

Gegenion:

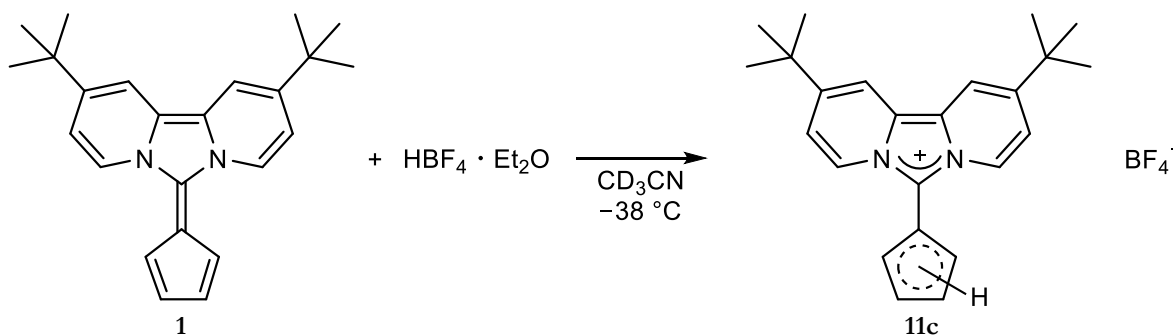
$\delta = 2.38$ (s, 3H), 7.24 - 7.28 (m, 2H), 7.64 - 7.68 (m, 2H).

5.3.16 NMR-Versuch zur Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopentadien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-tetrafluoroborat (**11c**)



In einem *J.Young*®-NMR-Röhrchen wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (16.5 mg, 43.5 μmol) in 0.5 ml CD₃CN gelöst und mit Tetrafluorborsäurediethyletherkomplex (6.0 μl , 7.1 mg, 44 μmol) versetzt. Die tief bordeauxfarbene Lösung färbt sich gelbbraun. Im NMR-Spektrum zeigen sich Signale nicht identifizierter Spezies.

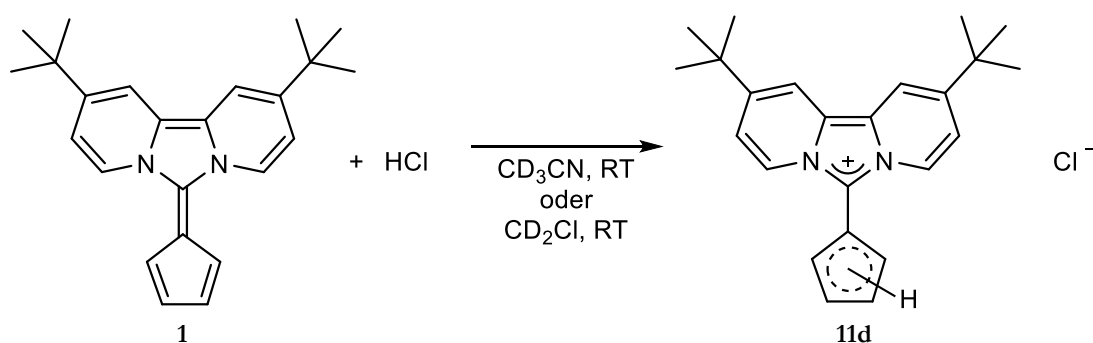
5.3.17 NMR-Versuch zur Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopentadien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-tetrafluoroborat (**11c**)



In einem *J.Young*®-NMR-Röhrchen wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (8.5 mg, 25 μmol) in 0.5 ml CD₃CN gelöst. In einem

weiteren NMR-Röhrchen wird Tetrafluorborsäurediethyletherkomplex (3.4 μl , 4.0 mg, 25 μmol) in 0.5 ml CD_3CN gelöst. Die beiden Lösungen werden auf $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und unter fortgesetzter Kühlung wird die Säurelösung zur Fulvalenlösung gegeben und über Nacht aufgetaut. Die Lösung ist gelbbraun. Ein ^1H -NMR-Spektrum zeigt unter anderem die zwei aus den anderen Protonierungsversuchen bekannten Isomere; jedoch auch eine Vielzahl weiterer Reaktionsprodukte.

5.3.18 NMR-Versuch zur Synthese von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopentadien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-chlorid (**11d**)



In einem *J.Young*[®]-NMR-Röhrchen wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (6.0 mg, 17 μmol) in 0.5 ml CD_3CN gelöst und mit 2 Tropfen einer 5M HCl-Lösung in Dioxan versetzt. Die Lösung färbt sich binnen Minuten gelb. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale zweier Isomere im Verhältnis 5:2. Eine Wiederholung des Versuchs mit sofortigem Einengen der Reaktionsmischung und Wiederaufnahme des Rückstandes in CD_3CN liefert ebenso eine bräunliche Lösung mit zusätzlichen Signalen unidentifizierter Spezies wie das Stehenlassen des ursprünglichen Versuchsansatzes für 2 Tage. Eine weitere Wiederholung des Versuchs in CD_2Cl als Lösemittel zeigt Braunfärbung nach einer Stunde.

^1H NMR (CD_3CN , 400.13 MHz):

Hauptisomer:

$\delta = 1.44$ (br s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.82 (br m, 2 H), 6.90 – 7.02 (m, 2 H), 7.50 (br m, 1 H), 7.57 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H), 8.37 (br s, 2 H), 8.58 (br d, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H).

Nebenisomer:

$\delta = 1.45$ (br s, 18 H, C(CH₃)₃), 3.58 – 3.65 (verdeckt vom Dioxansignal), 6.90 – 7.02 (m, 2 H), 7.38 (br s, 1H), 7.60 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H), 8.37 (br s, 2 H), 8.47 (br d, ³J = 7.6 Hz, 2 H).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.13 MHz):

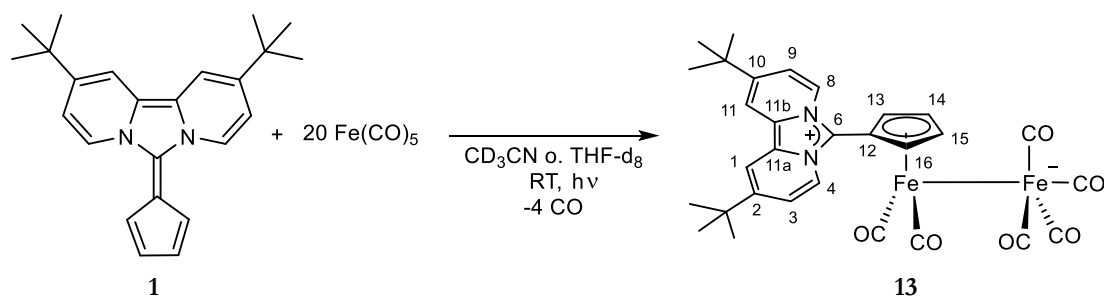
Hauptisomer:

$\delta = 1.45$ (br s, 18 H, C(CH₃)₃), 3.92 (br s, 2 H), 6.86 – 7.04 (m, 2 H), 7.54 (br s, 1 H), 7.61 (br d, ³J = 7.3 Hz, 2 H), 8.25 (br s, 2 H), 8.67 (br d, ³J = 7.3 Hz, 2 H).

Nebenisomer:

$\delta = 1.46$ (br s, 18 H, C(CH₃)₃), 3.58 – 3.65 (verdeckt vom Dioxansignal), 6.86– 7.04 (m, 2 H), 7.45 (br s, 1H), 7.65 (br d, ³J = 7.4 Hz, 2 H), 8.31 (br s, 2 H), 8.53 (br d, ³J = 7.4 Hz, 2 H).

5.3.19 NMR-Versuch zur Synthese von Dicarbonyl(2,10-di-*tert*-butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin)eisen(+I)-(tetracarbonyl)eisen(-I) (13**)**



In je einem *J. Young*®-NMR-Röhrchen wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (10.0 mg, 29.0 μmol) vorgelegt, mit Eisenpentacarbonyl (113.7 mg, 78.4 μl , 581 μmol) versetzt und in 0.5 ml THF-d₈ gelöst. Danach wird in zwei Intervallen von je 20 h mit zwischenzeitlichem Druckausgleich mittels einer UV-Quecksilberdampfampe bestrahlt. Nach dieser Zeit zeigt das ¹H-NMR-Spektrum Vollumsatz. Eine Durchführungsvariante in CD₃CN liefert das gleiche Ergebnis.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400.13 MHz):

$\delta = 1.46$ (s, 18 H, C(CH₃)₃), 5.05 (m, N = $|^3J + ^4J| = 4.3$ Hz, 2 H, H-14/15), 5.29 (m, N = $|^3J + ^4J| = 4.3$ Hz, 2 H, H-13/16), 7.69 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H, H-3/9), 8.42 (br s, 2 H, H-1/11), 9.21 (br d, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H, H 4/8).

 $^1\text{H-NMR}$ (CD₃CN, 400.13 MHz):

$\delta = 1.46$ (s, 18 H, C(CH₃)₃), 5.09 (m, N = $|^3J + ^4J| = 4.5$ Hz, 2 H, H-14/15), 5.36 (m, N = $|^3J + ^4J| = 4.5$ Hz, 2 H, H-13/16), 7.68 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2 H, H-3/9), 8.39 (dd, $^4J = 2.0$ Hz, $^5J = 1.0$ Hz, 2 H, H 1/11) 9.03 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^5J = 1.0$ Hz, 2 H, H 4/8).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 100.61 MHz):

$\delta = 30.2$ (C(CH₃)₃), 35.8 (C(CH₃)₃), 80.6 (C-12), 83.8 (C-13/16), 88.8 (C-14/15), 113.4 (C-1/11), 120.5 (C-3/9), 122.7 (C-6 oder C-11a/b), 123.2 (C-6 oder C-11a/b), 123.5 (C-4/8), 147.2 (C-2/10), 236.1 (CO).

IR (ATR) [cm⁻¹]:

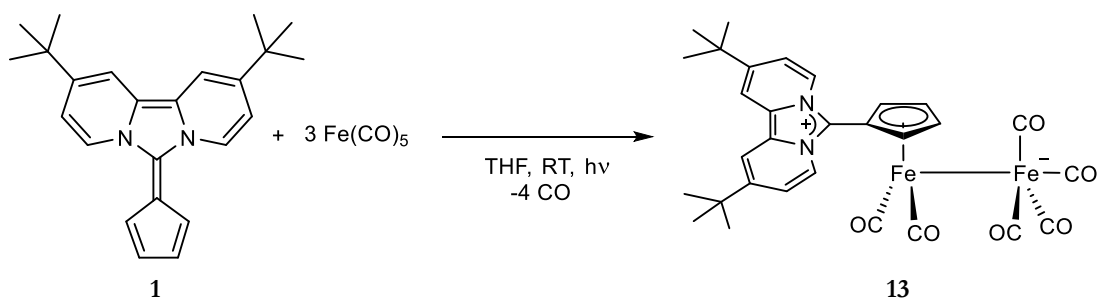
$\tilde{\nu} = 3100$ (w), 2958 (m), 1989 (m), 1937 (s), 1882 (s), 1759 (m), 1717 (s), 1660 (m), 1536 (m), 1456 (m), 1365 (m), 1293 (m), 1277 (m), 1261 (m), 1202 (m), 1105 (w), 1059 (m), 901 (m), 880 (m), 843 (m), 818 (w), 795 (m), 610 (s), 576 (m), 552 (s), 426 (w), 407 (w).

Elementaranalyse für C₃₀H₂₈Fe₂N₂O₆:

Berechnet: C = 57.72 % H = 4.52 % N = 4.49 %

Gefunden: C = 57.44 % H = 4.21 % N = 4.36 %

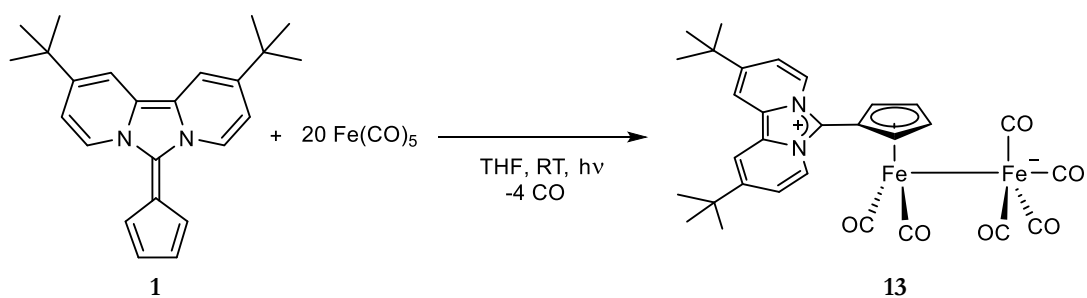
5.3.20 Synthese des Dicarbonyl(2,10-di-*tert*-butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin)eisen(+I) (tetracarbonyl)eisen(-I) (**13**)



In einem Schlenkrohr wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (200 mg, 580 μmol) mit Eisenpentacarbonyl (114 mg, 78.4 μl , 580 μmol) versetzt und in 20 ml THF gelöst. Die Mischung wird unter Rühren für 139 h mit UV-Licht bestrahlt. Nach dieser Zeit werden zwei weitere Äquivalente Fe(CO)_5 (228 mg, 157 μl , 1.16 mmol) zugegeben und für weitere 111 h (insgesamt 250 h) bestrahlt. Am Ende der Bestrahlungsperiode wird die Reaktionsmischung zur Abtrennung von paramagnetischen Verunreinigungen filtriert und auf ca. ein Drittel ihres Volumens eingeeengt. Nach Stehenlassen über Nacht bei -28°C hat sich ein Niederschlag gebildet. Das Lösemittel wird abdekantiert und zurück bleibt das Produkt (**13**) als braunroter Feststoff (239 mg, 370 μmol , 64 %).

Analytik siehe Abschnitt 5.3.19.

5.3.21 Synthese des Dicarbonyl(2,10-di-*tert*-butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin)eisen(+I) (tetracarbonyl)eisen(-I) (**13**)

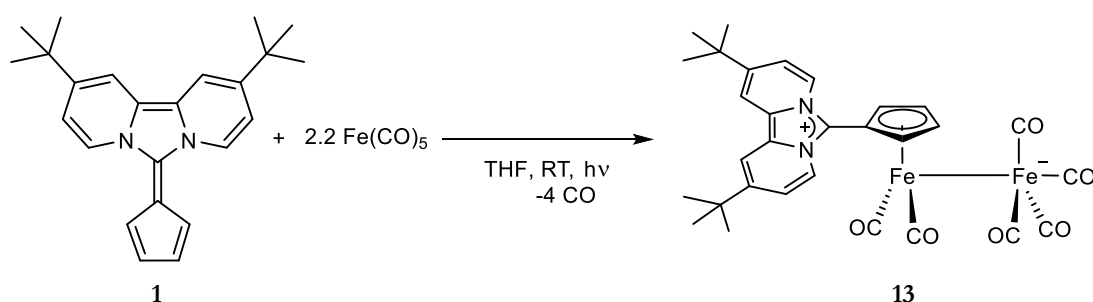


In einem Schlenkrohr wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (50.0 mg, 145 μmol) in 5 ml THF gelöst und mit Eisenpentacarbonyl (569 mg, 392 μl , 2.90 mmol) versetzt. Die tief bordeauxfarbene Lösung wird unter Rühren mit einer UV-Quecksilberdampfampe für 47 h bestrahlt. Nach 22 h und 42 h Reaktionszeit wird der durch das frei werdende CO entstandene Überdruck abgelassen. Die braune Reaktionsmischung wird am Ende der Reaktionszeit filtriert, das Filtrat vom Lösemittel befreit und in 2 ml Acetonitril wieder aufgenommen, erneut filtriert und der Rückstand 5 mal mit je 2 ml Acetonitril extrahiert. Die

vereinten Extrakte werden vom Lösemittel befreit und im Anschluss 3 mal mit je 4 ml Pentan gewaschen. Wiederaufnahme in 10 ml THF mit anschließender Filtration liefert nach Befreiung vom Lösemittel das Produkt **13** als braunroten Feststoff (58 mg, 93 μmol , 64 %).

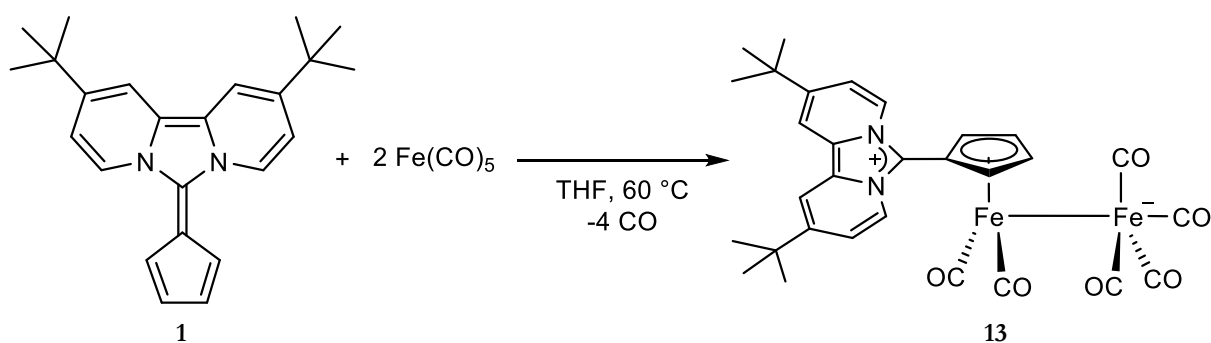
Analytik siehe Abschnitt 5.3.19.

5.3.22 Synthese des Dicarbonyl(2,10-di-*tert*-butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin)eisen(+I)(tetracarbonyl)eisen(-I) (**13**)



In je einem *J.Young*[®]-NMR-Rohr wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) mit 2.2 Äquivalenten Eisenpentacarbonyl versetzt und in 0.5 ml THF- d_8 gelöst. Eingesetzt werden drei verschiedene Mengen Fulvalen **1**, nämlich 10.0 mg (29.0 μmol), 20.0 mg (58.1 μmol) und 30.0 mg (87.1 μmol) mit 8.6 μl (12.5 mg, 63.9 μmol), 17.2 μl (25.0 mg, 128 μmol), und 34.5 μl (50.0 mg, 256 μmol) Eisenpentacarbonyl. Die drei Reaktionsgefäße werden nun für 27 h bestrahlt, dann vom Überdruck befreit und für weitere 38 h bestrahlt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind ausführlich in Abschnitt 3.3.3.1 diskutiert.

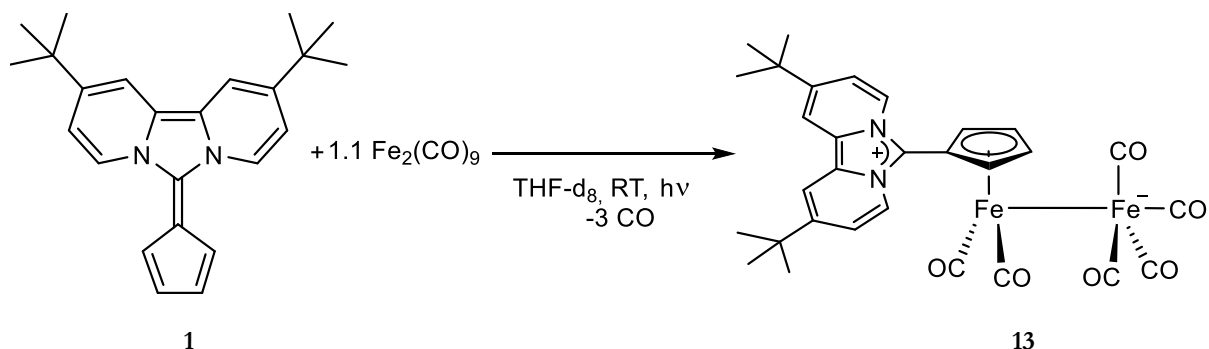
5.3.23 Synthese des Dicarbonyl(2,10-di-*tert*-butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin)eisen(+I)(tetracarbonyl)eisen(-I) (**13**)



In einem Dreihalskolben wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (50.0 mg, 145 μmol) in 10 ml THF gelöst und mit Eisenpentacarbonyl (39.2 μl , 56.9 mg, 290 μmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 15 Tage auf 60 $^\circ\text{C}$ erhitzt.

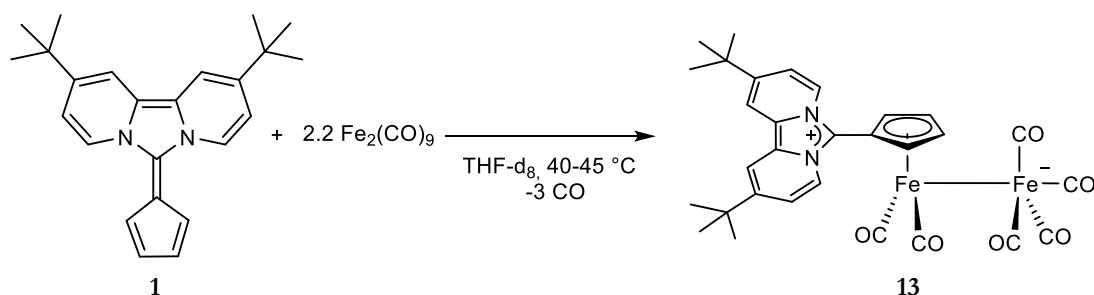
Ein $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollspektrum nach dieser Zeit zeigt die Entstehung des gewünschten Produktes (**13**), aber auch noch einen Eduktanteil. Der Versuch wird daher beendet.

5.3.24 NMR-Versuch zur Synthese von Dicarbyl(2,10-di-*tert*-butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin)eisen(+I)(tetracarbonyl)eisen(-I) (**13**) aus Dieisennonacarbonyl



In einem *J.Young*[®]-NMR-Röhrchen wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (11.0 mg, 31.9 μmol) zusammen mit Dieisennonacarbonyl in 0.5 ml THF- d_8 gelöst und für 340 h mit UV-Licht belichtet. Hierbei wird in unregelmäßigen Abständen die Belichtung unterbrochen, $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollspektren werden aufgenommen und der entstandene Überdruck wird abgelassen. Dennoch ist nach dieser Zeit die Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen und wird daher beendet.

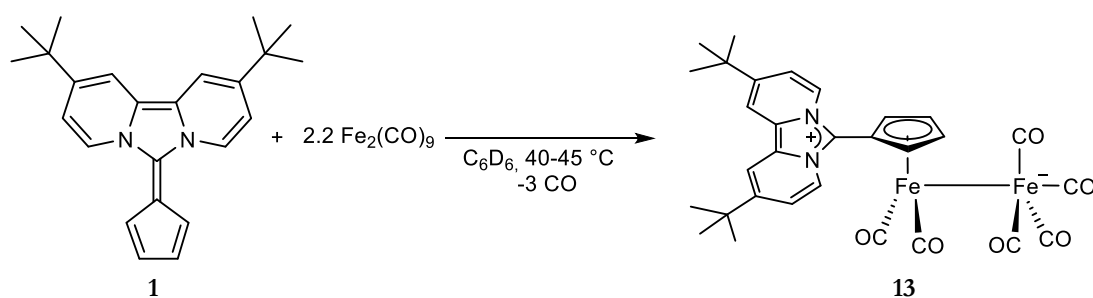
5.3.25 NMR-Versuch zur Synthese von Dicarbyl(2,10-di-*tert*-butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin)eisen(+I)-(tetracarbonyl)eisen(-I) (**13**) aus Dieisennonacarbonyl



In einem *J.Young*[®]-NMR-Röhrchen wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (10.0 mg, 29.0 μmol) zusammen mit Dieisennonacarbonyl (11.6 mg, 31.9 μmol) in 0.5 ml THF- d_8 gelöst und für 115 h auf 40 °C erhitzt. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt paramagnetische Linienverbreiterung, aber auch Ablauf einer Reaktion zum einem neuem Produkt sowie noch Edukt. Nach dieser Zeit wird zur Gleichgewichtsverschiebung ein zweites Äquivalent Dieisennonacarbonyl (11.6 mg, 31.9 μmol) nachgelegt und für 160 h auf

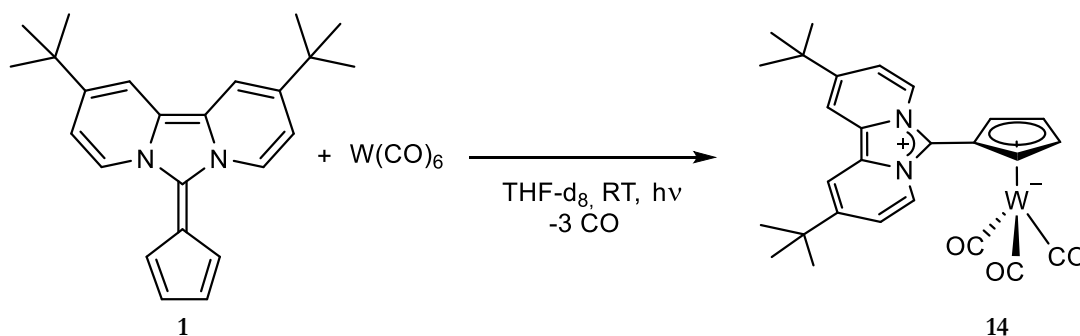
45 °C erhitzt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nach dieser Zeit eine paramagnetische Linienverbreiterung, die durch Filtration über einen PTFE-Spritzenfilter beseitigt werden kann. Das so erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt einen Ablauf der Reaktion zum gewünschten Produkt (**13**), aber auch noch einen Eduktanteil von ca. 12 %. Die thermische Reaktionsführung wird daher beendet und nicht weiter verfolgt.

5.3.26 NMR-Versuch zur Synthese von Dicarboxyl(2,10-di-*tert*-butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin)eisen(+I)-(tetracarboxyl)eisen(-I) (**13**) aus Dieisennonacarbonyl



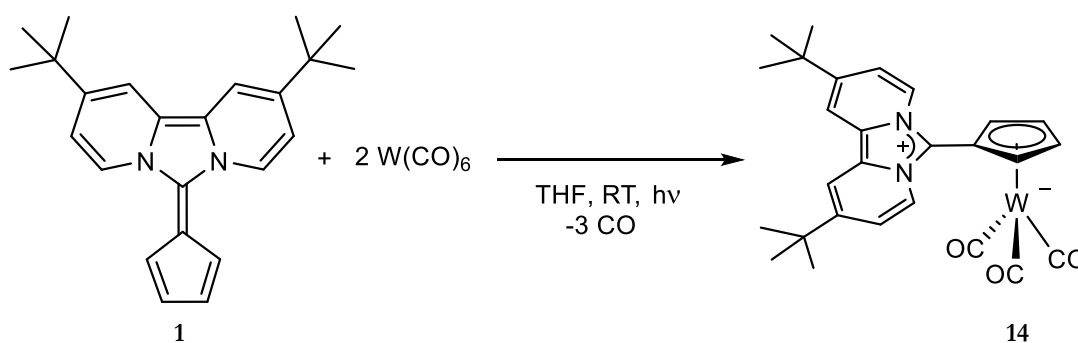
In einem *J.Young*[®]-NMR-Röhrchen wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (4.0 mg, 11.6 μmol) zusammen mit Dieisennonacarbonyl (4.6 mg, 12.8 μmol) in 0.5 ml Benzol- d_6 gelöst und für insgesamt 115 h auf 40 °C erhitzt. Nach dieser Zeit wird ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, es zeigt, dass die Reaktion zu einem neuen Produkt abgelaufen ist, aber auch noch Edukt. Es wird ein zweites Äquivalent Dieisennonacarbonyl (4.6 mg, 12.8 μmol) zugefügt und für 160 h auf 45 °C erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich ein brauner Feststoff abgeschieden und die Signale des neuen Produktes sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht mehr vorhanden. Die Lösung wird nun dekantiert und der Rückstand in CD_3CN wieder aufgenommen. Nach Filtration über PTFE-Spritzenfilter lässt sich das gewünschte Produkt **13** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifizieren.

5.3.27 NMR-Versuch zur Synthese von (2,10-Di-*tert*-butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazolium-2-yl[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin)(tricarbonyl)wolfram(0) (**14**)



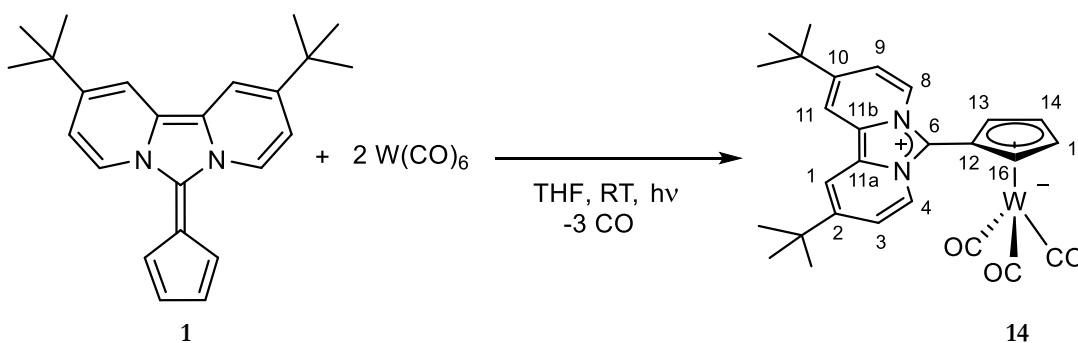
In einem *J. Young*[®]-NMR-Röhrchen werden 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (11.0 mg, 31.9 μ mol) und Wolframhexacarbonyl (11.2 mg, 31.9 μ mol) in 0.5 ml THF-*d*₈ gelöst und für insgesamt 200 h bestrahlt. Eine 24 h Pause der Bestrahlung zeigt starke Hinweise auf Rückreaktion, daher wird der Versuch nach dieser Zeit abgebrochen und in größerem Maßstab in einem Quarzgefäß wiederholt.

5.3.28 Synthese von (2,10-Di-*tert*-butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazolium-2-yl[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin)(tricarbonyl)wolfram(0) (**14**)



In einem Quarzschlenkkolben wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (50.0 mg, 145 μ mol) zusammen mit Wolframhexacarbonyl (102 mg, 290 μ mol) in 10 ml THF gelöst und unter Rühren für 100 h bestrahlt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung filtriert und sowohl Rückstand als auch Filtrat getrocknet und im Anschluss vermessen. Beide zeigen Produktsignale im ¹H-NMR-Spektrum, im Rückstand ist allerdings noch Edukt vorhanden. Auf eine Ausbeutenbestimmung wird verzichtet, da das erhaltene Produkt für Kristallisations- und Aufreinigungsversuche verwendet wird.

5.3.29 Synthese von (2,10-Di-*tert*-butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazolium-2-yl[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin)(tricarbonyl)wolfram(0) (**14**)



In einem Quarzschlenkkolben wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (40.0 mg, 116 μ mol) zusammen mit

Wolframhexacarbonyl (81.6 mg, 232 μmol) in 8 ml THF gelöst und unter Rühren für 7 Tage bestrahlt. Im Anschluss wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach sublimativer Entfernung der noch vorhandenen Reste $\text{W}(\text{CO})_6$ ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar, 45 °C) wird ein orangerotes, festes Produkt (**14**) (50 mg, 82 μmol , 71 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz):

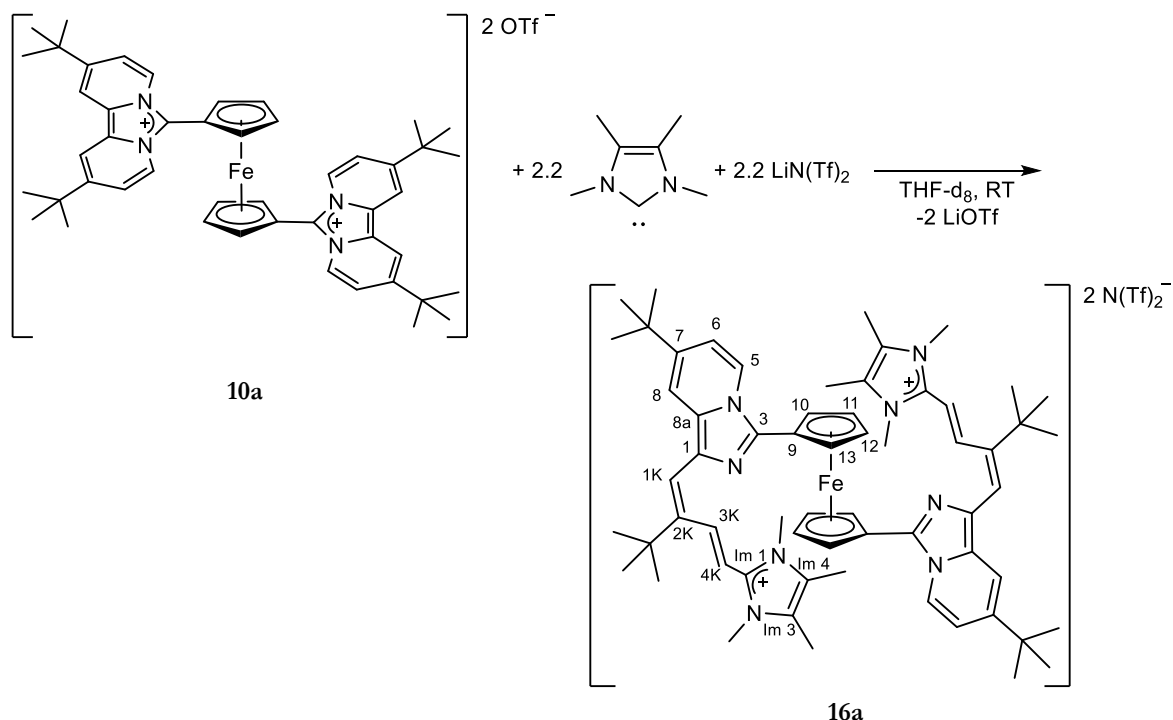
$\delta = 1.45$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.52 (m, $N = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 4.8$ Hz, 2 H, H-14/15), 5.73 (m, $N = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 4.8$ Hz, 2 H, H-13/16), 7.56 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, H-3/9), 8.04 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, H-1/11), 8.98 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, H-4/8).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 62.90 MHz):

$\delta = 30.4$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 35.6 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 78.4 (C-12), 87.0 (C-14/15), 87.1 (C-13/16), 112.3 4 (C-1/11), 120.2 (C-3/9), 120.8 (C-6), 121.8 (C-11a/11b), 123.0 (C-4/8), 146.8 (C-2/10), 222.4 (CO).

IR (ATR) [cm^{-1}]:

$\tilde{\nu} = 3089$ (w), 2960 (m), 1923 (m), 1896 (s), 1768 (s), 1659 (m), 1537 (m), 1455 (m), 1366 (m), 1295 (m), 1259 (m), 1203 (s), 1032 (m), 972 (m), 899 (m), 865 (m), 541 (m), 793 (s), 619 (m), 583 (m), 507 (m), 425 (m).

5.3.30 NMR-Versuch zur Synthese des Zincke-Produktes **16a**

In einem *J. Young*[®]-NMR-Rohr wird 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butylimidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(trifluormethansulfonat) (**10a**) (10 mg, 9.6 μmol) in 0.4 ml THF- d_8 gelöst. In einem Schraubdeckelglas in der Glovebox werden Lithiumbis(trifluormethan)sulfonimid (6.2 mg, 22 μmol) und 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-ylidene (2.7 mg, 22 μmol) zusammengegeben und in 0.4 ml THF- d_8 gelöst. Nach einigen Minuten werden die Lösungen im NMR-Röhrchen vereint. Nach 20 h ist das Reaktionsende erreicht, es zeigt sich Tage später keine Veränderung mehr im Spektrum.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400.13 MHz):

δ = 1.29 (s, 9 H, Pyr-C(CH₃)₃), 1.44 (s, 9 H, Alkyl-C(CH₃)₃), 2.28 (s, 6 H, (CH₃), 3.80 (s, 6 H, N(CH₃)), 4.62 (m, N = $|^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}|$ = 3.5 Hz, 2 H, H-11/12), 5.01 (m, N = $|^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}|$ = 3.5 Hz, 2 H, H-10/13), 6.33 (dd, 3J = 7.6 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, 1 H, H-6), 6.61 (d, 3J = 17.5 Hz, 1 H, H-4K), 6.81 (s, 1H, H-1K), 7.14 (br s, 1H, H-8), 7.98 (d, 3J = 7.6 Hz, 1 H, H-5), 9.04 (d, 3J = 17.5 Hz, 1 H, H-3K).

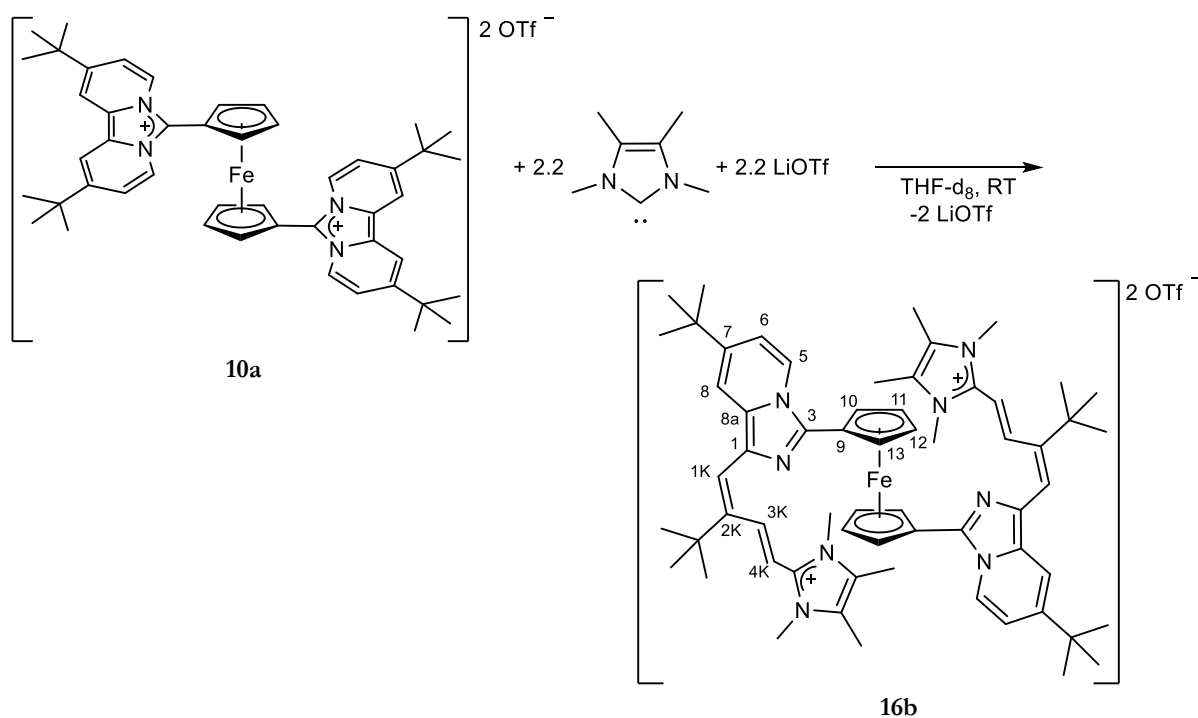
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 100.61 MHz):

δ = 8.6 (CH₃), 30.8 (Pyr-(C(CH₃)₃)), 30.9 (Seitenketten-(C(CH₃)₃)), 33.5 (N(CH₃)), 35.3 (Pyr-(C(CH₃)₃)), 36.7 (Seitenketten-(C(CH₃)₃)), 68.5 (C-10/13), 71.0 (C-11/12), 77.7 (C-9), 108.9 (C-4K), 110.8 (C-8), 113.6 (C-6), 121.1 (q, 1J = 322 Hz, N(SO₂C(F)F₂)), 122.3 (C-1K), 122.5 (C-5),

127.5 (Im-C-3/4), 129.0, 133.6, 136.7 (C-1, C-3, C-8a), 139.2 (C-2K), 143.8 (C-3K), 144.0 (Im-C-1), 144.6 (C-7).

MS (FAB⁺): m/z 1272.5 [M-N(SO₂CF₃)₂]⁺.

5.3.31 NMR-Versuch zur Synthese des Zincke-Produktes 16b

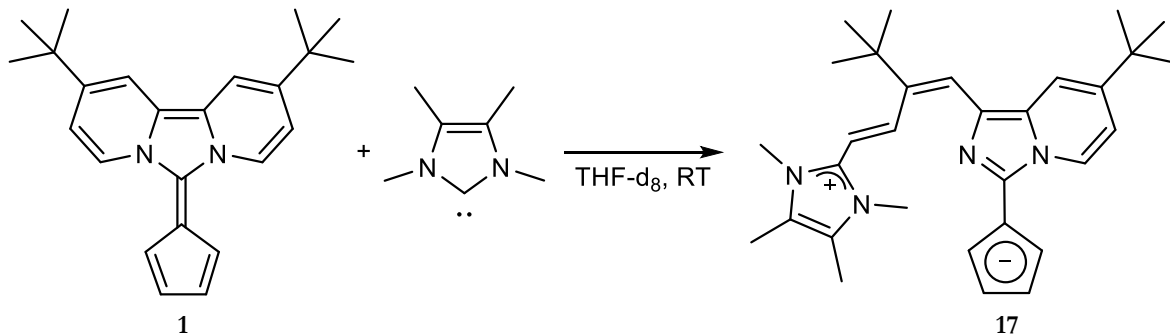


In einem *J.Young*[®]-NMR-Röhrchen wird 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium-[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(trifluormethansulfonat) (**10a**) (10 mg, 9.6 μ mol) in 0.4 ml THF-*d*₈ teilweise gelöst. In einem weiteren Gläschen werden 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-ylidene (2.6 mg, 21 μ mol) und Lithiumtrifluormethansulfonat (3.3 mg, 21 μ mol) in 0,4 ml THF-*d*₈ gelöst. Die beiden Lösungen werden vereint und für 20 h stehen gelassen. Nach dieser Zeit zeigt das ¹H-NMR-Spektrum kein Edukt mehr.

¹H-NMR (THF-*d*₈, 400.13 MHz):

δ = 1.29 (s, 9 H, Pyr-C(CH₃)₃), 1.43 (s, 9 H, Seitenketten -C(CH₃)₃), 2.28 (s, 6 H, (CH₃), 3.83 (s, 6 H, N(CH₃)), 4.58 (br s, 2 H, H-11/12), 5.11 (br s, 2 H, H-10/13), 6.44 (br d, ³J = 7.3 Hz, 1 H, H-6), 6.63 (br d, ³J = 17.5 Hz, 1 H, H-4K), 6.76 (s, 1H, H-1K), 7.10 (s, 1H, H-8), 8.12 (d, ³J = 7.3 Hz, 1 H, H-5), 8.98 (d, ³J = 17.5 Hz, 1 H, H-3K).

5.3.32 NMR-Versuch zur Synthese des Angriffsproduktes **17**

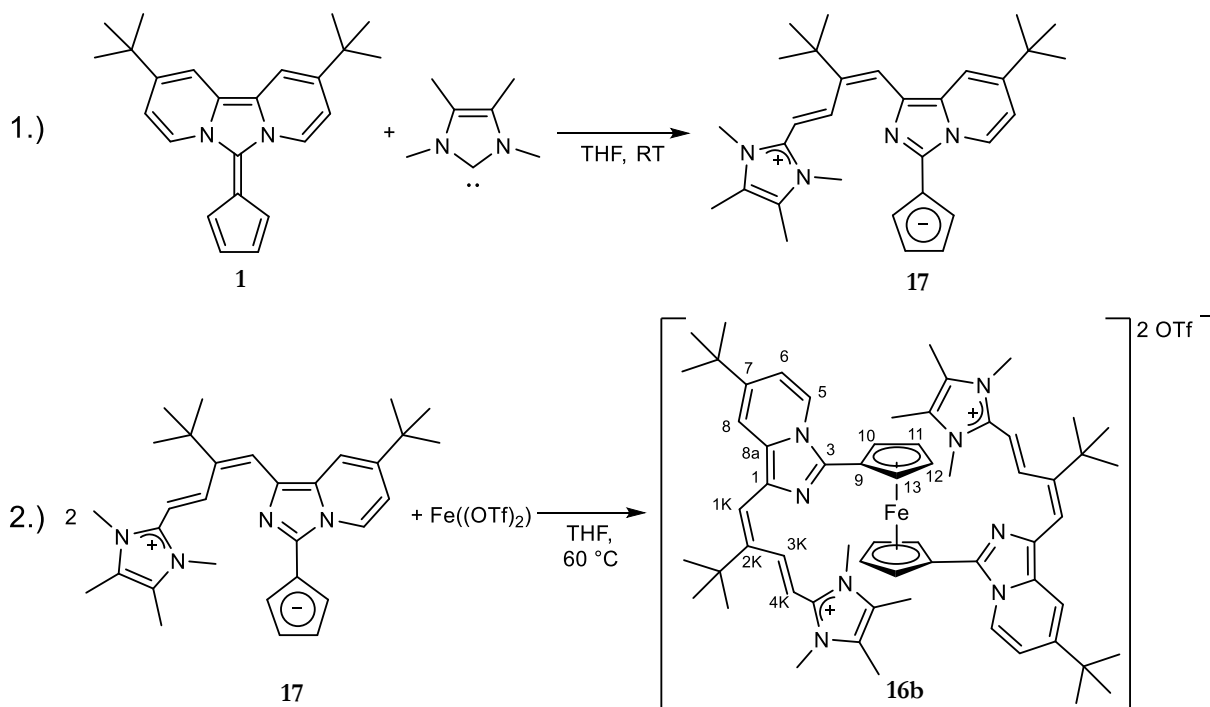


In einem *J.Young*[®]-NMR-Röhrchen wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-ylidene)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (10 mg, 29 μ mol) in 0.4 ml THF- d_8 vorgelegt. Hierzu gibt man eine Lösung von 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-ylidene (3.6 mg, 29 μ mol) in 0.4 ml THF- d_8 . Nach 65 Stunden hat die bordeauxfarbene Lösung ihre Farbe verloren und ein blaugrüner Niederschlag hat sich gebildet.

Versuchsdurchführungen in Toluol- d_8 und CD_3CN liefern das gleiche Ergebnis.

MS (FAB⁺): m/z 469.4 [M+H]⁺.

5.3.33 NMR-Versuch zur alternativen Syntheseroute für das *Zincke*-Produkt **16b**



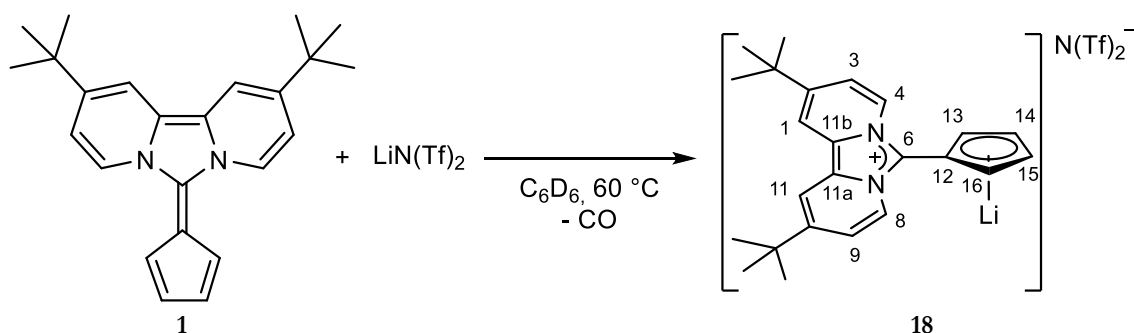
In einem Schlenkrohr wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-ylidene)imidazo[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (**1**) (10 mg, 29 μ mol) in 5 ml THF gelöst und mit einer Lösung von 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-ylidene (3.6 mg, 29 μ mol) in 5 ml THF vorsichtig überschichtet.

Nach 24 Stunden hat die Lösung ihre Bordeauxfarbe verloren und es hat sich ein blaugrüner Niederschlag gebildet. Die Suspension wird nun mit Eisen(II)trifluormethansulfonat (5.1 mg, 14.5 μmol) versetzt und für 5 Tage auf 60 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung färbt sich binnen 24 Stunden tiefrot und der Niederschlag verschwindet. Das am Ende der Reaktionszeit aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Bildung von **16b**.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.13 MHz):

δ = 1.26 (s, 9 H, Pyr- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.42 (s, 9 H, Seitenketten $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.25 (s, 6 H, (CH_3)), 3.71 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)$), 4.63 (br s, 2 H, H-11/12), 4.89 (br s, 2 H, H-10/13), 6.15 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H, H-6), 6.56 (d, $^3J = 17.3$ Hz, 1 H, H-4K), 6.79 (s, 1H, H-1K), 7.13 (br s, 1H, H-8), 7.79 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H, H-5), 8.79 (d, $^3J = 17.3$ Hz, 1 H, H-3K).

5.3.34 NMR-Versuch zur Synthese des Lithium-Adduktes 18



In einem *J. Young*[®]-NMR-Röhrchen wird 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo[1,5-*a*:3,4-*d'*]dipyridin (**1**) (5.5 mg, 16 μmol) zusammen mit Lithiumbistrifluormethansulfonimid (4.6 mg, 16 μmol) in 0.5 ml Benzol- d_6 gelöst. Nach einer Nacht zeigt sich Verschiebung der Protonensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Reaktionsmischung wird für 17 Stunden auf 60 °C erhitzt.

In einer Variante des Versuches zur Ermöglichung von Tieftemperatur-NMR-Spektren wird Toluol- d_8 als Lösemittel verwendet, ansonsten zeigt er den gleichen Verlauf mit gleichem Ergebnis.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.13 MHz):

$\delta = 1.05$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.49 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, H-3/9), 6.72 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.6$ Hz, 2 H, H-14/15), 6.85 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.6$ Hz, 2 H, H-13/16), 7.09 (br s, 2 H, H-1/11), 8.53 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H, H-4/8).

 $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , 400.13 MHz):

$\delta = 1.07$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.45 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, H-3/9), 6.67 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.6$ Hz, 2 H, H-14/15), 6.77 (m, $\text{N} = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 5.6$ Hz, 2 H, H-13/16), 7.11 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2 H, H-1/11), 8.53 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 2 H, H-4/8).

 $^7\text{Li-NMR}$ (Toluol- d_8 , 97.21 MHz):

$\delta = -5.6$ (s).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- d_8 , 62.90 MHz):

$\delta = 29.8$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.6 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 96.6 (C-12), 107.9 (C-14/15), 110.8 (C-1/11), 111.9 (C-13/16), 117.1 (C-3/9), 118.7 (C-11a/11b), 122.8 (C-4/8), 125.6 (C-6), 143.1 (C-2/10).

Ein ^{13}C -Signal für das Bistrifluormethansulfonimid-Anion wurde nicht detektiert.

 $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- d_8 , 376.48 MHz):

$\delta = -84.3$ (s).

6 Anhang

6.1 Cyclovoltammogramme

6.1.1 Cyclovoltammogramm von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo-[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin (1)

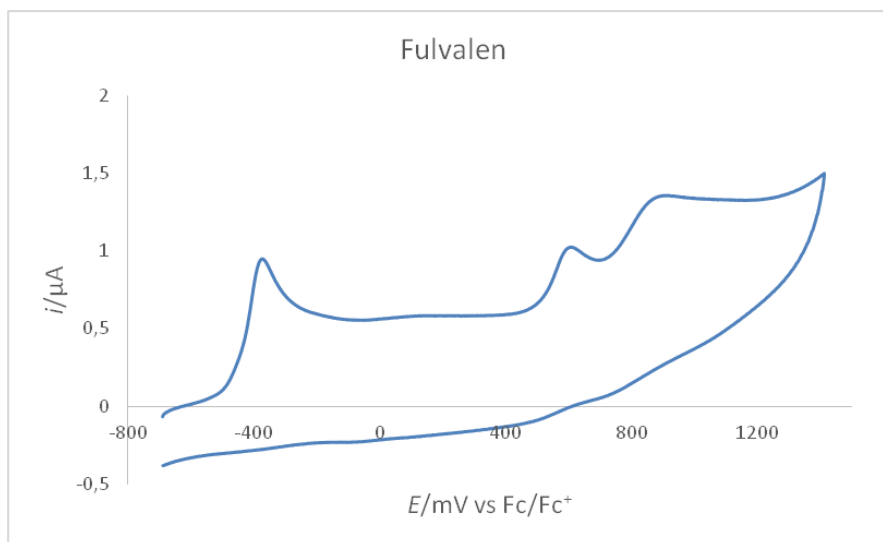


Abbildung 141 Cyclovoltammogramm des Fulvalens **1** in Acetonitrilelektrolytmischung (0,1 M Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat /Acetonitril) an einer 3 mm-Platinelektrode. Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s. Konzentration $c = 0.36$ mmol/l. Darstellung nach [67].

Bei der cyclovoltametrischen Untersuchung des Fulvalens **1** wurde das Potential an der Arbeitselektrode von -688 mV nach 1588 mV variiert. Die Potentiale sind gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocinium angegeben. Es wurde extern korrigiert.

Der Scan zeigt dabei 3 chemisch irreversible Signale. Beim ersten Signal (ca. -365 mV) ist kein Rückpeak zu erkennen. Die beiden anderen Signale (zwischen 600 mV und 900 mV) zeigen schwache Rückpeaks.

Eine Grundstromkorrektur scheiterte, da die Verbindung eine starke Neigung zur Adsorption zeigt.

⁶⁷ S. Schundelmeier, private Mitteilung. Ihm sei an dieser Stelle für die tatkräftige Hilfe herzlichst gedankt!

6.1.2 Cyclovoltammogramm von 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium-[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)ferrocen-bis(trifluormethansulfonat) (**10a**)

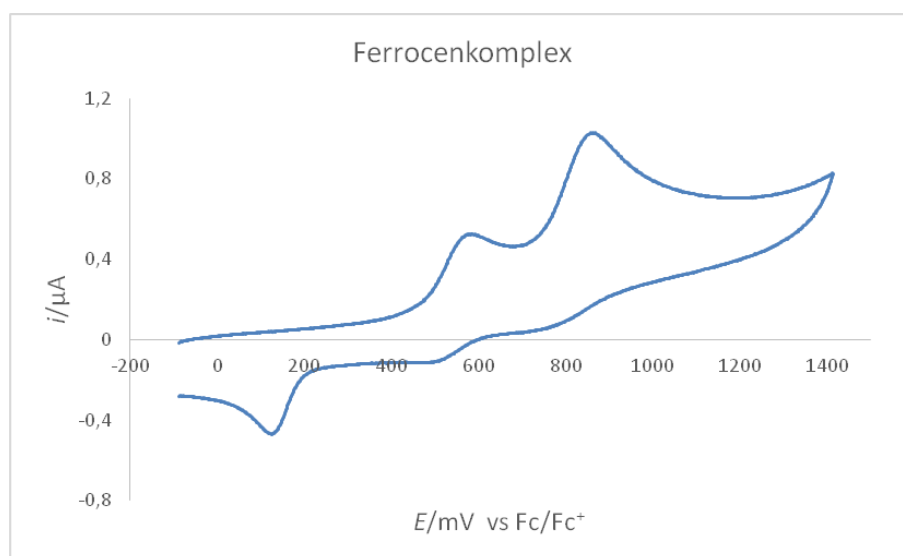


Abbildung 142 Cyclovoltammogramm des Ferrocenkomplexes **10a** in Acetonitrilelektrolytmischung (0,1 M Tetra-*n*-butyl-ammoniumhexafluorophosphat /Acetonitril) an einer 3 mm-Platinelektrode. Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s. Konzentration $c = 0.12$ mmol/l. Darstellung nach [67].

Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung des Ferrocenkomplex **10a** wurde das Potential an der Arbeitselektrode von -688 mV nach 1588 mV variiert. Die Potentiale sind gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocinium angegeben. Es wurde extern korrigiert.

Das Cyclovoltammogramm zeigt 2 Oxidationssignale im Hinscan. Zu beiden Signalen gibt es schwach ausgeprägte Rücksignale. Bei der ersten Oxidation ist das Rücksignal ungefähr gleich groß wie das Hinsignal, wenn das Potential nur bis 700 mV variiert wird. Eine quantitative Auswertung scheiterte jedoch, da auch dieses Molekül massiv zur Adsorption neigt und eine Grundstromkorrektur nicht möglich war.

Zusätzlich ist eine Reduktion bei 123 mV zu erkennen.

6.2 Ausgewählte NMR-Spektren

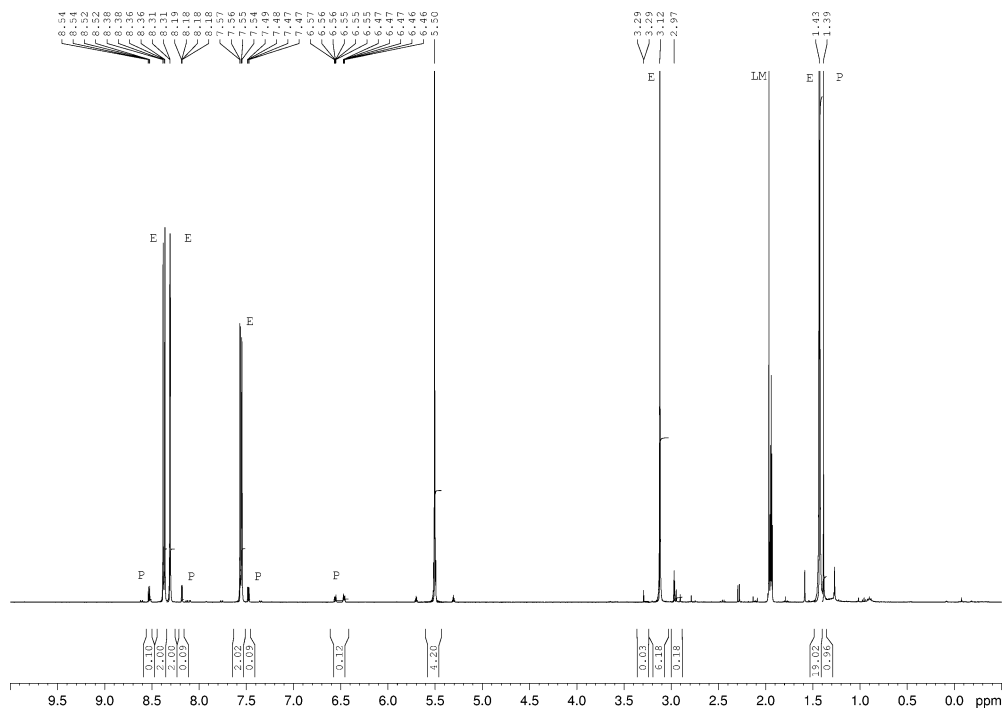


Abbildung 143 ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN der versuchten Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** mit Lithiumcyclopentadienid nach 75 min. E = Edukt; P= Produkt.

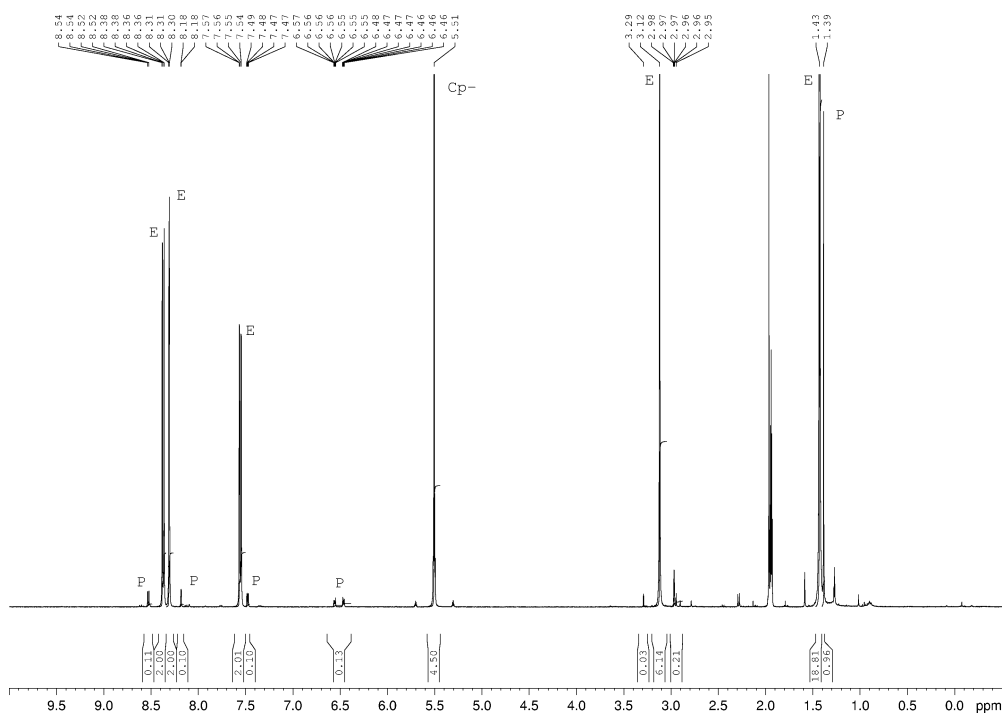


Abbildung 144 ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN der versuchten Umsetzung des Guanidiniumsalzes **6** mit Lithiumcyclopentadienid nach 4.5 Stunden.

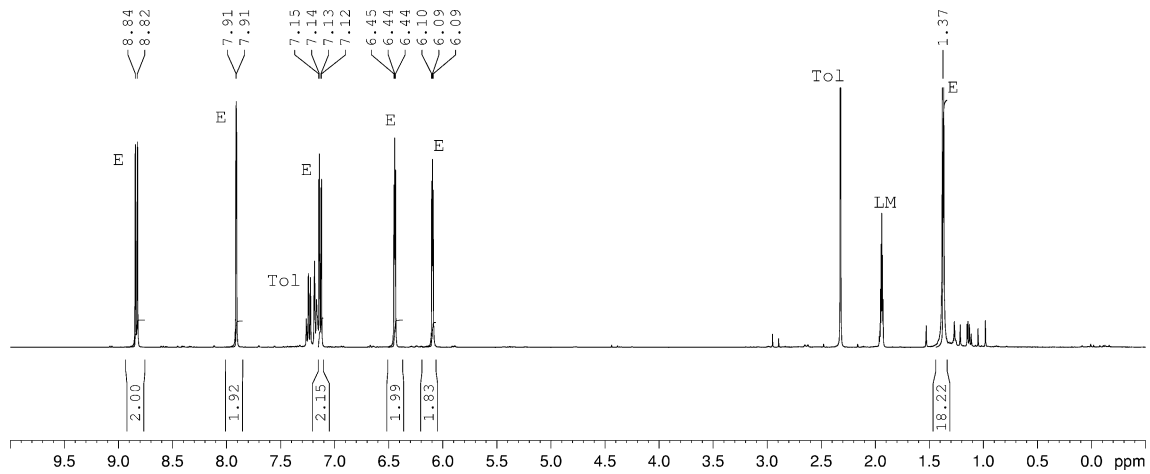


Abbildung 145 ^1H -NMR-Spektrum des Fulvalen **1** vor Zugabe des Lithiumsalzes.

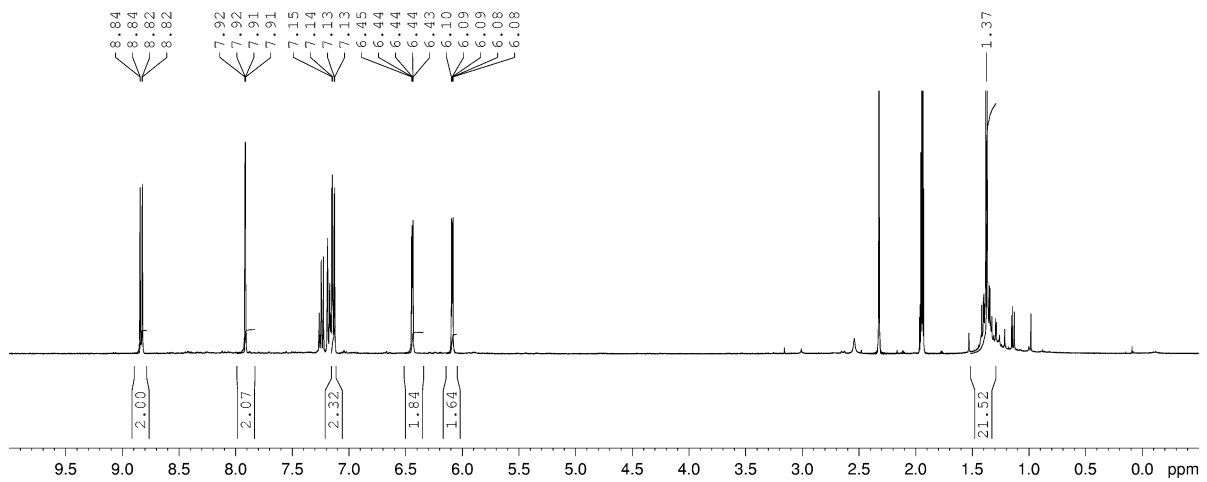


Abbildung 146 ^1H -NMR-Spektrum des Fulvalen **1** mit Lithiumtrifluormethansulfonat nach 17 Tagen, davon 17 Stunden bei 60 °C.

6.3 Röntgenstrukturdaten

6.3.1 Molekülstruktur von 2,10-Di-*tert*-butyl-6-(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)imidazo-[1,5-a:3,4-a']dipyridins (1)

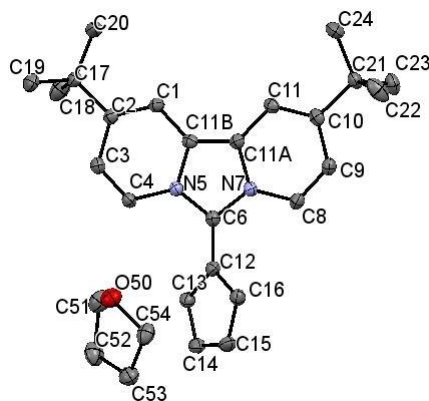


Tabelle 11 Crystal data and structure refinement for **1**.

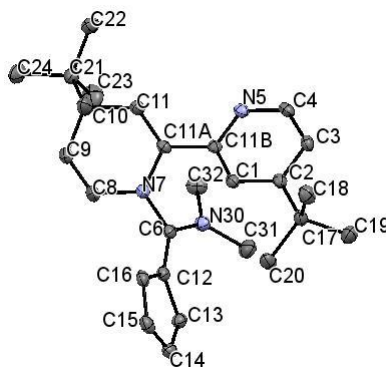
Identification code	dos090_0m	
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O	
Formula weight	416.59	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 10.4017(3) Å	α = 90°.
	b = 13.2552(3) Å	β = 90°.
	c = 17.3514(4) Å	γ = 90°.
Volume	2392.35(10) Å ³	
Z	4	
Calculated density	1.157 Mg/m ⁻³	
Absorption coefficient	0.070 mm ⁻¹	
F(000)	904	
Crystal size	0.40 x 0.16 x 0.09 mm	

Theta range for data collection	2.28 to 27.48°.
Limiting indices	-13<=h<=13, -17<=k<=17, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	44648/3091 [R(int) = 0.0671]
Completeness to theta = 27.48°	100.0 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9935 and 0.9727
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3091/0/286
Goodness-of-fit on F ²	1.952
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0749
R indices (all data)	R1 = 0.0529, wR2 = 0.0782
Absolute structure parameter	2.4(16)
Largest diff. peak and hole	0.195 and -0.211 e.A ⁻³

Table 12 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for dos090_0m (1). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^i_j tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6024(2)	5429(1)	8247(1)	20(1)
C(2)	4878(2)	5136(1)	8550(1)	21(1)
C(3)	4226(2)	5827(1)	9062(1)	22(1)
C(4)	4742(2)	6718(1)	9265(1)	21(1)
N(5)	5943(1)	6996(1)	8980(1)	19(1)
C(6)	6621(2)	7861(1)	9118(1)	20(1)
N(7)	7694(1)	7775(1)	8666(1)	19(1)
C(8)	8737(2)	8432(1)	8611(1)	22(1)
C(9)	9703(2)	8215(1)	8126(1)	22(1)
C(10)	9718(2)	7316(1)	7658(1)	21(1)

C(11)	8725(2)	6654(2)	7742(1)	21(1)
C(11A)	7691(2)	6869(1)	8245(1)	20(1)
C(11B)	6576(2)	6370(1)	8448(1)	20(1)
C(12)	6291(2)	8679(1)	9608(1)	21(1)
C(13)	5670(2)	8619(1)	10339(1)	24(1)
C(14)	5521(2)	9589(2)	10613(1)	27(1)
C(15)	6021(2)	10265(2)	10070(1)	27(1)
C(16)	6502(2)	9718(1)	9454(1)	24(1)
C(17)	4285(2)	4100(1)	8400(1)	24(1)
C(18)	4233(2)	3530(2)	9168(1)	40(1)
C(19)	2926(2)	4209(2)	8079(1)	32(1)
C(20)	5073(2)	3489(2)	7824(1)	40(1)
C(21)	10854(2)	7132(1)	7117(1)	24(1)
C(22)	11017(2)	8037(2)	6580(1)	41(1)
C(23)	12070(2)	6995(2)	7604(1)	32(1)
C(24)	10655(2)	6183(2)	6631(1)	41(1)
O(50)	2631(1)	9852(1)	8495(1)	34(1)
C(51)	2679(2)	9226(2)	9167(1)	38(1)
C(52)	2284(2)	9907(2)	9820(1)	42(1)
C(53)	2765(2)	10947(2)	9564(1)	36(1)
C(54)	3247(2)	10758(2)	8748(1)	34(1)

6.3.2 Molekülstruktur von 9**Tabelle 13** Crystal data and structure refinement for **9**.

Identification code	dos309_mono_s	
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₅ N ₃	
Formula weight	389.57	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.684(11) Å	α = 90°.
	b = 11.869(12) Å	β = 104.631(13)°.
	c = 18.778(19) Å	γ = 90°.
Volume	2304(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.123 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.066 mm ⁻¹	
F(000)	848	
Crystal size	0.357 x 0.186 x 0.121 mm ³	
Theta range for data collection	2.006 to 26.366°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	45596	

Independent reflections	4707 [R(int) = 0.0561]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4707/0/270
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1239
R indices (all data)	R1 = 0.0771, wR2 = 0.1361
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.648 and -0.568 e.Å ⁻³

Tabelle 14 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for dos309_mono_s. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(30)	2300(2)	11969(1)	1357(1)	22(1)
C(1)	5324(2)	11284(2)	1758(1)	18(1)
N(7)	2948(2)	10627(1)	615(1)	21(1)
C(2)	6187(2)	11746(2)	2372(1)	18(1)
N(5)	4552(1)	9900(1)	2489(1)	19(1)
C(11B)	4521(2)	10384(2)	1834(1)	17(1)
C(3)	6224(2)	11237(2)	3051(1)	20(1)
C(11A)	3610(2)	9876(2)	1174(1)	17(1)
C(12)	3095(2)	12597(2)	312(1)	19(1)
C(6)	2760(2)	11772(2)	756(1)	19(1)
C(21)	1594(2)	7446(2)	531(1)	23(1)
C(11)	3513(2)	8765(2)	1064(1)	24(1)

C(17)	7082(2)	12734(2)	2313(1)	21(1)
C(4)	5415(2)	10332(2)	3075(1)	20(1)
C(16)	4007(2)	12450(2)	-136(1)	22(1)
C(22)	2211(2)	6554(2)	1104(1)	27(1)
C(14)	3404(2)	14302(2)	-181(1)	24(1)
C(15)	4194(2)	13476(2)	-423(1)	25(1)
C(20)	6664(2)	13326(2)	1562(1)	28(1)
C(24)	904(2)	6847(2)	-188(1)	30(1)
C(18)	8461(2)	12259(2)	2413(1)	29(1)
C(13)	2738(2)	13783(2)	260(1)	21(1)
C(19)	7094(2)	13607(2)	2921(1)	31(1)
C(9)	2285(2)	9067(2)	-204(1)	25(1)
C(10)	2709(2)	8204(2)	383(1)	35(1)
C(8)	2442(2)	10161(2)	-95(1)	33(1)
C(31)	2627(2)	12979(2)	1812(1)	32(1)
C(32)	1520(2)	11138(2)	1631(1)	29(1)
C(23)	622(2)	8149(2)	808(1)	44(1)

6.3.3 Molekülstruktur von 1,1'-Bis(2,10-di-*tert*-butyl-imidazolium-[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin-6-yl)-ferrocen-bis(trifluormethansulfonat) (10a)

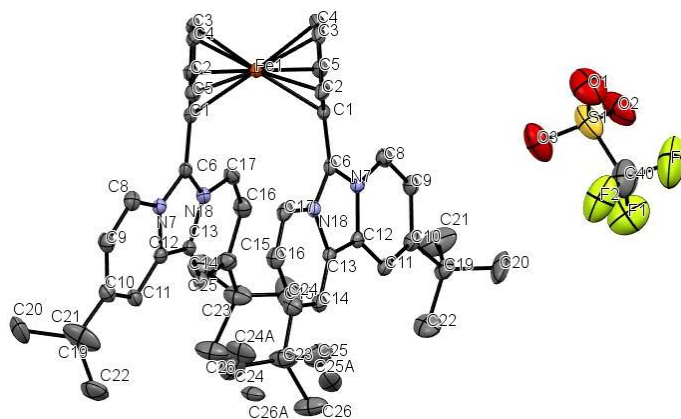


Tabelle 15 Crystal data and structure refinement for **10a**.

Identification code	mo_dos183_0m_sq_d	
Empirical formula	C ₅₀ H ₅₆ F ₆ FeN ₄ O ₆ S ₂	
Formula weight	1042.95	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I -4 2 d	
Unit cell dimensions	a = 27.9429(8) Å	α = 90°.
	b = 27.9429(8) Å	β = 90°.
	c = 13.5615(5) Å	γ = 90°.
Volume	10588.9(7) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.308 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.434 mm ⁻¹	
F(000)	4352	
Crystal size	0.230 x 0.206 x 0.158 mm ³	
Theta range for data collection	1.457 to 28.295°.	
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 37, -32 ≤ k ≤ 37, -18 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	39837	
Independent reflections	6584 [R(int) = 0.0474]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9562	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6584 / 0 / 349	

Goodness-of-fit on F^2	1.089
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1378
R indices (all data)	R1 = 0.0611, wR2 = 0.1448
Absolute structure parameter	0.014(7)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.680 and -0.667 e.Å ⁻³

Tabelle 16 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for mo_dos183_0m_sq_d. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	2010(1)	2500	1250	17(1)
C(1)	2418(1)	2727(1)	2426(3)	18(1)
C(2)	2120(1)	2324(1)	2704(3)	23(1)
C(3)	1633(1)	2467(2)	2541(3)	24(1)
C(4)	1630(1)	2944(2)	2166(3)	28(1)
C(5)	2111(1)	3102(1)	2089(3)	23(1)
C(6)	2936(1)	2751(1)	2522(3)	18(1)
N(7)	3196(1)	3145(1)	2774(2)	17(1)
C(8)	3041(1)	3609(1)	2979(3)	23(1)
C(9)	3367(1)	3940(1)	3265(3)	24(1)
C(10)	3871(1)	3836(1)	3342(3)	23(1)
C(11)	4013(1)	3382(1)	3126(3)	21(1)
C(12)	3684(1)	3033(1)	2844(3)	18(1)
C(13)	3721(1)	2545(1)	2631(2)	17(1)
C(14)	4103(1)	2223(1)	2646(3)	22(1)
C(15)	4029(1)	1747(1)	2461(3)	26(1)

C(16)	3545(2)	1601(1)	2237(3)	25(1)
C(17)	3177(1)	1903(1)	2220(3)	21(1)
N(18)	3256(1)	2388(1)	2440(2)	18(1)
C(19)	4212(2)	4225(1)	3703(4)	30(1)
C(20)	4169(2)	4252(2)	4812(4)	60(2)
C(21)	4083(2)	4711(2)	3227(6)	62(2)
C(22)	4730(2)	4114(2)	3424(5)	48(1)
C(23)	4436(2)	1378(2)	2526(4)	39(1)
C(24)	4471(6)	1076(6)	1721(13)	70(5)
C(25)	4291(4)	1030(4)	3491(9)	49(3)
C(26)	4923(3)	1594(4)	2905(10)	51(3)
C(24A)	4274(5)	901(4)	2026(11)	41(3)
C(25A)	4618(4)	1369(4)	3472(7)	41(3)
C(26A)	4839(3)	1588(3)	1752(8)	30(2)
C(40)	3221(3)	4145(2)	7424(5)	69(2)
S(1)	2767(1)	4371(1)	6558(1)	59(1)
F(1)	3621(2)	4372(1)	7326(4)	95(2)
F(2)	3310(2)	3683(1)	7274(4)	92(2)
F(3)	3053(3)	4201(2)	8337(4)	126(2)
O(1)	2360(2)	4086(2)	6769(4)	86(2)
O(2)	2750(2)	4875(1)	6796(4)	77(2)
O(3)	2962(2)	4256(1)	5615(3)	69(1)

6.3.4 Molekülstruktur von Dicarbonyl(2,10-di-*tert*-butyl-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yl)imidazolium[1,5-*a*:3,4-*a'*]dipyridin)eisen(+I)-(tetracarbonyl)eisen(-I) (13)

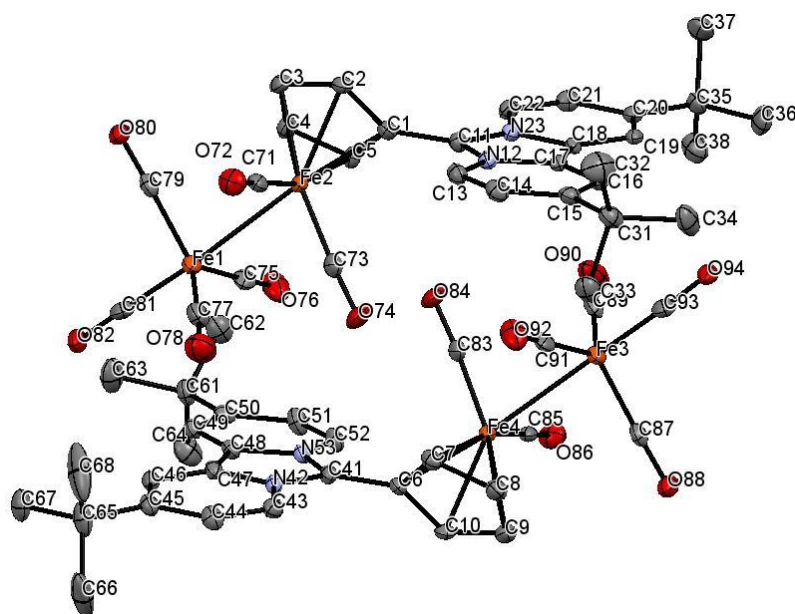


Tabelle 17 Crystal data and structure refinement for (13).

Identification code	dos365	
Empirical formula	$C_{60}H_{56}Fe_4N_4O_{12}$	
Formula weight	1248.48	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$P2_12_12_1$	
Unit cell dimensions	$a = 12.3858(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 19.8269(15)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 23.0835(18)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$5668.7(7)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.463 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.069 mm ⁻¹	

F(000)	2576
Crystal size	0.417 x 0.272 x 0.062 mm ³
Theta range for data collection	1.354 to 28.365°.
Index ranges	-14<=h<=16, -26<=k<=25, -30<=l<=29
Reflections collected	170487
Independent reflections	14087 [R(int) = 0.0659]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7958
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14087 / 0 / 734
Goodness-of-fit on F ²	1.054
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0818
R indices (all data)	R1 = 0.0644, wR2 = 0.0890
Absolute structure parameter	0.327(17)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.682 and -0.838 e.Å ⁻³

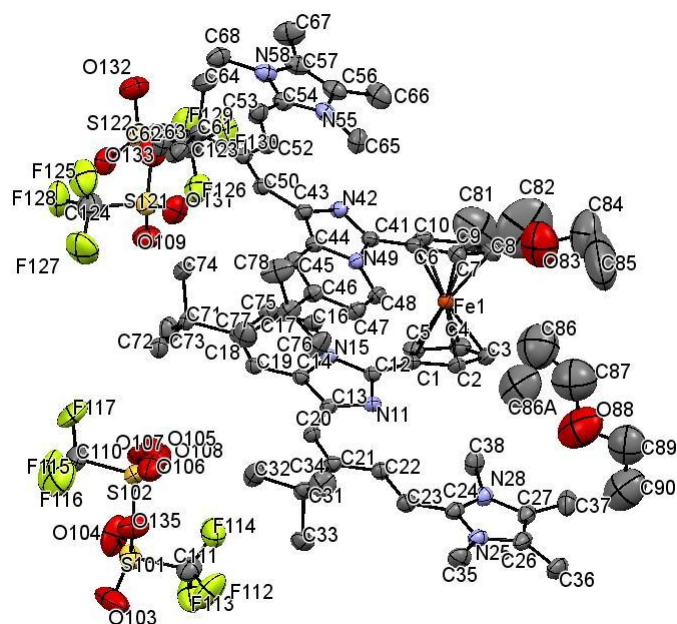
Tabelle 18 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for dos365. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	2863(1)	4880(1)	-117(1)	21(1)
Fe(2)	2443(1)	4860(1)	1050(1)	15(1)
Fe(3)	7198(1)	4898(1)	2543(1)	20(1)
Fe(4)	7589(1)	4962(1)	1372(1)	14(1)
C(1)	2541(4)	5368(2)	1852(2)	18(1)

C(2)	1447(3)	5190(2)	1738(2)	18(1)
C(3)	1130(4)	5516(2)	1217(2)	20(1)
C(4)	2020(4)	5900(2)	1010(2)	20(1)
C(5)	2894(4)	5805(2)	1392(2)	16(1)
C(6)	7494(3)	4501(2)	554(2)	15(1)
C(7)	7121(4)	4036(2)	999(2)	17(1)
C(8)	7992(4)	3920(2)	1380(2)	20(1)
C(9)	8889(4)	4304(2)	1195(2)	20(1)
C(10)	8591(3)	4658(2)	680(2)	18(1)
C(11)	3162(3)	5209(2)	2365(2)	16(1)
N(12)	3352(3)	4601(2)	2618(2)	15(1)
C(13)	3024(4)	3961(2)	2442(2)	19(1)
C(14)	3306(4)	3424(2)	2766(2)	21(1)
C(15)	3940(4)	3475(2)	3285(2)	19(1)
C(16)	4248(3)	4107(2)	3458(2)	17(1)
C(17)	3954(3)	4675(2)	3126(2)	15(1)
C(18)	4137(3)	5363(2)	3192(2)	15(1)
C(19)	4643(3)	5757(2)	3620(2)	16(1)
C(20)	4637(3)	6445(2)	3581(2)	17(1)
C(21)	4100(4)	6743(2)	3095(2)	19(1)
C(22)	3612(4)	6367(2)	2680(2)	18(1)
N(23)	3630(3)	5673(2)	2722(2)	14(1)
C(31)	4252(4)	2841(2)	3617(2)	24(1)
C(32)	3235(5)	2457(3)	3805(3)	39(1)
C(33)	4933(4)	2393(3)	3213(2)	28(1)
C(34)	4943(5)	3005(3)	4153(2)	33(1)
C(35)	5167(4)	6901(2)	4032(2)	22(1)
C(36)	5694(4)	6491(3)	4523(2)	29(1)

C(37)	4304(5)	7357(3)	4302(2)	33(1)
C(38)	6029(4)	7346(3)	3744(2)	32(1)
C(41)	6894(3)	4686(2)	42(2)	15(1)
N(42)	6424(3)	4240(2)	-330(2)	14(1)
C(43)	6435(4)	3543(2)	-316(2)	18(1)
C(44)	5965(4)	3198(2)	-755(2)	20(1)
C(45)	5461(4)	3519(2)	-1234(2)	19(1)
C(46)	5450(4)	4213(2)	-1241(2)	18(1)
C(47)	5927(3)	4578(2)	-786(2)	16(1)
C(48)	6081(3)	5260(2)	-688(2)	15(1)
C(49)	5780(4)	5844(2)	-988(2)	16(1)
C(50)	6098(4)	6465(2)	-799(2)	18(1)
C(51)	6755(4)	6489(2)	-284(2)	21(1)
C(52)	7030(4)	5934(2)	16(2)	19(1)
N(53)	6694(3)	5307(2)	-178(2)	15(1)
C(61)	5801(4)	7113(2)	-1109(2)	23(1)
C(62)	5356(5)	7629(3)	-677(2)	31(1)
C(63)	4946(5)	6993(3)	-1576(2)	34(1)
C(64)	6826(5)	7393(3)	-1403(2)	32(1)
C(65)	4979(5)	3098(3)	-1721(2)	29(1)
C(66)	5878(7)	2634(3)	-1968(3)	55(2)
C(67)	4530(4)	3536(3)	-2206(2)	29(1)
C(68)	4056(7)	2677(4)	-1468(3)	68(3)
C(71)	1764(4)	4113(2)	871(2)	20(1)
O(72)	1319(3)	3611(2)	773(2)	28(1)
C(73)	3713(4)	4462(2)	1021(2)	21(1)
O(74)	4527(3)	4183(2)	1037(2)	30(1)

C(75)	3785(4)	5531(3)	99(2)	27(1)
O(76)	4342(3)	5975(2)	225(2)	38(1)
C(77)	3232(4)	4003(3)	-131(2)	28(1)
O(78)	3471(3)	3439(2)	-155(2)	41(1)
C(79)	1477(4)	5101(2)	-137(2)	21(1)
O(80)	578(2)	5262(2)	-168(1)	27(1)
C(81)	3089(3)	5005(3)	-862(2)	25(1)
O(82)	3256(3)	5094(2)	-1349(1)	36(1)
C(83)	6319(4)	5345(2)	1432(2)	20(1)
O(84)	5484(3)	5610(2)	1434(2)	28(1)
C(85)	8260(4)	5711(2)	1543(2)	18(1)
O(86)	8711(3)	6215(2)	1627(2)	27(1)
C(87)	8589(4)	4690(2)	2557(2)	22(1)
O(88)	9504(3)	4547(2)	2582(2)	28(1)
C(89)	6881(4)	5776(3)	2573(2)	27(1)
O(90)	6692(3)	6350(2)	2608(2)	41(1)
C(91)	6297(4)	4243(3)	2325(2)	26(1)
O(92)	5746(3)	3784(2)	2206(2)	37(1)
C(93)	6931(4)	4772(3)	3280(2)	25(1)
O(94)	6719(3)	4704(2)	3767(2)	33(1)

6.3.5 Molekülstruktur des *Zincke*-Produkt **16****Tabelle 19** Crystal data and structure refinement for **16**.

Identification code	dos337a_neu	
Empirical formula	$C_{74}H_{102}F_{12}FeN_8O_{12}S_4$	
Formula weight	1707.72	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 15.6335(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 89.4490(10)^\circ$.
	$b = 15.8884(5) \text{ \AA}$	$\beta = 73.1020(10)^\circ$.
	$c = 17.5363(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 80.0820(10)^\circ$.
Volume	$4101.7(2) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.383 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.375 mm^{-1}	

F(000)	1792
Crystal size	$\varnothing \times \varnothing \times \varnothing \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	1.215 to 27.098°.
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 19, -20 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	95647
Independent reflections	18074 [R(int) = 0.0431]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	18074 / 99 / 1055
Goodness-of-fit on F ²	1.020
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0630, wR2 = 0.1716
R indices (all data)	R1 = 0.0953, wR2 = 0.1941
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.858 and -0.725 e.Å ⁻³

Tabelle 20 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for dos337a_neu. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

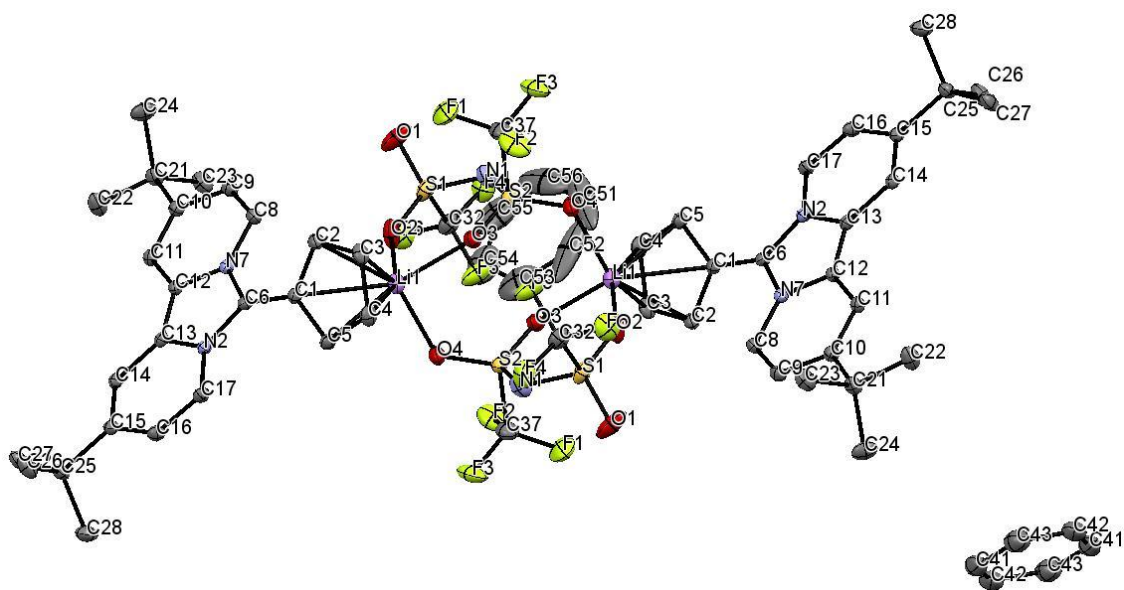
	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	3252(1)	2059(1)	3328(1)	28(1)
C(1)	3823(2)	1897(2)	2103(2)	29(1)
C(2)	3883(2)	1095(2)	2477(2)	34(1)
C(3)	4386(2)	1135(2)	3032(2)	39(1)
C(4)	4626(2)	1953(2)	3009(2)	40(1)
C(5)	4276(2)	2437(2)	2447(2)	36(1)
C(6)	1919(2)	2710(2)	3692(2)	30(1)
C(7)	1989(2)	1842(2)	3945(2)	35(1)
C(8)	2574(2)	1738(2)	4433(2)	40(1)

C(9)	2884(2)	2514(2)	4479(2)	40(1)
C(10)	2489(2)	3113(2)	4019(2)	35(1)
N(11)	3428(2)	1466(2)	924(1)	28(1)
C(12)	3431(2)	2058(2)	1446(2)	27(1)
C(13)	3019(2)	1868(2)	386(2)	28(1)
C(14)	2778(2)	2746(2)	586(2)	27(1)
N(15)	3040(2)	2857(2)	1269(1)	27(1)
C(16)	2857(2)	3651(2)	1658(2)	31(1)
C(17)	2464(2)	4332(2)	1345(2)	33(1)
C(18)	2229(2)	4265(2)	616(2)	28(1)
C(19)	2383(2)	3473(2)	257(2)	29(1)
C(20)	2850(2)	1492(2)	-292(2)	30(1)
C(21)	3007(2)	673(2)	-586(2)	30(1)
C(22)	3402(2)	-4(2)	-164(2)	32(1)
C(23)	3735(2)	-824(2)	-401(2)	36(1)
C(24)	4156(2)	-1495(2)	0(2)	33(1)
N(25)	4296(2)	-2330(2)	-232(2)	36(1)
C(26)	4740(2)	-2819(2)	240(2)	39(1)
C(27)	4871(2)	-2278(2)	770(2)	38(1)
N(28)	4508(2)	-1458(2)	608(2)	34(1)
C(31)	2778(2)	482(2)	-1360(2)	37(1)
C(32)	2288(3)	1277(3)	-1656(2)	57(1)
C(33)	3654(3)	170(3)	-2032(2)	49(1)
C(34)	2153(3)	-181(3)	-1222(3)	56(1)
C(35)	3935(3)	-2662(2)	-824(2)	46(1)
C(36)	4992(3)	-3772(2)	140(2)	51(1)
C(37)	5274(3)	-2457(3)	1434(2)	52(1)

C(38)	4456(3)	-684(2)	1079(2)	44(1)
C(41)	1321(2)	3146(2)	3258(2)	28(1)
N(42)	912(2)	3958(2)	3385(1)	30(1)
C(43)	368(2)	4112(2)	2887(2)	29(1)
C(44)	442(2)	3358(2)	2446(2)	28(1)
C(45)	51(2)	3110(2)	1875(2)	32(1)
C(46)	283(2)	2301(2)	1545(2)	32(1)
C(47)	945(2)	1712(2)	1789(2)	33(1)
C(48)	1318(2)	1934(2)	2342(2)	31(1)
N(49)	1056(2)	2752(2)	2686(1)	28(1)
C(50)	-226(2)	4887(2)	2809(2)	30(1)
C(51)	-389(2)	5696(2)	3131(2)	29(1)
C(52)	129(2)	5867(2)	3659(2)	32(1)
C(53)	31(3)	6572(2)	4104(2)	41(1)
C(54)	513(2)	6743(2)	4654(2)	35(1)
N(55)	1054(2)	6208(2)	4986(2)	36(1)
C(56)	1316(2)	6672(2)	5522(2)	42(1)
C(57)	913(2)	7491(3)	5517(2)	45(1)
N(58)	430(2)	7534(2)	4970(2)	39(1)
C(61)	-1102(2)	6392(2)	2935(2)	36(1)
C(62)	-659(3)	7154(2)	2566(3)	57(1)
C(63)	-1512(3)	6078(3)	2319(2)	50(1)
C(64)	-1893(3)	6673(3)	3687(2)	63(1)
C(65)	1316(3)	5280(2)	4844(2)	47(1)
C(66)	1940(3)	6262(3)	5976(2)	58(1)
C(67)	933(3)	8264(3)	5994(3)	68(1)
C(68)	-20(3)	8315(2)	4700(2)	47(1)
C(71)	1807(2)	5092(2)	285(2)	34(1)

C(72)	1603(3)	4897(2)	-488(2)	42(1)
C(73)	2474(3)	5716(2)	129(2)	51(1)
C(74)	920(3)	5478(3)	907(2)	54(1)
C(75)	-161(2)	2045(2)	913(2)	40(1)
C(76)	128(3)	1102(2)	664(3)	56(1)
C(77)	149(3)	2576(3)	175(2)	58(1)
C(78)	-1187(3)	2259(3)	1249(3)	65(1)
C(81)	4475(8)	3869(7)	5167(6)	164(4)
C(82)	4717(10)	3235(8)	5678(11)	238(7)
O(83)	4514(4)	2498(4)	5490(4)	148(2)
C(84)	4568(7)	1947(6)	6107(6)	144(3)
C(85)	4454(10)	1076(11)	5744(9)	268(8)
C(86)	6448(17)	1971(16)	4171(18)	173(6)
C(86A)	6815(12)	1787(12)	3415(13)	145(5)
C(87)	6821(8)	974(7)	4015(7)	172(3)
O(88)	7738(4)	621(5)	3464(4)	162(2)
C(89)	8130(7)	-232(6)	3687(5)	135(3)
C(90)	9048(6)	-383(6)	3114(6)	156(3)
S(101)	6148(1)	4703(1)	-3271(1)	51(1)
S(102)	4403(1)	4943(1)	-2225(1)	62(1)
O(103)	6514(2)	4450(3)	-4097(2)	101(1)
O(104)	6284(3)	5486(2)	-3015(3)	94(1)
O(105)	3839(8)	4454(7)	-1810(8)	78(3)
O(106)	4802(9)	5484(8)	-1722(7)	72(3)
O(107)	3717(9)	4266(11)	-2128(14)	76(4)
O(108)	4509(13)	5198(12)	-1591(7)	69(4)
O(109)	2827(2)	8179(2)	1624(2)	62(1)

C(110)	3763(3)	5782(3)	-2634(3)	70(1)
C(111)	6791(3)	3920(3)	-2793(3)	58(1)
F(112)	6780(2)	3145(2)	-2996(3)	110(1)
F(113)	7647(2)	4035(2)	-2991(2)	101(1)
F(114)	6473(2)	3986(2)	-2014(2)	90(1)
F(115)	3459(3)	5496(3)	-3179(3)	121(1)
F(116)	4256(3)	6346(2)	-2967(3)	122(1)
F(117)	3054(3)	6182(3)	-2072(2)	145(2)
S(121)	1895(1)	8138(1)	1977(1)	46(1)
S(122)	1754(1)	9488(1)	3041(1)	48(1)
C(123)	2591(3)	9043(3)	3559(2)	56(1)
C(124)	1339(3)	8654(3)	1272(3)	64(1)
F(125)	462(2)	8662(2)	1490(2)	97(1)
F(126)	3348(2)	8636(2)	3064(2)	71(1)
F(127)	1683(3)	8233(2)	566(2)	102(1)
F(128)	1465(2)	9446(2)	1155(2)	88(1)
F(129)	2804(2)	9674(2)	3918(2)	90(1)
F(130)	2269(2)	8504(2)	4099(2)	85(1)
O(131)	1621(2)	7326(2)	2059(2)	63(1)
O(132)	1029(2)	9965(2)	3658(2)	69(1)
O(133)	2249(2)	9946(2)	2417(2)	54(1)
O(134)	1420(2)	8687(2)	2790(2)	68(1)
O(135)	5165(2)	4504(2)	-2967(2)	67(1)

6.3.6 Molekülstruktur des Lithium-Adduktes **18****Tabelle 21** Crystal data and structure refinement for dos401.

Identification code	dos401	
Empirical formula	$C_{35}H_{37}F_6LiN_3O_4S_2$	
Formula weight	748.73	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 11.2790(3)$ Å	$\alpha = 110.506(2)^\circ$.
	$b = 13.0907(4)$ Å	$\beta = 109.862(2)^\circ$.
	$c = 14.2729(4)$ Å	$\gamma = 94.502(2)^\circ$.
Volume	$1809.18(9)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.374 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.220 mm ⁻¹	
F(000)	778	

Crystal size	0.446 x 0.203 x 0.174 mm ³
Theta range for data collection	1.838 to 28.317°.
Index ranges	-15<=h<=15, -17<=k<=17, -19<=l<=19
Reflections collected	36892
Independent reflections	8947 [R(int) = 0.0363]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9213
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8947 / 0 / 454
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1327
R indices (all data)	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1411
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.378 and -1.049 e.Å ⁻³

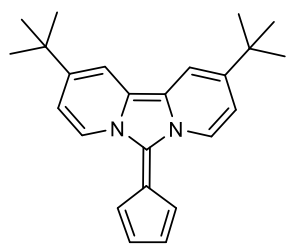
Table 22 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for dos401. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	2409(1)	5235(1)	3222(1)	21(1)
S(2)	5108(1)	5669(1)	4011(1)	15(1)
F(1)	4654(2)	5049(1)	1954(1)	45(1)
F(2)	6652(2)	5359(1)	3000(1)	40(1)
F(3)	5759(2)	6745(1)	2952(1)	38(1)
F(4)	1796(1)	6943(1)	4430(1)	31(1)
F(5)	2444(1)	5815(1)	5188(1)	38(1)

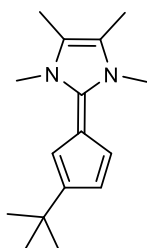
F(6)	551(1)	5344(1)	3901(1)	35(1)
O(1)	1589(2)	5374(2)	2286(1)	39(1)
O(2)	2392(1)	4112(1)	3158(1)	29(1)
O(3)	5057(1)	4530(1)	3893(1)	18(1)
O(4)	6091(1)	6529(1)	4967(1)	22(1)
N(1)	3790(2)	6034(2)	3754(2)	24(1)
N(2)	10684(1)	9809(1)	11687(1)	12(1)
N(7)	10204(1)	11185(1)	11234(1)	12(1)
C(1)	12584(2)	11275(2)	12113(1)	13(1)
C(2)	13177(2)	11853(2)	11644(2)	16(1)
C(3)	14514(2)	12088(2)	12213(2)	19(1)
C(4)	14775(2)	11680(2)	13042(2)	19(1)
C(5)	13597(2)	11175(2)	12982(2)	16(1)
C(6)	11231(2)	10792(1)	11710(1)	12(1)
C(8)	10211(2)	12188(2)	11099(2)	14(1)
C(9)	9074(2)	12443(2)	10656(2)	15(1)
C(10)	7833(2)	11720(2)	10309(1)	14(1)
C(11)	7841(2)	10738(2)	10444(1)	13(1)
C(12)	9023(2)	10460(1)	10917(1)	12(1)
C(13)	9332(2)	9586(1)	11215(1)	12(1)
C(14)	8591(2)	8605(1)	11121(1)	12(1)
C(15)	9178(2)	7844(2)	11444(1)	13(1)
C(16)	10575(2)	8102(2)	11914(2)	15(1)
C(17)	11296(2)	9049(2)	12038(2)	14(1)
C(21)	6593(2)	12112(2)	9889(2)	16(1)
C(22)	5390(2)	11222(2)	9557(2)	24(1)
C(23)	6627(2)	13180(2)	10819(2)	22(1)

C(24)	6503(2)	12376(2)	8906(2)	25(1)
C(25)	8444(2)	6737(2)	11308(2)	16(1)
C(26)	8797(2)	5780(2)	10528(2)	24(1)
C(27)	6977(2)	6621(2)	10836(2)	22(1)
C(28)	8847(2)	6664(2)	12418(2)	24(1)
C(32)	1770(2)	5879(2)	4257(2)	23(1)
C(37)	5571(2)	5713(2)	2911(2)	26(1)
C(41)	5576(3)	11098(2)	5732(2)	36(1)
C(42)	6181(3)	10513(2)	5089(2)	35(1)
C(43)	5600(3)	9413(2)	4355(2)	37(1)
C(51)	18586(4)	10589(2)	13499(2)	151(4)
C(52)	18243(2)	11473(3)	13222(2)	115(3)
C(53)	19197(3)	12359(3)	13434(2)	75(1)
C(54)	20494(2)	12361(2)	13923(2)	70(1)
C(55)	20837(3)	11478(3)	14200(2)	86(2)
C(56)	19883(5)	10592(2)	13988(2)	124(3)
Li(1)	6293(3)	6854(3)	6535(3)	19(1)

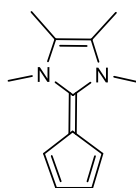
6.4 Molekülverzeichnis



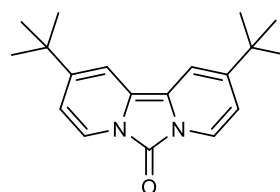
1



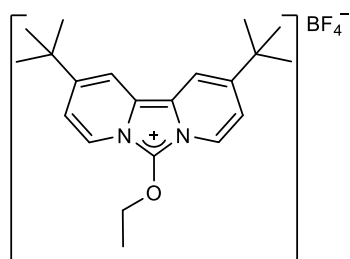
2



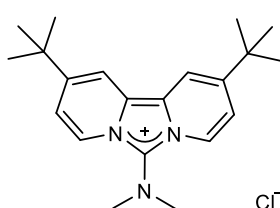
3



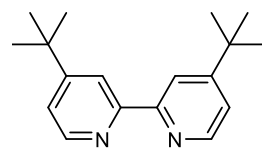
4



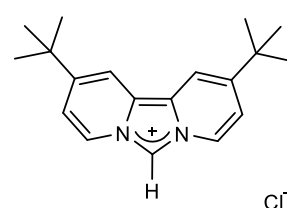
5



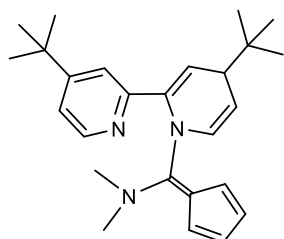
6



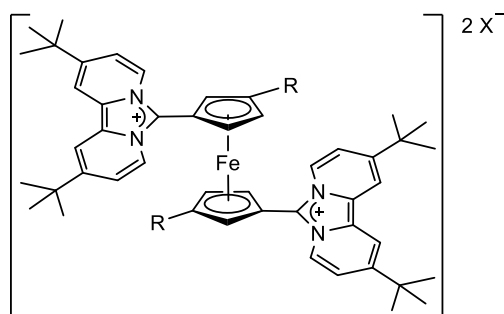
7



8

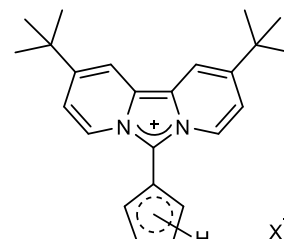


9



10

10a R = H; X = OTf

10b R = H; X = PF₆10c R = *tert*-Butyl; X = PF₆

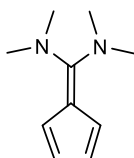
11

11a X = CF₃COO

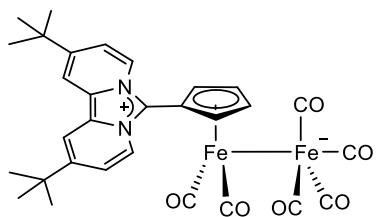
11b X = TsO

11c X = BF₄

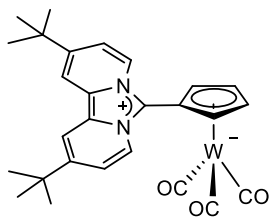
11d X = Cl



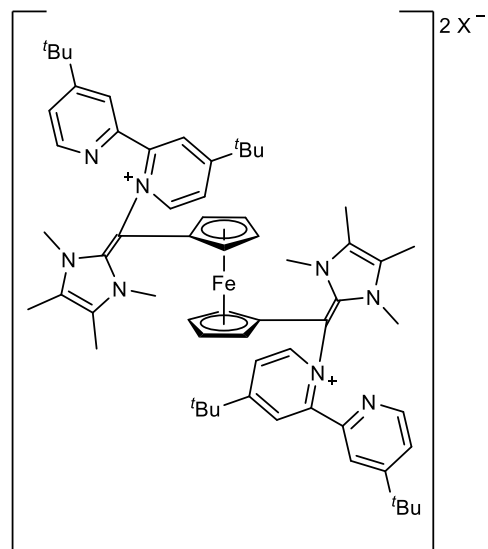
12



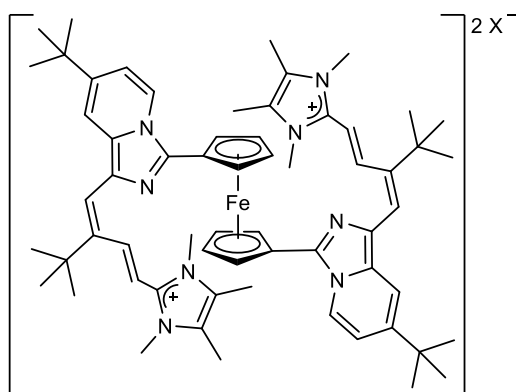
13



14



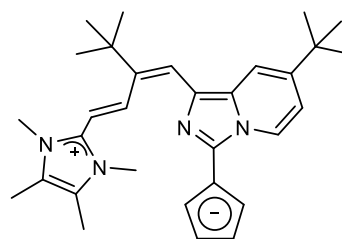
15



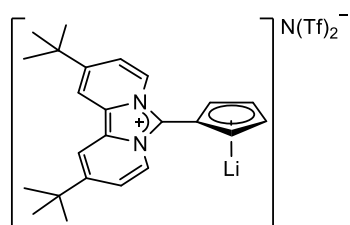
16

16a X = N(Tf)₂

16b X = OTf



17



18

6.5 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
abs.	absolut (sauerstoff- und wasserfrei)
äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
ATR	Abgeschwächte Totalreflektion
br	breit
Bu	Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
CD ₃ CN	perdeutertes Acetonitril
CH ₃ CN	Acetonitril
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
ESI	Elektronensprayionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
FT-ICR	Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance
{ ¹ H}	Protonen-Breitband-entkoppelt
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HR	high resolution
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz]
L	Ligand
LiCp	Lithiumcyclopentadienid
M	Metallatom; Molekülionen-Peak im Massenspektrum
m	mittel (IR); Multiplett (NMR)
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NaCp	Natriumcyclopentadienid
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
N(Tf) ₂	Bistrifluormethansulfonimid

OTf	Trifluormethansulfonat
OTos	p-Toluolsulfonat (Tosylat)
q	Quartett
ppm	parts per million
R	Alkyl- oder Arylrest
RT	Raumtemperatur
s	stark (IR), Singulett (NMR)
t	Triplett
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluol
w	schwach (IR)
xs	Überschuss

6.6 Veröffentlichungen und Posterpräsentationen

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit:

- [1] D. Schmid, A. Seyboldt, D. Kunz, *Z. Naturforschung* **2014**, *69b*, 580–588.
"A Direct Synthesis of a Strongly Zwitterionic 6,6'-Diaminofulvalene"
- [2] D. Schmid, A. Seyboldt, D. Kunz, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2228–2232.
"Reaction of Iron- and Tungsten Carbonyls with a Zwitterionic Fulvalene"

Vorträge:

- [1] Februar 2015: 13th Ferrocene Colloquium, Leipzig, Deutschland. "Imidazolium Salt Substituted Metallocenes under Nucleophilic Attack"

Posterpräsentationen:

- [1] Februar 2011: 9th Ferrocene Colloquium, Chemnitz, Deutschland. Dominic Schmid, Erik Johnsen, Birgit Monsler, Frank Rominger, Doris Kunz, "Synthesis and Characterisation of Imidazolium Salt Substituted Metallocenes"
- [2] Februar 2013: 11th Ferrocene Colloquium, Hannover, Deutschland. Dominic Schmid, Doris Kunz, "Reactivity Studies of Imidazolium Salt Substituted Metallocenes towards Nucleophilic Attack"

-
- [3] Juli 2013: 20th EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XX), St. Andrews, Schottland. Dominic Schmid, Doris Kunz, *“Imidazolium Salt Substituted Metallocenes under Nucleophilic Attack”*
- [4] Februar 2014: 12th Ferrocene Colloquium, Innsbruck, Österreich. Dominic Schmid, Doris Kunz, *“Imidazolium Salt Substituted Metallocenes“*

7 Dank

Mein Dank für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit sowie in der nicht immer leichten Zeit der Promotion gilt insbesondere folgenden Personen, ohne spezifische Reihenfolge und Gewichtung, aber mit notwendigen Mehrfachnennungen:

Frau Prof. Dr. Doris Kunz für die herausforderungsreiche und interessante Aufgabenstellung mit großer wissenschaftlicher Freiheit, die hervorragende Betreuung sowie das Verständnis, das spezielle Situationen auch so behandelt werden müssen.

Meinen aktuellen und ehemaligen (Nachbar-)Arbeitskreismitgliedern Dr. Alexander Seyboldt, Dr. Benni Raible, Dr. Björn Teufel, Christian Kruck, Dominik Buck, Elisabeth Kreith, Eva Jürgens, Fabian Uhlemann, Dr. Jaroslaw Mormul, Kai Buys, Kim Flaig, Sarah Borner, Sylvia Hohenstein, Terry Schmidt und Dr. Pfroni Gierz für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die große Hilfsbereitschaft, die anregenden und hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen sowie die lustigen Stunden in und außerhalb der Universität.

Allen Angehörigen des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Tübingen für die freundliche Aufnahme sowie den Angehörigen des AK Ziegler für das Sonnenasyl.

Meinen Kommilitonen Dr. Daniel Schmollinger, Dr. Ines Heber und Dr. Jörg Dimmer für die schönen Zeiten und die Zusammenarbeit im Studium.

Meinen Modulpraktikanten Eva Jürgens und Lara Riehl für die engagierte Mithilfe, insbesondere und leider gerade beim Entdecken von Sackgassen.

Dr. Alexander Seyboldt, Dr. Benjamin Raible, Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer, Eva Jürgens und Prof. Dr. Karl W. Törnroos für all die Arbeit in, um und mit meinen Kristallen, also für die Röntgenstrukturanalysen sowie die Erstellung und Lösung derselbigen.

Florian Hermann für die Unterstützung bei der Aufnahme der IR-Spektren, die Überlassung einiger Carbene sowie wertvolle Hinweise zu mancher „Literatursynthese“.

Michael Speidel für die Cyclovoltammetrie-Messungen.

Simon Schundelmeier für die Hilfe beim Interpretieren der CV-Ergebnisse.

Fabian Uhlemann für die Überlassung einiger Carbene.

Dr. Klaus Eichele und Kristina Strohmaier für die Aufnahme diverser NMR-Spektren sowie die Hilfe und Unterstützung rund um die NMR-Geräte.

Irene Gust und Sabine Ehrlich für die Hilfe bei allen Verwaltungsdingen.

Den Glasbläsern Thomas Nieß, Karin Rein und Isolde Laus für das Reparieren und Anfertigen der vielen Glasgeräte.

Wolfgang Bock möchte ich herzlich für das Messen zahlreicher Elementaranalysen danken.

Claudia Krause, Dr. Dorothee Wistuba und Dr. Peter Haiss für das Anfertigen der Massenspektren.

Dr. Alexander Seybolt, Dr. Benjamin Raible und Dominik Buck für das intensive Korrekturlesen der Arbeit und die wertvollen Anmerkungen hierzu.

Dem Kollegenteam aus dem Biochemikerpraktikum, besonders Eva Jürgens und Terry Schmidt.

Dem Kollegenteam aus dem Lehramtspraktikum, besonders Dr. Arne Siessegger, Christoph Otto Hollfelder und Dr. Katrin Gittinger.

Timon sei für mehr gedankt als ich hier aufzählen kann. Let's continue to rock...

Bei Nina möchte ich mich für die Anschubmotivation bedanken, bei Elena, Linda und Marco für die geistige Verjüngungskur, bei Tine und Nora für die kritischen Fragen, bei Gabi und Laura für die Unterstützung in schweren und die vielen guten Zeiten.

Meinen schon erwähnten und den noch unerwähnten Freunden für ihr Dasein.

Meinen vielen wechselnden Mitbewohnern für die stetige Herausforderung.

Allen, die ich aus Versehen vergessen habe.

Meiner Mutter Geli, meiner Tante Gitte und meinen übrigen Verwandten sei dafür gedankt, dass sie mich im Ichsein stets fördern, fordern und unterstützen.

Und schließlich meinen Großeltern für alles, was sie für mich getan und mir ermöglicht haben. Danke. Möget ihr in Frieden ruhen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] J. Thiele, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 666–673.
- [2] R. D. Brown, *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *45*, 296–300.
- [3] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Vöpel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 123–134; *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 35–46.
- [4] P. Yates, *Adv. Alicyclic. Chem.* **1968**, *2*, 59–184.
- [5] M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **2015**, *98*, 763–784.
- [6] B. Halton, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 3391–3414.
- [7] R. Beckert, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, *77*, 115–181.
- [8] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [9] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc. Resumed* **1952**, 632–635.
- [10] a) G. R. Knox, P. L. Pauson, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 269–296. b) G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. Resumed* **1961**, 4610–4615.
- [11] E. W. Abel, A. Singh, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Resumed* **1960**, 1321–1324.
- [12] G. R. Knox, J. D. Munro, P. L. Pauson, G. H. Smith, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Resumed* **1961**, 4619–4624.
- [13] a) E. Weiss, Hübel, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 298–299. b) E. Weiss, W. Hübel, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1186–1196.
- [14] a) U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, C64–C66. b) U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 399–433. c) U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 103–111.
- [15] R. C. Kerber, D. J. Ehntholt, *Synthesis* **1970**, *1970*, 449–465.
- [16] R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 801–807.
- [17] U. Mueller-Westerhoff, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 4639–4642.

- [18] M. Cais, A. Eisenstadt, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5468–5469.
- [19] J. Heck, H. C. Brussard, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Proc. SPIE 3147*, Nonlinear Optical Properties of Organic Materials X, **1997**, 53–61.
- [20] a) M. Tamm, A. Grzegorzewski, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 217–220. b) M. Tamm, A. Grzegorzewski, T. Steiner, T. Jentzsch, W. Werncke, *Organometallics* **1996**, *15*, 4984–4990.
- [21] F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 488–489.
- [22] J. C. Kotz, D. G. Pedrotty, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 425–438.
- [23] a) A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, V. I. Zdanovitch, A. Z. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 319–321. b) V. L. Zdanovitch, N. E. Kolobova, N. I. Vasyukova, Y. S. Nekrasov, G. A. Panosyan, P. V. Petrovskii, A. Z. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 63–71.
- [24] a) G. P. Sollott, H. E. Mertwoy, S. Portnoy, J. L. Snead, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1090–1092. b) W. E. McEwen, J. E. Fountaine, D. N. Schulz, W. I. Shiau, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1684–1690.
- [25] J. H. Brownie, M. C. Baird, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1734–1754.
- [26] D. Kunz, E. Ø. Johnsen, B. Monsler, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10909–10914.
- [27] D. Schmid, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen **2010**.
- [28] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *641*, 1–39.
- [29] K. Hafner, G. Schulz, K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *678*, 39–53.
- [30] B. Breuninger, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **2007**.
- [31] C. Deißler, *Dissertation*, Universität Heidelberg **2008**.
- [32] D. Kunz, C. Deißler, V. Gierz, F. Rominger, T. Oeser, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 861–872.
- [33] R. J. Donovan, R. J. Morgan, United States Patent, US 5,874,587, **1999**.

- [34] J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood Ltd / John Wiley And Sons, Chichester and New York, **1978**.
- [35] R. Böhme, H. Burzlaff, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 832–837.
- [36] M. Nonnenmacher, D. Kunz in *Modeling of Molecular Properties*, (Ed.: P. Comba), Wiley-VCH, Weinheim **2011**, chapter 22.
- [37] E. Ø. Johnsen, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **2008**.
- [38] D. Schmid, A. Seyboldt, D. Kunz, *Z. Naturforschung* **2014**, *69b*, 580–588.
- [39] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430–3434; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478–3483.
- [40] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- [41] N. J. Singh, S. K. Min, D. Y. Kim, K. S. Kim, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 515–529.
- [42] D. R. Lide Jr., *Tetrahedron* **1962**, *17*, 125–134.
- [43] F. A. Cotton, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2806–2809.
- [44] F. E. Kühn, A. Capapé, A. Raith, E. Herdtweck, M. Cokoja, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 547–556.
- [45] F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3438–3443.
- [46] S. K. Nayak, G. J. Farrell, T. J. Burkey, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2236–2242.
- [47] L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1976**, *73*, 4290–4293.
- [48] H. Tatewaki, Y. Hatano, T. Naka, T. Noro, S. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 1203–1210.
- [49] a) W. Strohmeier, K. Gerlach, G. Matthias, *Z. Naturforsch.* **1960**, *15b*, 621–622. b) W. Strohmeier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 730–737; *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 873–881.
- [50] U. Behrens, F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 179–182.

- [51] M. Y. Darensbourg, P. Jimenez, J. R. Sackett, J. M. Hanckel, R. L. Kump, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1521–1530.
- [52] M. A. El-Hinnawi, A. K. El-Qaseer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 119–122.
- [53] J. E. Ellis, E. A. Flom, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 263–268.
- [54] A. Seyboldt, *Dissertation*, Universität Tübingen **2014**.
- [55] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561–562.
- [56] T. Zincke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *330*, 361–374.
- [57] H. C. Van der Plas, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 462–468.
- [58] T. M. Nguyen, M. del R. Sanchez-Salvatori, J.-C. Wypych, C. Marazano, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5916–5919.
- [59] T. Zincke, W. Würker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *338*, 107–141.
- [60] R. Weiss, S. Reichel, M. Handke, F. Hampel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 344–347; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 352–354.
- [61] D. Johnels, A. Boman, U. Edlund, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, S151–S156.
- [62] R. Michel, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Organometallics* **2011**, *30*, 4379–4386.
- [63] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849–1853.
- [64] U. Behrens, H. Brussaard, U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, J. Körnich, V. D. Linden, J. G. M. A. Persoons, A. L. Spek, et al., *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 98–103.
- [65] S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds - A Practical Guide*, Wiley, Chichester **1997**.
- [66] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals* (5. Auflage), Elsevier, Bodmin **2003**.
- [67] *S. Schundelmeier*, private Mitteilung. Ihm sei an dieser Stelle für die tatkräftige Hilfe herzlichst gedankt!