

Imidazolium-Cyclopentadienylide - Elektronenarme Cp-Liganden

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Fabio Mazzotta
aus Tübingen

Tübingen
2021

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

Tag der mündlichen Prüfung:

26.03.2021

Stellvertretender Dekan:

Prof. Dr. József Fortágh

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Doris Kunz

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Reiner Anwander

Vorwort

Diese Arbeit wurde von Februar 2018 bis Februar 2021 unter der Aufsicht von Prof. Dr. Doris Kunz am Institut für Anorganische Chemie der Universität Eberhard Karls Tübingen durchgeführt.

Die folgende Arbeit besteht aus einer Übersicht über die Chemie der Cyclopentadienyli-
de, einer Zusammenfassung der wichtigsten (auch unveröffentlichten) Ergebnisse und eine
Zusammenstellung der wissenschaftlichen Arbeiten.

Teile dieser Arbeit wurden auf mehreren internationalen und nationalen Konferenzen als
mündliche und Posterpräsentationen vorgestellt.

„Pursue what is meaningful, not what is expedient.” – Jordan B. Peterson

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	i
Inhaltsverzeichnis	v
Abstract (English)	ix
Abstract (Deutsch)	xi
Publikationen, Wissenschaftlicher Beitrag & Betreuung	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Cyclopentadienylide	1
1.2 Carbenium-Cyclopentadienylide	3
1.3 Metallkomplexe ylidischer Cp-Liganden	5
2 Zielsetzung	9
3 Ergebnisse und Diskussion	13
3.1 Ligandsynthese	13
3.2 Reaktivitätsstudien der Liganden	18
3.3 Quantenchemische Berechnungen der Liganden	23
3.4 Synthese der Ruthenocene	27
3.5 Synthese der Gruppe-6-Carbonyl-Komplexe	29
3.6 Untersuchungen zu den Donoreigenschaften	32
3.6.1 Elektrochemische Untersuchungen	32
3.6.2 Carbonyl-Valenzschwingungen	35
3.7 Unveröffentlichte Ergebnisse	38
3.7.1 Scandium-Komplexe	38
3.7.2 Synthese eines Silylen-verbrückten Liganden	41
3.7.3 Titan- und Zirconium-Komplexe	49

3.7.3.1	Ti-Komplexe mit Ligand 2	49
3.7.3.2	Zr-Komplexe mit Ligand 2	52
3.7.3.3	Zr-Komplexe mit Ligand 30	56
3.7.4	Cobalt-Komplexe	60
3.7.4.1	Umsetzung mit 2	60
3.7.4.2	Umsetzung mit 4	63
3.7.4.3	Vergleich der CO-Valenzschwingungen	64
3.7.5	Derivatisierung Imidazolium-substituierter Cp-Liganden	66
3.7.5.1	Chlorierung von 4	66
3.7.5.2	Umsetzung von 2 mit $B(C_6F_5)_3$	73
3.7.5.3	Umsetzung von 4 mit $B(C_6F_5)_3$	79
3.7.5.4	Bildung von PF_4 -substituiertem 4	81
3.7.6	Sonstiges	83
3.7.6.1	Umsetzung von 3 mit Li_2COT	83
3.7.6.2	Versuche zur Synthese eines Cp-NHC-Liganden	84
4	Zusammenfassung und Ausblick	87
5	Experimenteller Teil	93
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	93
5.2	Analysemethoden	93
5.2.1	NMR-Spektroskopie	93
5.2.2	IR-Spektroskopie	94
5.2.3	Röntgenstrukturanalyse	94
5.2.4	Massenspektrometrie	94
5.2.5	Quantenmechanische Berechnungen	94
5.3	Arbeitsvorschriften	95
5.3.1	Bildung des verknüpften Liganden 30	95
5.3.2	Reaktion von 30 mit Wasser	96
5.3.3	Bildung von 31	97
5.3.4	Synthese des Titanocens 32	97
5.3.5	Bildung des Zirconocens 33	98
5.3.6	Bildung des Zirconocens 34	99
5.3.7	Bildung des Zirconocens 36	100
5.3.8	Bildung des Cobalt-Komplexes 37	101
5.3.9	Bildung des Cobalt-Komplexes 38	102
5.3.10	Bildung der chlorierten Diene 39a und 39b	102
5.3.11	Bildung des chlorierten Cp-Liganden 40	103

5.3.12 Umsetzung des chlorierten Cp-Liganden 40	104
5.3.13 Umsetzung von 2 mit B(C ₆ F ₅) ₃	104
5.3.14 Synthese des Cp-Liganden 43	105
5.3.15 Umsetzung von 4 mit B(C ₆ F ₅) ₃	106
5.3.16 Umsetzung von 4 mit [ScCl ₃ (THF) ₃]	106
5.3.17 Umsetzung von 3 mit Li ₂ COT	107
Danksagung	109
Molekülverzeichnis	111
Abbildungsverzeichnis	120
Tabellenverzeichnis	122
Abkürzungsverzeichnis	123
Literaturverzeichnis	133
A Anhang	135
A.1 NMR-Spektren	135
A.2 Röntgenstrukturdaten	149
A.3 DFT-Strukturen und Energien	158
Veröffentlichungen und Manuskripte	
Lebenslauf	

Abstract (English)

Cyclopentadienide ligands are among the most common ligands in the field of organometallic chemistry. However, derivatives with electron-withdrawing substituents are less well studied. This work deals with the class of imidazolium cyclopentadienylides, which are characterized by at least one cationic electron-withdrawing imidazolium substituent. Investigations of this rather unexplored ligand class are expected to extend the knowledge of the coordination chemistry of Cp ligands.

The synthesis of Cp compounds with up to three imidazolium substituents can be achieved by a novel route using 2-chloro-imidazolium salts as reagent. Reactivity studies of the ligands toward air, water, and acids showed the decreasing reactivity of the compounds with each additional substituent, and DFT calculations were used to quantify the decrease in electron density in the Cp ring and to correlate them with the reactivity. The ligands and the corresponding synthesized ruthenocenes were used for electrochemical studies and confirm the already observed and calculated trend. Every freely rotating imidazolium substituent leads to an increase of the oxidation potential of the ruthenocenes by 0.5 V. By the synthesis of the corresponding chromium, molybdenum and tungsten tricarbonyl complexes and comparison of the CO stretching modes, the influence could be confirmed by a second and independent method. On average, the oscillation increases by 20 cm^{-1} per freely rotating imidazolium substituent. The electron withdrawing effect and the resulting weak metal-Cp bond is also observed during the synthesis of the complexes as stability problems occurred in coordinating solvents.

In addition, the first scandium, titanium, zirconium, and cobalt complexes were synthesized with these ligands. They can serve as precursors for potential catalysts and elucidate the effect of the substituent on the chemical properties of the metal complex. In the case of scandium chloride as precursor, an equilibrium of the starting materials, the half-sandwich complex, the metallocene, and the tetrachloroscandate was observed.

Another part of this work dealt with the derivatization and further reactivity of the ligands themselves. Among others, a silylene-bridged ligand was identified and reacted to the corresponding *ansa*-zirconocene.

Abstract (Deutsch)

Cyclopentadienid-Liganden gehören zu den meist verwendeten Liganden auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie. Derivate mit elektronenziehenden Substituenten sind jedoch weniger gut untersucht. Diese Arbeit befasst sich mit der Klasse der Imidazolium-Cyclopentadienylide, welche sich durch mindestens einen kationischen elektronenziehenden Imidazolium-Substituenten auszeichnen. Untersuchungen dieser recht unerforschten Ligandenklasse sollen die Erkenntnisse der Koordinationschemie von Cp-Liganden erweitern.

Die Synthese von Cp-Verbindungen mit bis zu drei Imidazolium-Substituenten wurde durch eine neue Syntheseroute mit Hilfe von 2-Chlor-Imidazoliumsalze als Reagenz ermöglicht. Reaktivitätsstudien der Liganden gegenüber Luft, Wasser und Säuren zeigten die abnehmende Reaktivität der Verbindungen mit jedem zusätzlichen Substituenten. DFT-Rechnungen wurden verwendet, um die Abnahme der Elektronendichte im Cp-Ring zu quantifizieren und sie mit der Reaktivität zu korrelieren. Die Liganden und die entsprechenden synthetisierten Ruthenocene wurden für elektrochemische Untersuchungen verwendet. Im Falle der Ruthenocene führt jeder frei drehbare Imidazolium-Substituent zu einer Erhöhung des Oxidationspotentials um 0.5 V. Durch die Synthese der entsprechenden Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Tricarbonylkomplexe und dem Vergleich ihrer CO-Valenzschwingungen konnte der Einfluss durch eine zweite unabhängige Methode bestätigt werden. Im Durchschnitt nimmt die Oszillation um 20 cm^{-1} pro frei drehbarem Substituenten zu. Der elektronenziehende Effekt und die daraus resultierende schwache Metall-Cp-Bindung wird auch während der Synthese der Komplexe beobachtet, da Stabilitätsprobleme bei koordinierenden Lösungsmitteln auftraten.

Außerdem wurden die ersten Scandium-, Titan-, Zirconium- und Cobalt-Komplexe mit diesen Liganden synthetisiert. Sie können als Vorläufer für potenzielle Katalysatoren dienen und den Substituenten-Effekt auf die chemischen Eigenschaften der Komplexe aufklären. Im Falle von Scandiumchlorid als Vorstufe konnte ein Gleichgewicht der Ausgangsmaterialien, des Halbsandwich-Komplexes, des Metallocens und des Tetrachloroscandats beobachtet werden.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Derivatisierung und weiterführenden Reaktivität der Liganden selbst. Unter anderem konnte ein Silylen-verbrückter Ligand identifiziert und zum entsprechenden *ansa*-Metallocen umgesetzt werden.

Publikationen, Wissenschaftlicher Beitrag & Betreuung

Publikationen

Übersichtsartikel D. Kunz, F. Mazzotta
Ylidic Cp-Ligands: Properties and New Developments.
Adv. Organomet. Chem. **2018**, *70*, 181-231.
DOI 10.1016/bs.adomc.2018.09.001

Veröffentlichung 1 F. Mazzotta, G. Zitzer, B. Speiser, D. Kunz
(*Hot Paper*) **Electron-Deficient Imidazolium Substituted Cp Ligands and their Ru Complexes.**
Chem. Eur. J. **2020**, *26*, 16291–16305.
DOI 10.1002/chem.202002801
Cover-Picture: DOI 10.1002/chem.202004448

Veröffentlichung 2 F. Mazzotta, K. W. Törnroos, D. Kunz
Group 6 Carbonyl Complexes of C-Ylidic Cp Ligands.
Organometallics **2020**, *39*, 3590-3601.
DOI 10.1021/acs.organomet.0c00556

Manuskript F. Mazzotta, D. Kunz
An Ylidic Cp Ligand and its Scandium Complexes in Equilibrium.
In Bearbeitung.

Wissenschaftlicher Beitrag

Übersichtsartikel. Ylidic Cp-Ligands: Properties and New Developments.

Das Manuskript wurde von D. Kunz geschrieben. Die Literatur wurde zusammen mit mir recherchiert und die Grafiken wurden größtenteils von mir erstellt.

Veröffentlichung 1. Electron-Deficient Imidazolium Substituted Cp Ligands and their Ru Complexes.

Die Rohfassung des Manuskripts wurde, abgesehen vom Teil „electrochemical investigations“, von mir geschrieben. Der elektrochemische Teil wurde zusammen geplant und von G. Zitzer unter der wissenschaftlichen Leitung von B. Speiser durchgeführt, interpretiert und geschrieben. Das Aufsetzen der Kristalle und die Messung der Elementaranalysen sowie der Massenspektren wurden von der entsprechenden Serviceabteilung übernommen. Alle anderen Experimente, darunter auch das NMR-Experiment variabler Temperatur und die DFT-Rechnungen wurden von mir geplant und realisiert. Die Strukturanalysen und Auswertung sowie Interpretation der Daten habe ich selbst durchgeführt. Das Cover wurde von mir erstellt.

Veröffentlichung 2. Group 6 Carbonyl Complexes of C-Ylidic Cp Ligands.

Die Rohfassung des Manuskripts wurde von mir geschrieben. K. W. Törnroos löste zwei der 11 Kristallstrukturen. Das Aufsetzen der Kristalle und die Messung der Elementaranalysen sowie der Massenspektren wurden von der entsprechenden Serviceabteilung übernommen. Alle anderen Experimente, darunter auch das NMR-Experiment variabler Temperatur und die DFT-Rechnungen wurden von mir geplant und realisiert. Die Strukturanalysen und Auswertung sowie Interpretation der Daten habe ich selbst durchgeführt.

Veröffentlichung 3. An Ylidic Cp Ligand and its Scandium Complexes in Equilibrium.

Das Manuskript wurde von mir geschrieben. K. Eichele setzte hierfür erstmals das Sc-EXSY-Experiment an unserem Spektrometer auf und bestimmte die T1-Relaxationszeit der Komplexe im Gleichgewicht. Das Aufsetzen der Kristalle und die Messung der Elementaranalysen wurden von der entsprechenden Serviceabteilung übernommen. Alle anderen Experimente, darunter auch das NMR-Experiment variabler Temperatur, die EXSY-Experimente und die DFT-Rechnungen wurden von mir geplant und durchgeführt. Die Strukturanalysen und Auswertung sowie Interpretation der Daten habe ich selbst durchgeführt.

Konferenzbeiträge

2018 **Poster** beim 16th Ferrocene Colloquium in Berlin (Deutschland, Februar).
Titel: Synthesis of Diimidazolium Substituted Cp-Ligands

Vortrag beim 2. Ligandendesign Workshop in Köln (Deutschland, Juli).
Titel: Synthese Imidazolium-substituierter Cp-Liganden

Poster bei der 19. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Fachgruppen
Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung in Regens-
burg (Deutschland, September).
Titel: Synthese elektronenarmer Cp-Liganden

2019 **Poster** beim 17th Ferrocene Colloquium in Rostock (Deutschland, Februar).
Titel: Imidazolium Substituted Cp-Complexes

2020 **Vortrag** beim 16. Koordinationschemie-Treffen in Freiburg (Deutschland,
März).
Titel: Synthese und Reaktivität Imidazolium-substituierter Cp-Liganden

Vortrag im anorganischen Institutskolloquium in Tübingen (Deutschland,
November).
Titel: Imidazolium-Cyclopentadienylide: elektronenarme Cp-Liganden

Ein bereits angesetzter Vortrag beim 18th Ferrocene Colloquium sowie ein geplanter Pos-
terbeitrag beim 8th EuChemS Chemistry Congress konnte auf Grund der Pandemie-
bedingten Absage der Konferenzen nicht realisiert werden.

Betreuung von Studenten

2018 Felix Gauder, Masterstudent

Taulant Dema, Masterstudent

Victoria Graf, Bachelorstudentin

2019 Nicolás Abis, Bachelorstudent (Erasmus-Programm)

Mike Kordan, Masterstudent

Loris Früh, Masterstudent

2020 Nicole Schuster, Masterstudentin

Jonas Riedmaier, Masterstudent

1 Einleitung

Cyclopentadienid-Liganden (Cp) gehören zu den meist verwendeten und wichtigsten Liganden in der metallorganischen Chemie.^[1] Ihre Koordinationschemie und Änderung der sterischen und elektronischen Eigenschaften durch Einführung verschiedener Substituenten ist daher gut untersucht.^[2–5] Jeder Substituent am Cp-Ring erhöht den sterischen Anspruch des Liganden und in den meisten Fällen auch die Elektronendichte des π -Systems, sodass die Metall-Cp-Bindungsstärke im Vergleich zum unsubstituierten Cp zunimmt. Cp-Liganden mit Substituenten, welche die Metall-Cp-Bindung schwächen (z. B. Aryl,^[6] F,^[7,8] Cl,^[7,8] CN, COOR,^[9,10] NO₂, CF₃^[11]) sind jedoch weniger gut untersucht und die Koordinationschemie ist recht unerforscht. Die Synthese der entsprechenden Liganden und ihrer Komplexe erfordert mehr Aufwand, da Stabilitätsprobleme bei den Komplexen auftreten können. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese elektronenarmer Cp-Liganden und ihrer Metallkomplexe, um die Donoreigenschaften dieser Liganden zu untersuchen. Dabei liegt der Fokus, neben den Donoreigenschaften, auf der Synthese potentieller Katalysatoren, beispielsweise für die Olefin-Polymerisation, da die *Lewis*-Acidität des Metallzentrums in entsprechenden Komplexen zunimmt. Generell soll ein genauerer Einblick in die Chemie ylidischer Cp-Liganden erhalten werden.

1.1 Cyclopentadienylyde

Ylide sind innere Salze mit an benachbarten Atomen lokalisierten Ladungen.^[12] Die 1,2-dipolaren Verbindungen werden auch ohne Ladungstrennung, d. h. in ihrer ylenischen Form, mit einer zusätzlichen Bindung gezeichnet, wie beispielsweise die *Wittig*-Reagenzien häufig notiert werden.^[13] Die tatsächliche Bindungssituation hängt aber stark von den beiden Atomen bzw. Fragmenten ab, welche die Ladungen tragen und stimmt nicht notwendigerweise mit der Notation überein. Bei Cyclopentadienylyden ist die negative Ladung am Kohlenstoff über das π -System delokalisiert (Abbildung 1.1).^[14] Sie sind thermodynamisch stabile organische Verbindungen.

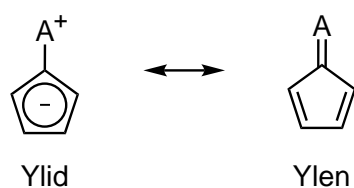


Abbildung 1.1: Allgemeine ylidische und ylenische Resonanzstrukturformel von Cyclopentadienyliden.

Neben der Einführung elektronenziehender neutraler Reste, stellen diese Verbindungen durch ihre Ladungstrennung einen weiteren Ansatz dar, elektronenarme Cp-Liganden herzustellen. Die erste ylidische Cp-Verbindung, das Trimethylammonium-Fluorenylid^[15,16] wurde bereits 1929 vor der Entdeckung des Ferrocens^[17,18] im Jahr 1951 und der intensiven Forschung im Bereich der Metallorganik synthetisiert (Abbildung 1.2). In den folgenden Jahrzehnten folgten für den Substituenten A in α -Position unter anderem Vertreter der vierten, fünften und sechsten Hauptgruppe. So konnte das Pyridinium-Cyclopentadienylid,^[19] das Dimethylsulfonium-Cyclopentadienylid^[20] und das 6,6-Bis(dimethylamino)-fulven^[21] erfolgreich synthetisiert werden. Den bekanntesten Vertreter stellt dabei das Triphenylphosphonium-Cyclopentadienylid^[22] dar, das auch unter dem Namen *Ramirez-Ylid* bekannt ist.^[23] Eine Besonderheit von Kohlenstoff-Yliden ist der variabel einstellbare ylenische Anteil.

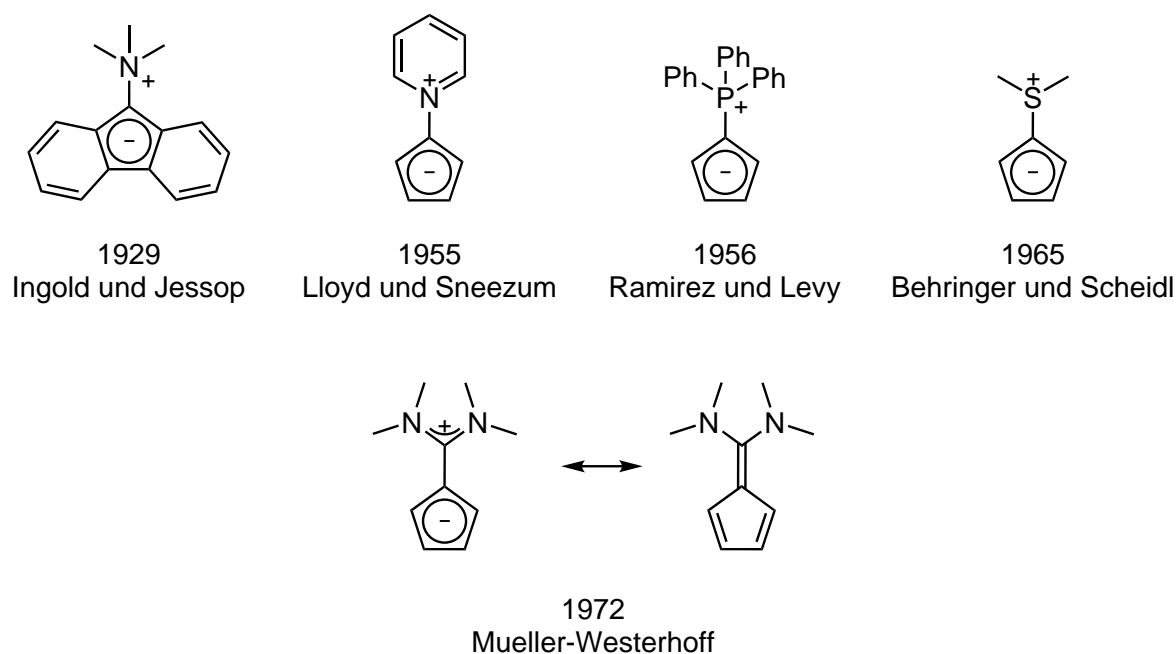


Abbildung 1.2: Auswahl literaturbekannter Cyclopentadienylide. Oben: *N*-, *P*- und *S*-Ylide; unten: *C*-Ylid.

1.2 Carbenium-Cyclopentadienylide

Die ylenische Struktur von Cyclopentadienyliden kann dominant sein und muss berücksichtigt werden, insbesondere wenn der Substituent A in α -Position auf Kohlenstoff basiert. Die Carbenium-Cyclopentadienylide sind daher eng mit den Fulvenen^[24–26] verwandt. Das unsubstituierte namensgebende Fulven ($R = H$) wurde bereits 1900 mit der Isolierung des 6,6-Dimethylfulvens ($R = CH_3$) postuliert (Abbildung 1.3).^[27] Obwohl Fulvene ein Isomer des Benzols darstellen, zeigt die Verbindungsklasse signifikante Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche durch das kreuzkonjugierte π -System verursacht werden. Es ist, wie bereits erwähnt, möglich eine Resonanzformel mit Ladungstrennung zu formulieren. Der Anteil dieser zwitterionischen Struktur fällt bei diesen unsubstituierten Kohlenwasserstoffen jedoch gering aus und die Reaktivität entspricht nicht der eines Cps.^[28] Dieser Anteil kann jedoch durch zwei gängige Möglichkeiten die positive Ladung zu stabilisieren erhöht werden. Zum einen durch die Einführung von Substituenten mit +M-Effekt am exozyklischen Kohlenstoffatom (rot markiert). Als Beispiel ist das bereits gezeigte Diaminofulven mit zwei NMe_2 -Substituenten zu nennen. Zum anderen durch die Einbettung der positiven Ladung in ein aromatisches System (blau markiert), wie es beispielsweise im Sesquifulvalen^[29] durch den Tropylium-Substituenten der Fall ist.

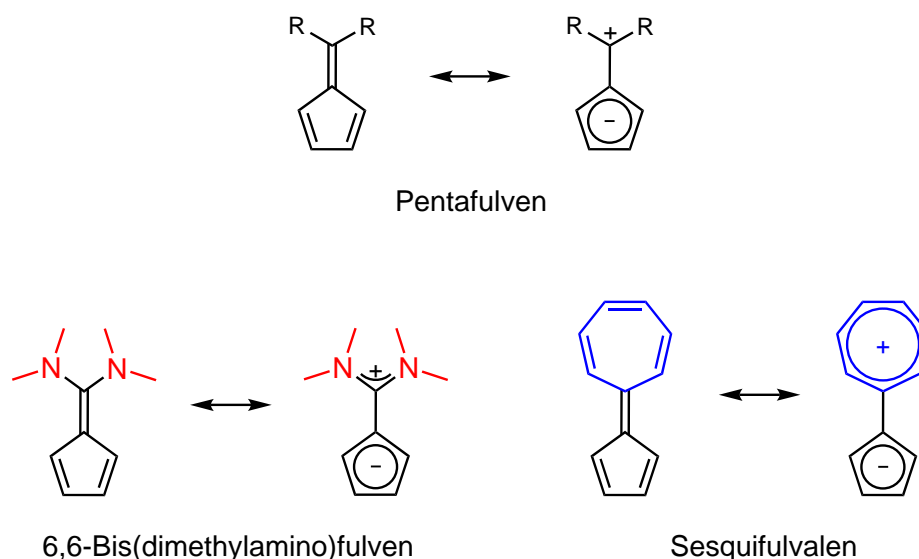


Abbildung 1.3: Resonanzformeln von Pentafulvenen, des 6,6-Bis(dimethylamino)fulvens und des Sesquifulvalens.

Diese beiden Möglichkeiten die positive Ladung zu stabilisieren führen in Kombination formal zu den Diazafulvalenen oder zwitterionisch betrachtet zu Imidazolium-substituierten Cp-Verbindungen (grün markiert, Abbildung 1.4).^[30] Diese Verbindungen sind π -iso-

elektronisch zum Sesquifulvalen und weisen einen sehr hohen ylidischen Charakter auf. Die bessere Betrachtung und Schreibweise ist daher die der Imidazolium-substituierten Cps. Das gleiche Prinzip der Stabilisierung kann auch bei den *N*-heterozyklischen Olefinen beobachtet werden, nur ohne Delokalisierung der negative Ladung.^[31] Als ersten Vertreter konnte das Imidazolium-Cyclopentadienyld im Jahr 2008 in unserem Arbeitskreis (*Kunz*) synthetisiert werden. Sechs Jahre später wurde ebenfalls von unserem Arbeitskreis ein weiteres System vorgestellt, bei dem die positive Ladung über ein ausgedehnteres π -System stabilisiert ist und das damit einen noch höheren ylidischen Anteil besitzt.^[32]

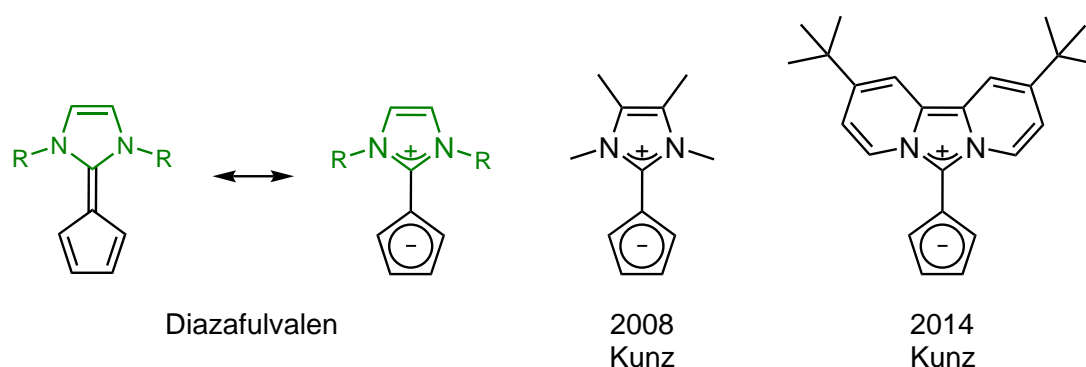


Abbildung 1.4: Schematische Struktur eines Diazafulvalens und der literaturbekanntesten Imidazolium-substituierten Cps.

Bei Carbenium-Cyclopentadienyliiden bzw. Fulvenen und Fulvalenen ist es möglich den steigenden Anteil der ylidischen Resonanzstruktur mit dem steigenden Dipolmoment zu korrelieren.^[14,30,33] Die Länge der exozyklischen Bindung nimmt mit steigendem ylidischen Charakter zunächst zu (Abbildung 1.5). Da es sich hier um zwei sp^2 - und nicht sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome handelt, nimmt die Bindungslänge aber nicht bis auf den zunächst erwarteten Wert einer C-C-Einfachbindung von 1.54 Å zu. Durch die erhöhten *s*-Anteile der beteiligten Kohlenstoffatome fällt eine reine C-C-Einfachbindung dementsprechend kürzer aus. Zwei Einflüsse wirken der Bindungsverlängerung bei höherem ylidischem Charakter entgegen. Der *s*-Charakter des exozyklischen Kohlenstoffatoms nimmt weiter zu und außerdem steigt die *Coulomb*-Anziehung mit erhöhter Ladungstrennung an. Deshalb ist eine interne Kalibrierung und ein Vergleich der Bindungslängenänderung mit der entsprechenden protonierten Spezies notwendig. So steigt die Bindungslänge vom 6,6-Bis(dimethylamino)fulven bis zum Imidazolium-Cp **I** mit dem ylidischen Charakter an. Im Vergleich zum Imidazolium-Cp **II** nimmt die Bindungslänge aus besagten Gründen jedoch wieder ab.^[14,30,32]

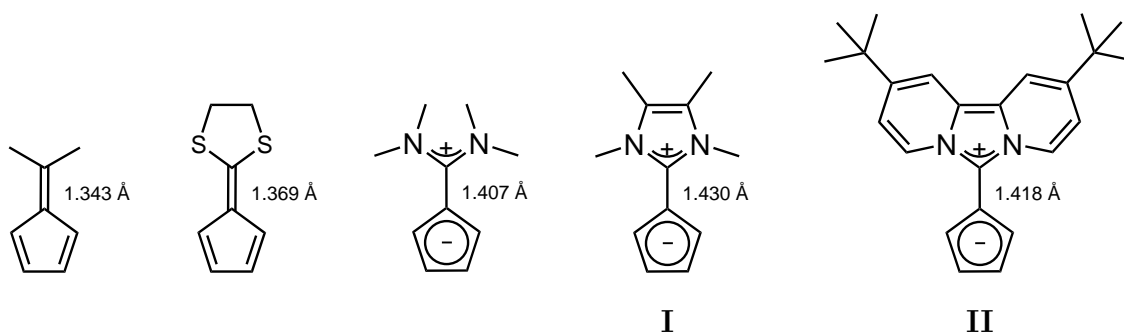


Abbildung 1.5: Fulvene mit steigendem ylidischen Charakter und der entsprechenden exozyklischen C-C-Bindungslänge.

1.3 Metallkomplexe ylidischer Cp-Liganden

Die Synthese von Metallkomplexen, die einen ylidischen Cp-Liganden tragen, ist auf mehreren Wegen möglich. Die Elektronendichte dieser Liganden ist im Vergleich zum unsubstituierten Cp verringert und die *Coulomb*-Wechselwirkung mit dem Metallzentrum bei einer Koordination zudem durch den Substituenten A herabgesetzt. Beides hat zur Folge, dass die größtenteils ionische Metall-Cp-Bindung im Vergleich zum unsubstituierten Cp abgeschwächt wird.^[14] Neben der Einführung des kationischen Substituenten am Cp-Komplex kann der ylidische Ligand auch direkt eingeführt werden. Ausgehend vom freien Liganden hat der kationische Substituent zudem zur Folge, dass die übliche Syntheseroute von Halbsandwich-Komplexen und Metallocenen über die Salzmetathese nicht zugänglich ist. Dies schränkt die Auswahl der Metall-Vorstufen durchaus ein. Durch Substitution eines schwach gebundenen anionischen Liganden (Route a) oder durch Substitution eines neutralen Liganden (Route b) ist die Synthese dennoch möglich (Abbildung 1.6).^[14] Auf Grund der fehlenden thermodynamischen Triebkraft der Salzmetathese können Gleichgewichte auftreten, bei denen das Anion oder die neutralen Liganden entfernt werden müssen um diese zum gewünschten Metallkomplex zu verschieben. Neben den nicht zu vernachlässigbaren Nachteilen bietet die Synthese *via* freiem Liganden einen Vorteil. So können durch einfache Addition des Liganden an ein koordinativ ungesättigtes Metallfragment Cp-Komplexe synthetisiert werden.^[14] Gleichgewichte können hier jedoch nicht so einfach beeinflusst werden. Es besteht jedoch wie bei der Substitution die Möglichkeit das Gleichgewicht über die Konzentrationen, Temperatur und vor allem das Lösemittel zu verschieben.

Die weitreichendsten Untersuchungen zu ylidischen Cp-Liganden wurden bisher an Phosphor-Yliden und an Kohlenstoff-Yliden durchgeführt, zählt man die Chemie der Fulvene

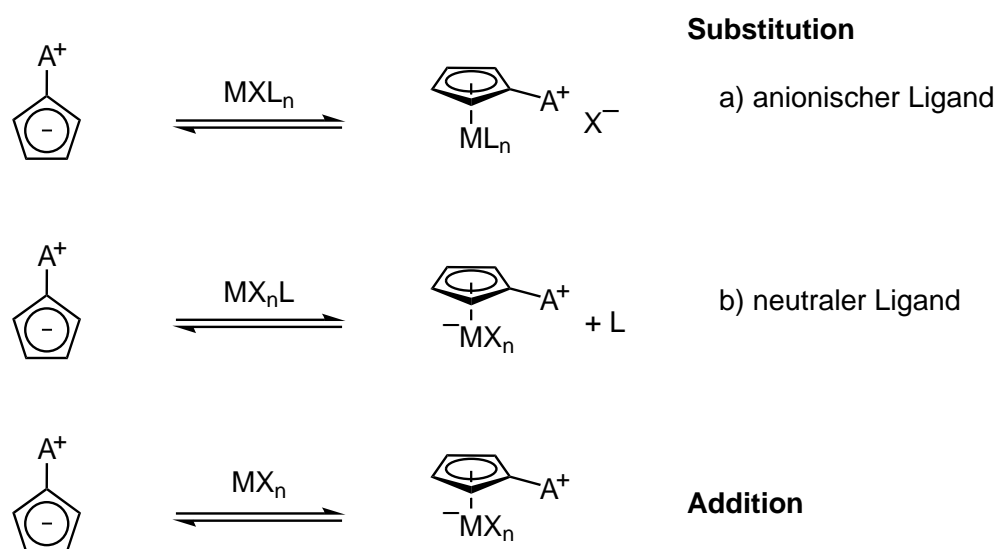


Abbildung 1.6: Synthesemöglichkeiten von Metallkomplexen ausgehend vom freien ylidischen Cp-Liganden.

und Fulvalene dazu. Der Einfluss der Liganden wurde bisher spärlich untersucht, da es immer wieder zu Schwierigkeiten in der Charakterisierung und Isolierung der Metallkomplexe kam. Bisher sind Phosphonium-Cyclopentadienylylid-Komplexe der Gruppe 3, 4, 6-12, einiger Lanthanoide und des Thalliums, also primär die der Übergangsmetalle bekannt.^[14,23] Eine kleine Auswahl dieser Komplexe ist in Abbildung 1.7 dargestellt. Neben Mangan- und Rhenium-tricarbonyl-Komplexen^[34,35] und den Ferrocenen^[36,37] ist noch ein Cobalt-carbonyl-Komplex^[38] abgebildet. Die Koordinationschemie an Hauptgruppenelementen ist bis auf einen Lithium-Komplex^[39] bisher unerforscht. Außerdem ist ein Thallium(III)-Komplex bekannt, bei welchem der Cp-Ligand η^1 koordiniert.^[40] Bisher beschränkt sich die Koordinationschemie ylidischer Cp-Liganden auf Cp-Komplexe mit nur einem kationischen Rest, obwohl es für Phosphonium-, Sulfonium- und Pyridinium-Cyclopentadienylylide Beispiele gibt, bei denen mehrere solcher kationischer Reste am Cp eingeführt wurden.

Neben entsprechenden Ferrocenen und Ruthenocenen, welche sich prinzipiell für elektrochemische Untersuchungen eignen, sind die Tricarbonyl-Komplexe von Mangan, Rhenium, Chrom, Molybdän und Wolfram bekannt. Diese eignen sich hervorragend zum Vergleich der Donoreigenschaften anhand ihrer CO-Valenzschwingung und sind gut über die Hexacarbonyl- bzw. Trisacetonitril-Komplexe zugänglich.^[41-43] Für die Phosphonium-^[44] und Sulfonium-Cyclopentadienylylide^[45,46] sind diese Komplexe beschrieben (Abbildung 1.7) und die Folgechemie der Gruppe-6-Komplexe mit *Lewis*-Säuren wie beispielsweise Trifluoressigsäure,^[47] BF_3 ,^[47] und AlMe_3 ^[48] der entsprechenden Phosphonium-substituierten Komplexe wurde untersucht.

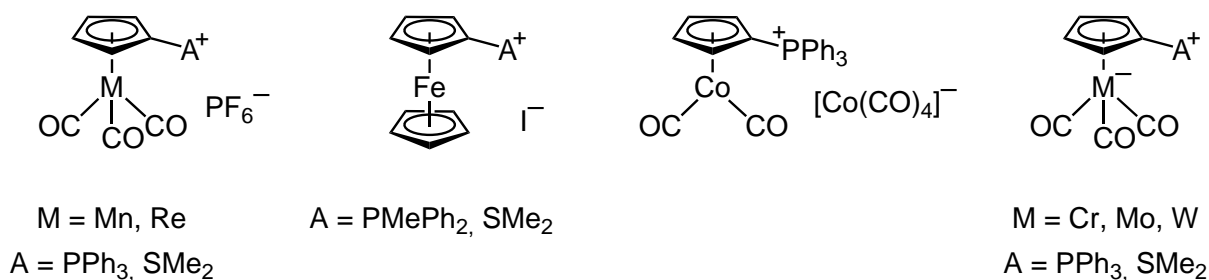


Abbildung 1.7: Ausgewählte Übergangsmetallkomplexe mit Phosphonium- und Sulfonium-Cyclopentadienylid-Liganden.

Da in Fulvenen der ylidische Charakter oftmals nur schwach ausgeprägt ist, entsprechen die Bindungsmodi nicht immer dem eines Cps. Unter anderem führt die wenig stabilisierte positive Ladung bei der Koordination an das Metallzentrum dazu, dass der Carbenium-Rest zusätzlich an das Metallzentrum koordiniert und die exozyklische Bindung in Richtung Metall geneigt wird (Abbildung 1.8). Dies ist beispielsweise beim Ferrocenyldiphenylcarbenium-tetrafluorborat der Fall.^[49] Der Carbenium-Rest stabilisiert sich mit der Elektronendichte des Metalls und der entstehende Winkel zwischen der exozyklischen Bindung und der Cp-Ebene des Ylids ändert sich.^[14] In den bekannten Komplexen mit Imidazolium-Cyclopentadienyliden ist keine Stabilisierung durch das Metallatom vorhanden und der Imidazolium-Rest ist, vermutlich um die *Coulomb*-Wechselwirkung zu reduzieren, vom Metallzentrum abgeneigt.^[30] Dieser Winkel ist daher ein weiteres Maß für die Stabilisierung der Ladung im Ligand und für dessen ylidischen Charakter.

Mit dem bereits gezeigten Diaminofulven^[50] und dem Imidazolium-Cp **I**^[30] konnten durch ihren hohen ylidischen Charakter mit Eisen(II)-chlorid die entsprechenden Ferrocene dargestellt werden (Abbildung 1.8). Dabei wird der Chlorido-Ligand substituiert und bildet ohne Abfangreagenz, wie z. B. NaBF_4 , das Tetrachloroferrat(II)-Anion. Die Darstellung erfolgt ohne Salzmetathese, was nochmals den ylidischen Charakter und die Cp-artige Reaktivität verdeutlicht. Erst kürzlich wurde von einem Titan-Komplex mit einem Imidazolium-Cyclopentadienylid-Liganden berichtet, der als Nebenprodukt charakterisiert werden konnte.^[51]

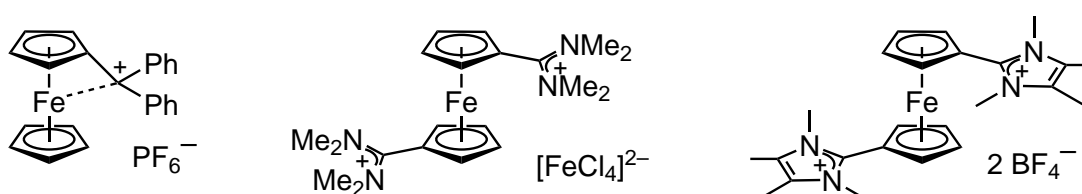


Abbildung 1.8: Ausgewählte Ferrocene ylidischer Cp-Liganden.

1.3. METALLKOMPLEXE YLIDISCHER CP-LIGANDEN

Des Weiteren konnten mit Wolframhexacarbonyl und Eisenpentacarbonyl auch photochemisch Carbonyl-Komplexe durch Substitution der Carbonyl-Liganden mit dem Imidazolium-Cyclopentadienyld **II** dargestellt werden (Abbildung 1.9).^[52] Mit dem gleichen Liganden konnte auch durch simple Addition an LiNTf_2 der Halbsandwich-Komplex und bei tiefen Temperaturen sogar das entsprechende Lithiocen nachgewiesen werden.^[39]

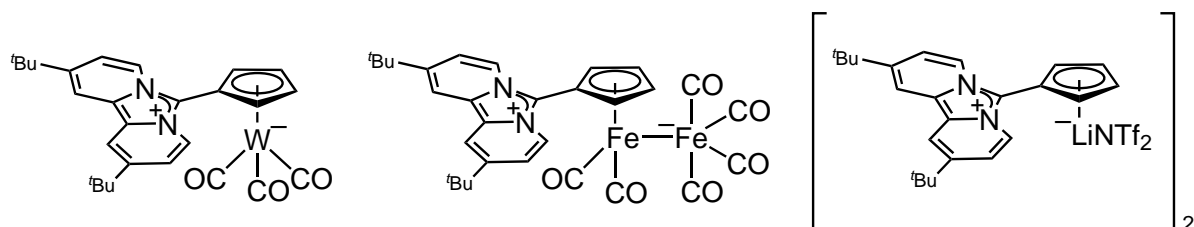


Abbildung 1.9: Bekannte Metallkomplexe mit dem Imidazolium-Cyclopentadienyld-Liganden **II**.

Für einen genaueren Überblick über die Synthese und Koordinationschemie ylidischer Cp-Liganden inklusive der Fulvene und Fulvalene, sei an dieser Stelle auf die folgenden Review-Artikel verwiesen.^[14,23,25,53]

2 Zielsetzung

In dieser Arbeit soll der Einfluss des Imidazolium-Substituenten auf die Reaktivität des Cp-Liganden und dessen Metallkomplexe untersucht werden. Die schwächeren Donoreigenschaften der Liganden im Vergleich zum unsubstituierten Cp-Liganden könnten eine positive Auswirkung auf die katalytische Aktivität der Metallkomplexe in *Lewis*-Säurekatalysierten Reaktionen haben.

Im ersten Schritt soll die neue Syntheseoptimierung des bekannten Imidazolium-Cps **I** mittels Chlorimidazoliumsalze erfolgen. Die Syntheseroute wurde in meiner Masterarbeit bereits getestet.^[54] Bisher wurden die entsprechenden Liganden über ihre Uroniumsalze synthetisiert. Die Route über 2-Chlorimidazoliumsalze soll die Aufarbeitung vereinfachen und die Ausbeute sowie die Reinheit steigern. Die Erarbeitung einer Synthesevorschrift im Labormaßstab für die Verbindung **I** in entsprechender Reinheit ist grundlegend für die Ausweitung der Folgechemie.

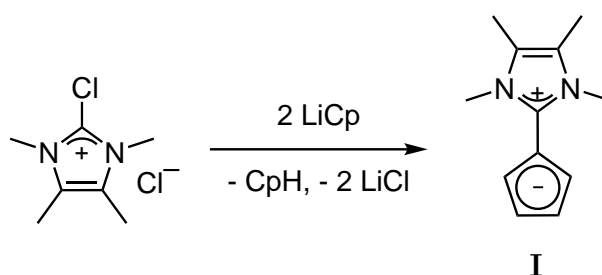


Abbildung 2.1: Neue Syntheseroute für Imidazolium-Cyclopentadienylide.

In meiner Masterarbeit wurde die Einführung eines zweiten Imidazolium-Substituenten am Cp-Ring erarbeitet (Abbildung 2.2). Die Produkte **III** und **IV** sollen isoliert, ihre Synthese optimiert und Strukturnachweise der Verbindungen erhalten werden.

Die Reaktivität der Verbindungen gegenüber Wasser, Sauerstoff und Säuren sollen ermittelt werden um Aussagen über den Einfluss des Substituenten auf das Oxidationspotential und die Basizität der Liganden zu ermitteln.

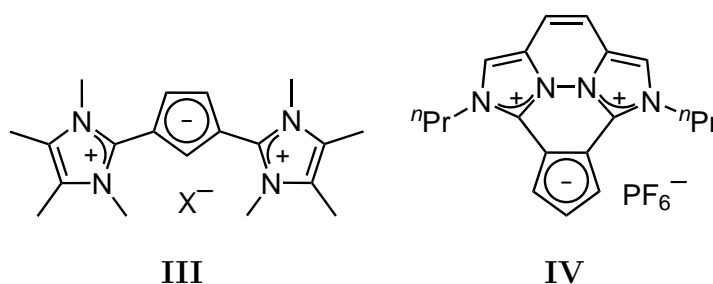


Abbildung 2.2: Imidazolium-Cyclopentadienylide **III** und **IV** mit zwei Imidazolium-Substituenten.

Nachfolgend sollen die dargestellten Liganden an das RuCp*-Fragment koordiniert werden. Die Liganden und Ruthenocene sollen für elektrochemische Untersuchungen verwendet werden (Abbildung 2.3). Als Referenz wird der unsubstituierte Cp-Ligand gewählt. Des weiteren soll die Donorstärke der Liganden anhand verschiedener Tricarbonyl-Komplexen analysiert werden. Nach der Synthese der Komplexe sollen mittels IR-Spektroskopie die CO-Valenzschwingungen verglichen werden.

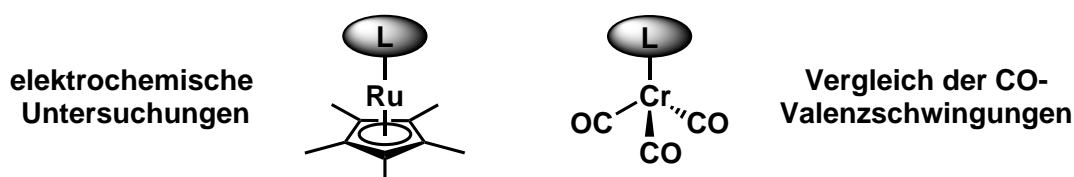


Abbildung 2.3: Schematische Strukturen der Metallkomplexe zur Untersuchung der Ligand-Donoreigenschaften.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit sollen die Liganden zu Scandium-, Titan- und Zirkonium-Komplexen umgesetzt werden. Literaturbekannte Cp-Komplexe mit diesen Metallen zeigen unter anderem eine Aktivität in der Olefin-Polymerisation.^[55,56] Angelehnt an diese Cp-Komplexe sollen *Lewis*-acidere Metallkomplexe durch Verwendung von Imidazolium-Cyclopentadienyliden erhalten werden.

Ein weiteres Ziel ist die Verbrückung des bekannten Liganden **I** um entsprechende *ansa*-Metallocene zu synthetisieren (Abbildung 2.4). Diese weisen durch Verknüpfung der beiden Cp-Ringe eine starre Anordnung auf und damit Vorteile in ihrer Reaktivität.^[56] Bekannte Henkel sind dabei Methylen- oder Dimethylsilylen-Einheiten.

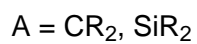
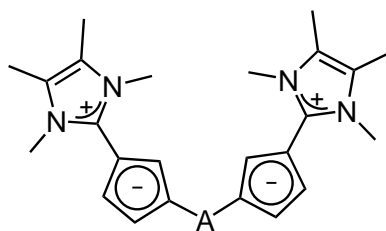


Abbildung 2.4: Möglicher verbrückter Ligand für die Synthese von *ansa*-Metallocenen.

Durch Derivatisierung der Liganden soll ihre Reaktivität weiter untersucht werden um mehr Einblicke in die noch wenig erforschte Chemie elektronenarmer Cp-Liganden zu erhalten.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse sind in mehrere Teile aufgeteilt, welche nur teilweise einzelnen Veröffentlichungen entsprechen. Zunächst wird auf die Synthese und die Reaktivität der Liganden eingegangen. Vor den Untersuchungen der Donoreigenschaften dieser Liganden werden die Synthesen der dafür verwendeten Metallkomplexe vorgestellt. Nachfolgend wird die Synthese erster Scandium-Komplexe gezeigt, welche als potentielle Katalysator-Vorstufen dienen können. Zuletzt werden unveröffentlichte Ergebnisse vorgestellt. Bei den bereits veröffentlichten Ergebnissen oder beigefügten Manuskripten sind nur die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst, während unveröffentlichte Ergebnisse detailliert diskutiert werden.

3.1 Ligandsynthese

Die bisherige Synthese bekannter Imidazolium-Cyclopentadienylide wurde über die entsprechenden Uroniumsalze, wie beispielsweise Verbindung **1**, mit zwei Äquivalente LiCp oder NaCp durchgeführt (Abbildung 3.1).^[30,32] Das erste Äquivalent LiCp dient als Nucleophil um die Ethanolat-Gruppe zu substituieren und das zweite Äquivalent als Base um das generierte Cyclopentadien zu deprotonieren. Durch die Verwendung des Uroniumsalz

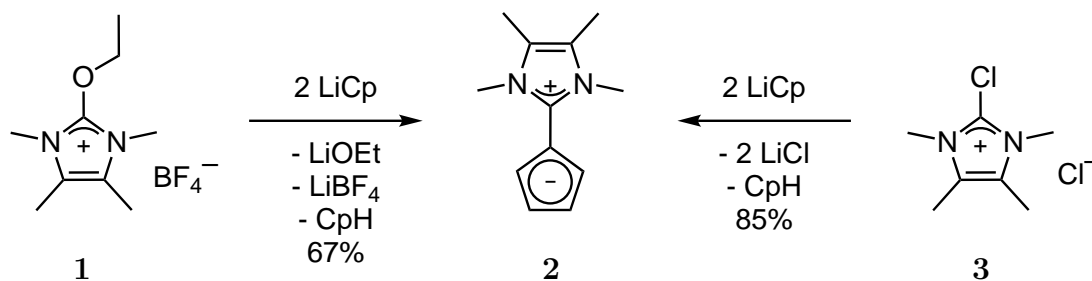


Abbildung 3.1: Alte (links) und neue (rechts) Syntheseroute für Imidazolium-Cyclopentadienylide am Beispiel von **2**.

1 entsteht neben dem Cyclopentadienylid **2** zwangsweise LiBF_4 , welches schwer abzutrennen ist. Um die Abgangsgruppe zu verbessern wurde in meiner Masterarbeit bereits die

Ethanolat-Gruppe durch Chlorid ersetzt und die Umsetzung erfolgreich getestet.^[54] Um nach der Umsetzung mit LiCp die Entstehung von LiBF₄ zu vermeiden und die Aufarbeitung weiterhin zu erleichtern wurde die Synthese mit dem von *Kuhn* vorgestellten 2-Chlorimidazoliumchlorid **3**^[57] optimiert. Das entstandene LiCl konnte leichter abgetrennt werden, da auch die Koordination von **2** an LiCl nicht zu beobachten ist. Diese wurde bereits im Fall von **II** und LiBF₄ beobachtet.^[39] Die Synthese von 2-Chlorimidazoliumsalzen ist zudem meist über Chlorierung der freien Carbene möglich und wurde in diesem Fall für das gezeigte Chlorid **3** ebenfalls optimiert.^[57] Es war sogar möglich die fehlende Molekülstruktur aufzuklären.

Durch Änderung der Abgangsgruppe und des Gegenions des verwendeten Elektrophils **3** und der damit vereinfachten Synthese von **2** liefert die Reaktion eine selektivere Umsetzung, wodurch eine höhere Ausbeute und Reinheit erzielt werden konnte. Die Aufarbeitung konnte zudem durch Verwendung von entgastem Wasser vereinfacht werden, da keine Protonierung zu erwarten ist.^[30] Die Reinheit von **2** konnte durch Elementaranalyse des erhaltenen Feststoffes bestätigt werden.

Da es sich in den folgenden Synthesen im ersten Schritt um nukleophile Substitutionen handelt und durch Einführung eines Imidazolium-Substituenten die Nukleophile des Cps abnimmt, wird schrittweise selektiv immer nur ein Substituent eingeführt. Daher ist keine Zweitsubstitution während der Synthese von **2** zu beobachten.

Die Einführung eines zweiten Imidazolium-Substituenten an die Cp-Einheit ist dennoch möglich. Durch Verwendung von **2** als Nukleophil, **3** als Elektrophil und LiHMDS als sterisch anspruchsvolle Hilfsbase wird dieser selektiv in 3-Position eingeführt (Abbildung 3.2). Die Umsetzung zu **4** findet im Vergleich zur Synthese von **2** deutlich langsamer statt und benötigt mehrere Tage. Im Vergleich dazu ist die Synthese von **2** binnen einer

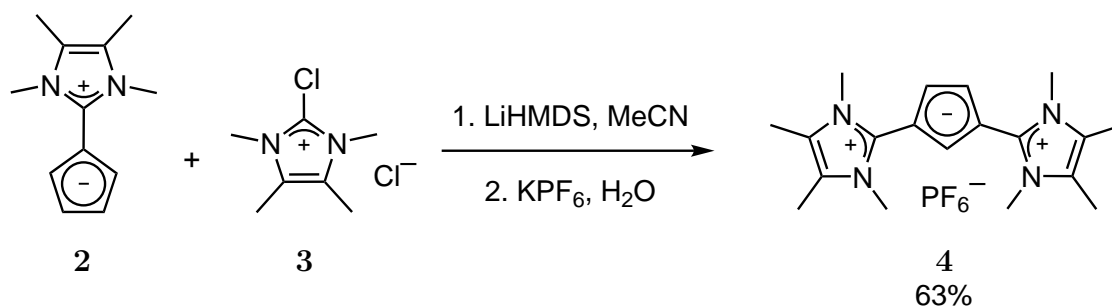


Abbildung 3.2: Synthese des zweifach-substituierten kationischen Liganden **4** mit frei drehbaren Imidazolium-Resten.

Stunde beendet. Die lange Reaktionszeit verdeutlicht die verringerte Nukleophilie von **2** im Vergleich zu LiCp. Neben der NMR-Analytik wurde die Verbindung **4** mit Hilfe der Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen identifiziert. Der hohe Einfachbindungscharakter der Imi-Cp-Bindungen konnte zudem durch $^1\text{H-NMR}$ -Tieftemperaturmessungen gezeigt werden. Hierbei blieb die Rotation der Imidazolium-Reste auch bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ungehindert und eine Aufspaltung der Signale konnte nicht beobachtet werden. Die lange Reaktionszeit sowie die Reaktivität von **3** gegenüber LiHMDS in Acetonitril führten zudem zu Nebenprodukten. Ein interessantes Nebenprodukt konnte dabei aufgeklärt werden (Abbildung 3.3). Es stellt formal ein am Methyl-Rest zweifach Imidazolium-substituiertes Acetonitril dar, welches zusätzlich deprotoniert wird.

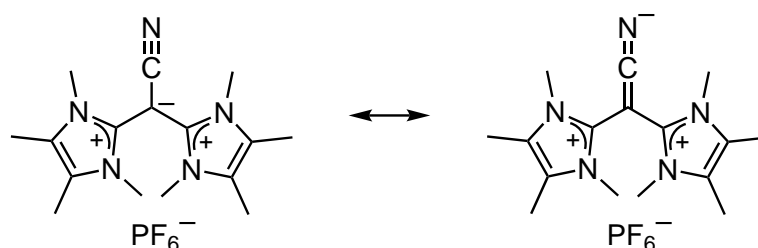


Abbildung 3.3: Resonanzformeln des identifizierten Nebenprodukts.

Eine vielversprechende Vorstufe für weitere Liganden dieser Art stellt das Chlorimidazoliumsalz **5** dar, welches in unserem Arbeitskreis erstmals synthetisiert wurde.^[58] In meiner Masterarbeit konnte ich bereits zeigen, dass unabhängig von der LiCp-Konzentration und verwendeten Stöchiometrie selektiv das Produkt **6** gebildet wird. Zudem wurde bei Verwendung von LiCp oder NaCp bereits in meiner Masterarbeit eine braun-orange Verunreinigung beobachtet, welche im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur breite Signale über mehrere ppm aufweist.^[54] Die Bildung der Verunreinigung konnte durch Verwendung des weniger nukleophilen und redoxaktiven TICp unterbunden werden (Abbildung 3.4).

Ausgehend von **5** wird zunächst das Imidazolium-Cyclopentadienylid als Zwischenstufe gebildet. Dieses reagiert direkt in einer intramolekularen S_N -Reaktion mit der zweiten 2-Chlorimidazolium-Einheit und einer nachfolgenden Deprotonierung zu **6**. Die Zwischenstufe kann nicht NMR-spektroskopisch beobachtet werden, weshalb davon auszugehen ist, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die erste nukleophile Substitution ist. Die anschließende Deprotonierung der Zwischenstufe und die intramolekulare S_N -Reaktion können nicht unterdrückt werden und laufen sehr schnell ab.

Der Grund für die selektive Umsetzung mit TICp ist wegen fehlender Informationen über das Nebenprodukt unklar. Die NMR-Spektren des Rohprodukts zeigen eine quantitative

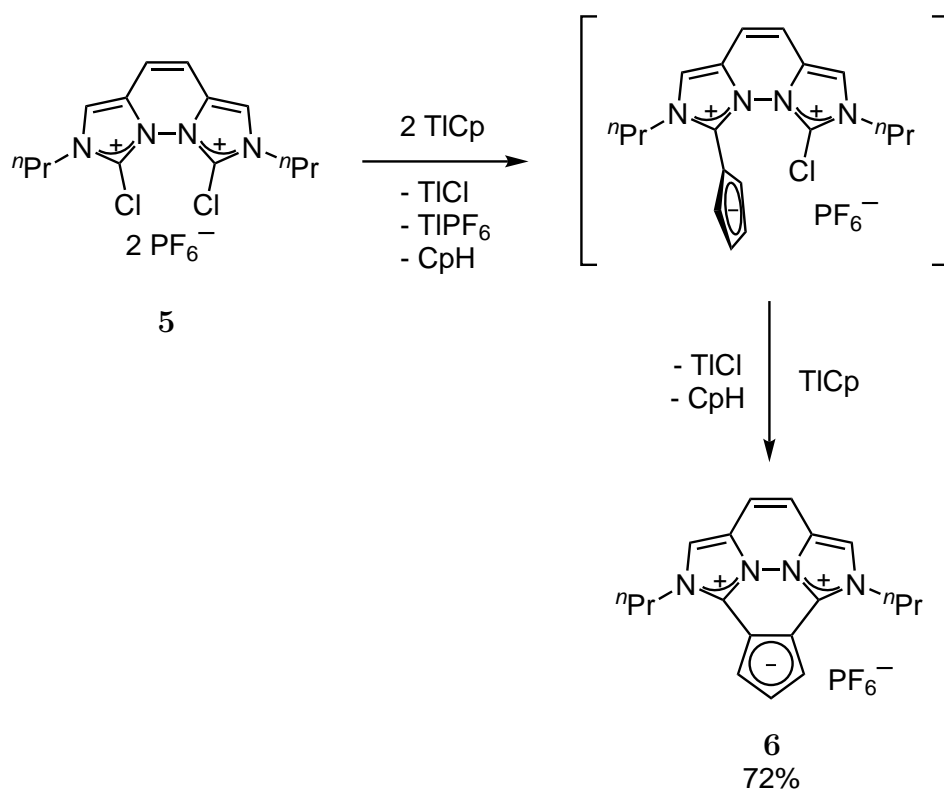


Abbildung 3.4: Synthese des zweifach-substituierten kationischen Liganden **6** mit planarfixierten Imidazolium-Resten.

Bildung von **6**. Jedoch entstehen Ausbeuteverluste durch die vollständige Abtrennung von TlPF_6 . Auch hier konnte die Reinheit mittels Elementaranalyse gezeigt werden und das Molekül massenspektrometrisch und anhand der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls eindeutig identifiziert werden.

Durch die intramolekular ablaufende S_N -Reaktion-Reaktion konnten ausgehend von **5** kein Diylid dargestellt, jedoch eine 1,2-Substitution erreicht werden. Diese war während der Einführung der frei drehbaren Substituenten in **4** nicht zu beobachten. Die beiden Imidazolium-Reste sind dabei direkt N-N-verknüpft und das ungesättigte organische Gerüst ist planar. Eine freie Drehbarkeit der Imidazolium-Substituenten ist daher nicht möglich.

Die Einführung eines dritten Imidazolium-Substituenten ist durch die schnell ablaufende intramolekulare S_N -Reaktion möglich. Die Reaktion von **5** mit dem bereits substituierten Liganden **2** führt zu den dreifach-substituierten Cp-Verbindungen **7** und **8** (Abbildung 3.5), die als Gemisch in einem Verhältnis von 9:2 (**7**:**8**) entstehen. Aufgrund der ähnlichen Löslichkeit beider Verbindungen konnten diese nicht getrennt isoliert werden. Die

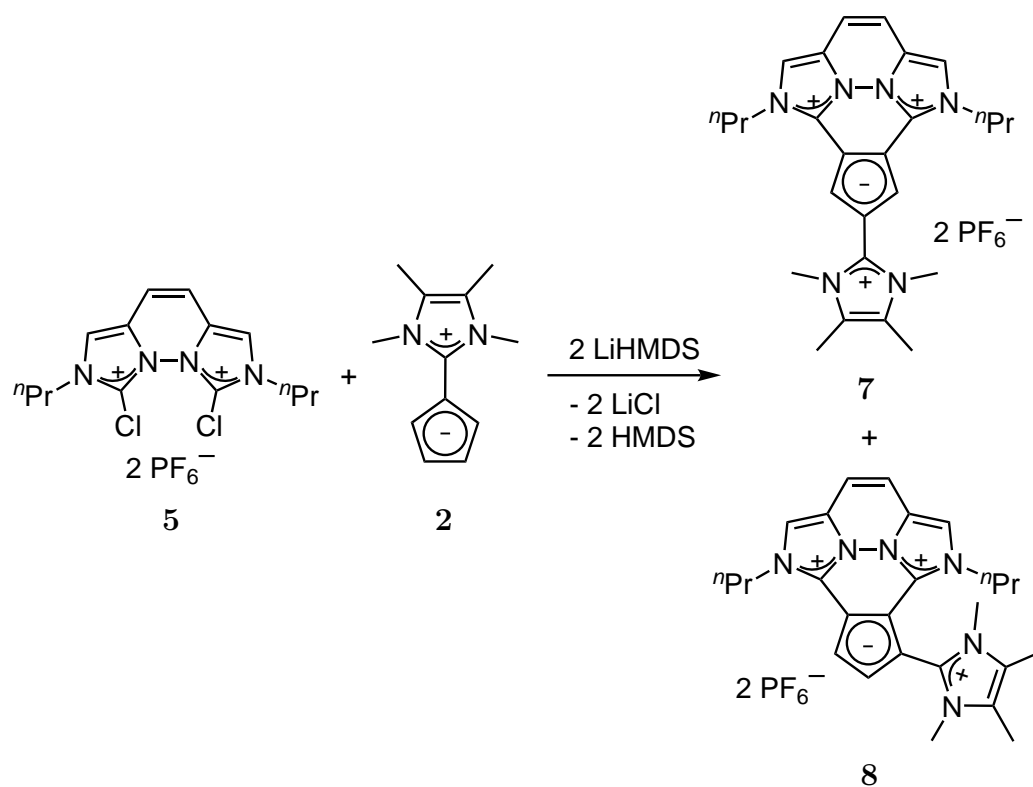


Abbildung 3.5: Synthese der dreifach-substituierten kationischen Cp-Verbindungen **7** und **8**.

Verbindungen wurden mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und anhand der Röntgenstrukturanalyse ihrer Einkristalle eindeutig identifiziert.

Für eine ausführlichere Diskussion, analytische Daten und Vorschriften zur Synthese der Verbindungen sei an dieser Stelle auf die Veröffentlichung verwiesen.

Electron-Deficient Imidazolium Substituted Cp Ligands and their Ru Complexes (*Veröffentlichung 1*)

F. Mazzotta, G. Zitzer, B. Speiser, D. Kunz


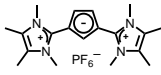
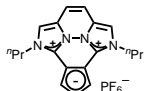
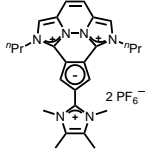
Chem. Eur. J. **2020**, *26*, 16291–16305.

DOI 10.1002/chem.202002801

3.2 Reaktivitätsstudien der Liganden

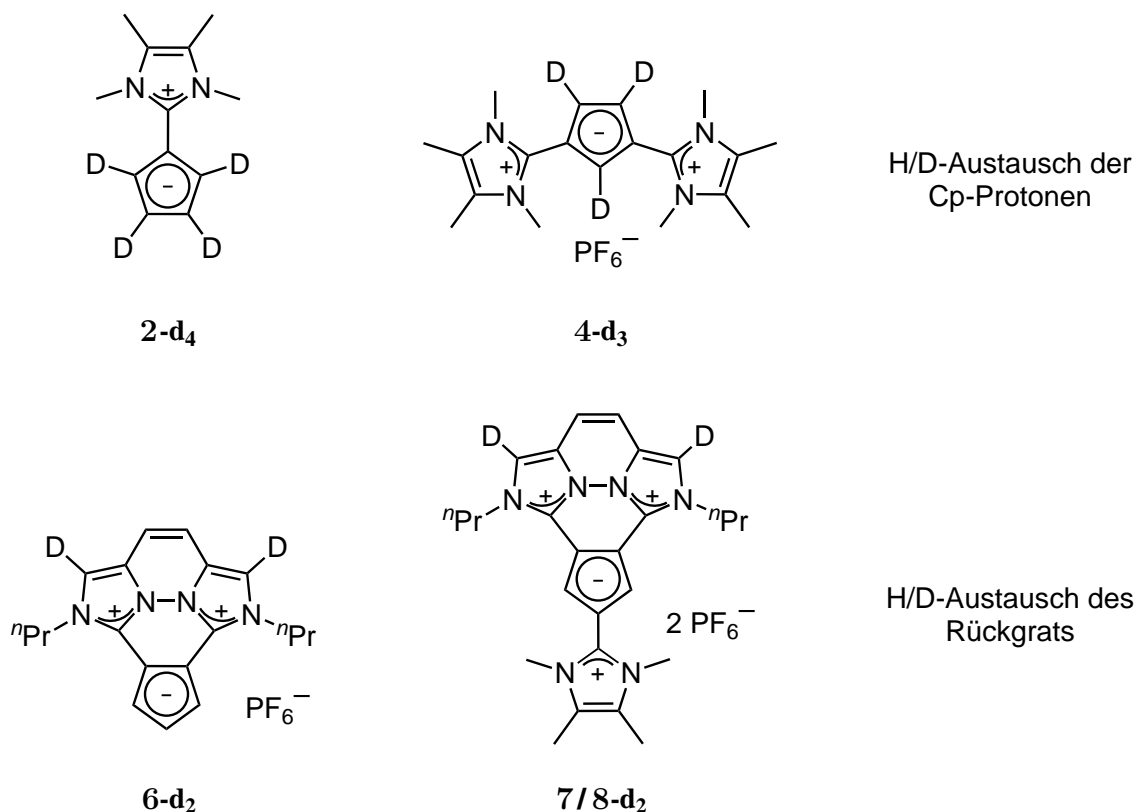
Es ist bekannt, dass LiCp mit Sauerstoff, Wasser und Dichlormethan reagiert und Reaktionen deshalb unter Schutzgas durchgeführt werden müssen. Die Verbindung **2** hingegen wird nicht durch Wasser protoniert und zeigt keine Reaktion mit Dichlormethan (Abbildung 3.1). Jedoch reagiert **2** weiterhin unter Zersetzung mit Sauerstoff.^[30] Die Einführung eines zweiten Imidazolium-Susbtituenten (**4** oder **6**) führt schließlich zu luftstabilen Verbindungen. Es ist daher, neben der Oxidation durch Sauerstoff und dem nukleophilen Angriff von Dichlormethan, ein Einfluss der Reste auf die Basizität des Cp-Rings zu beobachten.

Tabelle 3.1: Reaktivität der Liganden gegenüber Sauerstoff, Wasser und Dichlormethan.

					
Stabil vs.	LiCp	2	4	6	7/8
O ₂	✗	✗	✓	✓	✓
H ₂ O	✗	✓	✓	✓	✓
CH ₂ Cl ₂	✗	✓	✓	✓	✓

Obwohl die Säurestärke von Wasser nicht ausreicht um die Verbindung **2** im Gleichgewicht zu einem merklichen Anteil zu protonieren, wurde bereits ein H/D-Austausch der Cp-Protonen mit deuteriertem Wasser beobachtet.^[30] Hierzu wurde die Verbindung mit einem Überschuss an deuteriertem Wasser in deuteriertem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gelöst (Abbildung 3.6). Wegen der schlechten Löslichkeit der Liganden **4**, **6** und dem Gemisch aus **7** und **8** in Tetrahydrofuran wurde der Austausch in deuteriertem Acetonitril durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen, einer Reaktionstemperatur von 60 °C und Acetonitril als Lösungsmittel ist ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht möglich. Die Verbindungen werden interessanterweise an unterschiedlichen Positionen deuteriert. Die Positionen wurden mittels NMR-Spektroskopie und der Deuterierungsgrad mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie bestimmt.

Bei den Verbindungen **2** und **4** werden die Cp-Protonen durch Deuterium ausgetauscht und ein Protonierungs-Deprotonierungs-Mechanismus scheint plausibel. Die Verbindun-

Abbildung 3.6: Deuterierung der Liganden mit D₂O.

gen **6**, **7** und **8** zeigen keinen H/D-Austausch am Cp-Ring, sondern lediglich am Imidazolium-Rückgrat. Die Rückgratprotonen sind auf Grund ihrer erhöhten Acidität in Imidazolium-Salzen deprotonierbar, was zur Bildung von abnormalen Carbenen führt, falls die gängige C2-Position nicht zugänglich ist.^[59] So wurde bereits die Deuterierung des normalen Imidazolinylidens mit D₂O an dieser Position beobachtet. Ein Deprotonierungs-Protonierungs-Mechanismus ist nicht plausibel, da sich die pK_S-Werte um viele Größenordnungen unterscheiden und der Cp-Ring der Verbindungen **7** und **8** nicht mehr basisch genug ist um das deuterierte Wasser zu deprotonieren. Ein konzertierter Mechanismus erscheint hier wahrscheinlicher.

Unterschiede in der Basizität konnten auch durch gezielte Protonierung der Verbindungen beobachtet werden. Die protonierte Spezies von **2** wurde bereits anhand von ¹H-NMR-Spektren und Röntgenstrukturanalyse identifiziert. Sie wurde dafür nicht gezielt synthetisiert sondern bildete sich in Anwesenheit von *Lewis*-Säuren. Dabei sind zwei Isomere mit dem zusätzlichen Proton an Position 3 bzw. 5 zu beobachten.^[30] Selbiges ist durch gezielte Protonierung mit *para*-Toluolsulfonsäure unter Farbwechsel der Lösung von rosa zu gelb zu beobachten (Abbildung 3.7).

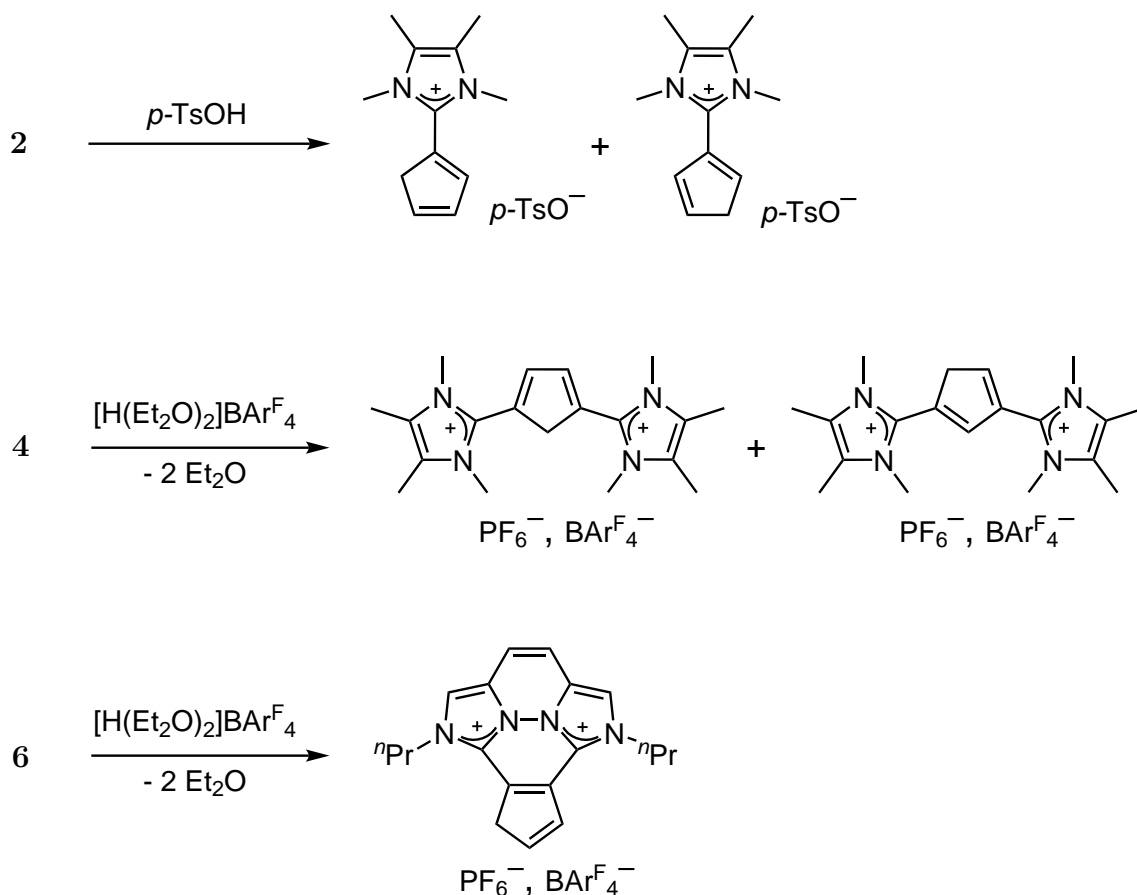


Abbildung 3.7: Gezielte Protonierung der Liganden zu den entsprechenden Dienen.

Die Verbindung **4** weist nach Zugabe von *para*-Toloulsulfonsäure breite Signale im ^1H -NMR-Spektrum auf, welche auf eine protonierte Spezies hindeuten. Die Lösung ändert die Farbe von violett zu gelb, unabhängig vom Lösemittel Dichlormethan oder Acetonitril. Das dynamische System lässt aber keine endgültige Schlüsse über die entstandenen Spezies schließen, weshalb zu der stärkeren *Brookharts*-Säure ($[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2]\text{BARF}_4$) übergegangen wurde. *Brookharts*-Säure protoniert die Verbindung **4**, wobei wieder zwei Isomere zu beobachten sind. NMR-spektroskopisch ist erneut keine Protonierung am *ipso*-Kohlenstoffatom zu beobachten. In der Molekülstruktur, die durch Röntgenstrukturanalyse erhalten wurde, ist das Proton ebenfalls über alle drei möglichen Positionen im Dien verteilt. Dies hat zur Folge, dass die C-C-Bindungslängen gemittelt und somit nicht aussagekräftig sind.

Mit der Verbindung **6** und *para*-Toluolsulfonsäure fällt in Dichlormethan ein oranger Feststoff aus und die Lösung färbt sich ebenfalls von gelb zu orange. Das ^1H -NMR-Spektrum der darüber stehenden Lösung zeigt stark verbreiterte Signale, die weder dem Liganden noch der protonierten Spezies zugeordnet werden können. Bei -60°C kann das dynamische Verhalten so weit verringert werden, dass ein Signalsatz der protonierten Spezies zu

beobachten ist. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand in Acetonitril gelöst und eine gelb gefärbte Lösung mit breiten Signalen des Liganden wurde erhalten. Anders als Verbindung **4** kann **6** somit nicht in Acetonitril protoniert werden. Daher wurde auch die Reaktion mit Brookharts Säure wiederholt. Im ^1H -NMR-Spektrum in Dichlormethan ist ein Signalsatz der protonierten, asymmetrischen Spezies zu beobachten. Die Molekülstruktur, die aus der Röntgenstrukturanalyse erhalten wurde, weist dabei ein komplett fehlgeordnetes organisches Molekül auf, welches keine Diskussion über die Längen und Winkel zulässt.

Ein unterschiedliches Verhalten ist auch bei der Koordination der Verbindungen an Lithiumsalze zu erkennen. Der Ligand **2** bildet, vergleichbar zu **II**,^[39] mit einem Lithiumsalz den entsprechenden Halbsandwich-Komplex **9** (Abbildung 3.8). Als Lithiumsalz wurde $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot 2.5 \text{Et}_2\text{O}$ mit schwach koordinierendem Anion verwendet. Ein ^7Li -EXSY-Spektrum bei -80°C bestätigt das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen dem freien Lithiumsalz, dem Halbsandwichkomplex **9** und dem Lithiocen **10**. Die einzelnen Produkte konnten aufgrund der charakteristischen chemischen Verschiebung ihrer Signale des ^7Li -Spektrums zugeordnet werden.

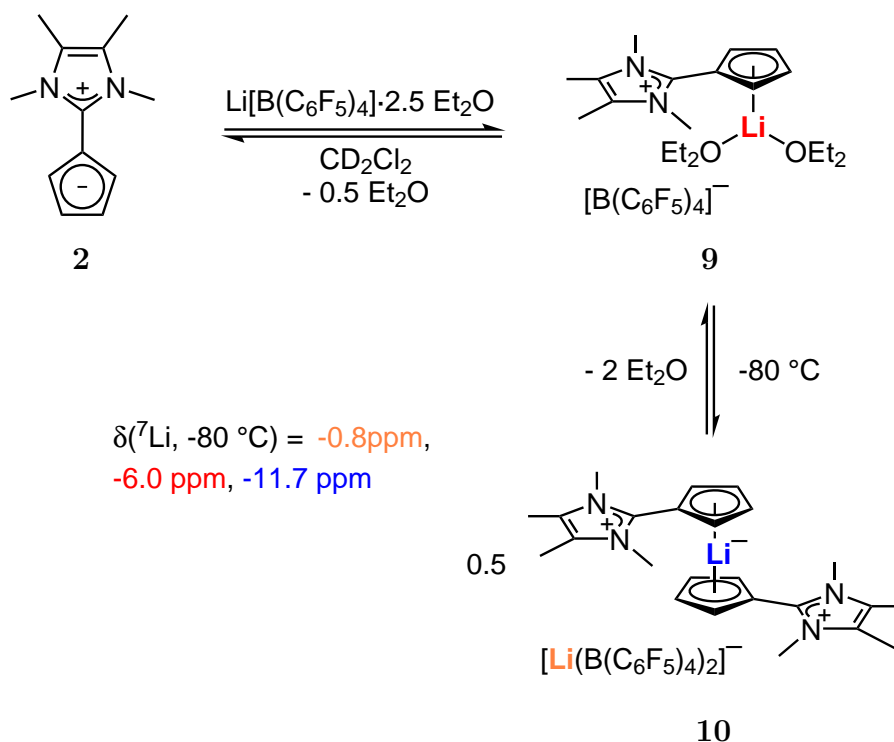


Abbildung 3.8: Bildung des Halbsandwich-Komplexes **9** und des Metallocens **10** durch Addition von **2**.

3.2. REAKTIVITÄTSSTUDIEN DER LIGANDEN

Für die Liganden **4** und **6** konnte unter gleichen Bedingungen keine Koordination beobachtet werden. Die Elektronendichte im Ring scheint nicht mehr ausreichend zu sein um die steigende *Coulomb*-Abstoßung der kationischen Spezies zu kompensieren. Für die Liganden **7/8** wurden daher keine Reaktionen durchgeführt, da eine Koordination noch ungünstiger sein sollte.

Für eine ausführlichere Diskussion, analytische Daten und Vorschriften zur Synthese der Verbindungen sei an dieser Stelle auf die Veröffentlichungen verwiesen.

Electron-Deficient Imidazolium Substituted Cp Ligands and their Ru Complexes (*Veröffentlichung 1*)

F. Mazzotta, G. Zitzer, B. Speiser, D. Kunz

Chem. Eur. J. **2020**, *26*, 16291–16305.
DOI 10.1002/chem.202002801

Group 6 Carbonyl Complexes of *C*-Ylidic Cp Ligands (*Veröffentlichung 2*)

F. Mazzotta, K. W. Törnroos, D. Kunz

Organometallics **2020**, *39*, 3590-3601.
DOI 10.1021/acs.organomet.0c00556.

3.3 Quantenchemische Berechnungen der Liganden

Die durchgeführten Reaktivitätsstudien der Liganden zeigen eine Tendenz für ein sinkendes Oxidationspotential, eine sinkende Nukleophilie und eine sinkende Basizität der Liganden mit steigender Anzahl an Substituenten. Daher liegt eine Korrelation mit der Elektronendichte im Cp-Ring der Verbindungen nahe. Ein Zugang zu dieser Größe bietet die Dichtefunktionaltheorie^[60] (DFT). Dabei wird die Elektronendichte eines Systems im Grundzustand berechnet, woraus weitere Eigenschaften abgeleitet werden können. Die Methode ermöglicht Rechnungen, je nach Funktional und Basissatz, mit einem heute gängigen Computer in angemessenen Zeiträumen. Für die folgenden DFT-Rechnungen wurde das Programm *Turbomole* verwendet.^[61–76] Die Rechnungen wurden mit dem Funktional BP86 und dem Basissatz def2-TZVP durchgeführt.^[77–82] Solvatationseffekte wurden mit dem *Conductor-like Screening Model* (COSMO)^[83,84] und einer Dielektrizitätskonstante von Acetonitril ($\epsilon = 37.5$) berücksichtigt. Zunächst wurden Geometrieoptimierungen durchgeführt und anhand der berechneten IR-Schwingungen überprüft, ob die Struktur ein Minimum darstellt.

Die erhaltenen HOMOs (highest occupied molecular orbital) entsprechen bei jedem Molekül einem Cp-Orbital mit π -Symmetrie. Die Delokalisierung der π -Elektronen und der elektronenziehende Charakter der Imidazolium-Substituenten zeigt sich durch einen Anteil des HOMOs an diesen Resten. Die Rechnungen berücksichtigen dabei keine Rotationen, sondern geht ausschließlich von der Minimumstruktur aus. Im Mittel sollte der HOMO-Anteil in den frei drehbaren Imidazolium-Resten daher geringer ausfallen, als es in der nahezu planar fixierten Anordnung der Fall ist. Die energetische Lage des jeweiligen HOMOs nimmt mit steigender Anzahl an Substituenten wie zu erwarten ab. Eine generelle Aussage ist für die LUMOs (lowest unoccupied molecular orbital) nicht möglich, da es sich nicht in jedem Fall um ein Orbital mit π -Symmetrie handelt.

Um die Elektronendichte der Moleküle zu erhalten wurde eine *natural bond orbital* (NBO) Populationsanalyse^[85] durchgeführt. Aus den berechneten Molekülorbitalen werden an den entsprechenden Atomen im Molekül lokalisierte *natural orbitals* berechnet, die Atomorbitalen der einzelnen Atomen im Molekül entsprechen. Die Elektronendichte des Moleküls wird auf die entsprechenden Atome aufgeteilt und die Besetzung der Atomorbitale berechnet. Mit der Atomladung wird die *natural charge* erhalten, also die Atomladung jedes Atoms im Molekül. Summiert man nun bestimmte Atomladungen eines Fragments, erhält man eine Fragmentladung, in unserem Falle die des Cp-Rings. Die Ladung entspricht näherungsweise der relativen Elektronendichte im Vergleich zum Cp-Anion. Die

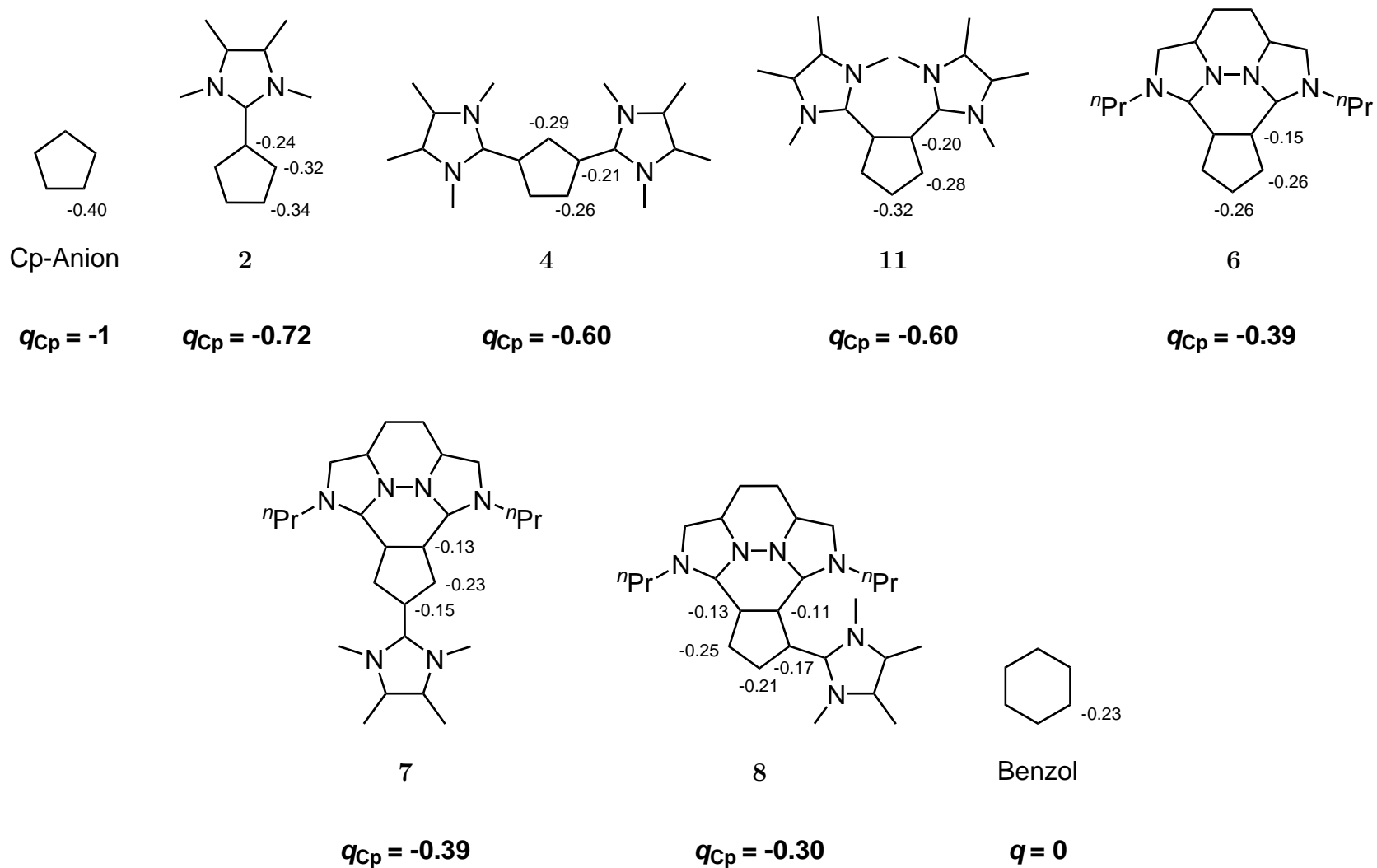


Abbildung 3.9: NBO-Populationsanalyse (BP86/def2-TZVP/ $\epsilon = 37.5$) des Cp-Anions, des Benzols, der Liganden **2**, **4**, **6**, **7**, **8** und des hypothetischen Liganden **11**. Neben der Atomladung der Cp-Kohlenstoffatome ist die Cp-Fragmentladung q_{Cp} dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Einfachbindungen dargestellt.

erhaltenen Atomladungen und Cp-Fragment-Ladungen sind in Abbildung 3.9 abgebildet. Als Referenzmolekül mit der relativen Elektronendichte von -1 wurde das Cp-Anion gewählt. Die berechnete Ladung des Cp-Fragments stimmt mit dem theoretischen Wert überein und die Atomladung des Kohlenstoffatoms beträgt -0.40. Alle Verbindungen, sowie das Benzol als neutrale Referenz, zeigen weniger negative Cp-Atomladungen und deutlich kleinere negative Cp-Fragmentladungen. Der frei drehbarer Imidazolium-Rest in **2** erniedrigt die Elektronendichte des Cp-Rings auf -0.72. Ein zweiter frei drehbare Imidazolium-Rest in **4** erniedrigt die Elektronendichte auf -0.60. Um den Einfluss auf das Substitutionsmuster zu untersuchen wurde die hypothetische 1,2-substituierte Verbindung **11** berechnet. Die gleiche Cp-Fragmentladung von -0.60 zeigt keine Änderung der Elektronendichte im Vergleich zu der 1,3-Substitution in **4**. Bereits in den Reaktivitätsstudien zeigte sich ein deutlicher Unterschied von Ligand **6**, mit planar-fixierten Imidazolium-Resten, im Vergleich zum Liganden **4**, mit frei drehbaren Resten. Die NBO-Analyse bestätigt diese Beobachtungen. Die Elektronendichte nimmt durch das planare System nochmals auf -0.39 ab. Diese Abnahme kann auf einen ausgeprägten -M-Effekt des π -Systems auf den Cp-Ring zurück geführt werden. Bei den frei drehbaren Imidazolium-Resten ist dieser Effekt durch die Rotation zeitlich gemittelt und sollte kleiner im Vergleich zum Effekt des planaren Restes ausfallen. Somit lässt sich der elektronenziehende Effekt der frei drehbaren Reste durch einen hauptsächlich induktiven Effekt erklären. Der dritte Substituent in der symmetrischen Verbindung **7** zeigt interessanterweise keine Änderung der Elektronendichte im Vergleich zu **6**. Wird der dritte Substituent an der zweiten möglichen Stelle eingeführt, wie es in Verbindung **8** der Fall ist, so nimmt die Elektronendichte auf -0.30 ab.

Durch Berechnung der Cp-Fragmentladung und der daraus entsprechenden Änderungen in der Elektronendichte im Cp-Ring ist es möglich diese mit der Reaktivität zu korrelieren. Der Einfluss eines frei drehbaren Imidazolium-Restes und des planar fixierten Systems ist deutlich anhand der berechneten Zahlen zu sehen. Durch die abnehmende Elektronendichte im Cp-Ring und die gleichzeitig zunehmende positive Gesamtladung des Liganden kann angenommen werden, dass die Koordination an Metallfragmente immer schwerer wird.

Für eine ausführlichere Diskussion, die berechneten Grenzorbinale-Energien und -Abbildungen, sowie der xyz-Koordinaten der berechneten Moleküle sei an dieser Stelle auf die Veröffentlichung verwiesen.

Electron-Deficient Imidazolium Substituted Cp Ligands and their Ru Complexes (*Veröffentlichung 1*)

F. Mazzotta, G. Zitzer, B. Speiser, D. Kunz

Chem. Eur. J. **2020**, *26*, 16291–16305.
DOI 10.1002/chem.202002801

3.4 Synthese der Ruthenocene

Ferrocene und Ruthenocene bieten sich für elektrochemische Untersuchungen an. Die $1e^-$ -Oxidation wurde reichlich untersucht.^[86] Aufgrund der Verfügbarkeit der Ruthenium-Halbsandwich-Komplexe wurden diese zur Synthese der Ruthenocene verwendet. Die übliche Salzmethathese mit den neutralen und kationischen Liganden stellt keine Option dar diese Metallkomplexe zu synthetisieren und eine Substitution von beispielsweise Chlorid-Liganden ist nicht bei allen Liganden zu erwarten. Als Vorstufe wurde daher $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$ gewählt. In den Reaktionen muss lediglich Acetonitril entfernt werden. Zusätzlich findet kein Anionen-Scrambling mit den Liganden statt, da diese ebenfalls als PF_6 -Salze vorliegen.

Um die Liganden vergleichen zu können, wurde zunächst das Pentamethylruthenocen $[\text{RuCp}^*\text{Cp}]$ (**12**) synthetisiert (Abbildung 3.10). Eine aufwändigere Synthese ausgehend von der Metallvorstufe $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}](\text{PF}_6)$ mit LiCp^* ist literaturbekannt.^[87] Mehrere Stunden Reaktionszeit und Kühlung der Lösung sind nötig. Startet man jedoch von $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$ und setzt dieses mit LiCp in Acetonitril um, ist bereits nach wenigen Minuten voller Umsatz mittels ^1H -NMR-Spektroskopie zu beobachten. Auch die isolierte Ausbeute und Reinheit sind vergleichbar.

Die Reaktion kann bei den Liganden **2** und **4** unter den gleichen Bedingungen durchgeführt werden. NMR-spektroskopisch kann in Acetonitril voller Umsatz beobachtet werden. Die erhaltenen kationischen Ruthenocene **13** und **14** sind, wie auch Komplex **12**, luftstabile Verbindungen. Die Unterschiede in den Donoreigenschaften macht sich also nicht in der Stabilität der Komplexe gegenüber Acetonitril, Sauerstoff und Luft bemerkbar.

Bei dem elektronenärmeren Liganden **6** stellt sich unter diesen Bedingungen ein Gleichgewicht ein, bei dem der freie Ligand **6** neben dem Komplex **15** und der Ru-Vorstufe vorliegt. Daher wurde zu Dichlormethan als Lösemittel gewechselt, aus welchem das Produkt kristallin ausfällt und das Gleichgewicht zum gewünschten Produkt verschiebt. Das Gleichgewicht konnte durch Auflösen des Feststoffes in deuteriertem Acetonitril NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die verringerte Elektronendichte des Liganden **6** wirkt sich durch die schwächere Metall-Cp-Bindung auf die Stabilität des Komplexes **15** aus.

Alle Komplexe **12-15** konnten in guten Ausbeuten und hoher Reinheit isoliert werden. Die η^5 -Koordination der Cyclopentadienylylide konnte zusätzlich durch die Molekülstrukturen

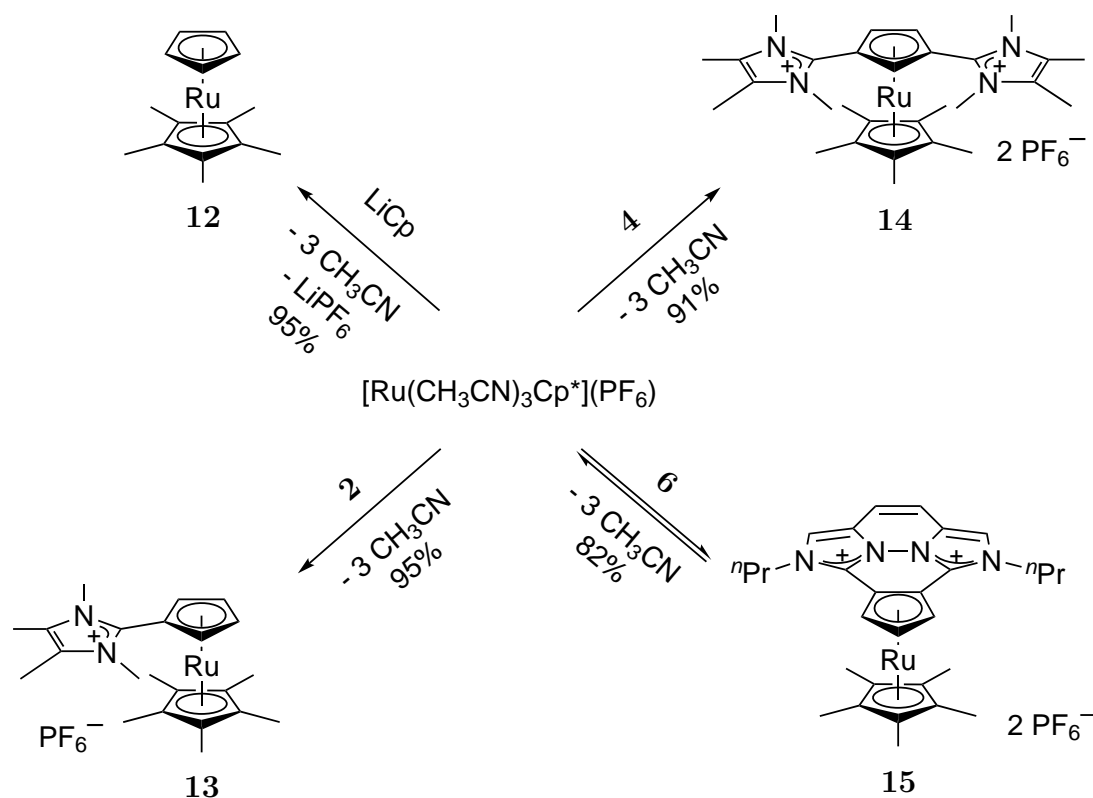


Abbildung 3.10: Synthese der Ruthenocene.

nachgewiesen werden.

Eine Koordination der dreifach-substituierten Liganden **7** und **8** konnte nicht beobachtet werden. Vermutlich reicht die Elektronendichte des Cp-Rings nicht mehr aus um die Acetonitril-Liganden zu substituieren. Im Allgemeinen entsprechen die Reaktivitäten der Liganden bei der Synthese der Ruthenocene dem beobachteten Trend aus den Reaktivitätsstudien und den entsprechenden berechneten Werten der Elektronendichte.

Für eine ausführlichere Diskussion, analytische Daten und Vorschriften zur Synthese der Verbindungen sei an dieser Stelle auf die Veröffentlichung verwiesen.

Electron-Deficient Imidazolium Substituted Cp Ligands and their Ru Complexes (*Veröffentlichung 1*)

F. Mazzotta, G. Zitzer, B. Speiser, D. Kunz

Chem. Eur. J. **2020**, *26*, 16291–16305.
DOI 10.1002/chem.202002801

3.5 Synthese der Gruppe-6-Carbonyl-Komplexe

Die Synthese von Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Tricarbonyl-Komplexen ausgehend von den Hexacarbonyl- oder Tris(acetonitril)tricarbonyl-Komplexen mit verschiedenen Cp- oder Benzol-Liganden ist gut untersucht.^[88–90] Über die CO-Valenzschwingungen lassen sich zudem Aussagen zur Donorstärke des Liganden treffen. Die Komplexe des Chroms sind im Vergleich zum Molybdän oder Wolfram am leichtesten zu synthetisieren. Die Bindungsstärke nimmt bei Aryl-Liganden und den höheren Homologen der Gruppe 6 zwar zu, jedoch steigt gleichzeitig die Labilität.^[91,92] Das führt unter Umständen zu Problemen in der Synthese entsprechender Komplexe.

Die reaktiveren Trisacetonitril-Vorstufen wurden statt den Hexacarbonyl-Komplexen für die folgenden Synthesen verwendet. Diese haben den Vorteil, dass kein gasförmiges CO entsteht und der Druck somit während der Reaktion nicht steigt oder für Druckausgleich gesorgt werden muss. Außerdem kann durch die erhöhte Reaktivität die Reaktion bereits bei Raumtemperatur durchgeführt und NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Anfangs wurden die Reaktionen in Acetonitril durchgeführt. Dabei wurden aber lange Reaktionszeiten oder keine Umsetzungen beobachtet, woraufhin zum schwach koordinierenden, polaren Dichlormethan als Lösemittel gewechselt wurde.

Mit dem Liganden **2** konnten in Dichlormethan die entsprechenden Cr-, Mo- und W-Komplexe **16** erhalten werden (Abbildung 3.11). Nach der Synthese können alle Komplexe in Acetonitril gelöst werden und auch nach einem Tag bei Raumtemperatur zeigen die ¹H-NMR-Spektren keine Signale des freien Liganden.

Einen deutlichen Unterschied in der Reaktivität zeigt Ligand **4**. Das entstandene Acetonitril muss mehrmals unter vermindertem Druck entfernt werden um vollen Umsatz zu erhalten. Auch hierbei lassen sich die Cr-, Mo- und W-Komplexe **17** synthetisieren. Anders als mit Ligand **2** zersetzen sich die Komplexe **17** in Acetonitril. Dabei dissoziiert der Ligand **4** im Fall von **17-Mo** und **17-W** direkt bei der Zugabe. Optisch ist eine Schwächung der intensiv gefärbten gelben Lösung zu beobachten. Im Fall von **17-Cr** dauert der Vorgang mehrere Wochen.

Zuletzt wurde der Ligand **6** mit den Metallvorstufen umgesetzt. Dabei bildet sich nur im Falle des Chroms der gewünschte Komplex **18**. Dieser ist in Dichlormethan nahezu unlöslich und fällt aus dem Reaktionsgemisch aus. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung war dagegen in Acetonitril möglich, wobei sich die Verbindung innerhalb mehrerer

3.5. SYNTHESE DER GRUPPE-6-CARBONYL-KOMPLEXE

Stunden zersetzt.

Da die Liganden eine ähnliche Löslichkeit wie die Metallkomplexe zeigen, ist es bei der Synthese entscheidend Vollumsatz zu erhalten, da dies die Aufarbeitung erheblich erleichtert. Durch die beschränkte Lösemittelauswahl ist eine Auftrennung eines Gemisches nur unter großen Ausbeuteverlusten möglich. Alle Komplexe **16-18** konnten so nach optimierter Synthese in guten Ausbeuten und hoher Reinheit isoliert werden. Einzig die Aufarbeitung von **18** führte auf Grund der geringen Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln und geringen Stabilität in polaren Lösemitteln zu einem Produkt mit geringerer Reinheit. Neben der NMR-Analytik konnte die η^5 -Koordination der Cyclopentadienylide anhand der durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen nachgewiesen werden.

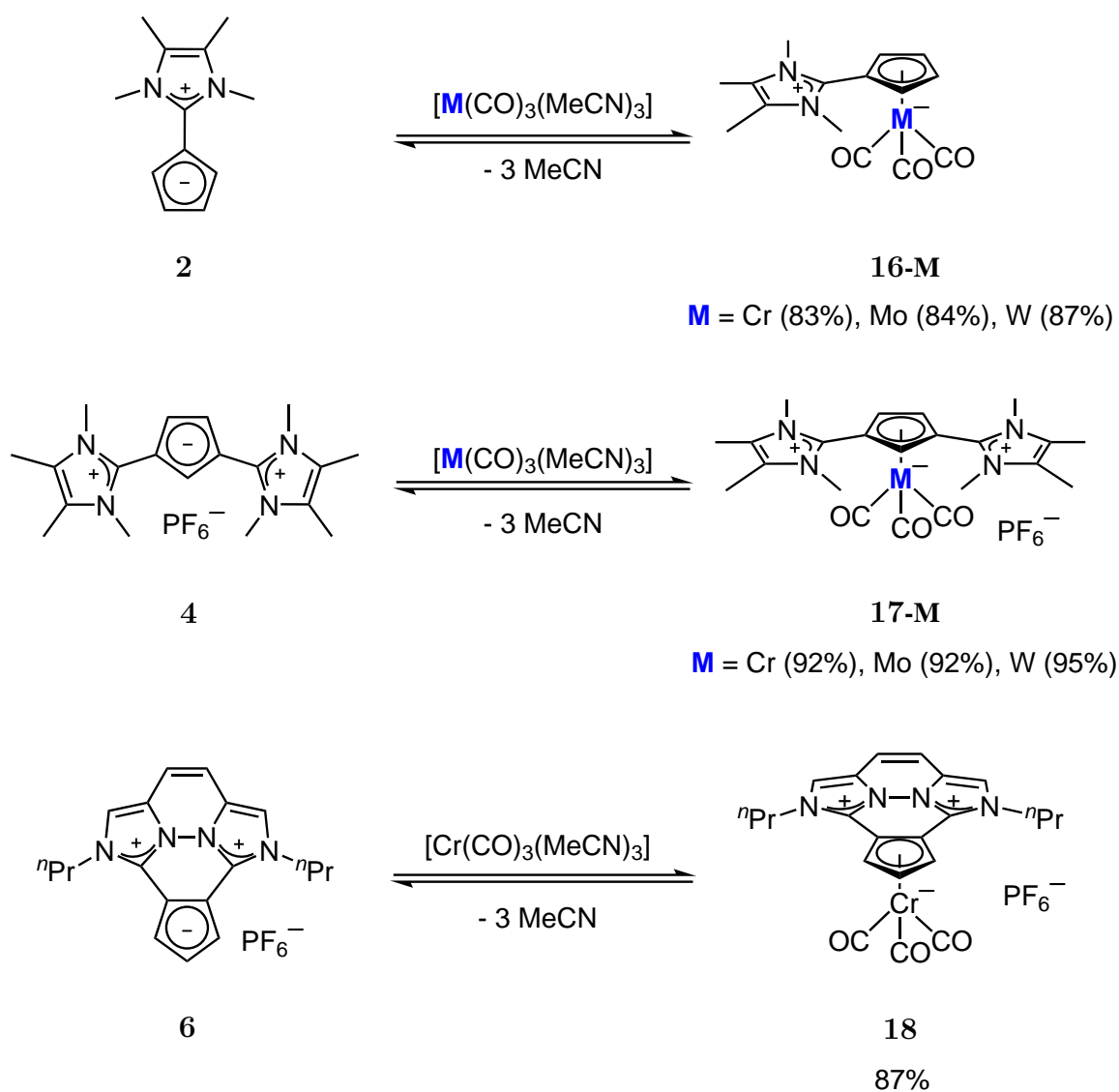


Abbildung 3.11: Synthese der Gruppe-6-Carbonyl-Komplexe.

Eine Koordination der dreifach-substituierten Liganden **7** und **8** konnte, wie auch bei den Ruthenocenen, nicht beobachtet werden. Der Einfluss der Imidazolium-Substituenten auf die Labilität der Komplexe gegenüber der Solvataion durch Acetonitril ist hier deutlich zu erkennen. Eine Möglichkeit die nicht zugänglichen Komplexe zu synthetisieren, wäre die Umsetzung der Liganden mit den entsprechenden Benzol-Tricarbonyl-Komplexen der Gruppe 6.

Für eine ausführlichere Diskussion, analytische Daten und Vorschriften zur Synthese der Verbindungen sei an dieser Stelle auf die Veröffentlichung verwiesen.

Group 6 Carbonyl Complexes of C-Ylidic Cp Ligands (*Veröffentlichung 2*)

F. Mazzotta, K. W. Törnroos, D. Kunz

Organometallics **2020**, *39*, 3590-3601.
DOI 10.1021/acs.organomet.0c00556.

3.6 Untersuchungen zu den Donoreigenschaften

Neben den theoretischen Berechnungen zur Elektronendichte der Liganden sollen hier zwei unabhängige experimentelle Methoden die Aussagen der Rechnungen stützen und gegebenenfalls quantifizieren. Zum einen wurden elektrochemische Untersuchungen der Liganden und der Ruthenocene durchgeführt und zum anderen wurden die CO-Valenzschwingungen der Carbonyl-Komplexe IR-spektroskopisch ermittelt.

3.6.1 Elektrochemische Untersuchungen

Die im Folgenden gezeigten elektrochemischen Untersuchungen wurden von *Zitzer* im Arbeitskreis *Speiser* durchgeführt. Für die ersten Messungen der Liganden und Ruthenocene wurden Acetonitril und Dichlormethan mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) als Leitsalz verwendet. Die Ruthenocene zeigten irreversible Cyclovoltammogramme, da nach der Oxidation die Ru(III)-Zentren die PF₆-Anionen angreifen.^[93] Da das Anion nicht nur als Leitsalz verwendet wurde, sondern das Gegenion der kationischen Ruthenocene darstellt, haben wir uns für eine *in situ*-Umsalzung entschieden. Da LiPF₆ nicht in Dichlormethan löslich ist, konnte durch Verwendung von Li[B(C₆F₅)₄] \cdot 2.5Et₂O als Leitsalz das PF₆-Anion in den Messungen direkt entfernt werden. Dadurch wurden für die Ruthenocene reversible Cyclovoltammogramme erhalten (Abbildung 3.12). Durch Addition von TBAPF₆ zu dem reversiblen System konnte das irreversible Verhalten reproduziert und bestätigt werden.

Die freien Liganden **2**, **4** und **6** weisen im Cyclovoltammogramm den erwarteten Trend auf. Mit geringerer Elektronendichte im Ring wird die Oxidation thermodynamisch ungünstiger und das Oxidationspotential steigt an. Hierbei ist das Oxidationspotential aber nicht ganz aussagekräftig, da die Lage bei irreversiblen Verhalten durch eine kinetische Komponente beeinflusst wird. Einzig der zweifach substituierte Ligand **4** zeigt in seiner unkoordinierten Form eine reversible Oxidation. Plausibel ist dabei die Entstehung eines Radikals, welches durch das π -System und die elektronenziehenden Reste elektronisch stabilisiert und sterisch abgeschirmt wird.

Der Trend der Oxidationspotentiale der Ruthenocene **12**, **13** und **14** ist mit dem der Liganden vergleichbar. Da sich die Potentialwerte von denen der Liganden stark unterscheiden, ist eine Oxidation des Metallzentrums anzunehmen. Die Oxidationspotentiale wurden zudem mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt. Zum einen durch Cyclovoltammetrie (CV) als die Mittelpunktspotentiale und zum anderen durch differentielle Puls-

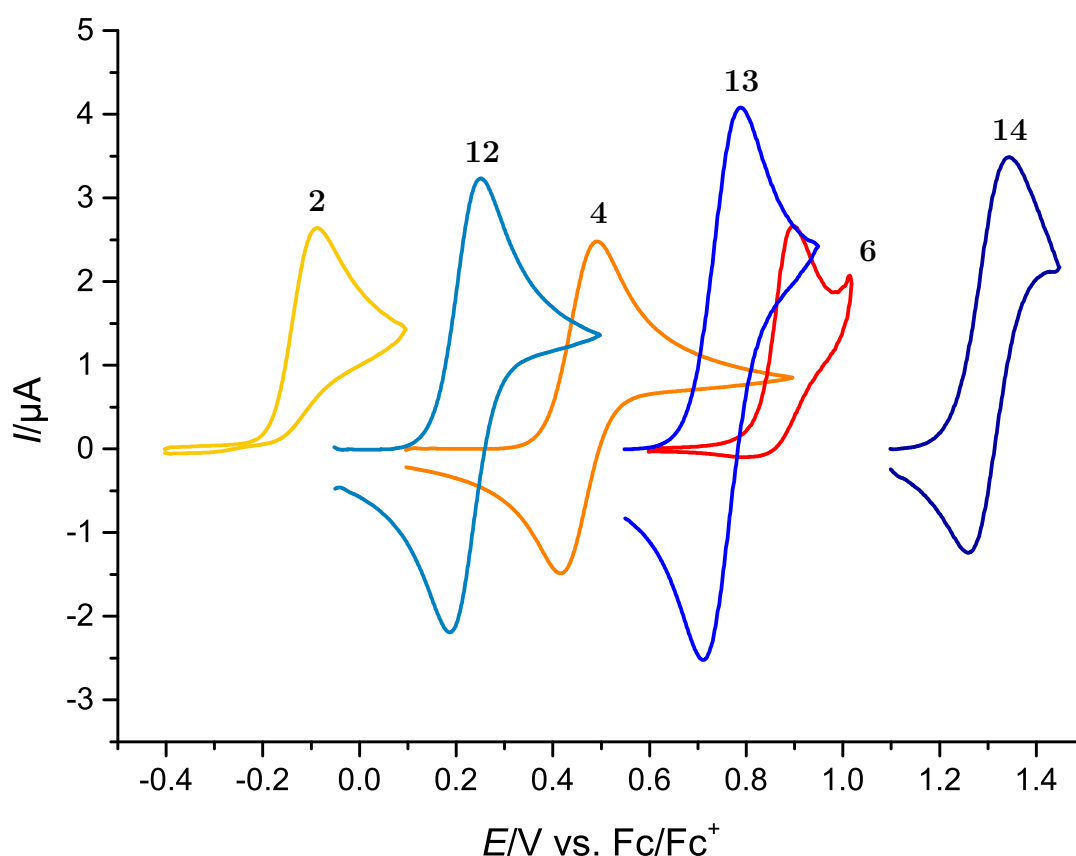


Abbildung 3.12: Cyclovoltammogramme der Liganden und Ruthenocene in Dichlormethan mit $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ als Leitsalz.

Voltammetrie (DPV) (Tabelle 3.2). Pro frei drehbarem Imidazolium-Substituenten ist ein Anstieg von ca. 0.5 V zu erkennen. Die geringere Elektronendichte im Cp-Ring führt bei einer Koordination zu einer geringeren Elektronendichte am Metallzentrum. Die Oxidation wird thermodynamisch ungünstiger und das Oxidationspotential steigt.

Tabelle 3.2: Oxidationspotentiale der Ruthenocene.

E°/V	12	13	14
CV	0.219 ± 0.003	0.749 ± 0.002	1.299 ± 0.002
DPV	0.219 ± 0.001	0.750 ± 0.002	1.301 ± 0.003

Der Komplex **15**, bei dem der Ligand **6** koordiniert ist, wird mit einem symmetrischen Oxidationspeak ohne nachfolgenden Reduktionspeak über 1.57 V beobachtet. Hier findet eine Deaktivierung der Elektrode durch eine mögliche Adsorption der Verbindung statt. Die Oxidation erfolgt bei höheren Potential im Vergleich zu **14**, jedoch lassen sich hier

keine genaueren Aussage treffen.

Als Vergleichskomplex wurde neben dem unsubstituierten Cp-Komplex **12** der Benzol-Komplex $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$ **19** unter gleichen Bedingungen gemessen. In Dichlormethan und Acetonitril mit TBAPF₆ als Leitsalz wurde das bekannte irreversible Verhalten beobachtet und die Oxidationspotentiale lagen wie erwartet höher als für **13**. In Dichlormethan mit $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ als Leitsalz konnte im Potentialfenster bis 1.7 V keine Oxidation beobachtet werden. Der Komplex wird sehr wahrscheinlich erst bei noch höheren Potentialen oxidiert, was die stärkere Donoreigenschaften der Liganden **2**, **4** und **6** im Vergleich zu Benzol verdeutlicht.

Die Reduktion der Liganden und Ruthenocene wurde in den meisten Fällen ebenfalls untersucht. Da im Potentialfenster von Dichlormethan keine Reduktion beobachtet werden konnte, wurden die Messungen in Acetonitril mit TBAPF₆ als Leitsalz durchgeführt. Dabei konnten die Liganden **4** (-3.145 V), **6** (-2.244 V) und die Ruthenocene **13** (-2.890 V), **14** (-2.775 V) und **19** (-2.599 V) irreversibel reduziert werden. Die Reduktionspotentiale bestätigen den erwarteten Trend. Mit sinkender Elektronendichte im Cp-Ring und am Metallzentrum wird die Reduktion thermodynamisch günstiger und das Reduktionspotential steigt. Wie erwartet ließ sich der Ligand **2** im Potentialfenster von Acetonitril nicht reduzieren und der Komplex **15** ist in Acetonitril nicht stabil.

Für eine ausführlichere Diskussion, analytische Daten und Vorschriften zur Durchführung der elektrochemischen Messungen sei an dieser Stelle auf die Veröffentlichung verwiesen.

Electron-Deficient Imidazolium Substituted Cp Ligands and their Ru Complexes (*Veröffentlichung 1*)

F. Mazzotta, G. Zitzer, B. Speiser, D. Kunz

Chem. Eur. J. **2020**, *26*, 16291–16305.
DOI 10.1002/chem.202002801

3.6.2 Carbonyl-Valenzschwingungen

Die synthetisierten Carbonyl-Komplexe eignen sich durch Messung der CO-Valenzschwingung für Vergleiche der Donoreigenschaften der entsprechenden Liganden.^[1] Die π -Elektronendichte in der M-CO-Bindung wird je nach Ligand beeinflusst, was Änderungen des Rückbindungsanteils zur Folge hat und somit die CO-Valenzschwingung in ihrer energetischen Lage ändert.^[94] Ein elektronenschiebender Ligand hat zur Folge, dass die Elektronendichte am Metallzentrum steigt und der Rückbindungsanteil erhört wird. Dadurch erniedrigt sich die C-O-Bindungsordnung, die C-O-Bindungsstärke, die C-O-Kraftkonstante und damit die Energie zur Anregung der Schwingung. Somit sinkt die Wellenzahl der CO-Bande. Bei schwächeren Donoren nimmt die Wellenzahl dementsprechend zu.

Im Folgenden werden nur die synthetisierten Chrom-Komplexe **16-Cr**, **17-Cr** und **18** verglichen. Da sich die Löslichkeit und Stabilität der Komplexe in verschiedenen Lösemitteln stark unterscheidet und eine Lösemittelabhängigkeit der Valenzschwingung zu erwarten ist, wurden für die Messungen verschiedene Lösemittel und Methoden gewählt (Tabelle 3.3). Neben der Bande für die symmetrische Valenzschwingung sind auch zwei Banden von asymmetrischen Moden in Lösung zu beobachten, welche aber zu einer breiten Bande überlagern. Im Festkörper wurden die zwei intensivsten Banden gewählt, da keine genaue Aussage über die Anzahl an Moden getroffen werden kann. Zum einfacheren Vergleich innerhalb eines Lösemittels oder einer Methode sind neben den gemessenen Werten die gemittelten Werte (CO_{av}) notiert. Um die gemittelten Werte in Lösung mit den Werten aus der DFT-Rechnung vergleichen zu können, wurde die energetisch niedrigere Bande, bestehend aus zwei Schwingungen, bei der Mittelung zweifach gewertet. Die gemittelten ATR-Werte sind schwerer zu vergleichen und wurden ohne Änderung der Gewichtung gemittelt.

Um die Donoreigenschaften besser einordnen zu können, wurde die Tabelle mit den Chrom-Komplexen des unsubstituierten Cp-Liganden **20** und des Benzols **21** erweitert. Vergleicht man nun die gemittelten Werte des jeweiligen Lösemittels, ist ein Trend von steigender Wellenzahl mit steigender Anzahl an Imidazolium-Resten zu erkennen. Ein frei drehbarer Imidazolium-Rest von **20** zu **16-Cr** und von **16-Cr** zu **17-Cr** sowie die Fixierung des planaren π -Systems von **17-Cr** zu **18** erhöhen die gemittelte Wellenzahl um jeweils ca. 20 cm^{-1} .

Da die Komplexe der Liganden **7** und **8** nicht synthetisiert werden konnten, wurden die Schwingungen der hypothetischen Komplexe **22** und **23** mittels DFT-Methoden (BP86/

Tabelle 3.3: IR(CO)-Valenzschwingung der Chromcarbonyl-Komplexe und die gemittelten Werte CO_{av} in cm^{-1} .

Lösemittel/ Methode	$[(\text{Benzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (21)	$[(\mathbf{8})\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{PF}_6)_2$ (23)	$[(\mathbf{7})\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{PF}_6)_2$ (22)	$[(\mathbf{6})\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{PF}_6)$ (18)
THF				
DCM	1971, 1892 ^[42] CO_{av} : 1918			
ATR				1934, 1812 CO_{av} : 1873
DFT	1949, 1890, 1890 CO_{av} : 1910	1929, 1885, 1870 CO_{av} : 1895	1925, 1878, 1873 CO_{av} : 1892	1913, 1860, 1852 CO_{av} : 1875

Lösemittel/ Methode	$[(\mathbf{4})\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{PF}_6)$ (17-Cr)	$[(\text{Ph}_3\text{PCp})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (24)	$[(\mathbf{2})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (16-Cr)	$[(\text{Cp})\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{CoCp}_2]$ (20)
THF			1914, 1809 CO_{av} : 1842	1900, 1782 ^[95] CO_{av} : 1821
DCM	1926, 1826 CO_{av} : 1859	1913, 1806 ^[47] CO_{av} : 1842	1910, 1799 CO_{av} : 1836	
ATR	1911, 1794 CO_{av} : 1852		1890, 1766 CO_{av} : 1828	
DFT	1896, 1837, 1834 CO_{av} : 1856	1890, 1827, 1820 CO_{av} : 1846	1887, 1822, 1814 CO_{av} : 1841	1873, 1789, 1788 CO_{av} : 1817

def2-TZVP, $\epsilon = 9.14$) berechnet. Diese reihen sich sehr gut in den Trend ein. Im Vergleich zu Benzol sind die Donoreigenschaften der Liganden stärker.

Ein Vergleich mit anderen Cyclopentadienyliden ist nicht so einfach möglich, da in der Literatur unterschiedliche Lösemittel verwendet wurden. Der Chrom-Komplex des *Ramirez*-Ylids (Ph_3PCp) **24** in Dichlormethan zeigt energetisch höher liegende Schwingungen als der Chrom-Komplex **16-Cr**. Daher lässt sich für den Ligand **2** eine höhere Donorstärke verzeichnen als für das Ramirez-Ylid.

Zusammenfassend lassen sich sowohl die experimentellen Daten der elektrochemischen Untersuchungen als auch der CO-Valenzschwingung sehr gut mit den berechneten Daten für die Elektronendichte und der Reaktivität der Liganden **2**, **4** und **6** korrelieren.

Für eine ausführlichere Diskussion, analytische Daten und die xyz-Koordinaten der Moleküle sei an dieser Stelle auf die Veröffentlichung verwiesen.

Group 6 Carbonyl Complexes of C-Ylidic Cp Ligands (*Veröffentlichung 2*)

F. Mazzotta, K. W. Törnroos, D. Kunz

Organometallics **2020**, *39*, 3590-3601.
DOI 10.1021/acs.organomet.0c00556.

3.7 Unveröffentlichte Ergebnisse

3.7.1 Scandium-Komplexe

Die Anzahl an Cp-Liganden mit unterschiedlichster Substituenten ist auch in der Scandium-Chemie recht vielfältig. Oft enthalten die Liganden sterisch anspruchsvolle und elektronschiebende Reste, welche die Metall-Cp-Bindung stärken und oftmals zusätzlich eine chelatisierende Funktionalität tragen.^[96–98] Dies ist notwendig um die Stabilität und Starrheit der Komplexe zu gewährleisten und um die hohe Oxophilie des Scandium(III)-Ions zu unterdrücken. *Sundermeyer* gelang es den bisher einzigen Scandium-Komplex mit einem chelatisierenden Cyclopentadienylphosphazen-Liganden zu erhalten, welcher als Phosphonium-Cyclopentadienylid (*P*-Ylid) mit chelatisierender Funktionalität angesehen werden kann.^[99] Scandium-Komplexe die nur ylidische Cp-Liganden ohne weitere Funktionalität tragen sind bisher unbekannt. Mit dem Ziel erste Metallkomplexe und potentielle Katalysatoren mit Imidazolium-Cyclopentadienyliden (*C*-Ylid) zu synthetisieren wurde der elektronenreichste Vertreter **2** gewählt. Der Ligand wurde mit $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$ in Acetonitril und Dichlormethan umgesetzt. Dabei zeigte sich erneut die Auswirkung der schwachen Metall-Cp-Bindung anhand der Ausbildung eines Gleichgewichtes in Gegenwart von anderen Donor-Liganden, wie beispielsweise Acetonitril oder das in der Reaktion frei gesetzte Tetrahydrofuran. Neben dem Liganden **2** liegen die Scandium-Vorstufe, der Sc-Halbsandwich-Komplex **25** und das kationische Scandocen **26** mit dem Tetrachloroscandat-Gegenion nebeneinander in Lösung vor (Abbildung 3.13).

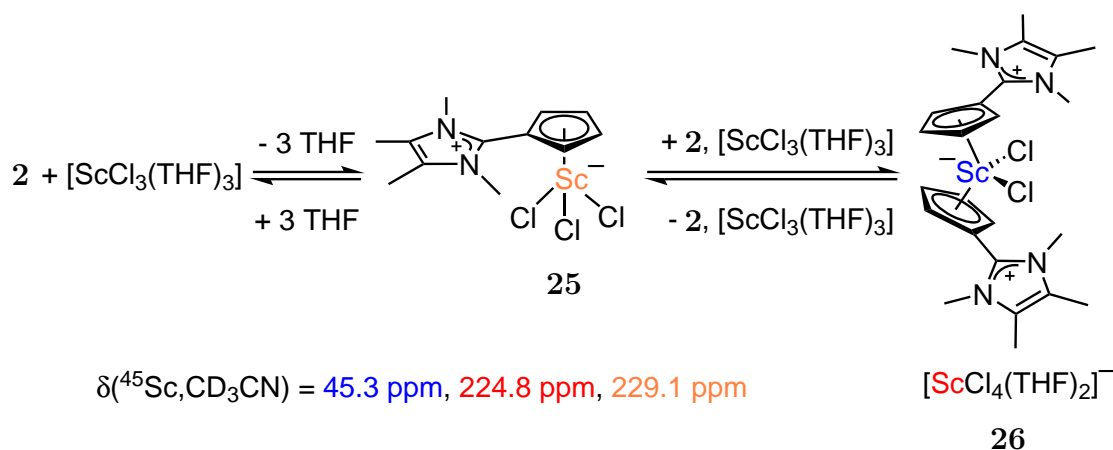


Abbildung 3.13: Gleichgewicht des Liganden **2** mit $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$.

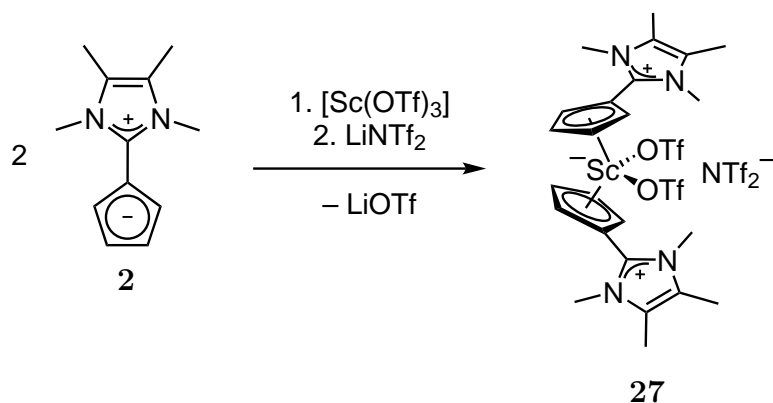
Das Gleichgewicht kann in Dichlormethan durch Ausfällung von LiCl mit LiNTf_2 auf die Seite des Scandocens **26** verschoben werden. Ein Vollumsatz ist aber weiterhin nicht zu beobachten. In Acetonitril wurden VT-Messungen durchgeführt. Bei höherer Temperatur

bildet sich dabei vermehrt der Halbsandwich-Komplex **25**. Wird die Lösung abgekühlt, so verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Scandium-Vorstufe und des kationischen Scandocens **26** mit Tetrachloroscandat-Gegenion.

Neben einem ^1H -EXSY-Experiment, welches den Austausch der Liganden zwischen dem freien Liganden **2** und den Komplexen **25** und **26** zeigt, konnte erstmals ein ^{45}Sc -EXSY-Experiment in Lösung erfolgreich aufgenommen werden. Dieses zeigt den Austausch des Tetrachloroscandats mit dem Halbsandwich-Komplex **25**. Die beiden EXSY-Experimente sind in diesem Falle komplementär. Vor allem der große Shift der ^{45}Sc -NMR-Verschiebung des Halbsandwichkomplexes **25** zum Scandocen **26** ist bemerkenswert.

Die NMR-Signale der Gleichgewichtsmischung konnten und mussten für den Halbsandwich-Komplex **25**, das Scandocen **26** und das Tetrachloroscandat durch gezielte Synthese der Verbindungen zugeordnet werden, da $^1\text{H},^{45}\text{Sc}$ -korrelierte Spektren ohne Kopplung der Kerne ungeeignet sind. Die gezielte Synthese des Halbsandwich-Komplexes **25** ist in Dichlormethan durch Entfernen des entstandenen Tetrahydrofurans unter vermindertem Druck möglich. Ausgehend vom isolierten Halbsandwich-Komplex **25** und einem weiteren Äquivalent des Liganden **2** sowie LiNTf_2 als Chlorid-Abstraktor ist die selektive Bildung des Scandocens **26** in Lösung möglich. Versuche die Verbindung zu isolieren resultierten in Gemischen mit dem Halbsandwich-Komplex **25**. Beide Verbindungen wurden eindeutig anhand ihrer Molekülstruktur, welche durch Röntgenstrukturanalyse ihrer Einkristalle erhalten wurde, aufgeklärt. Das Tetrachloroscandat konnte als Lithium-Salz durch Lösen von LiCl und $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$ in Tetrahydrofuran röntgenkristallographisch nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch konnte das ^{45}Sc -NMR-Signal der LiCl - und $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$ -Mischung in Acetonitril reproduziert werden, welches auch im Gleichgewicht zu finden ist.

Mit Scandiumtriflat sind die erhaltenen Daten nicht so eindeutig. NMR-spektroskopisch lässt sich von einer 1:1-Mischung von Ligand **2** und $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$ in Acetonitril vermutlich ein Halbsandwich-Komplex detektieren, welcher jedoch bei Kristallisationsversuchen lediglich ein Öl bildet. Versetzt man das Gemisch mit einem weiteren Äquivalenten Ligand **2** erhält man wieder ein dynamisches System mit mehreren Verbindungen im Gleichgewicht, welche nicht zugeordnet werden können. In Dichlormethan lässt sich mit unterschiedlicher Stöchiometrie eine Spezies reproduzieren. Eine Charakterisierung schlug erneut auf Grund von Ölbildung fehl. Die Verbindung konnte jedoch mit zwei Äquivalenten **2** und einem Äquivalent LiNTf_2 als das entsprechende Scandocen **27** in Dichlormethan reproduziert werden (Abbildung 3.14).

Abbildung 3.14: Bildung des Scandocens **27** ausgehend von $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$.

Mit dem NTf_2^- -Anion konnte die Verbindung auch kristallisiert und so die Molekülstruktur röntgenkristallographisch aufgeklärt werden. Die Tendenz Öle oder ionische Flüssigkeiten zu bilden liegt bei dem ionischen Charakter der Verbindungen nahe. Durch Variation der Anionen kann das Problem in manchen Fällen gelöst werden.

Die geringe Stabilität früher Übergangsmetallkomplexe durch die schwächere Metall-Cp-Bindung konnte durch die Bildung von Gleichgewichten beobachtet werden. Obwohl alle verwendeten Lösemittel getrocknet und entgast, die Glasgeräte ausgeheizt und die verwendete Lösemittelmenge auf ein Minimum reduziert wurde, konnte man die Protonierung des Liganden und die hohe Empfindlichkeit der Komplexe anhand der Signale der entsprechenden Diene NMR-spektroskopisch beobachten. Durch Spuren von Wasser, der hohen Oxophilie von Scandium und der Basizität von **2** zersetzten sich vermutlich die Komplexe. Eine Abtrennung der ionischen Verunreinigung erweist sich auf Grund der beschränkten Lösemittelauswahl und der sehr ähnlichen Löslichkeit als schwierig. Die Kristallisation ist zudem nicht immer als Aufreinigungsmethode zugänglich.

Für eine ausführlichere Diskussion, analytische Daten und ergänzenden DFT-Rechnungen sei an dieser Stelle auf das Manuskript im Anhang verwiesen.

An Ylidic Cp Ligand and its Scandium Complexes in Equilibrium (*Manuskript*)

F. Mazzotta, D. Kunz

In Bearbeitung.

3.7.2 Synthese eines Silylen-verbrückten Liganden

In meiner Masterarbeit konnte der Ligand **2** mit Methyljodid alkyliert und die Nucleophilie der Verbindung gezeigt werden. Die Reaktion ist nicht selektiv und ein Gemisch aus Edukt, einfach und zweifach alkylierter Spezies wird erhalten.^[54] Um zwei Liganden **2** zu verbrücken wurde in einem NMR-Experiment in deuteriertem Acetonitril ein Äquivalent Diiodmethan zugegeben. Nach fünf Tagen sind die Signale von **2** nicht mehr im ¹H-NMR-Spektrum zu sehen, jedoch verbleibt ca. ein halbes Äquivalent Diiodmethan in Lösung. Eine genaue Zusammensetzung des Produktgemisches wurde nicht ermittelt. Neben den möglichen CH₂I-substituierten Isomeren könnte auch **2** protoniert vorliegen. Verbindung **2** wurde ebenfalls mit Dichlordimethylsilan in deuteriertem Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei 65 °C konnten nur Spuren von neuen Signalen detektiert werden. Der Ansatz wurde nicht weiter verfolgt, da kein gewünschtes Produkt zu beobachten war.

Die nukleophile Substitution scheint daher keine geeignete Wahl zur Verknüpfung zweier Cp-Derivate zu sein. Ein alternativer Weg ist die Synthese des verknüpften Diens **28** ausgehend von LiCp und Dichlordimethylsilan und die Synthese des daraus folgenden unsubstituierten Li-Cyclopentadienid-Komplexes **29** durch Deprotonierung mit *n*-BuLi (Abbildung 3.15). Nachfolgend wird **29** mit dem Chlorimidazoliumsalz **3** umgesetzt (Abbildung 3.16).^[100]

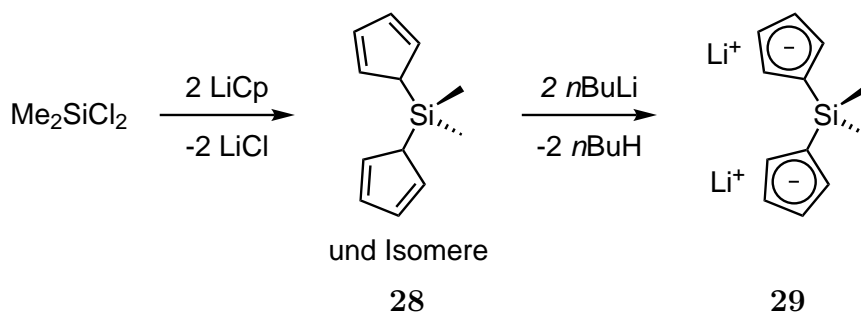


Abbildung 3.15: Synthese des bekannten Silylen-verknüpften Cp-Liganden **29**.

Die literaturbekannte Verbindung **29** wurde hierfür mit zwei Äquivalenten des Chlorimidazoliumsalzes **3** und zwei Äquivalenten LiHMDS als sterisch anspruchsvolle Base über Nacht bei -30 °C in Tetrahydrofuran umgesetzt. Die Lösung färbte sich braun und als Produkt konnte der gewünschte Ligand **30** im farblosen Bodensatz NMR-spektroskopisch detektiert werden. Die überstehende Lösung wurde abgenommen und der Feststoff mit kaltem Tetrahydrofuran gewaschen. Die Synthese und Isolierung wurde aus zeitlichen Gründen nicht weiter optimiert.

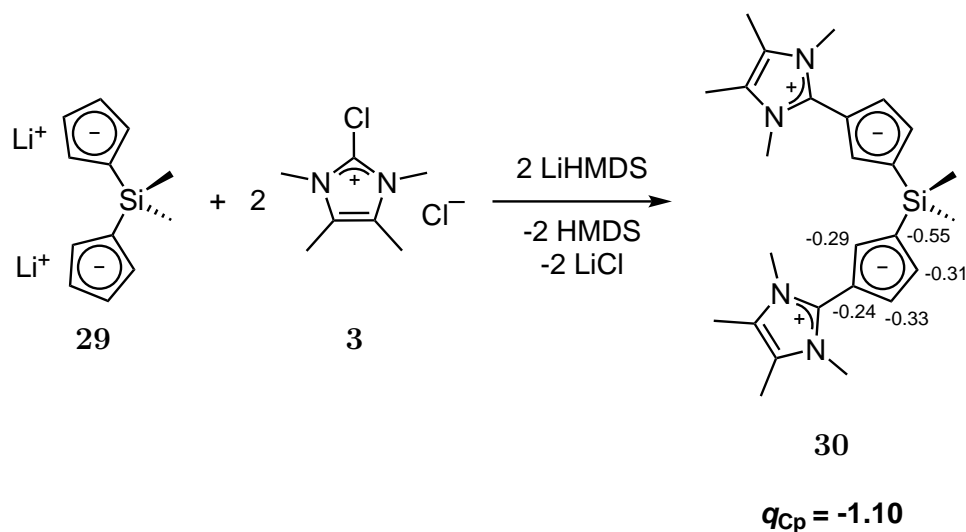


Abbildung 3.16: Syntheseroute zur Darstellung des Silylen-verbrückten Liganden **30**. Die Cp-Kohlenstoff-Atomladungen sowie die Cp-Fragmentladung q_{Cp} aus der NBO-Populationsanalyse (BP86/def2-TZVP/ $\epsilon = 37.5$) sind zusätzlich dargestellt.

Der Bodensatz wurde in deuteriertem Dimethylsulfoxid gelöst um eventuelles LiCl neben dem Liganden **30** zu detektieren. Im ^7Li -NMR-Spektrum ist auch der erwartete Peak bei -1.0 ppm zu sehen, der LiCl zugeordnet werden kann. Eine Koordination des Liganden **30** an das Lithium-Kation kann dagegen nicht festgestellt werden, da kein Signal mit der charakteristischen chemischen Verschiebung eines Li-Halbsandwichkomplexes bei ca. -6 ppm zu beobachten ist. Eine Entfernung von LiCl durch Extraktion von **30** mit unpolaren Lösemitteln wie Toluol schlug aufgrund seiner geringen Löslichkeit fehl.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Bodensatzes zeigt die erwarteten Signale eines zweifach substituierten Cp-Liganden (Abbildung 3.17). Eine Unterscheidung zwischen 1,2- und 1,3-Substitution am Cp-Ring ist anhand des NMR-Spektrums nicht möglich. Ein pseudo-Triplett bei 6.29 ppm und zwei Multipletts bei 6.10 - 6.09 ppm und 6.07 - 6.06 ppm weisen auf die chemisch verschiedenen Cp-Protonen hin. Die Signale der frei drehbaren Imidazolium-Substituenten werden bei 3.64 ppm (NCH_3) und 2.18 ppm (CCH_3) detektiert. Die beiden Methyl-Gruppen am Silicium-Atom können dem Singulett bei 0.21 ppm mit ^{29}Si -Satelliten zugeordnet werden. Das $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HSQC-Experiment zeigt Kopplungen des Signals des Siliciumatoms (^{29}Si : -24.0 ppm) zu dem Signal der direkt gebundenen Methyl-Gruppen und zu den Signalen der Cp-Protonen.

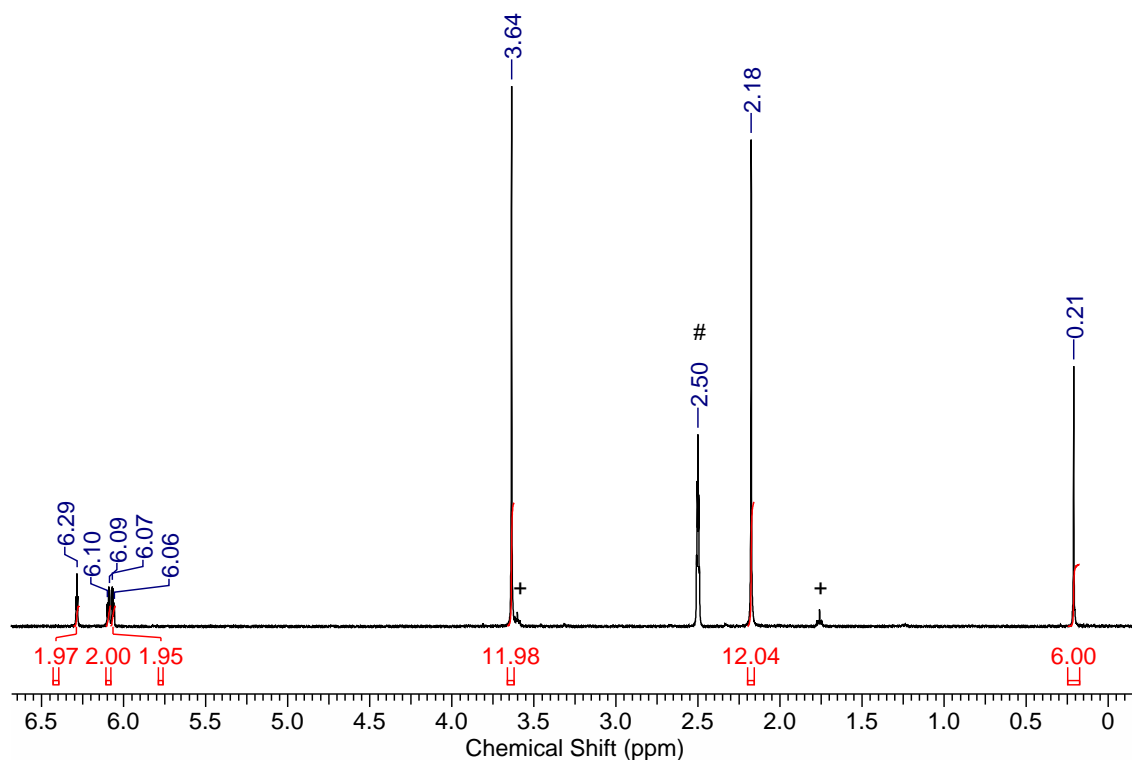


Abbildung 3.17: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ #) des Silylen-verbrückten Liganden **30** (Tetrahydrofuran +).

Die NBO-Populationsanalyse des Liganden **30** zeigt einen deutlichen Anstieg der Cp-Fragmentladung durch die Verknüpfung im Vergleich zum unverbrückten Liganden **2** von -0.72 auf -1.10. Somit wird der elektronenziehende Effekt des Imidazolium-Substituenten durch die elektronenschiebende Dimethylsilylen-Einheit nicht nur kompensiert, sondern im Vergleich zum unsubstituierten Cp wird die Elektronendichte im Cp-Ring sogar erhöht. Bemerkenswert ist hierbei die stark erhöhte Atomladung des direkt am Silicium gebundenen Cp-Kohlenstoffs von -0.55. Die im Folgenden diskutierte Reaktivität des Liganden **30** gegenüber Wasser und Dichlormethan könnte hiermit erklärt werden.

Aus einer Tetrahydrofuran-Lösung von **30** bildeten sich nach mehreren Tagen farblose, würfelförmige Einkristalle, die röntgenkristallographisch vermessen wurden. Mit der daraus erhaltenen Molekülstruktur konnte das 1,3-Substitutionsmuster nachgewiesen werden (Abbildung 3.18). Die Imi-Cp-Bindungslänge von **30** (C1-C6 1.428(2) Å) ist vergleichbar mit der des unverknüpften Liganden **2** (C1-C6 1.430(3) Å). Ebenso sind die Bindungslängen des Cp-Fragments vergleichbar.

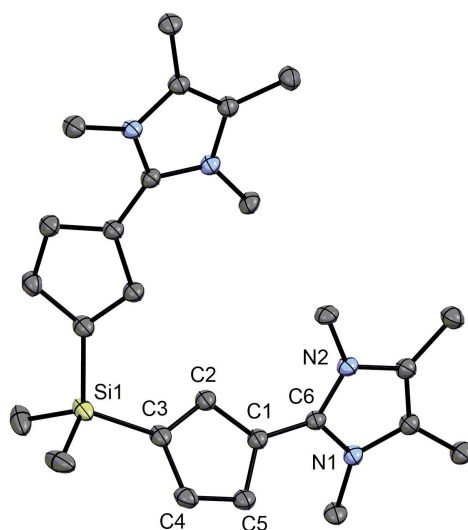
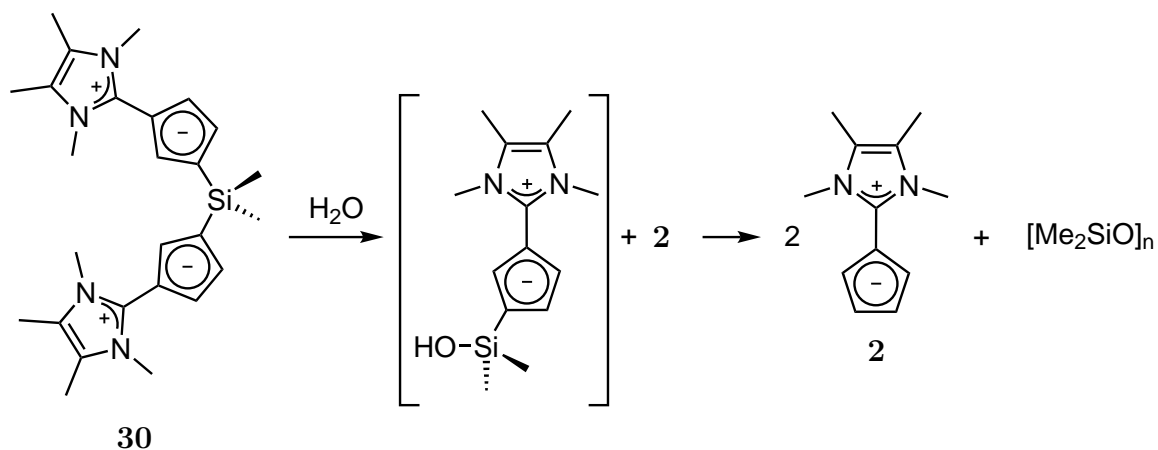
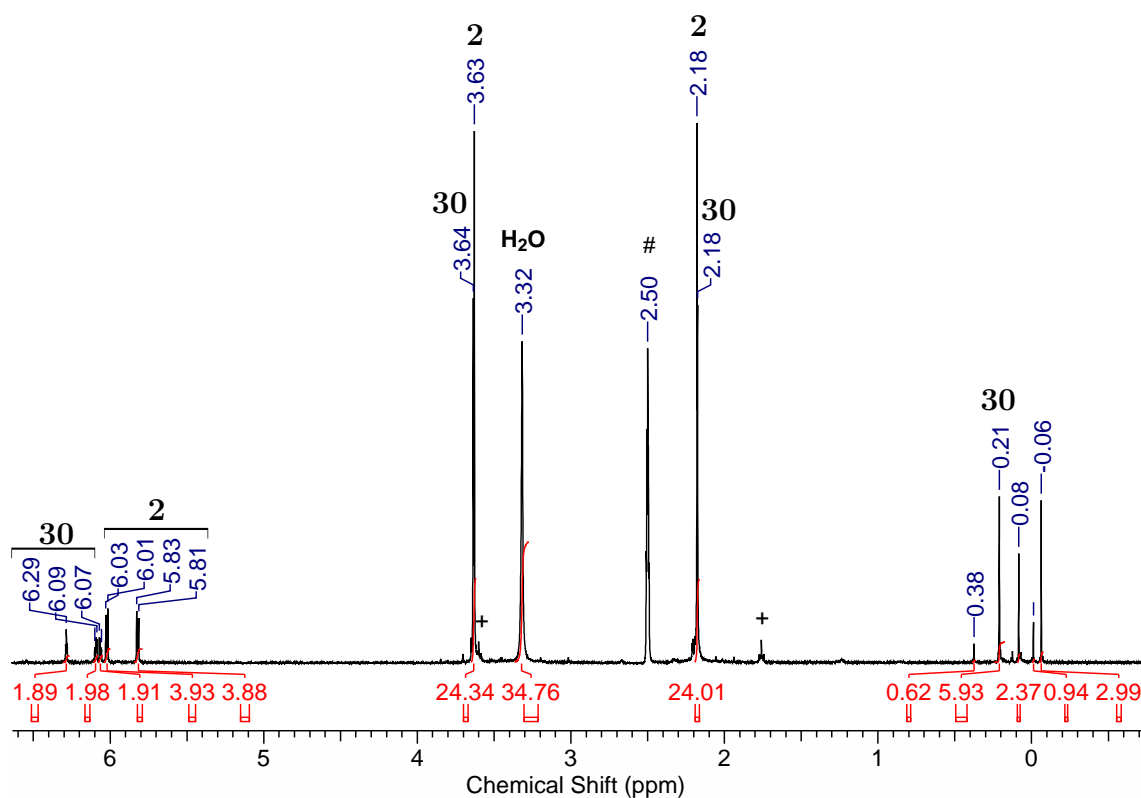


Abbildung 3.18: Molekülstruktur von **30** (ORTEP-Darstellung, 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C6 1.428(2), C1-C2 1.425(2), C2-C3 1.404(2), C3-C4 1.435(2), C4-C5 1.386(2), C1-C5 1.426(2), Si1-C3 1.849(1), N1-C6-N2 105.7(1), C5-C1-C2 107.2(1), C1-C2-C3 109.2(1), C2-C3-C4 106.2(1), C3-C4-C5 109.8(1), C4-C5-C1 107.7(1), N1-C6-C1-C5 17.2. Die Längen und Winkel sind für das zweite Fragment im Molekül aus Symmetriegründen identisch.

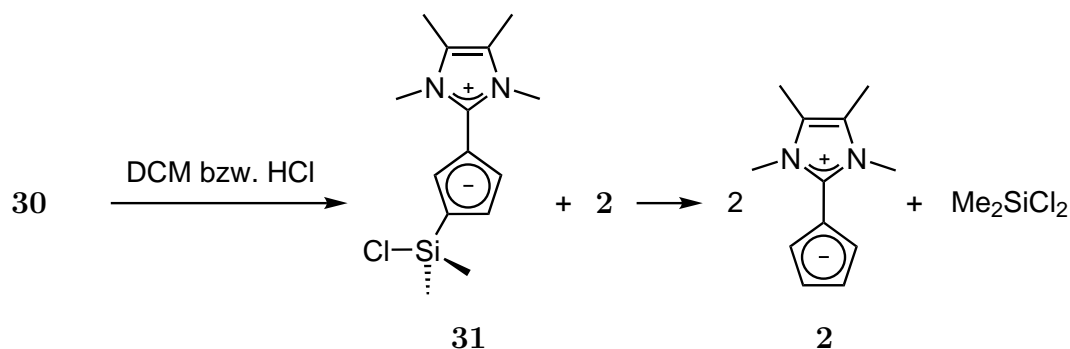
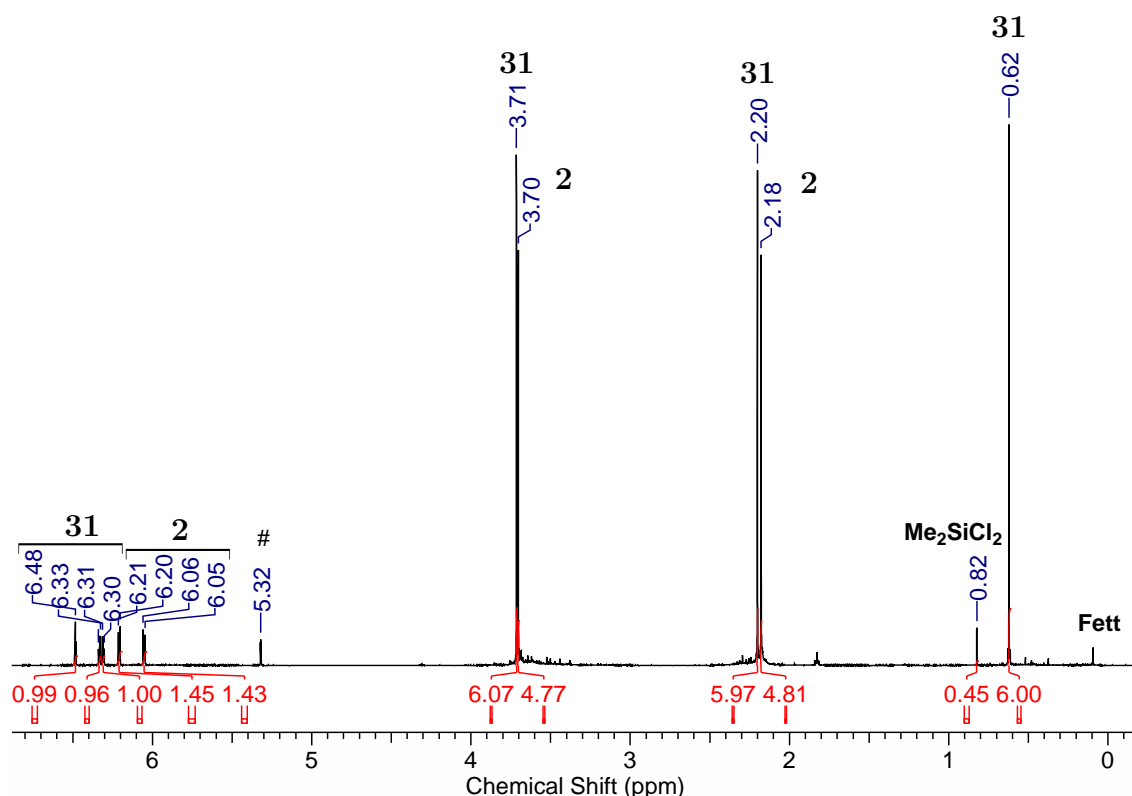
Die Reaktion von **30** mit Wasser führt, anders als bei den Liganden **2**, **4**, **6-8** zur Zersetzung. Der Versuch die Verbindung **30** massenspektrometrisch nachzuweisen lieferte im ESI-Spektrum unter nicht-inerten Bedingungen nur das Signal der protonierten Spezies 2H^+ . Auch die Lagerung einer DMSO-Lösung von **30** unter nicht-inerten Bedingungen zeigt die Bildung des Liganden **2** (Abbildung 3.19). Im Bereich der chemischen Verschiebung der Silylen-Gruppe sind bei 0.38 ppm, 0.08 ppm und -0.06 ppm im ^1H -NMR-Spektrum Abbau-Produkte zu sehen, bei denen es sich möglicherweise um Siloxane unterschiedlicher Ringgröße handelt (Abbildung 3.20). Geht man von einer Protonierung von **30** durch Wasser und nachfolgender Abspaltung von **2** durch OH^- aus, sollte eine Zwischenstufe mit einer Cp-Einheit und einer OH-Gruppe am Siliciumatom entstehen. Diese ist aber während der Zersetzung nicht zu beobachten und muss daher schnell unter Bildung der Endprodukte zerfallen. Ein endgültiger Beweis für die Bildung der Polysiloxane steht noch aus. So könnte die Probe massenspektrometrisch untersucht werden.

Die Extraktion von **30** aus dem LiCl-haltigen Feststoffgemisch ist mittels Dichlormethan möglich, da kein ^7Li -NMR-Signal für LiCl in deuteriertem Dichlormethan detektiert wird. Die Reaktivität des Liganden **30** gegenüber Dichlormethan oder von *in situ* gebildetem

Abbildung 3.19: Mögliche Zersetzung des Liganden **30** durch Hydrolyse.Abbildung 3.20: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ #) des erhaltenen Gemisches ausgehend vom Silylen-verbrückten Liganden **30**, Wasser und Tetrahydrofuran +.

Chlorwasserstoff scheint jedoch ebenfalls erhöht zu sein (Abbildung 3.21). Kühlung und Lichtausschluss scheinen während der Versuchsdurchführung notwendig zu sein.

Der Ligand **30** zersetzt sich innerhalb von drei Tagen zu **2** und einer weiteren Spezies. Die Reaktion kann ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt werden (Abbildung 3.22). Diese zusätzliche Spezies **31** zeigt ein Verhältnis von Silylen-, Imidazolium- und Cp-Fragment

Abbildung 3.21: Zersetzung des Liganden **30** in Dichlormethan.Abbildung 3.22: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) der erhaltenen Zerfallsprodukte nach Lösen des Silylen-verbrückten Liganden **30** in Dichlormethan.

von 1:1:1 und weist ein Substitutionsmuster eines zweifach substituierten Cps auf. Die Cp-Protonen werden im Spektrum als pseudo-Triplett bei 6.48 ppm (H-2) und zwei Multipletts bei 6.34-6.33 ppm (H-4) und 6.31-6.30 ppm (H-5) beobachtet. Die Signale der Imidazolium-Substituenten werden bei 3.71 ppm (CCH_3) und bei 2.20 ppm (NCH_3) detektiert. Einen Shift in der chemischen Verschiebung weist das Signal der Methyl-Gruppen am Siliciumatom auf. Das Signal wird bei 0.62 ppm detektiert und liegt im Vergleich zum Liganden **30** um 0.4 ppm tieffeldverschoben. Das ^{29}Si -Signal bei 15.4 ppm im Vergleich zum Signal von **30** bei -23.1 ppm stark tieffeldverschoben (Abbildung 3.23). Aufgrund der

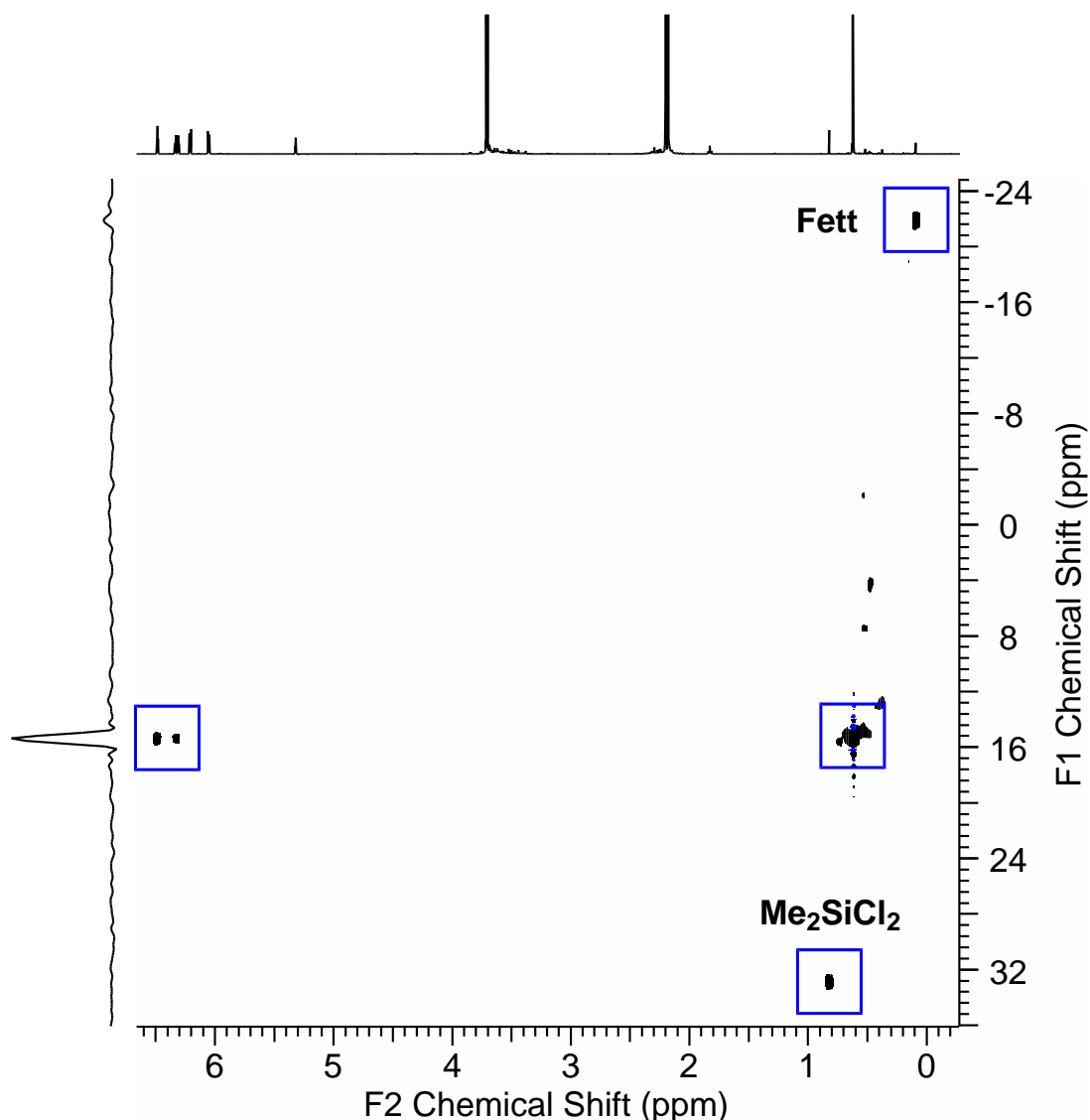


Abbildung 3.23: ^1H , ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum der erhaltenen Zerfallsprodukte nach Lösen des Silylen-verbrückten Liganden **30** in Dichlormethan.

starken Änderung der Signale am Siliciumatom ist eine Substitution naheliegend. Nach neun Tagen Reaktionszeit können zusätzlich Signale von Dichlordimethylsilan beobachtet werden, was durch Vergleich der Reinsubstanz (^1H : 0.82 ppm, ^{29}Si : 32.8 ppm) bestätigt wurde. Den NMR-Daten zur Folge ist das Zwischenprodukt **31** höchst wahrscheinlich die Verbindung mit einem Chlorid- und einem Imidazolium-Cp-Substituenten am Silicium. Weitere Abbauprodukte konnten nicht beobachtet werden.

Die Verbrückung des Liganden **2** konnte erfolgreich durchgeführt werden und der entsprechende Ligand **30** identifiziert werden. Die Silylen-Brücke erweist sich dabei als sehr hydrolyseempfindlich. Eine stabilere Verbindung könnte durch die Einführung einer Kohlenstoff-

3.7. UNVERÖFFENTLICHTE ERGEBNISSE

basierten Brücke, wie beispielsweise Methylen, erhalten werden. Darüber hinaus könnten Liganden synthetisiert werden, welche einen elektronenreichen Cp-Ring und nur einen elektronenarmen, schwächeren Imidazolium-substituierten Cp-Ring enthalten.

3.7.3 Titan- und Zirconium-Komplexe

Die Synthese und Reaktivität von Titanocen- und Zirconocendichlorid mit unverbrückten und verbrückten Cp-Liganden ist gut untersucht.^[101,102] Anwendung finden diese Komplexe in der katalytischen Olefin-Polymerisation.^[103] Die entsprechenden *ansa*-Metallocene weisen meist eine Methylene- oder Silylen-Brücke auf, welche großen Einfluss auf die Sterik und Elektronik und somit auf die katalytische Aktivität des Komplexes hat.^[56,104] Der Fokus wurde daher auf die Synthese entsprechender Komplexe mit Imidazolium-substituierten Cp-Liganden gelegt um den Unterschied in der Reaktivität zu den literaturbekannten Komplexen zu untersuchen. Für die Imidazolium-substituierten Metallkomplexe wird eine erhöhte *Lewis*-Acidität und somit eine gesteigerte Aktivität in der Katalyse erwartet.

3.7.3.1 Ti-Komplexe mit Ligand **2**

Zur Synthese von Titankomplexen mit Imidazolium-substituierten Liganden wurde **2** mit $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$ in deuteriertem Dichlormethan umgesetzt. Die Lösung färbte sich nach Zugabe von zwei Äquivalenten **2** rot und ein rotes Öl bildete sich langsam. Freies Tetrahydrofuran in der Dichlormethan-Lösung spricht für eine Umsetzung der Titanvorstufe, jedoch besteht der Hauptbestandteil der Reaktionsmischung aus dem freien Liganden **2**, neben kleineren Mengen der protonierten Spezies 2H^+ . Das ^1H -NMR-Spektrum des roten Öls in deuteriertem Tetrahydrofuran zeigt neben den Signalen des freien Liganden **2** ebenfalls keine definierten Produktsignale. Ein weiterer Ansatz wurde mit zusätzlich zwei Äquivalenten LiNTf_2 durchgeführt um eine Chlorid-Abstraktion und so die Koordination von **2** zu begünstigen. Die Lösung färbt sich hierbei rot und ein heller Feststoff, bei dem es sich vermutlich um LiCl handelt, fällt aus. Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigt Signale eines Produktgemisches, bei dem der Anteil an freiem Liganden deutlich geringer ausfällt. In beiden Fällen konnte nicht das gewünschte Produkt identifiziert werden.

Mit der Titan-Halbsandwich-Vorstufe $[\text{CpTiCl}_3]$ und dem Liganden **2** konnte in Dichlormethan eine Umsetzung zum Titanocen **32** beobachtet werden (Abbildung 3.24). Die Lösung färbte sich rot und ^1H -NMR-spektroskopisch konnte ein Gemisch beobachtet werden. Neben einer Spezies, die breite CpH-Signale des gewünschten Titanocens **32** aufweist, sind Signale des freien Liganden zu beobachten (siehe Anhang). Durch Zugabe eines Äquivalents LiNTf_2 zum Reaktionsgemisch konnte der vermutete Komplex als Hauptprodukt erhalten werden (siehe Anhang). Da nach Fällung von LiCl weniger freier Ligand in der Mischung vorhanden ist, könnte zuvor ein Gleichgewicht vorliegen. Aus den Reaktionsgemischen mit und ohne LiNTf_2 scheidet sich durch Übersichten mit Pentan ein rotes Öl

3.7. UNVERÖFFENTLICHTE ERGEBNISSE

ab. Im Falle des Gemisches mit LiNTf_2 bilden sich nach mehreren Tagen rote Kristalle, welche als Komplex **32** mit NTf_2 -Gegenion identifiziert wurden.

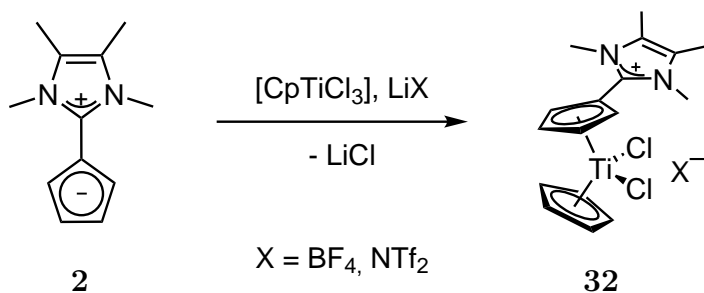


Abbildung 3.24: Bildung des Titanocens **32**.

Der Ansatz wurde mit LiBF_4 als Additiv wiederholt. Nach Zugabe des Lithiumsalzes bildete sich aus der Lösung ein roter kristalliner Feststoff, welcher röntgenkristallographisch als **32** mit BF_4 -Gegenion identifiziert werden konnte. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.25 dargestellt. Da sich die Bindungssituation des NTf_2 -Salzes nicht signifikant von der des BF_4 -Salzes unterscheidet, wurde auf eine gesonderte Diskussion verzichtet.

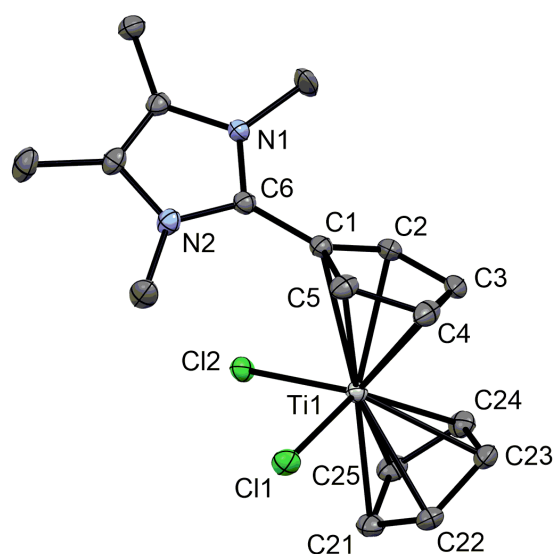


Abbildung 3.25: Molekülstruktur von **32** (ORTEP-Darstellung, 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das BF_4 -Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ti1-C1 2.499(1), Ti1-C2 2.411(1), Ti1-C3 2.375(1), Ti1-C4 2.334(1), Ti1-C5 2.438(1), Ti1-C21 2.374(1), Ti1-C22 2.380(1), Ti1-C23 2.362(1), Ti1-C24 2.344(1), Ti1-C25 2.377(1), Ti1-ImiCp_{centroid} 2.090, Ti1-Cp_{centroid} 2.039, Ti-Cl1 2.3658(4), Ti-Cl2 2.3457(4), C1-C6 1.458(2), N1-C6-N2 107.1(1), N1-C6-C1-C2 34.7.

Die η^5 -Koordination des Imidazolium-substituierten Liganden **2** ist bestätigt. Der unsubstituierte Cp-Ligand zeigt im Mittel C_{Cp} -Ti-Abstände von 2.367 Å und einen Abstand des Metallzentrums zum berechneten Mittelpunkt des Cp-Rings (Ti1-Cp_{centroid}) von 2.039 Å. Der gemittelte Ti-C-Abstand zum Imidazolium-substituierten Liganden ist um 0.044 Å länger und beträgt 2.411 Å. Auch der Ti-Abstand zum berechneten Mittelpunkt des Cp-Liganden ist um 0.051 Å länger und liegt bei 2.090 Å. Das unsubstituierte Titanocendichlorid weist im Mittel C_{Cp} -Ti-Abstände von 2.370 Å und einen gemittelten Abstand des Metallzentrums zum berechneten Mittelpunkt des Cp-Rings (Ti1-Cp_{centroid}) von 2.059 Å auf.^[105] Die kationische Ladung als auch die schwächeren Donoreigenschaften haben eine Verlängerung der Ti-Cp-Bindungslängen zur Folge. Dies ist mit der erwarteten Schwächung der Metall-Cp-Bindungsstärke im Einklang. Die *N*-Methyl-Gruppe des Imidazolium-Restes, welche auf die Chlorido-Liganden gerichtet ist, zeigt einen Cl-H-Bindungsabstand von 2.642 Å (zu Cl1) und 2.966 Å (zu Cl2), was im Festkörper auf Chlor-Wasserstoff-Wechselwirkungen schließen lässt.

Das ¹H-NMR-Spektrum des roten, kristallinen Feststoffs in deuteriertem Acetonitril zeigt scharfe Signale der Cp-Protonen des koordinierten Cp-Ylids bei 6.88-6.86 ppm und 6.80-6.97 ppm sowie des unsubstituierten Cps bei 6.78 ppm (Abbildung 3.26). Im Vergleich zu den entsprechenden unkoordinierten Liganden sind die Cp-Signale um ca. 1 ppm tief-

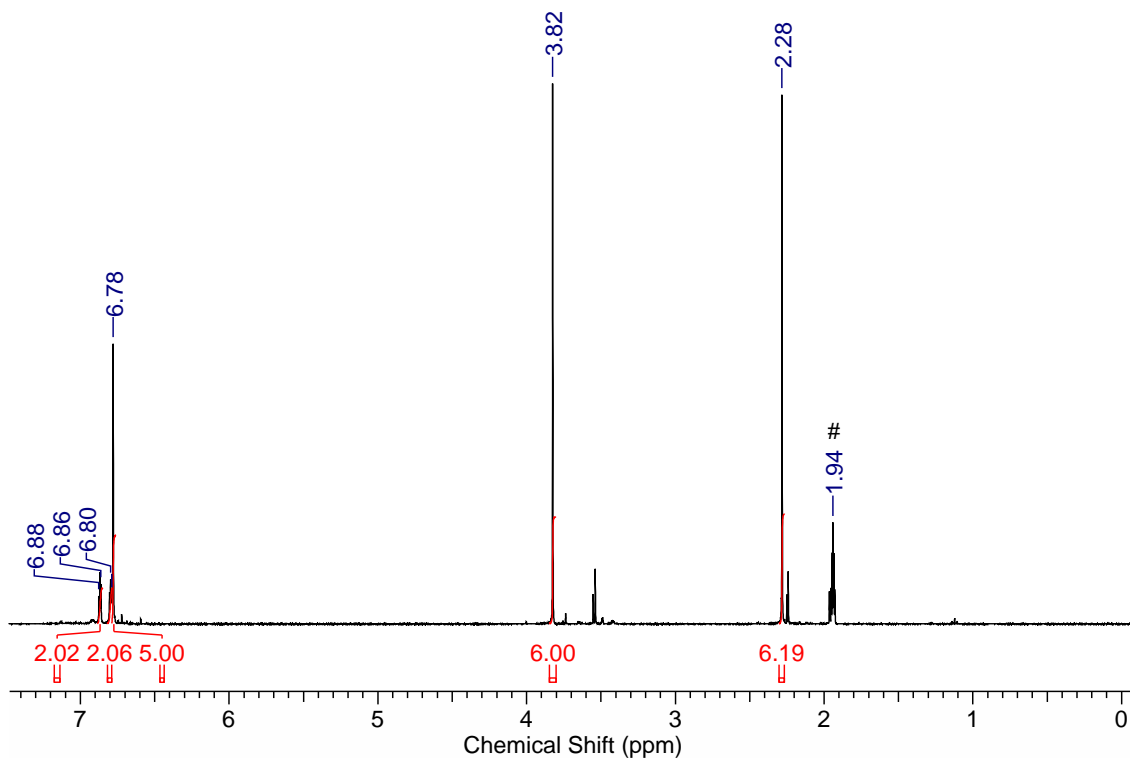


Abbildung 3.26: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₃CN #, D1 = 15 s) des Titanocens **32**.

feldverschoben und bestätigen die Koordination an das Metallzentrum. Das Integral des Signals des unsubstituierten Cp-Liganden fällt unter den normalen Messbedingungen ($D1 = 1\text{ s}$) durch die längere Relaxationszeit der Cp-Wasserstoffkerne geringer aus. Für ein aussagekräftigeres Spektrum wurde der Delay $D1$ auf 15 s erhöht. Jedenfalls ist der Komplex in Acetonitril stabil.

Nach ersten Isolierungsversuchen des Komplexes **32** wurde NMR-spektroskopisch erneut die protonierte Spezies 2H^+ . Die Polarität scheint ähnlich dem des Produktes zu sein. Die Isolierung und Aufreinigung sollte daher weiter optimiert werden. Die Wahl des Gegenions beeinflusst, wie erwartet, die Kristallisation der Verbindung und könnte für die gezielte Aufarbeitung weiter variiert werden.

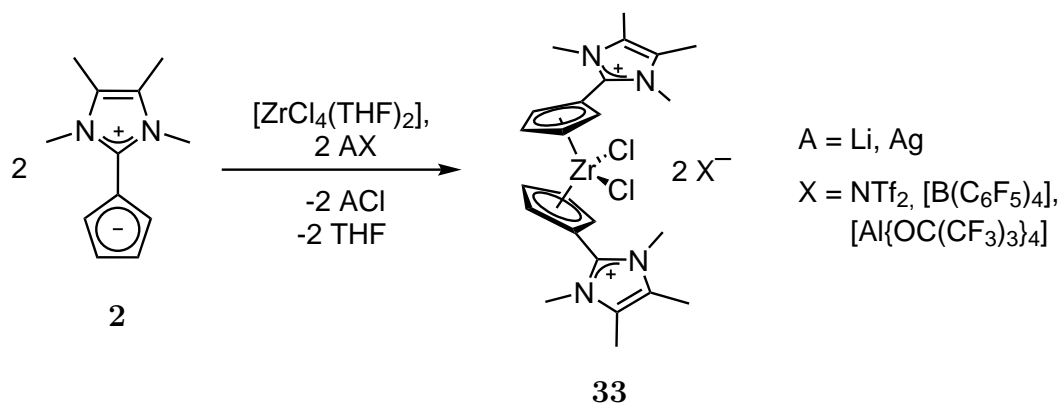
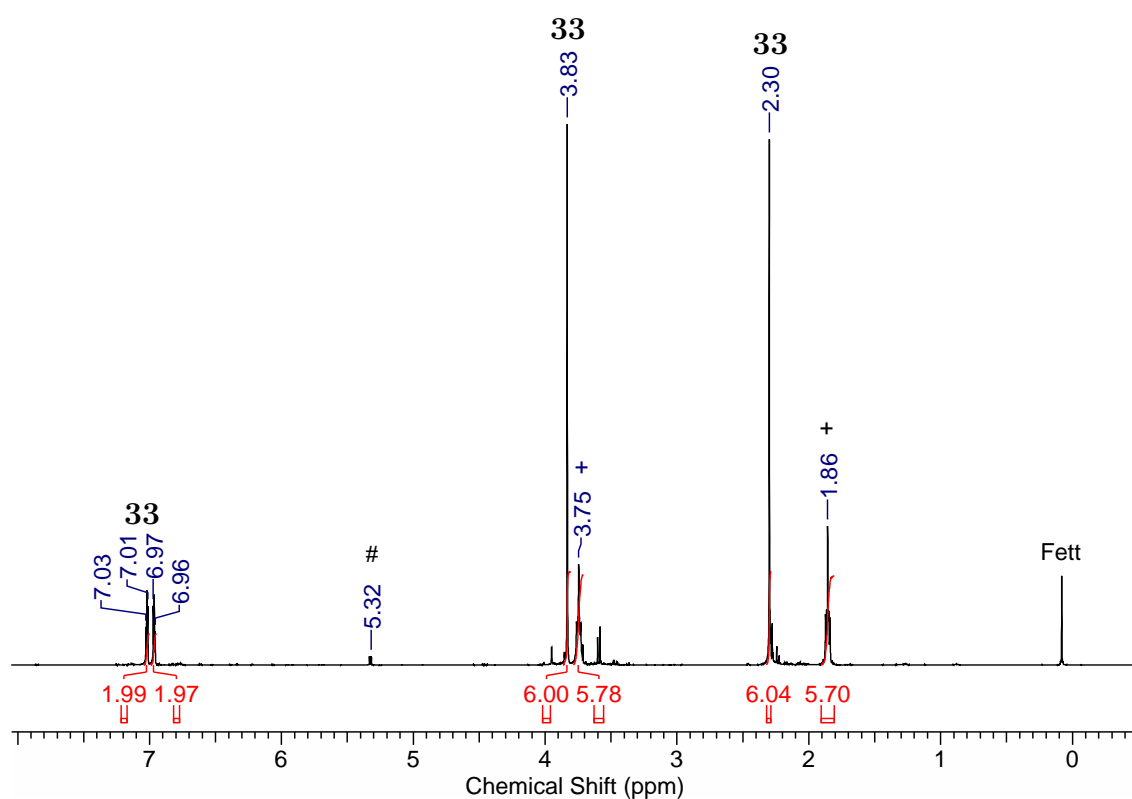
Durch Aktivierung von **32** mit Methylaluminoxan könnte der Einfluss der Aktivität in der Polymerisation eines Imidazolium-Substituenten untersucht werden. Durch die erhöhte *Lewis*-Acidität durch den schwächeren Cp-Liganden kann ein positiver Einfluss erwartet werden. Die Umsetzung zum entsprechenden *Tebbe*-Reagenz wäre denkbar. Aufgrund der begrenzten Zeit konnte dieser Aspekt nicht mehr durchgeführt werden.

3.7.3.2 Zr-Komplexe mit Ligand 2

Die ersten Ansätze mit $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ wurden ebenfalls mit zwei Äquivalenten **2** und zwei Äquivalenten LiBF_4 in deuteriertem Dichlormethan durchgeführt. Die Lösung färbt sich braun und ein ebenfalls brauner Feststoff fällt aus. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Signale des freien Liganden **2** und der protonierten Spezies. Nach weiteren 16 h bei 40°C ist lediglich der Anteil an protonierter Spezies gestiegen. Der freie Ligand und LiBF_4 sind daher nicht in der Lage einen Chlorido-Liganden zu substituieren.

Aus diesem Grund wurde die Reaktion mit den stärkeren Chlorid-Abstraktoren LiNTf_2 , $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ wiederholt (Abbildung 3.27). Die Lösung färbt sich durch die Umsetzung braunrot und ein Feststoff fällt aus. Im Falle der Li-Salze ist dieser farblos und bei dem Ag-Salz beige. ^1H -NMR-spektroskopisch sind in allen Fällen Signale einer klar definierten Spezies in der Lösung, neben nur sehr kleinen Mengen des protonierten Liganden 2H^+ und zwei Äquivalenten freiem Tetrahydrofuran, zu beobachten (Abbildung 3.28).

Aufgrund der verwendeten Stöchiometrie und der erhaltenen NMR-Signale wird die Struktur des Zirconocens **33** postuliert. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **33** zeigt im Vergleich zum freien Liganden um 0.8 ppm tieffeldverschobene Signale der Cp-Protonen

Abbildung 3.27: Bildung des Zirconocens **33** mit verschiedenen Anionen.Abbildung 3.28: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂ #) des postulierten Zirconocens **33** (Tetrahydrofuran +).

bei 7.03-7.07 ppm (m) und 6.97-6.96 ppm (m). Dies weist auf eine Koordination des Cp-Fragments an ein Metallzentrum hin. Die Methyl-Gruppe am Stickstoff wird als Singulett bei 3.83 ppm und die Methyl-Gruppe am Kohlenstoff als Singulett bei 2.30 ppm detektiert. Für eine Erfolgreiche Umsetzung sprechen die Signale von Tetrahydrofuran im Spektrum.

Die Verbindung konnte weder als NTf₂- noch als [B(C₆F₅)₄]-Salz durch Überschichten der Dichlormethan-Lösung mit Pentan kristallisiert werden. Die Versuche führten auch

3.7. UNVERÖFFENTLICHTE ERGEBNISSE

bei Lagerung des Gemisches bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Bildung eines Öls. Als $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ -Salz wird ein amorpher Feststoff erhalten, sodass eine Aufklärung der Struktur röntgenkristallographisch nicht möglich ist. An Luft ändert sich die Farbe einer Lösung von **33** sehr schnell von rotbraun zu gelbbraun und ^1H -NMR-spektroskopisch sind Signale des protonierten Liganden zu sehen. Weitere Stabilitätstests in anderen Lösemitteln wurden nicht durchgeführt. In unpolareneren Lösemitteln, wie beispielsweise Toluol, ist die Verbindung nicht löslich.

Bei Verwendung des Ag-Krossing-Salzes $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ sind im ^1H -NMR-Spektrum mehr Signale von Verunreinigungen zu sehen (siehe Anhang). Diese könnten mit der Reduktion des Silber-Kations durch den Cp-Liganden **2** erklärt werden. In einem separaten Ansatz wurde daher der Ligand **2** in Dichlormethan mit dem Ag-Salz umgesetzt. Dabei fiel ein brauner unlöslicher Feststoff aus, bei dem es sich höchstwahrscheinlich um elementares Silber handelt. Ein Ag-Cp-Komplex konnte dabei nicht beobachtet werden.

Um das zum Titanocen **32** analoge Zirconocen zu synthetisieren wurde der Ligand **2** in einer Versuchsreihe mit $[\text{CpZrCl}_3]$ zunächst stöchiometrisch umgesetzt. NMR-spektroskopisch lassen sich in deuteriertem Tetrahydrofuran und Dichlormethan neben dem freien Liganden erhebliche Mengen an protonierter Spezies 2H^+ detektieren. Signale des gewünschten Produktes werden nicht detektiert. Ein ähnliches Gemisch wurde in deuteriertem Tetrahydrofuran einer stöchiometrischen Umsetzung mit einem zusätzlichen Äquivalent LiBF_4 , beziehungsweise LiNTf_2 zur Chlorid-Abstraktion erhalten. Auch mit einem Äquivalent LiBF_4 in deuteriertem Dichlormethan konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Die erste erfolgreiche Umsetzung zum Zirconocen **34** konnte in Dichlormethan mit einem zusätzlichen Äquivalent LiNTf_2 erzielt werden (Abbildung 3.29).

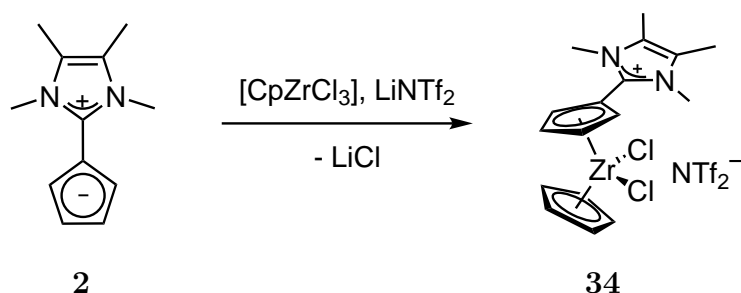


Abbildung 3.29: Bildung des Zirconocens **34**.

Da erneut erhebliche Mengen protonierter Spezies 2H^+ im Gemisch vorhanden sind wurde die Reaktion mit zwei Äquivalenten Ligand **2** und zwei Äquivalenten LiNTf_2 als NMR-Experiment wiederholt (Abbildung 3.30). ^1H -NMR-spektroskopisch werden zwei charak-

teristische Multipletts des Liganden um ca. 1 ppm tieffeldverschoben bei 7.01-7. ppm und 6.96-6.95 ppm detektiert. Dies deutet sehr stark auf eine Koordination des Liganden an das Metallzentrum hin. Das Signal des unsubstituierten Cp-Liganden wird bei 6.49 ppm und die Signale der Methyl-Gruppen werden bei 3.82 ppm und 3.30 ppm als Singulett detektiert. Da die Reaktion mit einem Überschuss an Ligand **2** durchgeführt wurde, ist dieser im Gemisch noch vorhanden. Die protonierte Spezies 2H^+ hat sich nach wie vor gebildet.

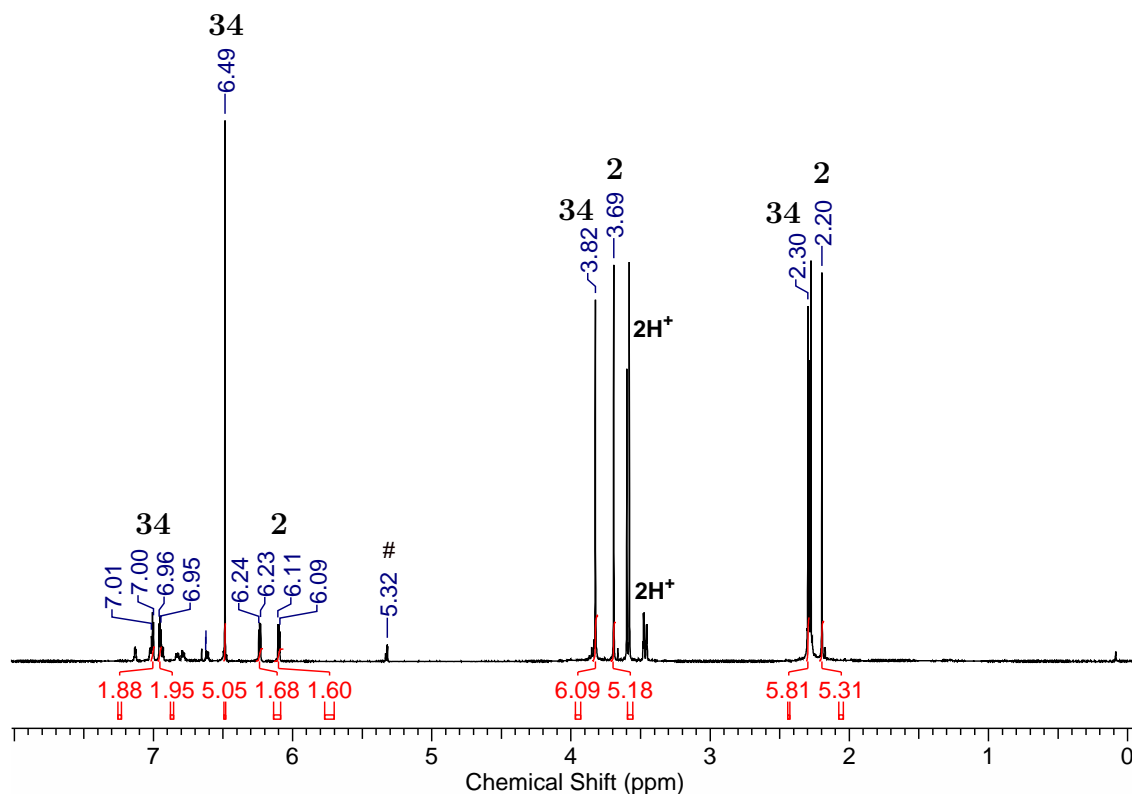


Abbildung 3.30: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) des postulierten Zirconocens **34** und des freien Liganden **2**. Die restlichen Signale können den beiden Isomeren der protonierten Spezies 2H^+ zugeordnet werden.

Ein möglicher Grund für den sehr großen Anteil an protoniertem Liganden könnte der Transport der luftempfindlichen Verbindung $[\text{CpZrCl}_3]$ unter nicht geeigneten Bedingungen sein. So wurde die eigentlich farblose Verbindung als brauner Feststoff in einer normalen Glasflasche von *Sigma-Aldrich* geliefert. Die Reaktionen sollten daher mit reinem $[\text{CpZrCl}_3]$ wiederholt werden.

Versuche, die Verbindung aus dem Gemisch zu kristallisieren, führten erneut zur Bildung eines Öls. Dadurch ist eine Isolierung der Verbindung und Trennung der Nebenprodukte stark gehindert.

3.7.3.3 Zr-Komplexe mit Ligand **30**

Neben dem Imidazolium-substituierten Liganden **2** wurde auch der Silylen-verbrückte Ligand **30** über den Li-Halbsandwich-Komplex **35** zum entsprechenden Zirconocen **36** umgesetzt (Abbildung 3.31). Dabei wurde das zuvor beschriebene Gemisch mit LiCl verwendet, da keine Störung der Reaktion durch LiCl zu erwarten ist. Die Reaktion wurde schrittweise durchgeführt. Im ersten Schritt wurde der Ligand **30** in Dichlormethan gelöst und mit zwei Äquivalenten LiNTf₂ versetzt. Danach wurde [ZrCl₄(THF)₂] zugegeben.

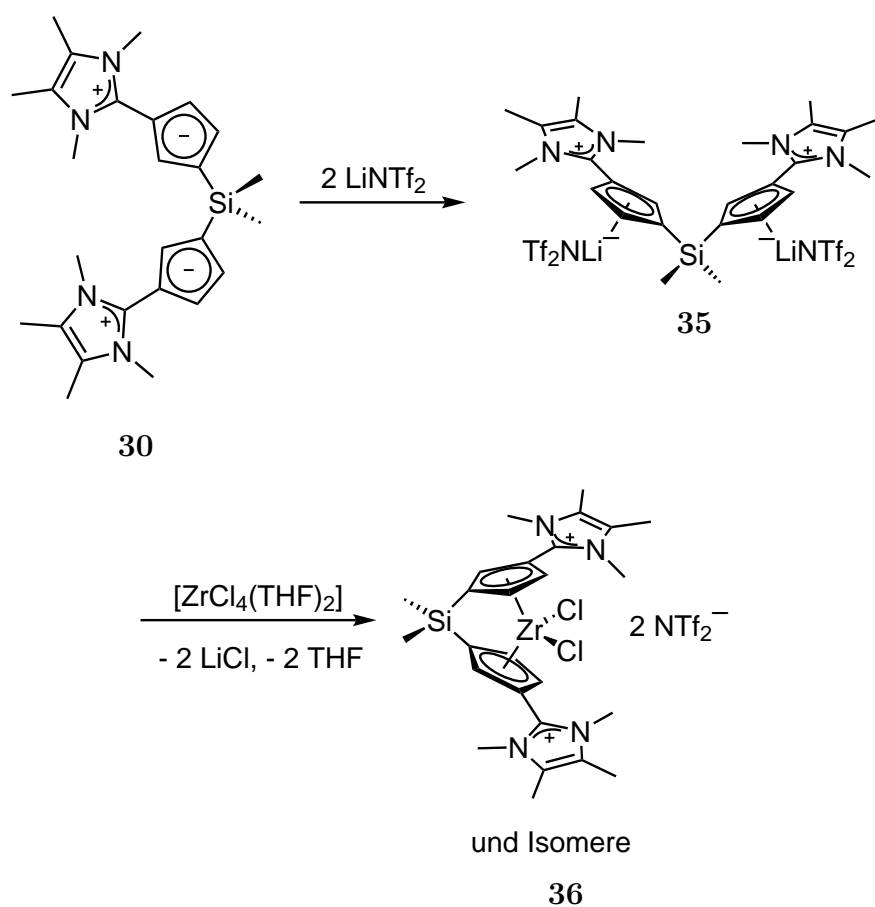


Abbildung 3.31: Bildung des postulierten Zirconocens **36** mit dem Silylen-verbrückten Liganden **30**.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **35** zeigt nach der Zugabe von LiNTf₂ Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Signale im Vergleich zu **30**. Die Cp-Signale bei 6.46 ppm, 6.36-6.35 ppm und 6.31-6.29 ppm liegen nun getrennt vor (Abbildung 3.32). Ohne LiNTf₂ überlagern zwei der Signale zu einem Multiplett (siehe Anhang). Die Änderung der chemischen Umgebung der Cp-Protonen ist ein Hinweis auf die Koordination des Li-Kations. Das charakteristische ⁷Li-NMR-Signal bei -6.49 ppm (Abbildung 3.33) zeigt das Vorliegen eines Li-Halbsandwich-Komplexes. Die abgebildete Formel für **35** ist postuliert, da keine

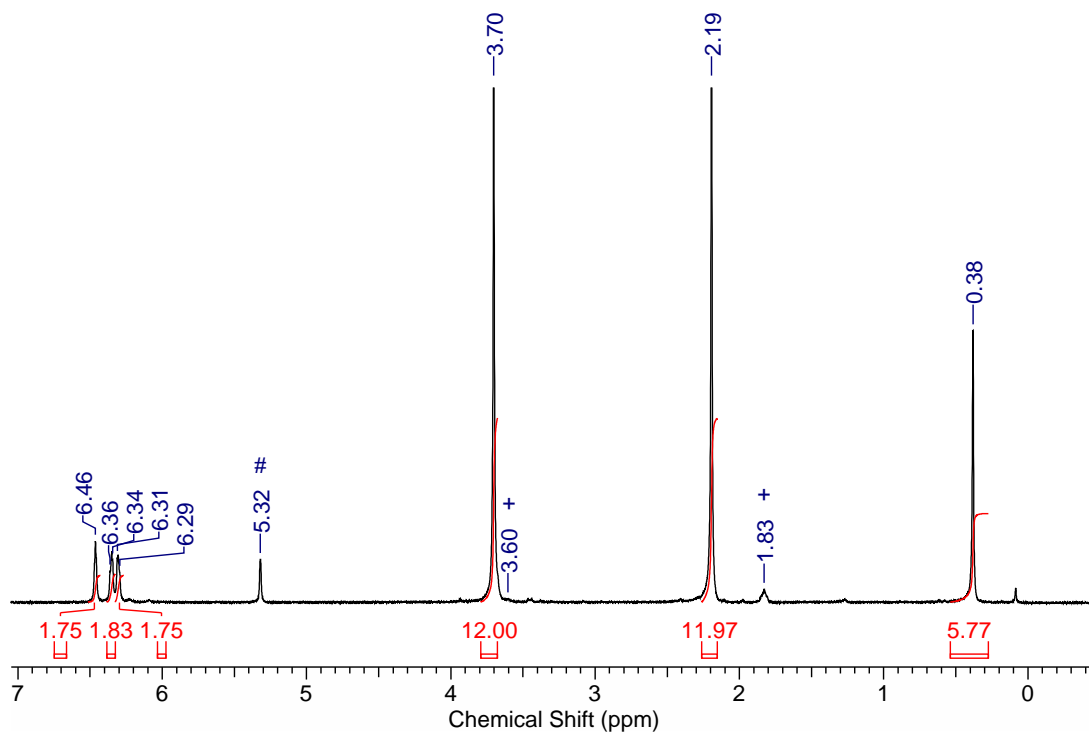


Abbildung 3.32: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 #) des Li-Halbsandwich-Komplexes **35** (Tetrahydrofuran +).

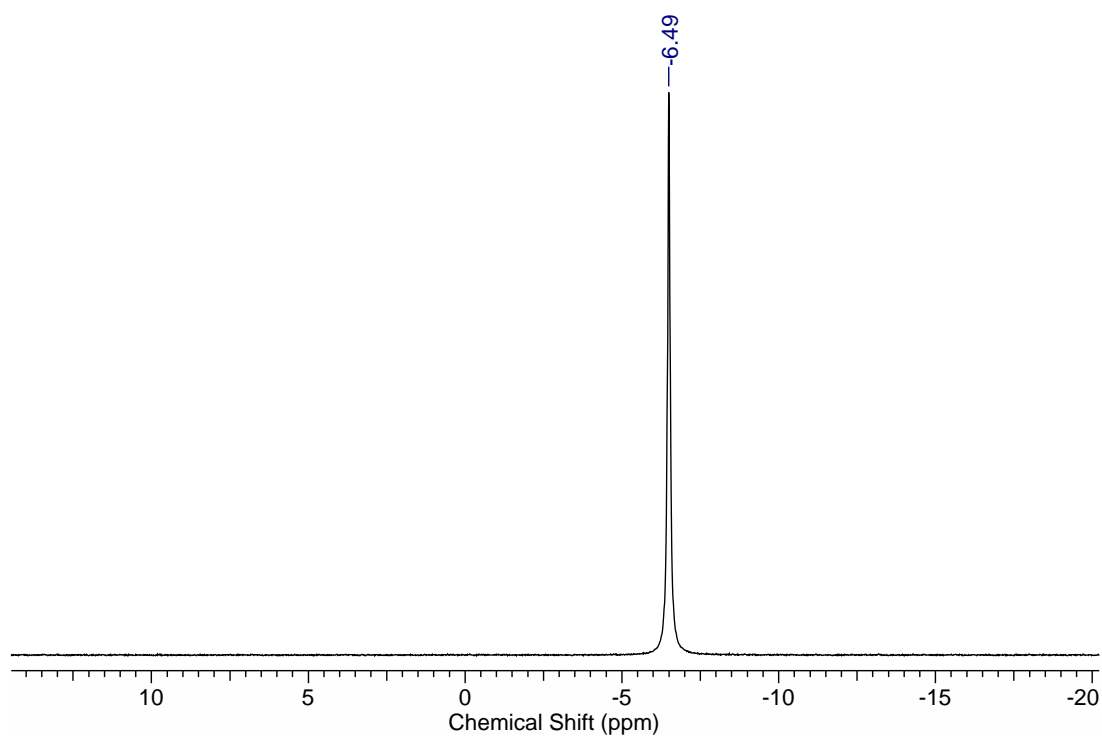


Abbildung 3.33: ^7Li -NMR-Spektrum (117 MHz, CD_2Cl_2) des Li-Halbsandwich-Komplexes **35**.

genaueren Informationen über die Struktur in Lösung vorhanden sind. Die Lösung des Li-Halbsandwich-Komplexes **35** wurde mit $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ versetzt. Die Bildung eines Feststoffes konnte nicht beobachtet werden, da das Reaktionsgemisch bereits durch das vorhandene LiCl eine Suspension war. Die überstehende Lösung färbte sich rot und das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signalsätze, welche zwei Diastereomeren des Zirconocens **36** zugeordnet werden können (Abbildung 3.34). Zur Veranschaulichung ist die Anordnung des Liganden in den Komplexen schematisch in Abbildung 3.35 dargestellt.

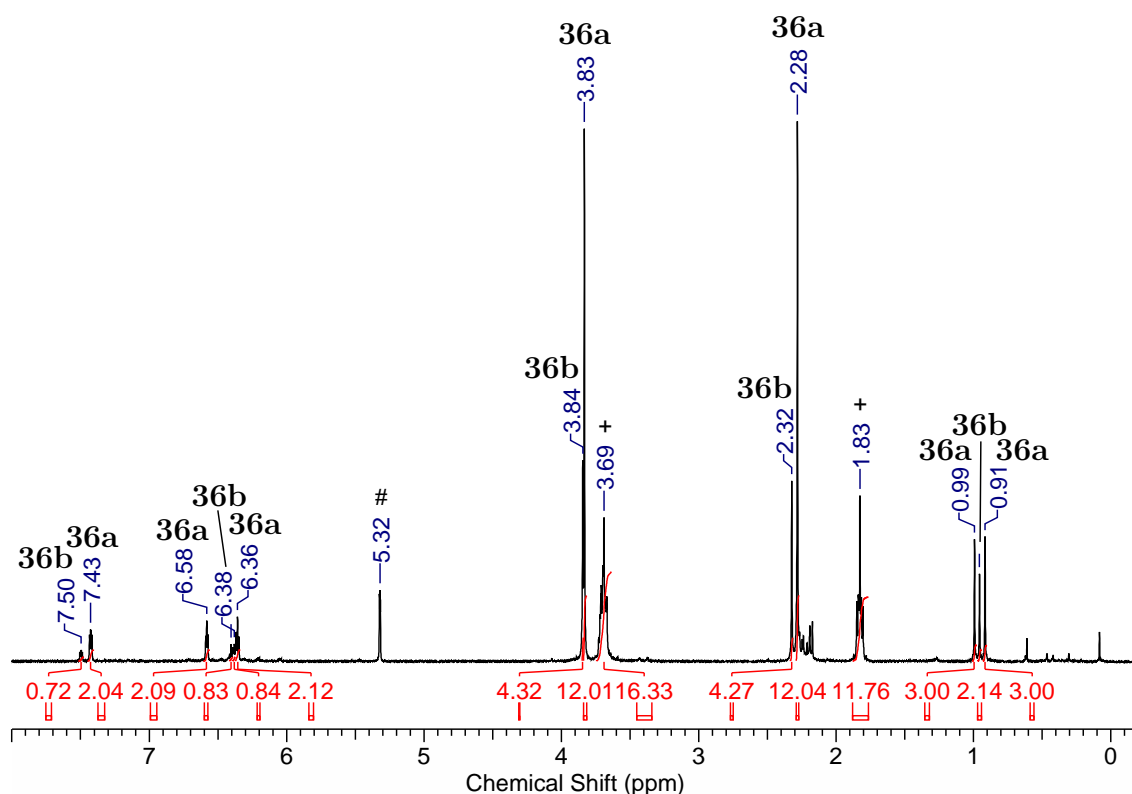


Abbildung 3.34: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 #) des Zirconocens **36** in Form seiner zwei Diastereomere (Tetrahydrofuran +).

Einen Beweis für die Koordination beider Cp-Fragmente des Liganden und die Bildung von Diastereomeren liefern dabei die ^1H -NMR-Signale der Dimethylsilylen-Gruppen. Im Falle des C_S -symmetrischen Komplexes **36a** wird für jede Methyl-Gruppe ein Singulett bei 0.99 ppm und 0.91 ppm detektiert, da die Methyl-Gruppen diastereotop sind. Im Falle des C_2 -symmetrischen Isomers **36b** wird ein Signal für beide Methyl-Gruppen bei 0.96 ppm erhalten, da diese chemisch äquivalent bleiben. Verbindung **36b** sollte als Racemat vorliegen, da kein chirales Hilfsreagenz verwendet wurde.

Die beiden Diastereomere werden in einem Verhältnis von 3:1 (**36a**:**36b**) erhalten. Interessanterweise wird das Diastereomer **36a**, mit beiden positiv geladenen Imidazolium-

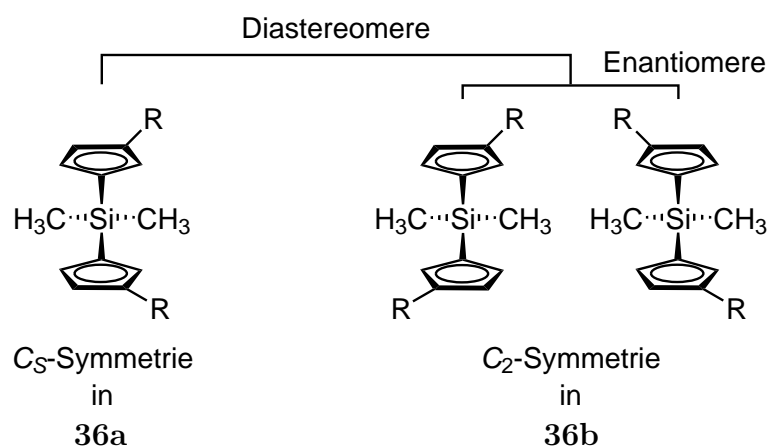


Abbildung 3.35: Schematische Anordnung des Liganden in den unterschiedlichen Isomeren von **36**.

Resten auf der gleichen Seite, bevorzugt gebildet. Die entsprechende Anordnung im C_2 -symmetrischen Diastereomer **36b** sollte sowohl sterisch begünstigt sein als auch zu einer geringeren *Coulomb*-Abstoßung führen.

Die Kristallisation durch Diffusion von Pentan in die Lösung von **36** in Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ führte zu Bildung eines Öls, was die Aufarbeitung und Isolierung der Verbindung stark erschwert.

In diesem Kapitel konnte die Umsetzung von Titan- und Zirconiumchloriden durch die Zugabe eines Chlorid-Abstraktors realisiert werden. Bei fehlender thermodynamischen Triebkraft einen Chlorido-Liganden zu substituieren war eine Koordination des elektronenarmen Liganden **2** unter den verwendeten Bedingungen nicht möglich. Die Aufreinigungs- und Kristallisationsversuchen führen, wie bei den Scandium-Komplexen bereits beobachtet, zur Bildung von Ölen. Aus diesem Grund war es besonders bei den Zirconium-Komplexen nicht möglich die Struktur durch Röntgenstrukturanalyse aufzuklären. Die ionischen Verbindungen zeigen je nach Anion unterschiedliche Neigungen zur Kristallisation. Dies könnte eine Stellschraube darstellen um die potentiellen Katalysatorvorstufen zu kristallisieren und die Struktur aufzuklären.

3.7.4 Cobalt-Komplexe

Cobaltcarbonyl-Komplexe und Komplexe der höheren Homologe sind mit dem unsubstituierten Cp-Liganden gut untersucht.^[106,107] $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ ist eine dunkelrote Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von -22°C ^[108], welche für Alkin-Cyclotrimerisierungen verwendet werden kann.^[106,109,110] Neben dem unsubstituierten Cobaltkomplex ist auch der Komplex des *Ramirez*-Ylids (Ph_3PCp) bekannt, der durch Umsetzung des Ylids mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ synthetisiert werden kann. Als Gegenion für den kationischen Phosphonium-Substituenten am Cp-Liganden wird das Tetracarbonylcobaltat-Anion erhalten. Der ionische Komplex hat einen Schmelzbereich von $110\text{-}115^\circ\text{C}$ und liegt als gelb-roter Feststoff vor.^[38]

3.7.4.1 Umsetzung mit **2**

Um einen analogen Komplex mit dem Imidazolium-substituierten Liganden **2** zu synthetisieren, wurde der Ligand ebenfalls mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ umgesetzt. Die Reaktion wurde, wie die Umsetzung des *Ramirez*-Ylids, mit dem Liganden **2** stöchiometrisch durchgeführt (Abbildung 3.36). Als Lösemittel wurden Toluol, Tetrahydrofuran und Dichlormethan gewählt. In allen Lösemitteln wird bei der Umsetzung eine starke Gasentwicklung beobachtet, die mit entweichendem CO begründet werden kann. Während der Reaktion wurde für Druckausgleich gesorgt.

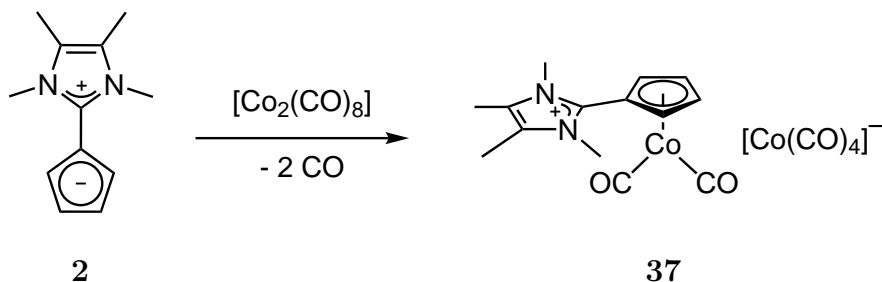


Abbildung 3.36: Synthese des Cobaltcarbonyl-Komplexes **37**.

Das Cobalt(-I)-Atom im Tetracarbonylcobaltat ist durch die $[\text{Ar}]4s^03d^{10}$ -Elektronenkonfiguration diamagnetisch. Zudem sollte der diamagnetische neutrale Komplex $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ durch einen Imidazolium-Substituenten am Cp-Ring weiterhin diamagnetisch sein. Die Reaktion sollte daher NMR-spektroskopisch verfolgt werden können.

Im Falle von Tetrahydrofuran und Dichlormethan wurde die Synthese direkt in deuteriertem Lösemittel durchgeführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt in beiden Fällen die diamagnetische Verbindung **37**. Die Signale sind

zwar stark verbreitert, jedoch im normalen Bereich der chemischen Verschiebung für Cp-Komplexe dieser Art. Die Verbreiterung kann durch die Bildung einer Suspension oder geringer Mengen paramagnetischer Verunreinigungen verursacht werden. Das ^1H -NMR-Spektrum in Dichlormethan ist in Abbildung 3.37 dargestellt. Die Signale der Cp-Protonen werden im Vergleich zum freien Liganden um ca. 0.5 ppm hochfeldverschoben detektiert und deuten sehr stark auf eine η^5 -Koordination des Cp-Ringes hin.

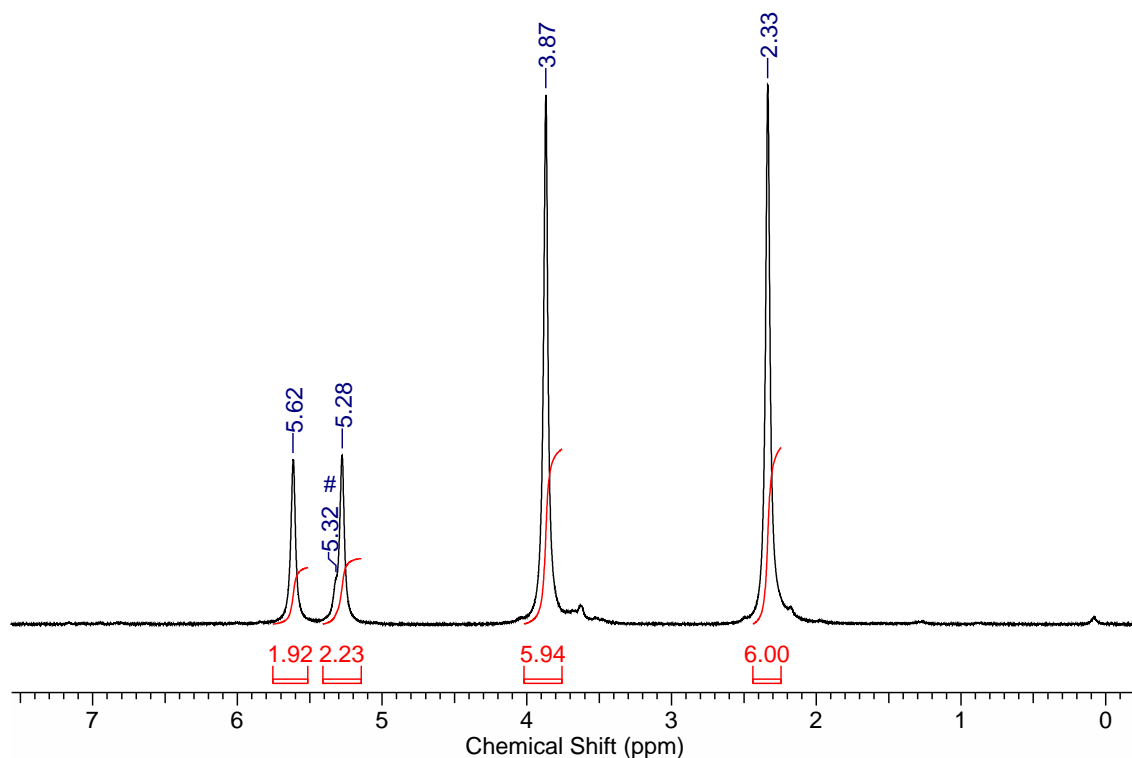


Abbildung 3.37: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) des Cobalt-Komplexes **37**.

Versuche, die Verbindung **37** mit Diethylether oder Pentan zu fällen, führten zur Bildung eines dunkelroten Öls. Nach mehreren Tagen bei -30°C bildeten sich aus einer Dichlormethan/Pentan-Mischung gelbe Einkristalle, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.38 dargestellt. Die Präparation der Kristalle erfolgte problemlos bei Raumtemperatur, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Reinsubstanz bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt. Die Kristallisation scheint durch Verunreinigungen oder Lösemittel bei Raumtemperatur stark gehindert zu sein. Die Ebene der beiden Carbonyl-Liganden des Kations stehen, wie erwartet, senkrecht zur Cp-Ebene^[111] und im Anion ist das Cobalt-Atom tetraedrisch von vier Carbonyl-Liganden koordiniert.

Das nach der Umsetzung in Dichlormethan erhaltene IR-Spektrum ist in Abbildung 3.39 dargestellt. Da bei einer stöchiometrischen Umsetzung voller Umsatz erhalten wird, kön-

nen die IR-Banden den CO-Valenzschwingungen des Komplexes **37** zugeordnet werden, die in Kapitel 3.7.4.3 diskutiert werden.

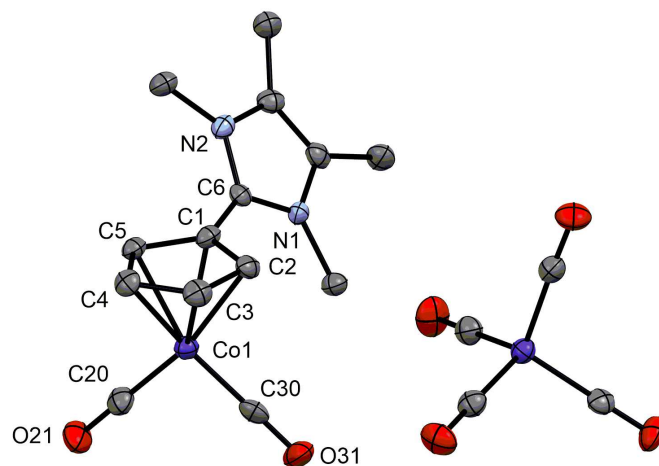


Abbildung 3.38: Molekülstruktur von **37** (ORTEP-Darstellung, 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C6 1.458(7), Co1-C1 2.098(5), Co1-C2 2.060(5), Co1-C3 2.097(5), Co1-C4 2.088(5), Co1-C5 2.072(5), Co1-C20 1.743(5), Co1-C30 1.742(5), C20-O21 1.151(6), C30-O31 1.152(6), N1-C6-N2 106.7(4), N1-C6-C1-C2 49.7.

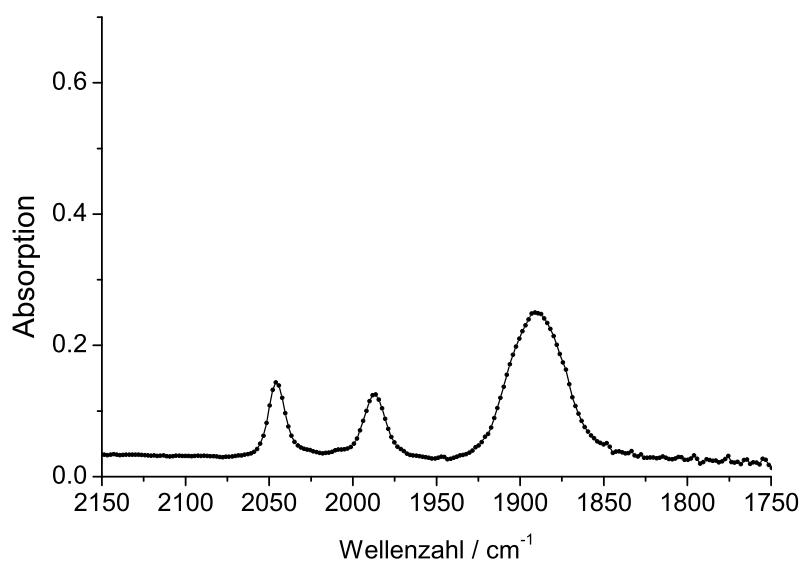
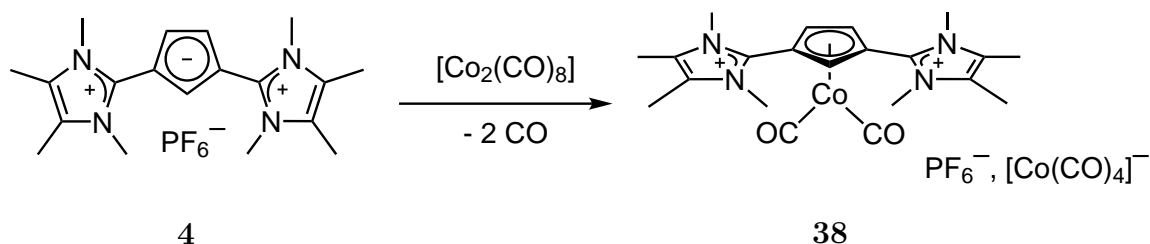


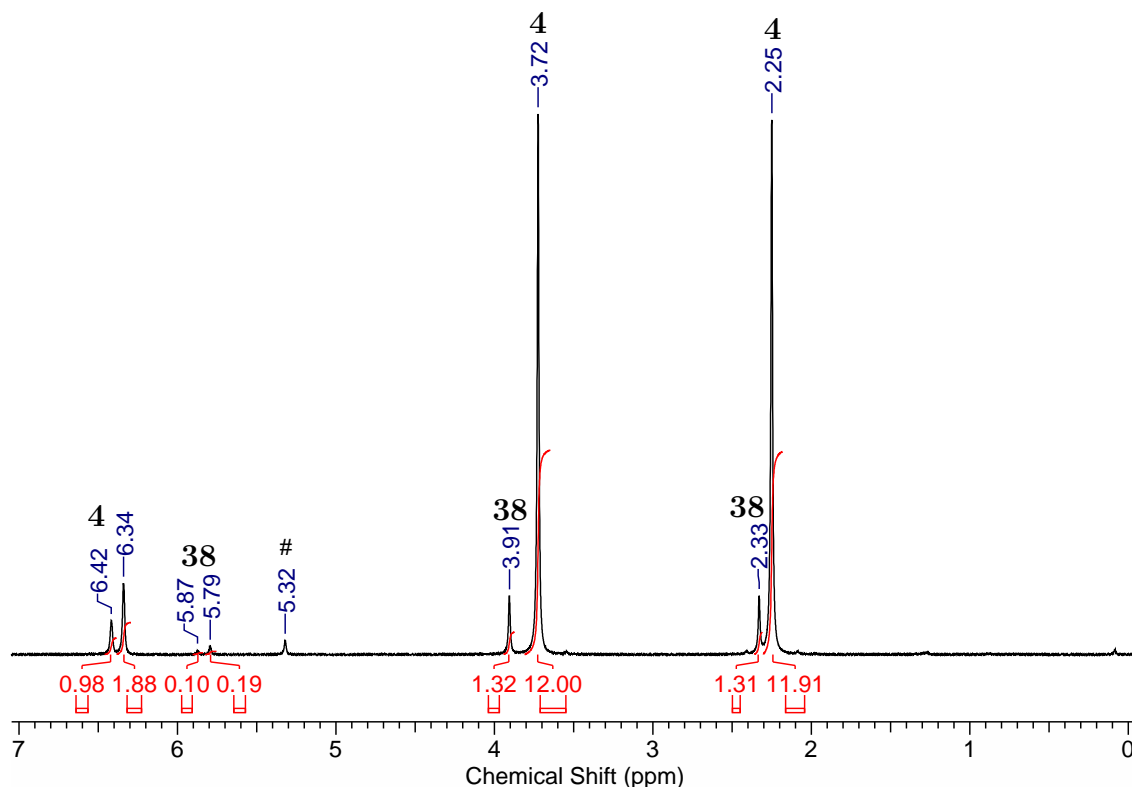
Abbildung 3.39: Ausschnitt des IR-Spektrums von **37** in Dichlormethan.

3.7.4.2 Umsetzung mit **4**

Der disubstituierte Ligand **4** wurde ebenfalls in Dichlormethan mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und sicher gestelltem Druckausgleich umgesetzt (Abbildung 3.40). Eine anfängliche Gasentwicklung ist zu beobachten, welche aber im Vergleich zum Liganden **2** deutlich geringer ausfällt. Auch nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur ist kein weiterer Druckaufbau zu beobachten.

Abbildung 3.40: Synthese des Cobaltcarbonyl-Komplexes **38**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt auch in diesem Fall verbreiterte Signale (Abbildung 3.41). Nach der gleichen Reaktionszeit wie mit Ligand **2** konnte nur ein Umsatz von ca. 10% erzielt werden. Die hochfeldverschobenen Signale bei 5.87 ppm (H-2) und 5.79 ppm (H-4/5) deuten auf die Koordination des Liganden hin. Da es sich hier um einen deutlich

Abbildung 3.41: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) des Cobalt-Komplexes **38**.

schwächeren Liganden handelt, könnte die Umsetzung durch Erhitzen der Lösung mit Druckausgleich zum Vollumsatz führen. Zudem sollte für die Synthese ein Äquivalent KPF_6 zugegeben werden, um ein Anionen-Scrambling zu vermeiden.

Ein Versuch den Komplex **38** zu kristallisieren scheiterte an der geringen Menge der Verbindung in Lösung.

3.7.4.3 Vergleich der CO-Valenzschwingungen

Der neutrale Komplex $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ zeigt in Dichlormethan zwei charakteristische IR-Banden für die symmetrische und asymmetrische CO-Streckschwingung bei 2026 cm^{-1} und 1961 cm^{-1} (Tabelle 3.4).^[112] Analog zu den Chromcarbonyl-Komplexen wird für die schwächeren Cp-Liganden eine Erhöhung der Wellenzahl erwartet.

Für den Komplex **37** werden drei Banden detektiert. Zwei schmalere Banden bei 2046 cm^{-1} und 1987 cm^{-1} und eine intensivere, breite Bande bei 1891 cm^{-1} (Abbildung 3.39). Um die Banden den einzelnen Schwingungen und Molekülen zuordnen zu können, wurden diese für den Komplex **37** berechnet (DFT: BP86-D3/def2-TZVP, Tabelle 3.4). Für das Kation wurden zwei Schwingungen bei 2024 cm^{-1} und 1982 cm^{-1} berechnet und für das Anion eine Schwingung bei 1989 cm^{-1} und drei Schwingungen bei 1904 cm^{-1} . So entspricht laut Rechnung die Bande bei 2046 cm^{-1} der symmetrischen CO-Streckschwingung des Kations von **37**. Die Bande bei 1987 cm^{-1} setzt sich aus der asymmetrischen CO-Streckschwingung des Kations von **37** und der symmetrischen CO-Streckschwingung des Tetracarbonylcobaltat-Anions zusammen. Die breite Bande bei 1891 cm^{-1} wird durch die drei restlichen asymmetrischen Banden des Tetracarbonylcobaltat-Anions verursacht.

Ein Vergleich der CO-Valenzschwingung von **37** ist trotz Überlagerung der Banden auf Grund der schmalen breite der Bande ohne großen Fehler möglich. So nimmt im Mittel die CO-Schwingung in ihrer Energie durch einen Imidazolium-Substituenten vom neutralen Komplex $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ zu **37** um 23 cm^{-1} zu. Die berechneten Werte zeigen im Mittel einen Anstieg der Wellenzahl um 17 cm^{-1} . Der zweite frei drehbare Imidazolium-Rest hat laut Rechnung im Mittel einen Anstieg um weitere 20 cm^{-1} zur Folge. Es wird also der bereits bei den Chrom-Komplexen beobachtete Einfluss eines frei drehbaren Imidazolium-Substituenten auf die CO-Valenzschwingung von ca. 20 cm^{-1} beobachtet.

Abschließend lässt sich daher festhalten, dass Cobalt-Carbonyl-Komplexe mit den Liganden **2** und **4** prinzipiell zugänglich sind. Der Vergleich der CO-Valenzschwingungen zeigt den bereits beobachteten Einfluss des elektronenziehenden Imidazolium-Substituenten.

Bereits bei der Umsetzung beider Liganden lässt sich erneut die unterschiedliche Donorstärke beobachten. Durch den ionischen Charakter ist die Kristallisation und dadurch die Aufreinigung und Isolierung von **37** stark gehindert. Die Folgechemie von diesen Cobalt-Komplexen könnte den elektronenziehenden Einfluss auf die Reaktivität weiter aufklären.

Tabelle 3.4: CO-Valenzschwingung der Cobaltcarbonyl-Cp-Komplexe und die gemittelten Werte CO_{av} in cm^{-1} .

Lösemittel/ Methode	[CpCo(CO) ₂]	37	38
DCM	2026, 1961 ^[112] CO _{av} : 1994	2046, 1987 CO _{av} : 2017	
DFT	2011, 1961 CO _{av} : 1986	2024, 1982 CO _{av} : 2003	2041, 2004 CO _{av} : 2023

3.7.5 Derivatisierung Imidazolium-substituierter Cp-Liganden

Um die Reaktivität der Imidazolium-Cyclopentadienylide weiter zu untersuchen wurden im Folgenden Derivatisierungen der bereits gezeigten Verbindungen durchgeführt.

3.7.5.1 Chlorierung von **4**

Fürstner konnte bereits zeigen, dass Carbene zugänglich sind, bei denen die stabilisierenden Stickstoff-Substituenten nicht vicinal, sondern über eine konjugierte Doppelbindung an das Carbenatom gebunden sind.^[113] Mit unterschiedlichen Liganden dieser Art konnten Palladium-Komplexe durch oxidative Addition der entsprechenden Chlorcarbenium-Verbindungen erhalten werden. Für die Bildung solcher Verbindungen könnte sich prinzipiell der kationische Ligand **4** eignen.

Die ersten Versuche, ein vinyloges Diaminocarben durch Deprotonierung am Cp-Ring der Verbindung **4** zu generieren, blieben allerdings ohne Erfolg. Durch Substitution eines Cp-Protons durch ein Chloratom soll die Carbenbildung mit Hilfe einer oxidativen Addition an ein Metallzentrum erfolgen (Abbildung 3.42).

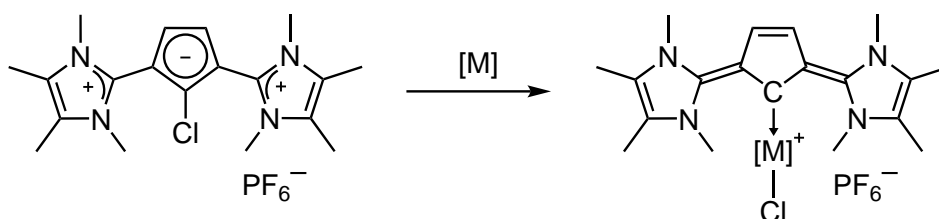


Abbildung 3.42: Syntheseroute zu möglichen vinylogenen Diaminocarben-Metall-Komplexen.

Die elektrophile Chlorierung durch Trichlorisocyanursäure (TCCA) wurde im ersten Schritt untersucht. In unserem Arbeitskreis erfolgte die elektrophile Chlorierung während der Ligandsynthese von **6** zweimal.^[58,114] Mit *N*-Chlorsuccinimid wurde bereits ein ylidisches Cp-Derivat chloriert.^[115] TCCA besitzt jedoch den Vorteil alle drei Chloratome übertragen zu können, sodass Cyanursäure als leicht abtrennbares Nebenprodukt ausfällt. Die ersten Umsetzungen von **4** mit einem Drittel Äquivalent TCCA in Acetonitril zeigten nach wenigen Minuten ¹H-NMR-spektroskopisch ein Produktgemisch. Dieses wurde nicht weiter untersucht, da eine Auftrennung der Salze nicht ohne weiteres durchzuführen ist. Für eine Umsetzung scheint die Nucleophilie des Liganden **4** jedoch bereits auszureichen.

Um die Bildung des Produktgemisches hin zu einer definierten Spezies zu optimieren, wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Das ¹H-NMR-Spektrum des Gemisches zeigt

auch Signale, welche auf eine mehrfach chlorierte Spezies hindeuten. Da eine regiospezifische Monochlorierung nicht zu erwarten und eine Mehrfachchlorierung sehr wahrscheinlich ist, wurden die TCCA Äquivalente angepasst um die Bildung eines Gemisches zu unterdrücken. Ein Überschuss an TCCA führt reproduzierbar zur Bildung eines Gemisches ohne $^1\text{H-NMR}$ -Signale im Bereich der Cp-Protonen, was für eine vollständige Chlorierung des Cp-Rings spricht.

Um die zwei Spezies des Gemisches zu identifizieren wurde die Acetonitril-Lösung mit Diethylether überschichtet und es wurden farblose Kristalle erhalten, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.43 dargestellt und zeigt Verbindung **39a**. Die zwei kokristallisierten PF_6^- -Anionen zeigen, dass das organische Gerüst zweifach kationisch geladen ist. Der Cp-Ring wurde nach der Substitution der Protonen zum entsprechenden Dien oxidiert. Die alternierenden Bindungslängen des chlorierten Fünfringes bestätigen die Theorie.

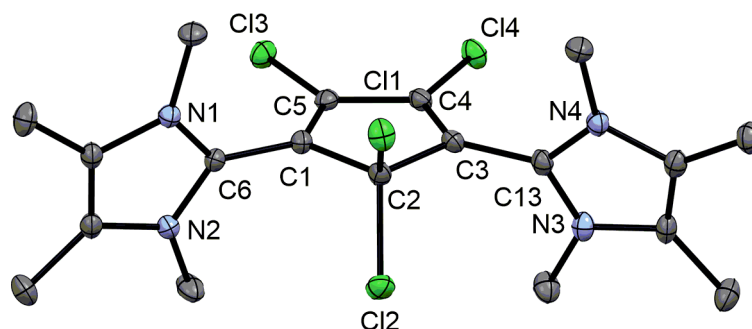
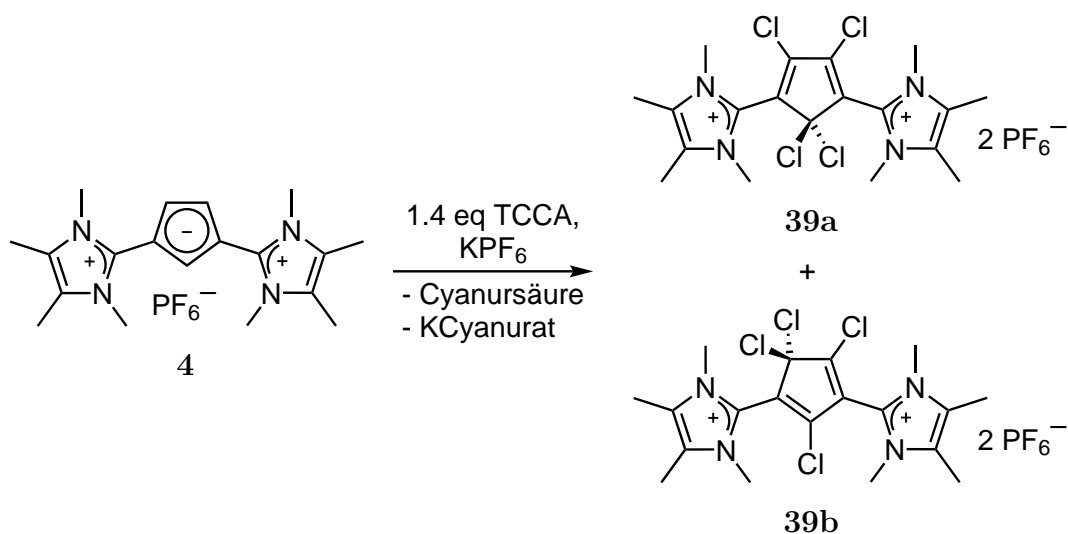


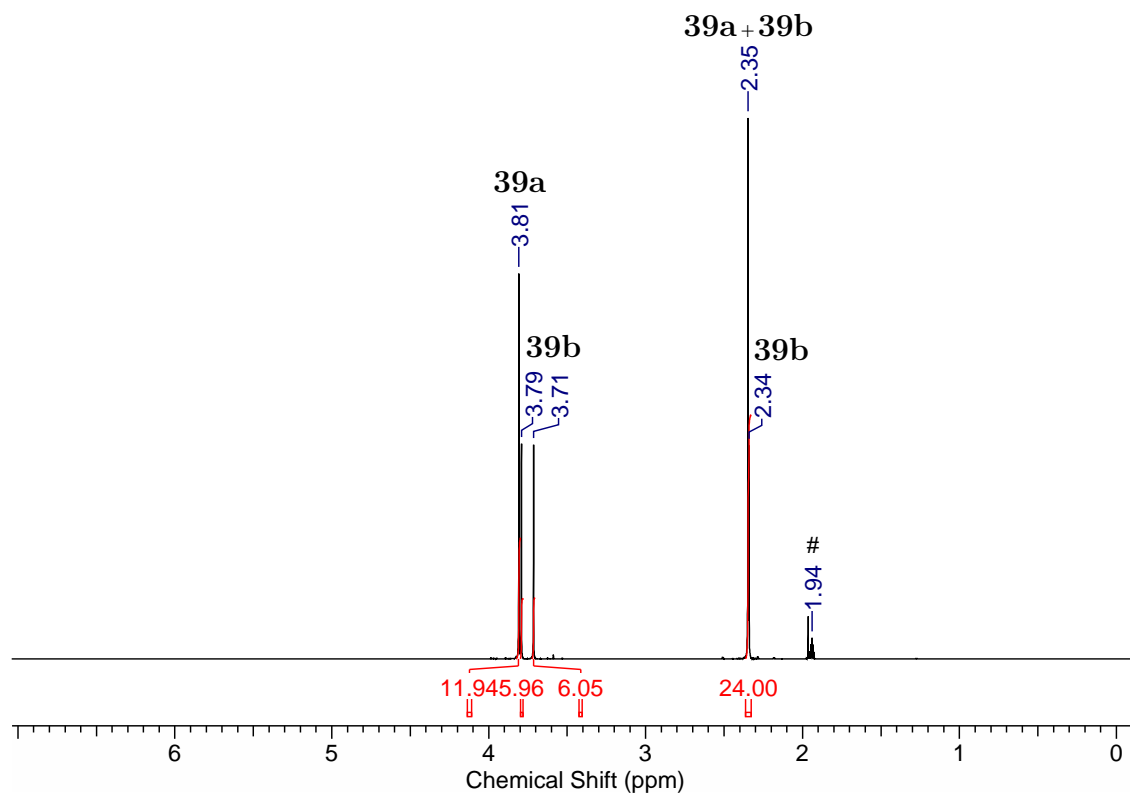
Abbildung 3.43: Molekülstruktur von **39a** (ORTEP-Darstellung, 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, ein Acetonitril-Molekül und die PF_6^- -Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C6 1.461(3), C3-C13 1.457(3), C1-C2 1.516(3), C2-C3 1.517(3), C3-C4 1.334(3), C4-C5 1.477(3), C1-C5 1.340(3), N1-C6-N2 107.6(2), N3-C13-N4 107.5(2), N1-C6-C1-C5 77.9, N3-C13-C3-C2 86.1.

Die Synthese wurde daher mit 1.4 Äquivalenten TCCA durchgeführt um eine vollständige Chlorierung zu erreichen (siehe Abbildung 3.44). Das Produktgemisch konnte im folgenden als die luftstabilen Isomere **39a** und **39b** charakterisiert werden. Auch nach mehreren Versuchen konnte das Isomer **39b** nicht kristallisiert werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches zeigt vor und nach der Aufarbeitung ein Verhältnis der beiden Isomere von 1:1 (**39a:39b**) (Abbildung 3.45). Es könnte ein Gleichgewicht zwischen beiden Verbindungen vorliegen, weshalb auch nur eine Verbindung auskristallisiert.

Abbildung 3.44: Chlorierung des Liganden **4**.

Die Signale der Methyl-Gruppen von **39a** werden bei 3.81 ppm und 2.35 ppm detektiert. Die Imidazolium-Substituenten in **39b** sind chemisch nicht mehr äquivalent und die Signale werden bei 3.79 ppm, 3.71 ppm, 2.35 ppm und 2.34 ppm detektiert. Eine genauere Zuordnung ist nicht möglich.

Abbildung 3.45: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₃CN #) des Gemisches **39a** und **39b**.

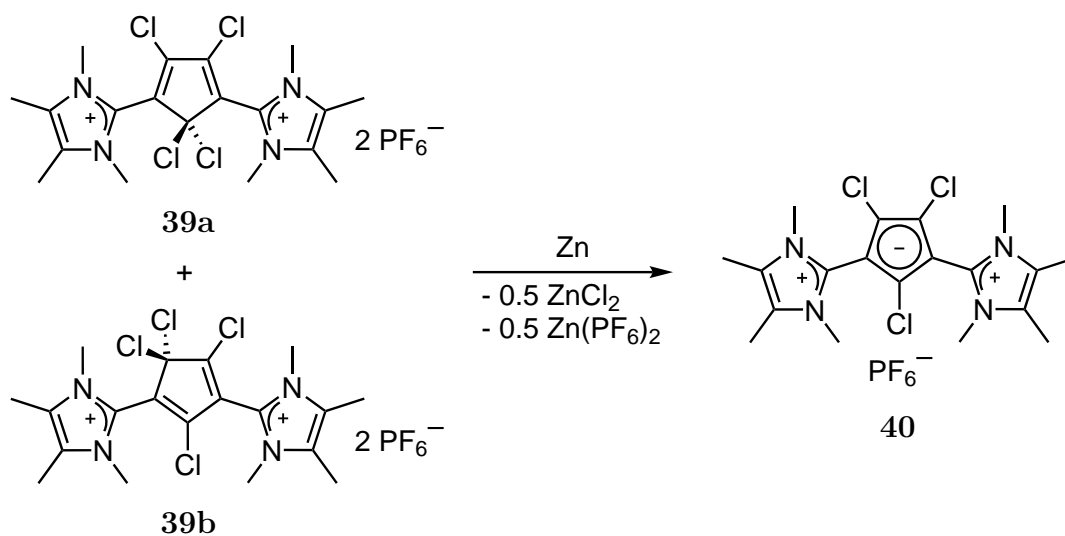
Da in der Reaktion aufgrund der Stöchiometrie nicht genügend PF_6 -Äquivalente vorhanden sind und ein Signal bei -9 ppm ein Hinweis für die deprotonierte Cyanursäure sein könnte, wurde zur Reaktion ein weiteres Äquivalent KPF_6 zugegeben. Nach der Reaktion kann die ausgefallene Cyanursäure großteils abfiltriert und das Produkt mit Diethylether gefällt werden. Eine Fällung aus Acetonitril mit Wasser könnte die Aufarbeitung vereinfachen. Dabei ist ein Vorgehen analog der Aufarbeitung des Liganden **4** möglich.

Die ESI-massenspektrometrische Untersuchung des Gemisches sollte für beide Isomere zu den gleichen Signalen mit gleichen Isotopenmustern führen. Der Molekül-Peak für das zweifach positiv geladene organische Kation bei $m/z = 225.0$ zeigt das erwartete Isotopenmuster. Außerdem ist ein Peak der monokationischen Verbindung bei $m/z = 413.1$ nach Abspaltung von Cl^+ mit passenden Isotopenmuster zu sehen. Die Verbindungen **39a** und **39b** könnten daher als mildes Chlorierungsreagenz verwendet werden. Ein weiterer interessanter Peak für eine zweifach kationische Spezies ist bei $m/z = 206.5$ zu finden. Dieser Peak mit einem halben m/z -Wert und dem charakteristischen Isotopenmuster kann nur durch formale Abspaltung eines Cl-Radikals vom organischen Gerüst erhalten werden. Das zurückbleibende Radikal sollte durch das π -System und die restlichen Cl-Substituenten stabilisiert werden.

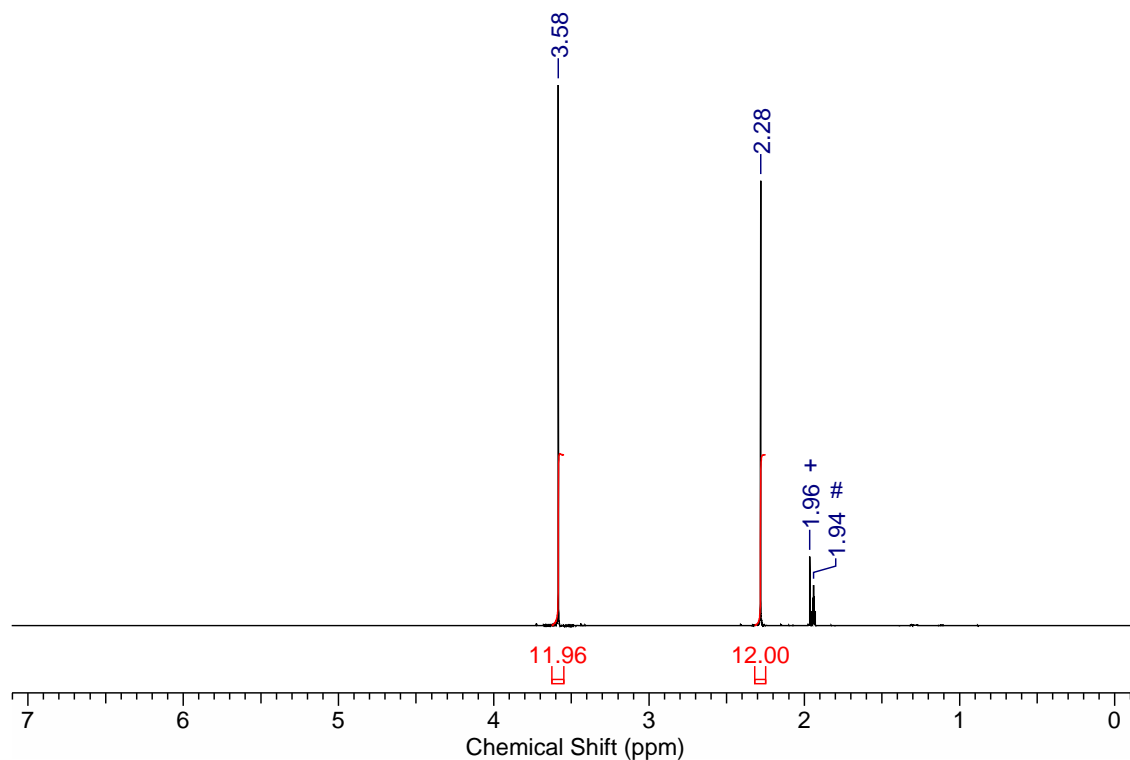
Um das oxidierte Dien zum Cp-Analogen zu reduzieren wurde das Gemisch **39a** und **39b** mit einem Überschuss an elementarem Zink über Nacht in Acetonitril gerührt (Abbildung 3.46). Dabei werden zwei Elektronen auf das organische Molekül übertragen, ein Chlorid spaltet sich ab und die chlorierte Cp-Verbindung **40** wird gebildet. Die erfolgreiche Umsetzung konnte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum der farblosen Lösung zeigt nach der Umsetzung des Gemisches Signale für eine definierte Verbindung (Abbildung 3.47). Wie erwartet werden zwei Produktsignale für die Methyl-Gruppen bei 3.58 ppm und 2.28 ppm erhalten. Die ESI-massenspektrometrische Untersuchung liefert ausschließlich den erwarteten Molekülpeak bei $m/z = 413.1$, denselben Peak, der für das chlorierte Dien nach Cl^+ -Abspaltung erhalten wird.

Die Verbindung **40** zersetzt sich langsam an Luft. Ein Kristallansatz an Luft verfärbte sich grün und farblose Kristalle bildeten sich, welche als das Nebenprodukt $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})_6] \cdot (\text{PF}_6)_2$ identifiziert werden konnten (siehe Abbildung 3.48). Die ausgefallenen Salze und das übrig gebliebene elementare Zn wurden zur Aufreinigung abfiltriert. Die Bildung des

Abbildung 3.46: Reduktion zum chlorierten Cp-Liganden **40**.

sehr gut löslichen $\text{Zn(PF}_6)_2$ in größeren Mengen könnte unterbunden werden, indem nach der Chlorierung und Abtrennung der Cyanursäure ohne KPF_6 -Zugabe direkt reduziert wird.

Abbildung 3.47: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CD_3CN #) des chlorierten Cp-Liganden **40** (Acetonitril +).

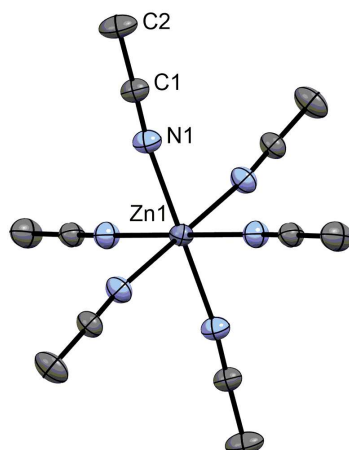


Abbildung 3.48: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{PF}_6)_2$ (ORTEP-Darstellung, 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und die PF_6 -Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn1-N1 2.1272(5), C1-N1 1.1428(7), C1-C2 1.4444(8), N1-Zn1-N1' 87.82(2), N1-Zn1-N1'' 92.18(2). Die Längen und Winkel sind für die restlichen Acetonitril-Liganden im Molekül aus Symmetriegründen identisch.

Erste Reaktivitätsuntersuchungen mit **40** wurden in deuteriertem Acetonitril und dem bereits verwendeten $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$ durchgeführt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Eduktsignale ohne eine Umsetzung (siehe Anhang). Die Umsetzung sollte stöchiometrisch durchgeführt werden, jedoch liegt die Ru-Vorstufe im Überschuss vor, was die Vermutung der enthaltenen Zn-Salze im Feststoff stützt. Der Ligand scheint zu elektronenarm zu sein, um die Acetonitril-Liganden der Ru-Vorstufe zu verdrängen. Aus diesem Grund wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand in deuteriertem Dichlormethan gelöst. Es werden nun zwei Signale des Cp^* -Fragment stark verbreitert detektiert (siehe Anhang), wobei es sich bei einem um die Ru-Vorstufe handelt. Die Signale von **40** weisen diese Verbreiterung nicht auf. Daher ist die Beteiligung des Liganden in dem dynamischen System der RuCp^* -Fragmente auszuschließen.

Anschließend wurde die gelbe Lösung mit Pentan überschichtet um mögliche Produkte oder Edukte röntgenkristallographisch zu charakterisieren. Dabei wurden gelbe Einkristalle erhalten, welche als Komplex **41** identifiziert werden konnten (Abbildung 3.49). Die Chlorido-Liganden spannen eine Ebene mit den Ru-Atomen auf, wozu die Acetonitril-Liganden senkrecht stehen. Der Komplex ist mit $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$ vergleichbar, welcher in zwei Isomeren kristallisiert. Die beiden Isomere unterscheiden sich hauptsächlich in den Ru-Ru-Abständen.^[116,117] Bei dem diamagnetischen Isomer, mit dem Ru-Ru-Abstand von 2.930(1) Å, wird von einer Wechselwirkung der ungepaarten Spins der low-spin- d^5 -Ru-

3.7. UNVERÖFFENTLICHTE ERGEBNISSE

Zentren ausgegangen. Das zweite, paramagnetische Isomer zeigt einen deutlich längeren Ru-Ru-Abstand von 3.752(1) Å und keine Wechselwirkung der Spins. Der Komplex **41**, mit einem Ru-Ru-Abstand von 2.8617(4) Å, kann daher mit dem diamagnetischen Komplex mit Spin-Wechselwirkung verglichen werden.

Der Komplex **41** könnte mit der Acetonitril-Vorstufe im Austausch stehen und das dynamische System verursachen. Die Verbindung **41** kann durch Chlorid-Ionen gebildet werden, die durch Zersetzung des Liganden **40** entstehen könnten. Eine plausible Erklärung wäre ZnCl₂ als Chlorid-Quelle, da die Zn-Salze und somit auch ZnCl₂ während der Synthese von **40** nicht restlos abgetrennt wurden. Die Bildung von **41** erfordert zudem die Oxidation des Ru-Atoms auf die Oxidationsstufe +III, was wiederum für den Liganden als Cl-Radikal- oder Cl⁺-Quelle sprechen könnte.

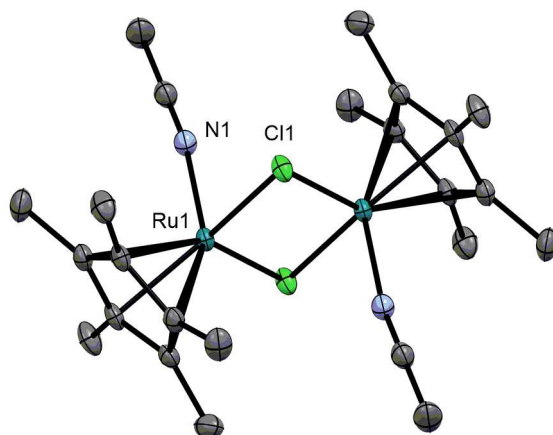
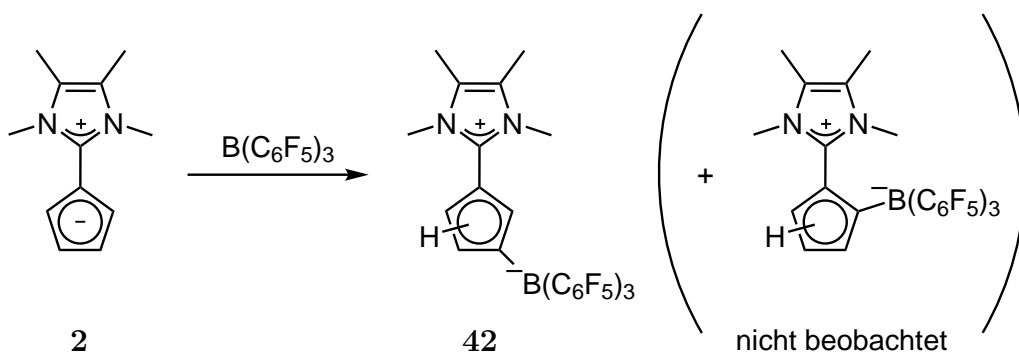
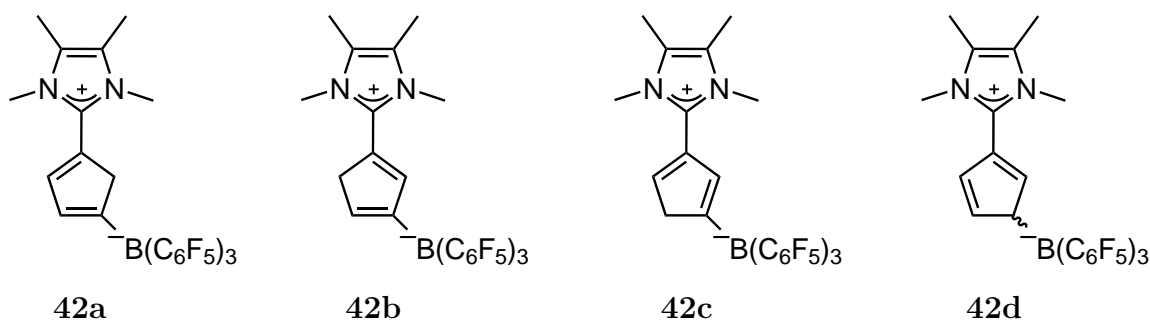


Abbildung 3.49: Molekülstruktur von **41** (ORTEP-Darstellung, 50 %-Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, zwei Dichlormethan-Moleküle und die PF₆-Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1-N1 2.088(2), Ru1-Cl1 2.3585(5), Ru1-Cl1' 2.3603(5), Ru1-Ru1' 2.8617(4), N1-Ru1-Ru1' 88.20(5). Die Längen und Winkel sind für das zweite Fragment im Molekül aus Symmetriegründen identisch.

Der Ligand **4** kann mit TCCA zu den entsprechenden Dienen **39a** und **39b** oxidativ chloriert werden. Mit elementarem Zink ist es möglich die Verbindung zum Cp-Derivat **40** zu reduzieren. Eine Cp-artige Reaktivität und Koordination an das RuCp*-Fragment konnte nicht beobachtet werden. Dagegen wurden Hinweise auf die gewünschte Reaktivität, die Aktivierung einer C-Cl-Bindung, erhalten.

3.7.5.2 Umsetzung von **2** mit $B(C_6F_5)_3$

Um die Reaktivität der Verbindungen gegenüber *Lewis*-Säuren zu untersuchen wurde der rosa Ligand **2** mit dem Boran $B(C_6F_5)_3$ stöchiometrisch in Dichlormethan umgesetzt (Abbildung 3.50). Die rosa Lösung von **2** färbte sich direkt bei der Zugabe des Borans orange. Nach 24 h zeigte das 1H -NMR-Spektrum keine Veränderungen mehr und somit das Ende der Reaktion. Da der Ligand direkt nach der Reaktion bereits völlig umgesetzt wurde, ist es möglich, dass sich ein Gleichgewicht der Produkte in dieser Zeit einstellt. Die erwartete Addition des Borans an den Cp-Ring kann prinzipiell an zwei Stellen stattfinden. Das gebildete Dien kann je nach Position der Methylen-Gruppe zusätzliche Isomere aufweisen, weshalb von einem Produktgemisch ausgegangen werden kann. Da das Boran sterisch sehr anspruchsvoll ist, wird von der Addition an der 3-Position ausgegangen, was zu einem Gemisch der Isomere von **42a–d** führen sollte (Abbildung 3.51).

Abbildung 3.50: Umsetzung von **2** mit $B(C_6F_5)_3$.Abbildung 3.51: Erwartetes Produktgemisch der vier Hauptisomere von **42**.

Das 1H -NMR-Spektrum zeigt Signale eines Gemisches aus vier Hauptisomeren (Abbildung 3.52). Die Signale des Diens sind durch eine mögliche Kopplung des Bor-Atoms oder ein Gleichgewicht der Isomere verbreitert. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der Integrale und eines 1H -COSY-Experiments. Die möglichen Isomere in Lösung sind in Abbildung 3.51 dargestellt. Eine genaue Zuordnung der einzelnen Isomeren **42a–d** ist ohne

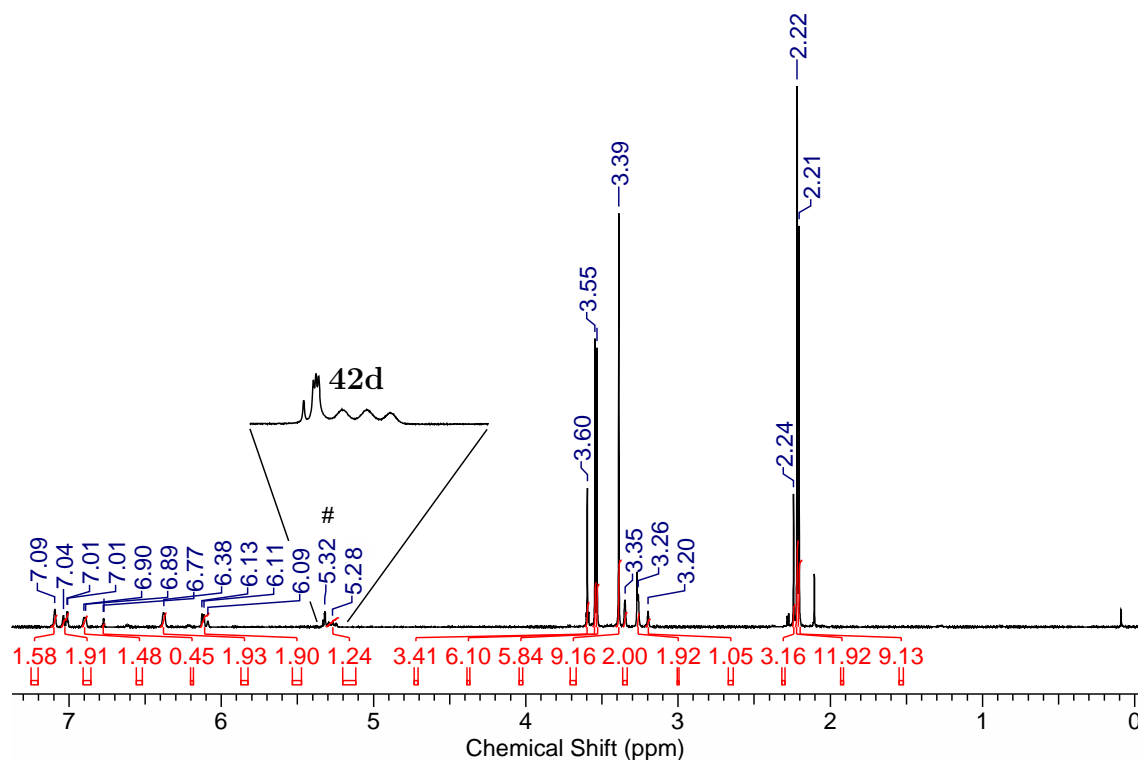


Abbildung 3.52: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) der Umsetzung von **2** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

weitere Analytik nicht möglich. Die Anzahl der Isomere kann am einfachsten über das Signal der *N*-Methylgruppe des frei drehbaren Imidazolium-Restes bei 3.60 ppm, 3.55 ppm, 3.53 ppm und 3.39 ppm abgezählt werden. Die drei Signale bei 3.35 ppm, 3.26 ppm und 3.20 ppm können jeweils einer Methylen-Gruppe des Diens zugeordnet werden. Das Isomer **42d** enthält lediglich Methin-Gruppen, wobei an eine der Bor-Substituent gebunden ist. Das Signal dieser Gruppe wird bei 5.28 ppm detektiert, überlagert mit dem Lösemittelsignal und zeigt ein Quartett mit einer 2J -Kopplungskonstante von 9.5 Hz durch die Kopplung mit dem ^{11}B -Isotop ($I = 3/2$). Dies konnte durch ein ^{11}B -entkoppeltes ^1H -NMR-Experiment bestätigt werden. Das Verhältnis der Isomere liegt bei 1:2:2:3, wobei das Isomer **42d** dem Isomer mit dem größten Anteil zugeordnet werden kann. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liefert zwei breite Signale bei -12.9 ppm und -15.4 ppm (siehe Anhang). Das ^1H -gekoppelte ^{11}B -NMR-Experiment liefert keine weiteren Informationen, da aufgrund der Signalbreite keine Aufspaltung zum Dublett detektiert wird. Eine Zuordnung der Signale ist nicht möglich, jedoch ist der Bereich der chemischen Verschiebung typisch für vierfach-koordinierte Bor-Verbindungen.^[118] Im Vergleich zum Boran (59 ppm in C_6D_6 ^[119]) sind die Signale stark hochfeldverschoben.

Durch Überschichten der Dichlormethan-Lösung mit Pentan konnten farblose Kristalle erhalten werden. Röntgenkristallographisch konnte so die Addition des Borans an den Cp-Ring und Bildung einer B-C-Einfachbindung bestätigt werden. Interessanterweise sind mehrere Isomere cokrystallisiert und in der asymmetrischen Einheit vorhanden. Die Strukturen sind in Abbildung 3.53 und 3.54 dargestellt. Bis auf das Isomer **42c** konnten so kristallographisch die Isomere nachgewiesen werden.

Die Moleküle **42a** und **42b** zeigen ein planares, dreifach-substituiertes, sp^2 -hybridisiertes C-Atom mit gebundenem Boran ($B2-Cp_{Ebene}$ 171.4°). Die Methylen-Gruppe sitzt teilweise auf der 2- und auf der 5-Position. Dies führt zu gemittelten C-C-Bindungslängen und -Winkel des Diens, die daher nicht weiter diskutiert werden. Die B-C-Bindung zum Dien ($B2-C103$ $1.619(3)$ Å) ist kürzer als zu den Kohlenstoff-Atomen des perfluorierten Phenyl-Rings ($B2-C120$ $1.651(3)$ Å, $B2-C130$ $1.660(3)$ Å, $B2-C140$ $1.661(3)$ Å) und vergleichbar mit der Literatur.^[118]

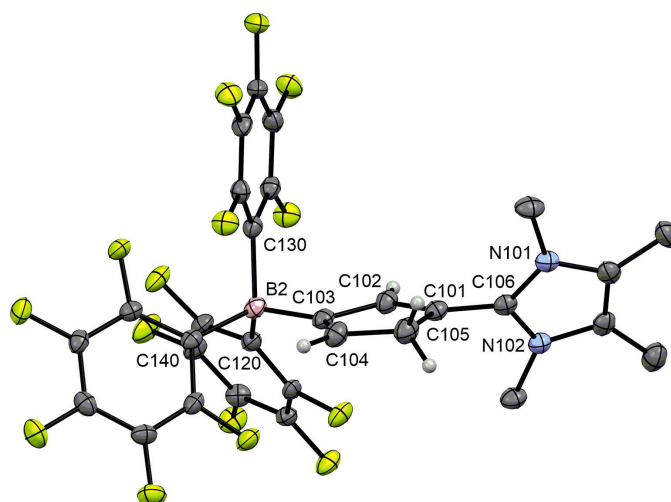


Abbildung 3.53: Molekülstruktur von **42a** und **42b** (ORTEP-Darstellung, 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome der Methyl-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $B2-C103$ $1.619(3)$, $B2-C120$ $1.651(3)$, $B2-C130$ $1.660(3)$, $B2-C140$ $1.661(3)$, $C101-C106$ $1.450(3)$, $B2-Cp_{Ebene}$ 171.4 , $N101-C106-N102$ $106.8(2)$, $N101-C106-C101-C105$ 69.2 . Die Methylen-Gruppe wurde aus Gründen der Übersicht nicht fehlgeordnet sondern fest an einer Stelle abgebildet.

Das Molekül **42d** zeigt ein tetraedrisch-substituiertes, sp^3 -hybridisiertes C-Atom mit gebundenem Boran ($B2-Cp_{Ebene}$ 126.6°). Auch hier handelt es sich um eine B-C-Einfachbindung ($B1-C3$ $1.700(3)$ Å), welche jedoch durch den geringeren s-Anteil des Kohlenstoffatoms im Vergleich zu **42a** und **42b** länger ist. Da keine Fehlordnung durch verschie-

dene Isomere vorliegt, sind die C-C-Bindungslängen und -winkel aussagekräftig und die erwarteten alternierenden Bindungslängen eines Diens liegen vor. Die stöchiometrische

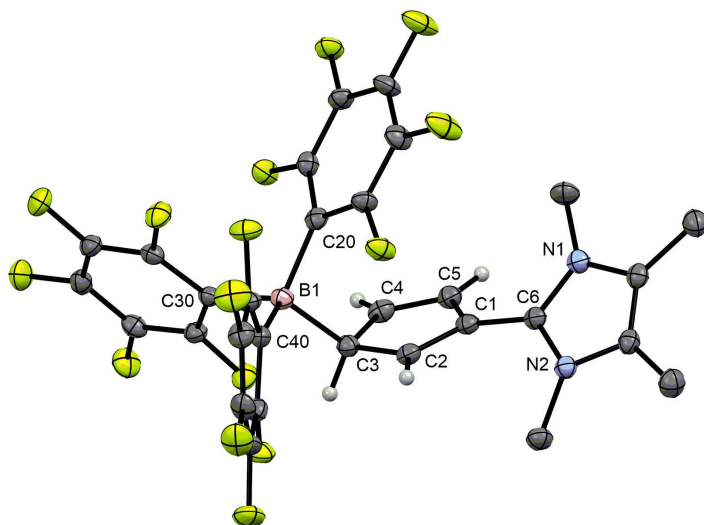


Abbildung 3.54: Molekülstruktur von **42d** (ORTEP-Darstellung, 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome der Methyl-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-C3 1.700(3), B1-C20 1.651(3), B1-C30 1.658(3), B1-C40 1.661(3), C1-C6 1.453(3), C1-C2 1.357(3), C2-C3 1.478(3), C3-C4 1.489(3), C4-C5 1.343(3), C1-C5 1.466(3), B1-Cp_{Ebene} 126.6, N101-C106-N102 106.8(2), N101-C106-C101-C105 39.9.

Reaktion von **2** und B(C₅F₆)₃ liefert vollen Umsatz ohne die Protonierung des Liganden **2**. Ein elektronenziehender Einfluss des Perfluorarlyboryl-Substituenten würde zur Deprotonierung des Diens durch den noch vorhandenen Liganden **2** führen und den Umsatz auf 50% mindern. Der Borsubstituent hat somit einen leicht elektronenschiebenden Einfluss. Dieser Einfluss wurde anhand entsprechender Boran-substituierten NHC-Liganden untersucht.^[120,121]

Ein weiterer Beweis für das Vorliegen der Isomere **42a–d** liefert die Umsetzung des Gemisches mit LiHMDS in deuteriertem Tetrahydrofuran zum anionischen Cp-Liganden **43** (Abbildung 3.55). Die NBO-Populationsanalyse des anionischen Liganden **43** zeigt einen deutlichen Anstieg der Cp-Fragmentladung durch den Borylsubstituenten im Vergleich zum unsubstituierten Liganden **2** von -0.72 auf -0.84 und bestätigt den elektronenschiebenden Effekt des Borylsubstituenten.

Das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum zeigt die selektive Bildung einer Spezies (Abbildung 3.56), wodurch eine 1,2-Addition des Borans an den Cp-Liganden **2** ausgeschlossen werden kann. Wie erwartet werden drei Signale für die Cp-Protonen bei 6.07-6.05 ppm, 6.03-

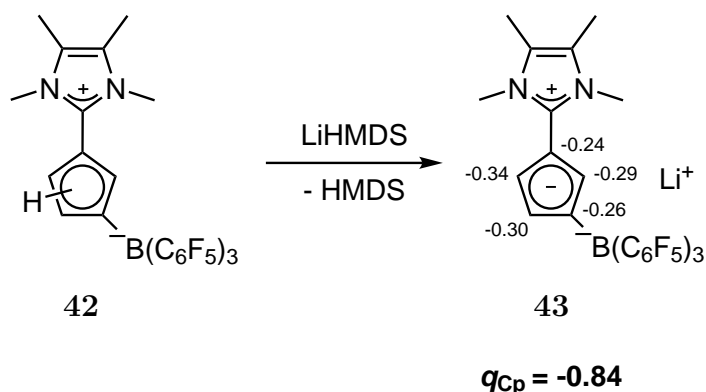


Abbildung 3.55: Synthese des anionischen Cp-Liganden **43** aus den Dienisomeren **42**. Die Cp-Kohlenstoff-Atomladungen sowie die Cp-Fragmentladung q_{Cp} aus der NBO-Populationsanalyse (BP86/def2-TZVP/ $\epsilon = 37.5$) sind zusätzlich dargestellt.

6.01 ppm und 5.92-5.91 ppm als Multipletts detektiert. Zusätzlich werden die Signale des frei drehbaren Imidazolium-Restes bei 3.57 ppm und 2.13 ppm als Singulets detektiert.

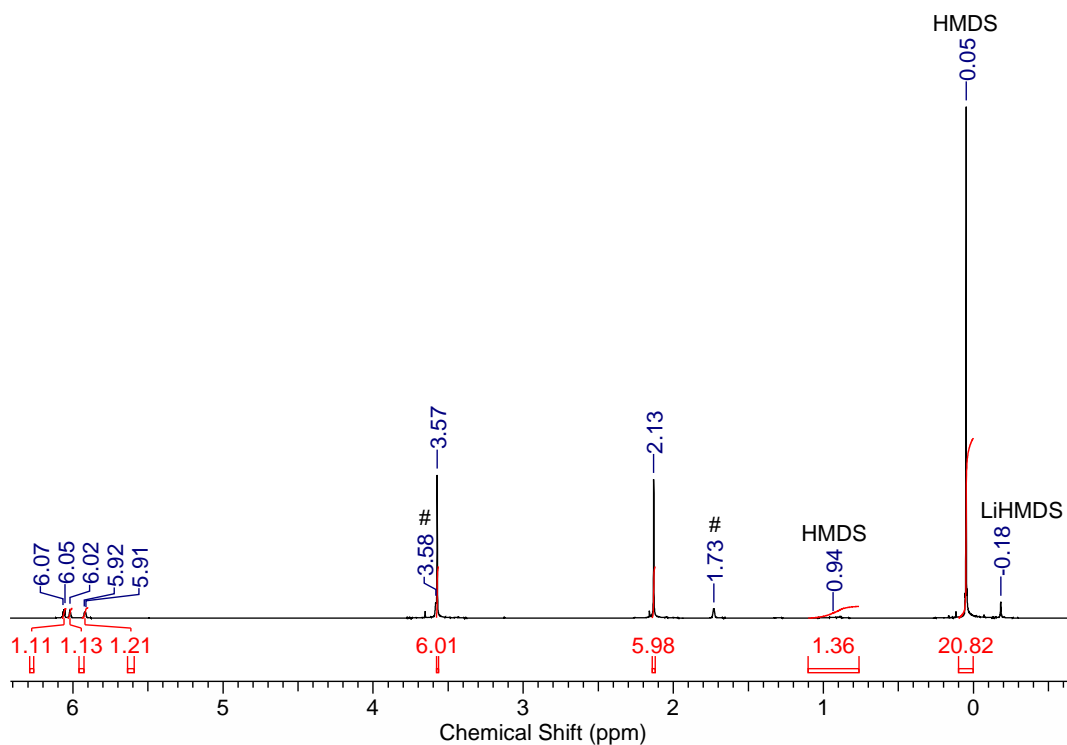


Abbildung 3.56: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) des anionischen Cp-Liganden **43**.

Das ^7Li -NMR-Signal wird interessanterweise bei -4.2 ppm detektiert (Abbildung 3.57) und nicht bei ca. -7.8 ppm (LiCp in $\text{THF}-d_8$), wie man es für einen neutralen Li-Halbsandwich-Komplex erwarten würde. Eine mögliche Erklärung hierfür konnte das verwendete Donor-Lösemittel Tetrahydrofuran in Kombination mit den schwächeren Donoreigenschaften des

Liganden **43** sein. Das Lithium-Kation könnte dabei in einem Gleichgewicht zwischen Halbsandwich-Komplex und einer nicht koordiniert, durch Tetrahydrofuran solvatisiert Spezies vorliegen. Im zeitlichen Mittel, falls der chemische Austausch schneller als die NMR-Zeitskala abläuft, würde die beobachtete chemische Verschiebung resultieren. Außerdem wäre denkbar, dass durch Wechselwirkungen mit den Fluor-Atomen des Boryl-Restes eine Tieffeldverschiebung resultiert.

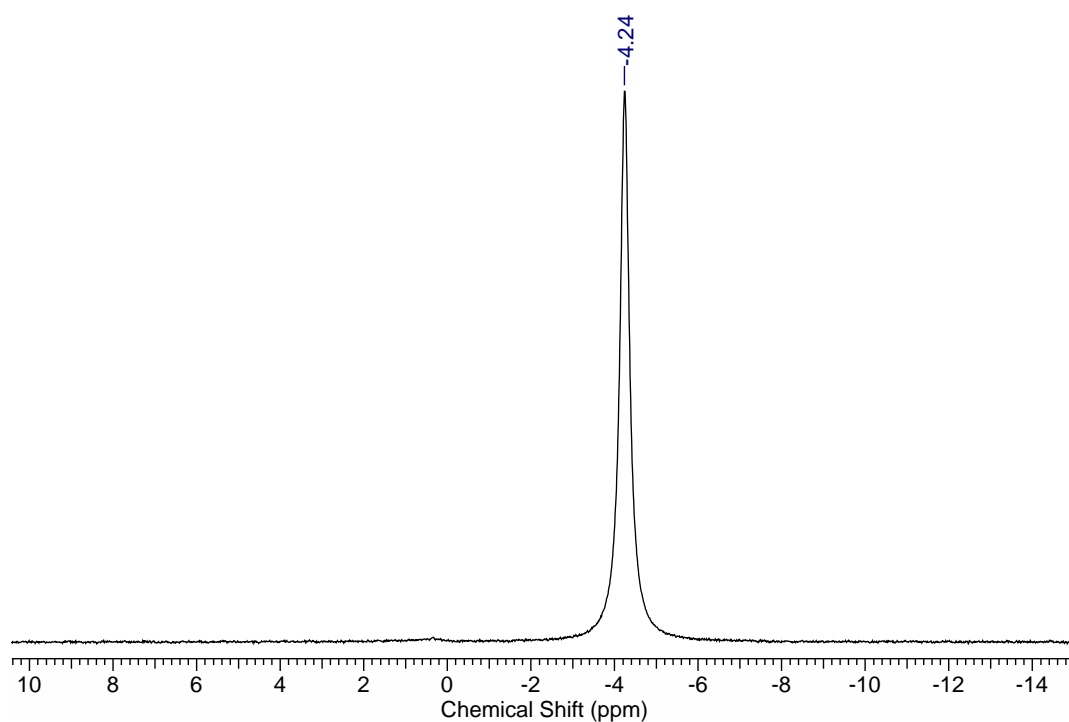


Abbildung 3.57: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum (117 MHz, CD_2Cl_2 #) des anionischen Cp-Liganden **43**.

Auch das ${}^{11}\text{B}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das erwartete Signal im Bereich des vierfach-koordinierten Bor-Atoms bei -14.4 ppm (siehe Anhang).

Die erhaltene Lösung des Liganden **43** wurde mit Pentan überschichtet. Zunächst resultierte ein farbloses Öl, aus welchem sich innerhalb von zwei Tagen farblose Kristalle bildeten. Röntgenkristallographisch konnte die Konnektivität bestimmt werden (Abbildung 3.58). Es ist unklar, ob die erhaltenen Kristalle aus mehreren Schichten bestehen oder es sich um Einkristalle mit einer hohen Anzahl an Molekülen in der asymmetrischen Einheit handelt. Beides könnte zu der beobachteten Überlagerung der Vielzahl an Reflexen führen, sodass eine Strukturlösung mit dem verwendeten Diffraktometer und der Mo-Strahlung nicht möglich ist. In der Einheitszelle ist jedenfalls das erwartete Molekül zweifelsfrei enthalten. Der Boran-substituierte Cp-Ligand koordiniert η^5 an das Li-Kation. Das Li-Kation wird zusätzlich noch von zwei Tetrahydrofuran-Liganden und einem Fluor-

Atom des Boran-Substituenten koordiniert. Die F-Li-Wechselwirkung wird in Lösung nicht beobachtet. Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die drei erwarteten Signale des fluorierten Phenylringes, welche durch die freie Drehbarkeit des Borylsubstituenten bei Raumtemperatur resultieren.

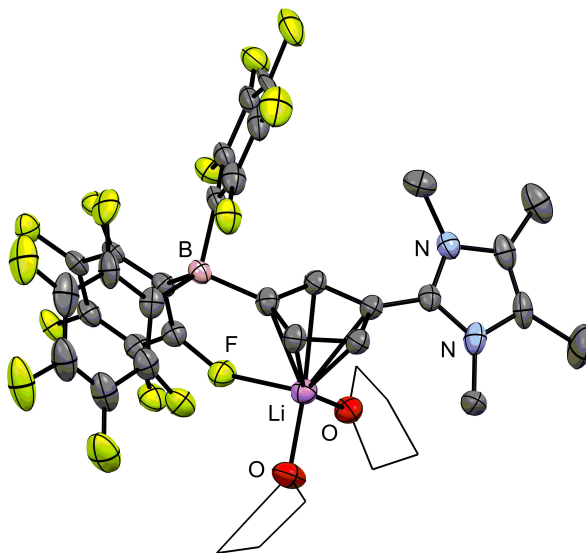


Abbildung 3.58: Konnektivitätsbeweis für **43**. ORTEP-Darstellung, 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Für die Tetrahydrofuran-Liganden wurde die Drahtgitterdarstellung gewählt.

Durch die Reaktion des kationischen Liganden **2** mit Tris(pentafluorphenyl)boran konnte selektiv das Addukt erhalten und charakterisiert werden. Durch anschließende Deprotonierung konnte so ein anionischer und im Vergleich zu **2** elektronenreicherer Imidazolium-substituierter Cp-Ligand mit Li-Gegenion erhalten werden. Im Vergleich zum Liganden **2** konnte so die Löslichkeit in Tetrahydrofuran gesteigert werden. Durch Einführung des Borans ist durch die Ladungsänderung eine Salzmetathese prinzipiell wieder möglich. Neben den Einfluss des Borans auf die Donoreigenschaften des Liganden könnte die Synthese von Metallkomplexen über die Salzmetathese untersucht werden.

3.7.5.3 Umsetzung von **4** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Auch der kationische Cp-Ligand **4** wurde mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ stöchiometrisch in Dichlormethan umgesetzt. Die fliederfarbene Lösung färbte sich bei der Zugabe des Borans braun. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt nach der Zugabe zwar keine Eduktsignale und volle Umsetzung an, jedoch können die Signale keinem Produkt zugeordnet werden (Abbildung 3.59).

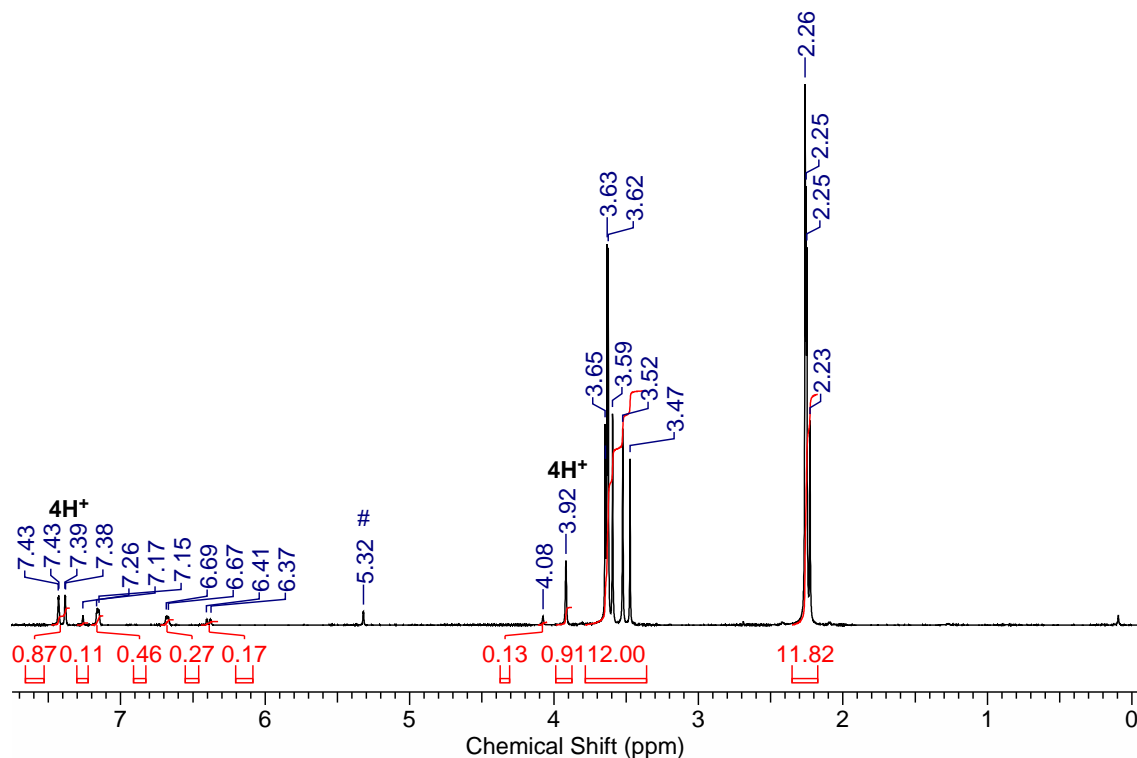


Abbildung 3.59: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) der Umsetzung von **4** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Als Hauptbestandteil sind Signale der protonierten Spezies 4H^+ zu sehen.

In Lösung liegt vermutlich ein Gemisch aus drei Isomeren vor. Das Hauptisomer zeigt die Signale einer Methylen-Gruppe bei 3.92 ppm und zweier Methin-Gruppen bei 7.34 ppm und 7.39 ppm. Die Imidazolium-Reste sind chemisch nicht mehr äquivalent und es scheint die protonierte Spezies vorzuliegen. Die chemischen Verschiebungen weichen durch Einfluss des Anions und der Polarität der Lösung von den durch gezielter Protonierung erhaltenen Verschiebungen ab. Eine weitere Spezies zeigt zwei Singale von vermutlich zwei Methylen-Gruppen bei 7.26 ppm und 4.08 ppm. Die letzte Spezies zeigt drei Signale bei 7.17-7.15 ppm, 6.69-6.67 ppm und 6.41-3.37 ppm eines möglichen Diens oder Cps.

Zur Charakterisierung wurde die Lösung mit Pentan überschichtet, wobei farblose Kristalle erhalten wurden. Diese wurden als die protonierte Spezies $4\cdot\text{HPF}_6$ identifiziert. Da der Ligand **4** schwerer zu protonieren ist als Ligand **2** ist es fraglich, ob in diesem Fall das Boran an den Liganden bindet. Ohne weitere Untersuchungen sind keine Aussagen zu weiteren Produkten möglich. Es lässt sich aber erneut ein deutlicher Reaktivitätsunterschied beider Liganden **2** und **4** feststellen.

3.7.5.4 Bildung von PF₄-substituiertem **4**

Analog zum Liganden **2** wurde der schwächere Ligand **4** mit [ScCl₃(THF)₃] in Dichlormethan umgesetzt. Die Lösung färbt sich braun und ein dunkelbrauner Feststoff fällt aus. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nach 4 h Signale verschiedener Produkte und des freien Liganden **4** (Abbildung 3.61). Das ⁴⁵Sc-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls ein Produktgemisch (siehe Anhang).

Die Reaktionslösung wurde mit Pentan überschichtet und farblose Kristalle wurden erhalten. Diese konnten röntgenkristallographisch als Verbindung **44** identifiziert werden (Abbildung 3.60).

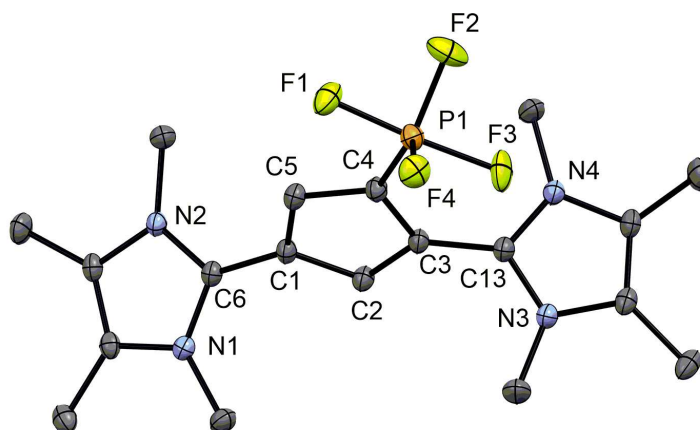


Abbildung 3.60: Molekülstruktur von **44** (ORTEP-Darstellung, 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das PF₆-Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C4 1.724(1), P1-F1 1.602(1), P1-F2 1.550(1), P1-F3 1.613(1), P1-F4 1.562(1), C1-C6 1.449(2), C3-C13 1.459(2), C1-C2 1.419(2), C2-C3 1.384(2), C3-C4 1.443(2), C4-C5 1.413(2), C5-C1 1.393(2), N1-C6-N2 106.7(1), N3-C13-N4 106.8(1), F1-P1-C4-C5 9.4.

Das PF₆-Anion scheint durch die Anwesenheit der *Lewis*-Säure aktiviert worden zu sein und spaltet formal zwei Fluoridionen ab. Plausibel scheint daher eine Aktivierung des PF₆-Anions durch Scandiumchlorid und die Bildung von PF₅ sowie des [ScCl₃F]-Anions. Durch Koordination des Cp-Liganden an das gebildete PF₅ und nachfolgender Eliminierung von HF könnte so **44** gebildet werden. Das Phosphor-Atom wird durch fünf Liganden trigonal-bipyramidal koordiniert. Dieses Strukturmotiv ist lediglich aus der Umsetzung von PF₅ mit (2-Methyl-pyrrol)trimethylsilan bekannt.^[122] Im Vergleich zur literaturbekannten Struktur sind die P-F-Bindungen zwischen axialen und äquatorialen Bindungen in guter Übereinstimmung. Die P-C-Bindungslänge des Pyrrol-Derivates fällt mit 1.740(11) Å länger aus. In beiden Fällen spannt der Cp-Ring näherungsweise mit den

axialen Fluor-Atomen eine Ebene auf.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei charakteristische Multipletts bei 7.16-7.14 ppm und 6.57-6.54 ppm, welche durch Kopplungen der Cp-Protonen mit dem Phosphor-Atom oder den Fluor-Atomen verursacht werden könnten (Abbildung 3.61).

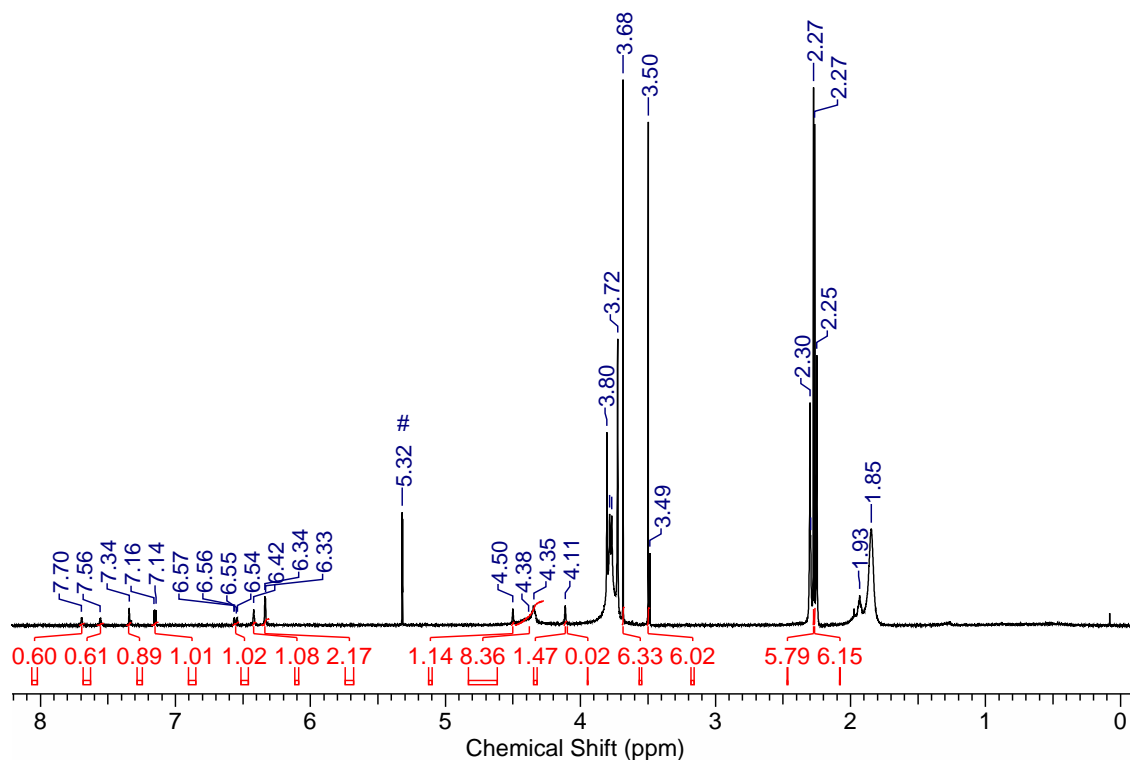


Abbildung 3.61: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) der Umsetzung von **4** mit $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$.

Diese Verbindung kann nach Entfernen des Lösemittels durch Extraktion mit Tetrahydrofuran weitestgehend vom Rest getrennt werden (siehe Anhang). Die ESI-spektrometrische Untersuchung der Lösung bestätigt, dass es sich dabei um **44** handeln muss. Ein Peak wird für den freien unsubstituierten Liganden bei $m/z = 311.1$ erhalten. Dieser kann durch die unvollständige Umsetzung oder durch Zersetzung von **44** stammen. Ein Peak mit passendem Isotopenmuster wird für das PF_4 -substituierte Derivat **44** bei $m/z = 417.1$ erhalten. Ein dritter Peak $m/z = 395.1$ wird für das Kation von **44** nach Abspaltung eines Fluor-Radikals erhalten. Durch ^{19}F - bzw. ^{31}P -entkoppelte ^1H -NMR-Messungen könnte nochmals bestätigt werden, ob es sich in Lösung um die auskristallisierte Verbindung handelt. Die Identität der Verbindung **44** kann durch $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Messungen des Gemisches bestätigt werden (siehe Anhang). Neben den erwarteten Signalen für das PF_6 -Anion (^{19}F : -73.6 (d, $^1J_{\text{P,F}} = 707$ Hz) und ^{31}P : -144.6 (sept, $^1J_{\text{P,F}} = 707$ Hz)) wird im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein weiteres verbreitertes Dublett bei -57.7 ppm ($^1J_{\text{P,F}} = 913$ Hz)

und im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Quintett bei -52.0 ppm ($^1J_{\text{P,F}} = 913$ Hz) für das PF_4 -Fragment detektiert. Der Anstieg der Kopplungskonstante ist dabei in gutem Einklang mit einem Anstieg des s-Anteils der P-F-Bindung. Da nur ein Dublett im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu sehen ist, kann auch von einem schnellen Austausch zwischen axialen und äquatorialen F-Atomen im PF_4 -Fragment ausgegangen werden.

Für bestimmte Umsetzungen kann daher es nötig sein, die Wahl des Anions bei der Synthese des Liganden **4** abzustimmen.

3.7.6 Sonstiges

3.7.6.1 Umsetzung von **3** mit Li_2COT

Der Cyclooctatetraendiid-Ligand (COT) ist ein zweifach anionischer, aromatischer Ligand (10π -Elektronen). Er eignet sich für die Synthese von Metallkomplexen des *f*-Blocks. Eine bekannte Verbindung stellt dabei das Uranocen dar.^[123] Ein Versuch ylidische COT-Liganden zu synthetisieren wurde mit der bekannten Vorstufe **3** und Li_2COT in Tetrahydrofuran durchgeführt. Zur Synthese wurden zwei Äquivalente **3** zunächst zu einem Äquivalent Li_2COT zugegeben (Abbildung 3.62). Die Lösung färbt sich rotbraun und ein brauner Feststoff fällt aus. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit zwei Äquivalenten LiHMDS versetzt.

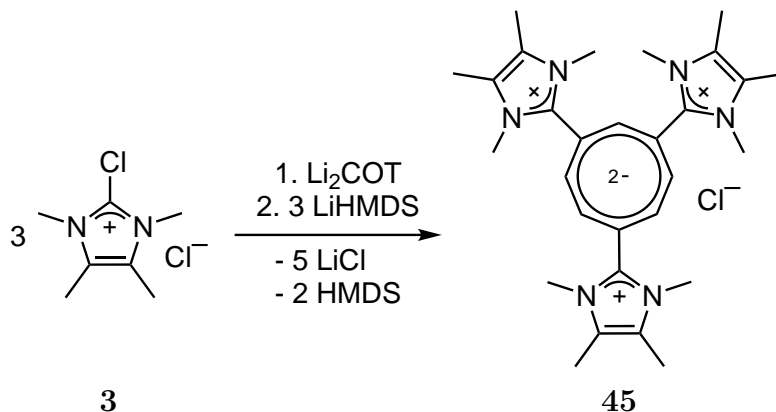


Abbildung 3.62: Umsetzung von **3** mit Li_2COT mit angepasster Stöchiometrie.

Nach Entfernen des Lösemittels, Extraktion mit Dichlormethan und Fällung mit Pentan wurde der braune Feststoff ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 3.63). Die Integrale und Anzahl an Signalen deuten auf insgesamt fünf COT-Protonen (1:2:2) und drei Imidazolium-Reste (6:12) hin. Die chemische Verschiebung der COT-Protonen weist auf den Erhalt der Aromatizität hin, da Li_2COT in deuteriertem Tetrahydrofuran ein Singal bei 5.72 ppm aufweist. Das ^1H -COSY-Spektrum zeigt eine Kopplung der beiden Dubletts bei 5.94 ppm und 5.63 ppm. Zudem wird ein Crosspeak im NOESY-Spektrum

für das Dublett bei 5.94 ppm und der *N*-Methyl-Gruppe bei 3.68 ppm sowie jeweils ein Crosspeak für das Dublett bei 5.63 ppm und das Singulett bei 5.54 ppm zu der *N*-Methyl-Gruppe bei 3.61 ppm detektiert. Eine mögliche Verbindung die solche Signale verursachen könnte wäre das Ylid **45**.

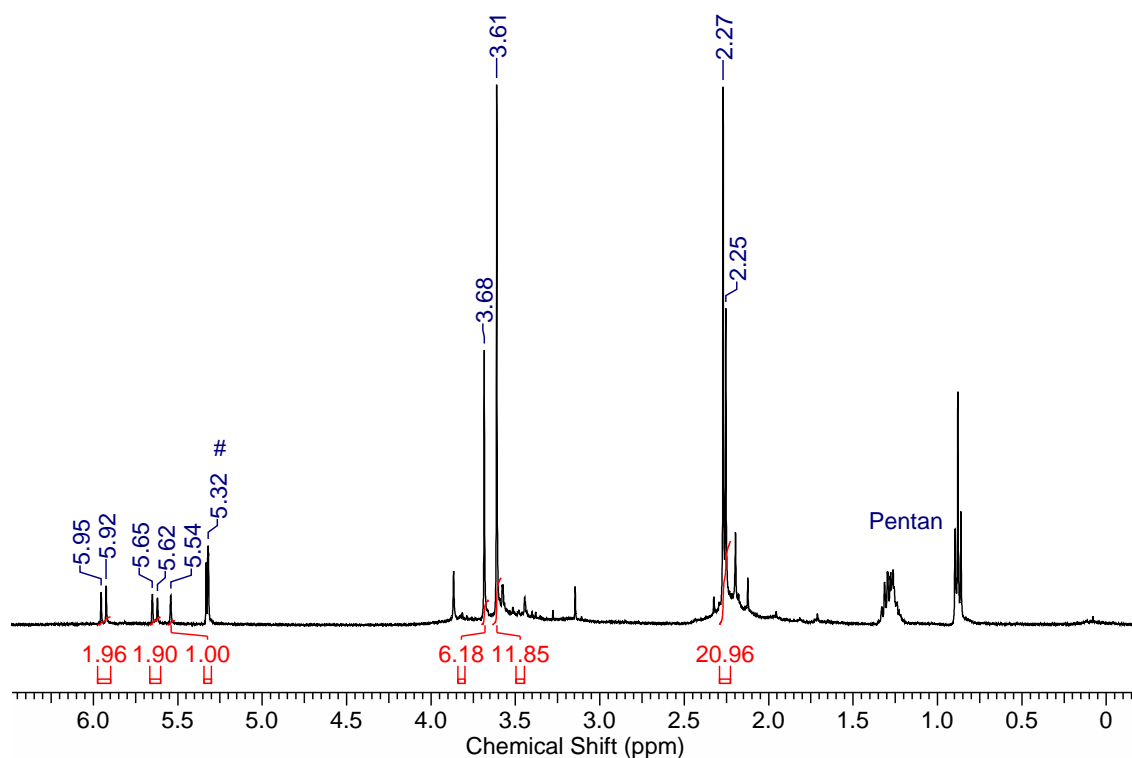


Abbildung 3.63: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) der Umsetzung von **3** mit Li_2COT .

Die Synthese führt durch die erhöhte Reaktivität von Li_2COT im Vergleich zu LiCp zu vielen Nebenprodukten, welche unter anderem im Spektrum als breite Signale zu sehen sind. Es ist unklar, ob andere Produkte durch die Extraktion mit Dichlormethan zersetzt werden. Während der Umsetzung in Tetrahydrofuran waren nur undefinierte Nebenprodukte ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbar. Für weitere Aussagen sollte die Synthese mit einer angepassten Stöchiometrie optimiert werden. Diese würde aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Eine prinzipielle Synthese ylidischer COT-Liganden scheint möglich zu sein, konnte aber nicht zweifelsfrei bestätigt werden.

3.7.6.2 Versuche zur Synthese eines Cp-NHC-Liganden

Neben dem zweifach chlorierten Imidazoliumsalz **5** ist auch das einfach chlorierte Salz **46** bekannt. Eine Umsetzung zum ylidischen Cp-Liganden würde zu dem Pro-Liganden **47**

führen, der einen weiteren NHC-Liganden tragen würde (Abbildung 3.64). Die Umsetzung von **46** mit LiCp führte aber zu undefinierten Zersetzungsprodukten. Die Reaktion wurde anschließend unter Kühlung in Tetrahydrofuran mit TICp durchgeführt. Jedoch wird nur ein unbekanntes Produkt in sehr geringer Ausbeute erhalten. Dieses kann nach wenigen Stunden erhalten werden, wobei der Großteil der Edukte als Feststoff zurückbleibt. Lässt man die Mischung länger reagieren bildet sich erneut ein Produktgemisch. Da die unbekannte Spezies nicht mit Wasser oder LiHMDS reagiert, kann es sich nicht um den Liganden oder Pro-Liganden **47** handeln. 2D-NMR-Spektren deuten auf eine Öffnung eines Imidazolium-Ringes hin. Für die Synthese des gewünscht Liganden **47** sollte daher eine andere Syntheseroute gewählt werden. DFT-Rechnungen deuten auf einen stabilen Pro-Liganden **47** hin (siehe Anhang). Ebenso besitzt die deprotonierte Form **48** und ein möglicher Ir(III)-Chlorid-Komplex **49** energetische Minima.

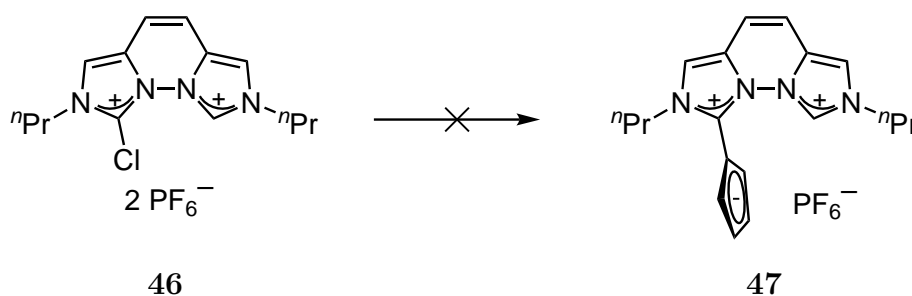


Abbildung 3.64: Versuche zur Synthese eines Cp-NHC-Liganden.

Da es sich höchstwahrscheinlich um ein Ringöffnungsprodukt und nicht um die gewünschte Verbindung handelt, wurde auf eine weitergehende Analyse verzichtet.

Im Zuge der ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse von **46** zeigt sich eine Reaktivität gegenüber dem Lösemittel Dimethylsulfoxid. Hierbei wurden Signale erhalten, die auf ein Harnstoffderivat hindeuten. Ein Vergleich ist aufgrund der Literaturdaten in Acetonitril nicht möglich.^[58] Eine weitergehende Analyse wurde jedoch nicht verfolgt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Chemie der Imidazolium-substituierten Cp-Liganden untersucht (Abbildung 4.1). Die Synthese des bereits bekannten Liganden **2** konnte durch eine neue Syntheseroute über 2-Chlorimidazolium-Salze optimiert werden. Dessen Ausbeute und Reinheit wurde durch die Vermeidung gut löslicher Nebenprodukte gesteigert. Durch

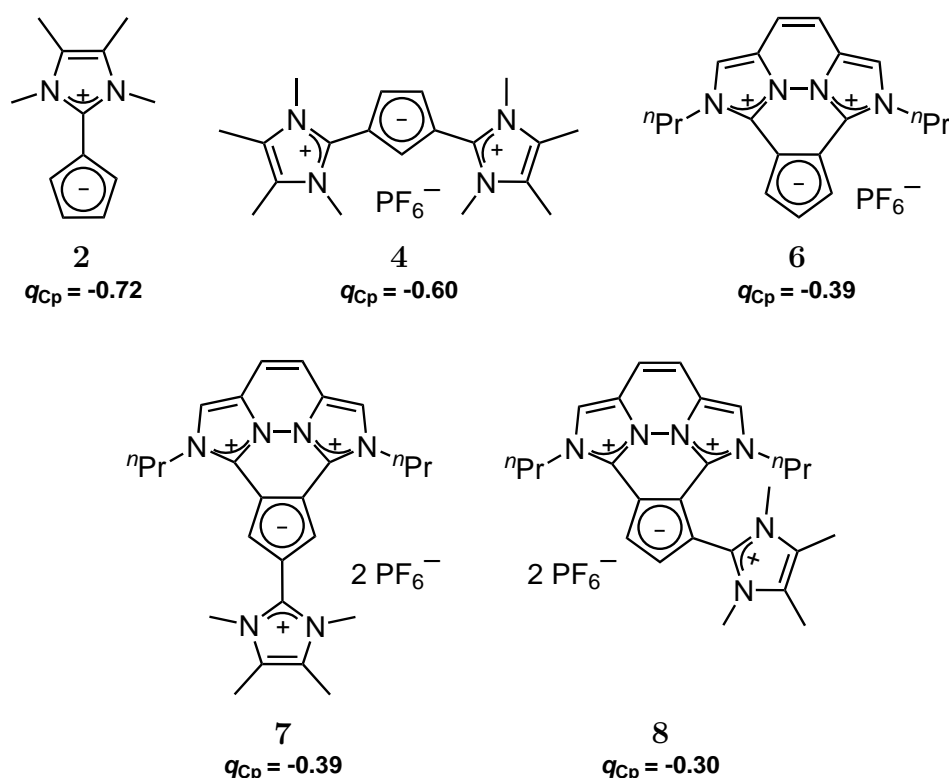


Abbildung 4.1: Synthetisierte Ylide und deren Cp-Fragment-Ladung.

die Verwendung der 2-Chlorimidazolium-Salze konnte ein weiterer Imidazolium-Rest eingeführt und der kationische 1,3-substituierte Ligand **4** erhalten werden. Außerdem konnte der 1,2-substituierte Ligand **6** mit einer im Arbeitskreis bekannten Vorstufe synthetisiert werden. Die Synthesen beider Liganden **4** und **6** wurden im Labormaßstab optimiert. Ebenfalls konnten die dreifach-substituierten Verbindungen **7** und **8** erhalten werden,

welche jedoch als Gemisch vorliegen.

Durch Reaktionen der Liganden mit Wasser, Sauerstoff, Säuren, Basen und Li-Salzen konnte ein Trend der Basizität, Nucleophilie und des Reduktionspotentials qualitativ erhalten werden. Der abnehmende Trend der Reaktivität mit steigender Anzahl an elektronenziehender Imidazolium-Resten und Gesamtladung konnte durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden. Die abnehmende Elektronendichte im Cp-Ring der Liganden konnte mittels NBO-Populationsanalyse mit der sinkenden Reaktivität und steigenden Anzahl an Imidazolium-Substituenten korreliert werden (Abbildung 4.1).

Zur experimentellen Untersuchung der Ligand-Donoreigenschaft wurden die entsprechenden Ruthenocene und Cr-, Mo- und W-Tricarbonyl-Komplexe synthetisiert. In der Synthese der Metallkomplexe wurde die schwächere Metall-Cp-Bindung teilweise durch nicht vollständige Umsetzung der Liganden und der Einstellung eines Gleichgewichts bemerkbar. Die dreifach-substituierten Liganden **7** und **8** zeigten keine Koordination an das Metallzentrum. Die Synthese der zugänglichen Komplexe konnte teilweise erst durch Verwendung von Dichlormethan als schwach koordinierendes, polares Lösemittel optimiert werden. Die Reaktivität der Metallkomplexe wurde nicht weiter verfolgt. Photochemische Umsetzungen der Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Carbonyl-Komplexe könnten untersucht werden.

Durch elektrochemische Untersuchungen der Liganden und der entsprechenden Ruthenocene konnte der Einfluss der Imidazolium-Reste auf das Oxidationspotential bestimmt werden. Das reversible Oxidationspotential steigt bei den Ruthenocenen durch einen frei drehbaren Imidazolium-Rest um mehr als 0.5 V an. Die CO-Valenzschwingung der erhaltenen Cr-Carbonyl-Komplexe nimmt um 20 cm^{-1} pro frei drehbarem Imidazolium-Rest zu.

Für die Synthese potentieller Katalysatoren oder Katalysator-Vorstufen wurde der elektronenreichste Cp-Ligand dieser Arbeit, Ligand **2**, verwendet. Erste Komplexe konnten mit Scandium-Vorstufen erhalten werden. Die schwache Metall-Cp-Bindung führt in Anwesenheit anderer Donoren zu einem Gleichgewicht zwischen Edukt und Produkt. In Lösung liegen der freie Ligand, der neutrale Halbsandwich-Komplex und das kationische Scandocen mit Tetrachloroscandat als Gegenion vor. Die einzelnen Verbindungen konnten durch gezielte Synthese charakterisiert werden.

Mit $[\text{CpMCl}_3]$ ($M = \text{Ti, Zr}$) und dem Liganden **2** konnten die entsprechenden Metallocene und im Falle des Titans auch die Molekülstruktur erhalten werden. Das Zirconocen bildet

bei Kristallisationsversuchen ein Öl. Ausgehend vom Tetrahydrofuran-Addukt des Zirconiumtetrachlorids und dem Liganden **2** konnte ebenfalls das entsprechende Zirconocen erhalten werden. Die Isolierung und Charakterisierung wurde durch die Bildung eines Öls gehindert. Ein Anionenaustausch führte ebenfalls nicht zu einem Feststoff. Mit den erhaltenen Verbindungen und Methylaluminoxan könnte zukünftig ihre Aktivität hinsichtlich der Olefin-Polymerisation untersucht werden.

Dicobaltcarbonyl wurde ebenfalls mit dem Liganden **2** umgesetzt und der erhaltene Cobalt-Komplex charakterisiert. Auch der schwächere Ligand **4** konnte mit der Cobalt-Vorstufe teilweise umgesetzt werden. Die Cobalt-Komplexe könnten für Cyclotrimerisierungen verwendet und die Reaktivität mit der Literatur verglichen werden, um den Einfluss des Substituenten weiter zu untersuchen.

Des Weiteren wurde die Derivatisierung der Liganden untersucht. So wurde erfolgreich eine Silylen-Brücke zwischen zwei Liganden **2** eingeführt. Für die Synthese im Labormaßstab müssen die Bedingungen zwar noch optimiert werden, der entsprechende Zirconocendichlorid-Komplex wurde aber bereits erfolgreich NMR-spektroskopisch detektiert. Hier steht eine Aufklärung der Molekülstruktur noch aus. Boran-Addukte mit Ligand **2** konnten ebenfalls charakterisiert und erneut zum Cp-Liganden deprotoniert werden. Um ein vinyloges Diaminocarben zu erhalten wurde der dikationische Ligand **4** zum Dien perchloriert und mit Zink zum Cp-Liganden reduziert. Zukünftig wäre dessen Reaktivität in der oxidativen Addition zu testen.

Die Aussage von *Brownie* und *Baird* über Phosponium-Cyclopentadienylylide:

„In part, perhaps, because of difficulties in characterizing many of the coordination complexes obtained in the early days, research on this class of potentially very interesting ligands stagnated and virtually no publications dealing with their coordination chemistry have appeared in over two decades. As a result, the reactivities of most of these compounds remain largely unexplored and the effects of ligand substitution on metal complex structures and reactivities have been very little examined.“^[23]

kann ohne Änderung auch für die Imidazolium-Cyclopentadienylylide formuliert werden. Die Synthesen werden oftmals durch die nicht anwendbare Salzmetathese als einfache Syntheseroute der Metallkomplexe erschwert, obwohl die Addition je nach Metallvorstufe Vorteile bietet. Die resultierende geschwächte Metall-Cp-Bindung führt oftmals zu unvollständigen Reaktionen durch Gleichgewichtseinstellung. Auch die teilweise beschränkte Lösemittelauswahl und die Bildung von Ölen durch die erhöhte Ladung erschweren die Synthese, Isolierung und Charakterisierung der Produkte. Die ionischen Verbindungen

bilden zudem ionische Flüssigkeiten, bei denen der Schmelzpunkt durch weitere ionische Verunreinigen und Lösemittel weiter erniedrigt wird.

Eine Kooperation mit dem Arbeitskreis *Anwander* könnte diese Nachteile beseitigen. Die Umsetzung von **2** mit $[\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_3]$ wurde von *Lebon* durchgeführt und das Produkt röntgenkristallographisch identifiziert (Abbildung 4.2 und 4.3). Unter den sehr basischen Bedingungen der Seltenerd-Aluminate wird der Ligand **2** zweifach an einer *N*-Methyl-Gruppe deprotoniert und bildet einen *constrained-geometry*-Komplex mit Neodym als Zentralatom. Diese Art der Derivatisierung des Liganden am Imidazolium-Rest konnte bisher noch nicht erzielt werden. Von besonderem Vorteil ist die durch die Deprotonierung erzielte Ladungsänderung. Der anfangs neutrale Ligand ist formal nun dianionisch und ermöglicht die Bildung neutraler Metallkomplexe.

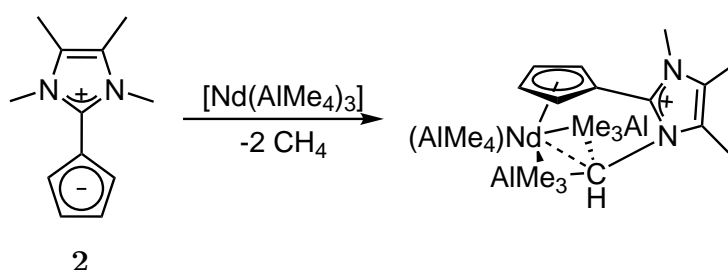


Abbildung 4.2: Synthese eines *constrained-geometry*-Nd-Komplexes durch *Lebon*.

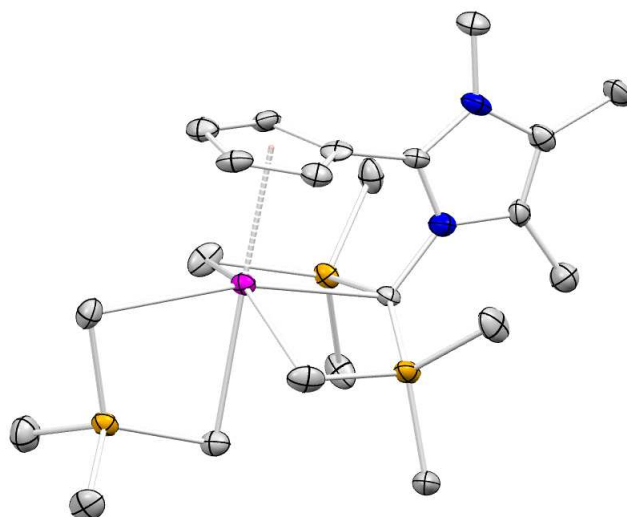


Abbildung 4.3: Molekülstruktur des erhaltenen Nd-Komplexes. Die Wasserstoff-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Neben ylidischen Cp-Liganden wurde ein Versuch ylidische COT-Liganden zu erhalten durchgeführt. NMR-spektroskopisch konnten Hinweise für eine kationische Spezies erhalten werden, welche drei Imidazolium-Substituenten trägt. Eine Optimierung der Synthese und endgültige Charakterisierung des Produkts sowie die Verwendung als Ligand könnte in Zukunft durchgeführt werden.

Von einem Ammonium-Indenylide wurde berichtet, dass die Verbindung reversibel CO₂ bindet. Bei 10 atm CO₂ wurde das Ylid dabei bei Raumtemperatur umgesetzt.^[124] Dagegen könnte auch der Ligand **2** getestet werden. Ein Vorversuch bei nur 1 atm CO₂ zeigte keine Umsetzung. Die Reaktion könnte bei höherem Druck und der Zugabe von Metallsalzen zu Stabilisierung wiederholt werden.

In dieser Arbeit konnten im noch wenig erforschten Gebiet der ylidischen Cp-Liganden einige neue Erkenntnisse gewonnen werden. So wurde systematisch die Reaktivität von Imidazolium-Cyclopentadienyliden untersucht und die Donoreigenschaften wurden experimentell und theoretisch aufgeklärt. Im Vergleich zu unsubstituierten Cps ergeben sich durch den kationischen, elektronenziehenden Rest Probleme während der Synthese und Charakterisierung von Metallkomplexen. Diese Probleme konnten teilweise durch die Wahl geeigneter Anionen und Lösemittel gelöst werden. Durch die Optimierung der Ligandsynthese, Aufklärung der Donoreigenschaften, Erkenntnisse in der Reaktivität der Liganden und der Synthese erster potentieller Katalysator-Vorstufen, bildet diese Arbeit eine Grundlage für die Anwendung und Untersuchung der Folgechemie dieser Ligandklasse.

5 Experimenteller Teil

Arbeitstechniken, Analysemethoden sowie die Arbeitsvorschriften zu den veröffentlichten oder zusammengefassten Ergebnissen sind den entsprechenden Veröffentlichungen oder beigelegten Manuskripten zu entnehmen. Dieser Teil bezieht sich ausschließlich auf die unveröffentlichten Ergebnisse.

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Reaktionen empfindlicher Substanzen wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Dafür diente Argon der Güte 5.0 der Firma Westfalen AG. Die Arbeitsschritte wurden unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss mit Hilfe der Standard-Schlenktechnik und einer Glovebox der Firma MBraun (Argonatmosphäre) gearbeitet.^[125] Die Glasgeräte wurden bei $2 \cdot 10^{-3}$ mbar mit Hilfe einer Heat-Gun bei 400°C ausgeheizt. Die Lösemittel wurden mit den üblichen Trocknungsmitteln getrocknet und destilliert oder einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma MBraun entnommen.^[126] In beiden Fällen wurde das Lösungsmittel entgast. Die verwendeten Chemikalien wurden entweder vom Arbeitskreis *Kunz* synthetisiert und zur Verfügung gestellt oder kommerziell erworben. Verbindung **29** wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[100] $[\text{CpTiCl}_3]$ sowie Li_2COT wurden vom Arbeitskreis *Wesemann* zur Verfügung gestellt.

5.2 Analysemethoden

5.2.1 NMR-Spektroskopie

Die Analysen der Verbindungen mittels NMR-Spektroskopie wurden bei 26°C mit dem Bruker AVIIIHD300, dem Bruker AVII+400 und dem Bruker AVII+500 NMR-Spektrometer aufgenommen. ^1H -breitbandentkoppelte Messungen sind mit $\{^1\text{H}\}$ gekennzeichnet. Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf das Restprotonensignal bzw. auf das ^{13}C -NMR-Signal der deuterierten Lösemittel intern referenziert

und relativ zur Verschiebung von TMS in ppm angegeben.^[127] Für andere NMR-aktive Heteroatome wurde das Deuterium-Signal des entsprechenden Lösemittels mit dem entsprechenden Frequenz-Verhältnis Ξ der externen Referenz nach IUPAC verwendet.^[128] Die Kopplungskonstanten J sind mit den jeweiligen Spinmultiplizitäten in Hz angegeben. Breite Signale wurden mit dem Kürzel br und Satelliten mit dem Kürzel sat ergänzt.^[129] Die Zuordnung der Signale erfolgte durch 2D-NMR-Experimente.

5.2.2 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum in Lösung wurde mit einem ReactIR 15 und einem DST Series 6.3 mm AgX FiberCoudit-Sensor gemessen.

5.2.3 Röntgenstrukturanalyse

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung der Einkristalle erfolgte an einem Bruker APEX II CCD DUO unter Verwendung der APEX Software. Die Messungen wurden mittels Mo- K_{α} - ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) der I μ S-Quelle durchgeführt. Absorptionskorrekturen wurden mittels SADABS berücksichtigt.^[130] Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden und der SHELXTL-^[131] und SHELXL-Software^[132] mithilfe der ShelXle-Benutzeroberfläche^[133] gelöst und verfeinert. Für fehlgeordnete Fragmente, wie beispielsweise PF₆-Anionen, wurde das DSR-Tool (*Disordered Structure Refinement*)^[134,135] verwendet. Die graphische Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mit Mercury.^[136]

5.2.4 Massenspektrometrie

Alle Massenspektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen aufgenommen. Luftempfindliche Substanzen wurden kurz vor der Messung in der Glovebox unter Argonatmosphäre präpariert und direkt vor der Messung der Luft ausgesetzt. Die ESI-Messungen wurden an einem Bruker Esquire 3000 plus gemessen.

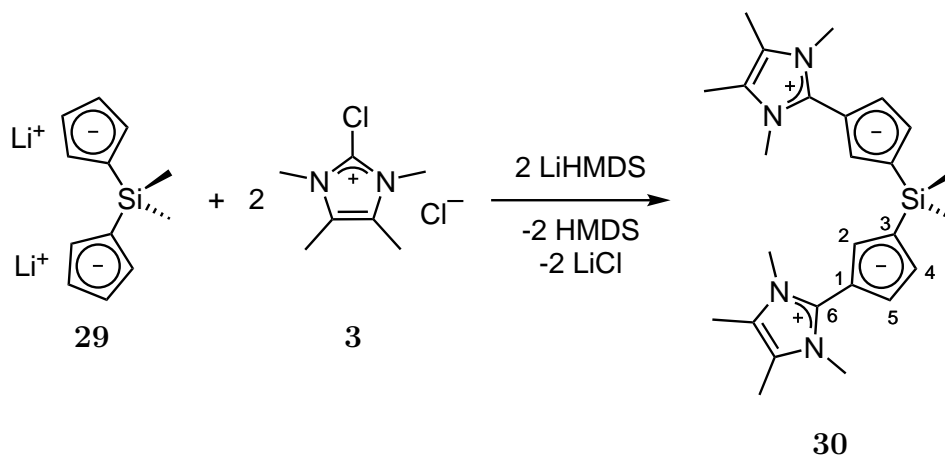
5.2.5 Quantenmechanische Berechnungen

Für die folgenden DFT-Rechnungen wurde das Programm *Turbomole* verwendet.^[61–76] Die Rechnungen wurden mit dem Funktional BP86, dem Basissatz def2-TZVP und optional mit Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen (D3) durchgeführt.^[77–82,137,138] Solvatationseffekte wurden bei der Optimierung der Geometrie mit dem *Conductor-like Screening Model* (COSMO) berücksichtigt.^[83,84] Nach der Geometrieoptimierung wurde

anhand der berechneten IR-Schwingungen überprüft, ob die Struktur ein Minimum darstellt.

5.3 Arbeitsvorschriften

5.3.1 Bildung des verknüpften Liganden **30**



Verbindung **29** (50.0 mg, 250 μmol , 1.0 eq) und LiHMDS (83.6 mg, 500 μmol , 2.0 eq) werden in 2.5 mL Tetrahydrofuran gelöst und auf -30°C gekühlt. Die Lösung wird zu einer auf -30°C gekühlten Suspension aus **3** (97.4 mg, 499 μmol , 2.0 eq) und 2.5 mL Tetrahydrofuran gegeben. Dabei färbt sich die Reaktionslösung dunkelrot. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 19 h bei -30°C gelagert. Die Suspension wird filtriert und der Rückstand mit 1 mL kaltem Tetrahydrofuran gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt **30** wird als farbloser Feststoff mit LiCl als Verunreinigung erhalten und kann ohne weitere Aufreinigung für die nächste Stufe weiterverwendet werden. Farblose Einkristalle konnten durch Lagerung einer in Tetrahydrofuran gelösten Probe erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 6.26$ (ps t, $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 2H, H-2), 6.10-6.09 (m, 2H, H-5), 6.09-6.07 (m, 2H, H-4), 3.64 (s, 12H, NCH_3), 2.18 (s, 12H, CCH_3), 0.21 (s + sat, $^2J_{\text{Si,H}} = 5.8$ Hz, 6H, SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 147.2$ (C6), 121.5 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 119.8 (C3), 117.8 (C2), 117.4 (C4), 110.8 (C5), 99.1 (C1), 32.8 (NCH_3), 8.4 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 2.2 (SiCH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = -24.0$ (s, aus HSQC, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

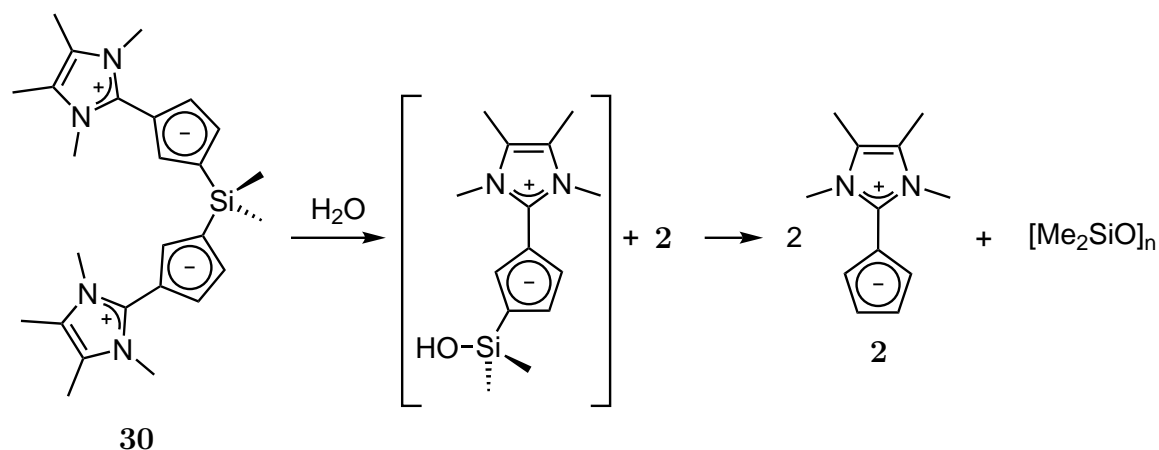
5.3. ARBEITSVORSCHRIFTEN

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.47$ (ps t, $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 2H, H-2), 6.32-6.29 (m, 4H, H-4 und H-5), 3.72 (s, 12H, NCH_3), 2.17 (s, 12H, CCH_3), 0.34 (s + sat, $^2J_{\text{Si,H}} = 6.4$ Hz, 6H, SiCH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -23.1$ (s, aus HSQC, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

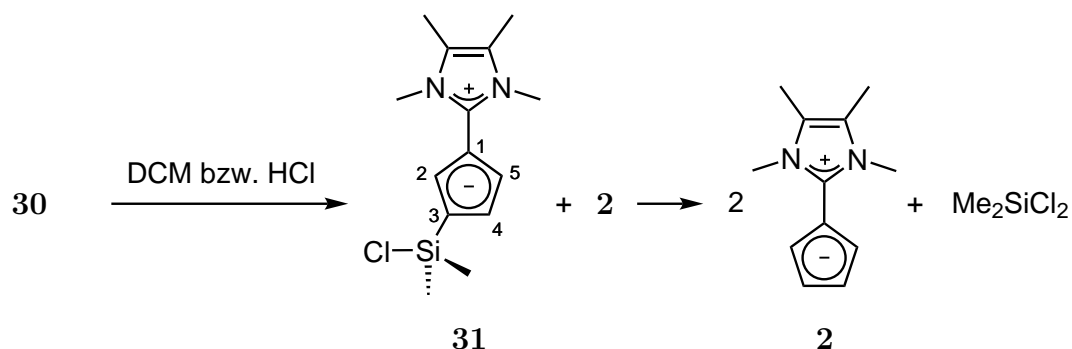
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$): $\delta = 6.42$ (ps t, $^3J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 2H, H-2), 6.25-6.24 (m, 2H, H-4 oder H-5), 6.16-6.14 (m, 2H, H-4 oder H-5), 3.66 (s, 12H, NCH_3), 2.16 (s, 12H, CCH_3), 0.24 (s, 6H, SiCH_3).

5.3.2 Reaktion von 30 mit Wasser



Eine Probe (5 mg) des erhaltenen Gemisches aus **30** und LiCl werden in 0.4 mL $\text{DMSO-}d_6$ gelöst. Die Lösung wird unter nicht inerten Bedingungen gelagert und NMR-spektroskopisch untersucht. Nach zwei Tagen werden neben **30**, Wasser und **2** mehrere Signale für mögliche Siloxane detektiert.

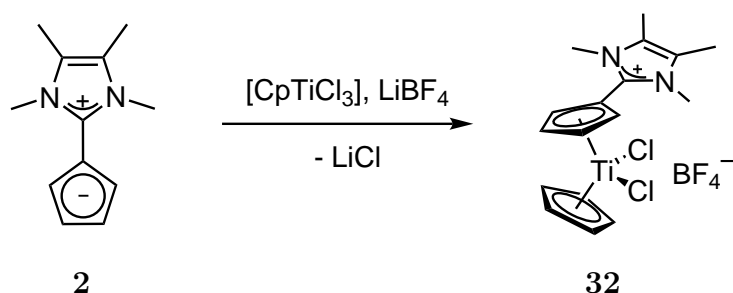
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 0.38$ (s, SiCH_3), 0.08 (s, SiCH_3), -0.01 (s, SiCH_3), -0.06 (s, SiCH_3).

5.3.3 Bildung von **31**

Eine Probe (5 mg) des erhaltenen Gemisches aus **30** und LiCl werden in 0.4 mL CD_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wird innerhalb neun Tagen mehrmals NMR-spektroskopisch untersucht. Nach neun Tagen wird eine Mischung aus **2**, **31** und Me_2SiCl_2 detektiert.

31: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.48$ (ps t, $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 2H, H-2), 6.34-6.33 (m, 1H, H-4), 6.31-6.30 (m, 1H, H-5), 3.71 (s, 12H, NCH_3), 2.22 (s, 12H, CCH_3), 0.62 (s + sat, $^2J_{\text{Si,H}} = 6.4$ Hz, 6H, SiCH_3).

31: $^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.4$ (s, aus HSQC, SiCH_3Cl).

5.3.4 Synthese des Titanocens **32**

$[\text{CpTiCl}_3]$ (50.1 mg, 228 μmol , 1.0 eq) und **2** (43.0 mg, 228 μmol , 1.0 eq) werden in 1 mL Dichlormethan gelöst und LiBF_4 (21.4 mg, 228 μmol , 1.0 eq) mit weiteren 0.25 mL Dichlormethan zugegeben. Nach 3 h ohne Rühren ist ein roter kristalliner Feststoff ausgefallen. Zur Suspension werden 1.5 mL Pentan zugegeben und der Feststoff abfiltriert. Der rote Rückstand wird in 3 mL Acetonitril und 1.5 mL Diethylether versetzt. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und zur roten Lösung werden weitere 6.5 mL Diethylether zugegeben. Der Feststoff wird erneut mit 0.5 mL Acetonitril und 2 mL Diethylether versetzt und abfiltriert. Danach wird der rote Feststoff mit 2 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum

5.3. ARBEITSVORSCHRIFTEN

getrocknet um das Produkt als roten kristallinen Feststoff (72.2 mg, 228 μmol , 69%) zu erhalten. Rote Einkristalle konnten durch Übersichten einer in Dichlormethan gelösten Probe durch Pentan erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.88\text{-}6.86$ (m, 2H, H-2/5), 6.80-6.79 (m, 2H, H-3/4), 6.76 (s, 5H, CpH), 3.82 (s, 6H, NCH_3), 2.28 (s, 6H, CCH_3).

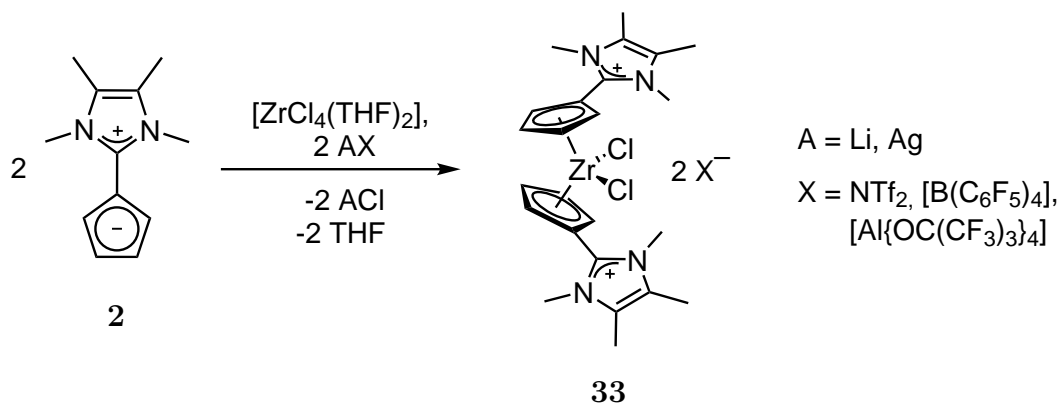
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_3CN): $\delta = 138.7$ (C6, aus dem HMBC), 129.6 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 124.0 (C1), 123.4 (Cp), 122.8 (C2/5), 116.1 (C3/4), 35.4 (NCH_3), 9.5 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376 MHz, CD_3CN): $\delta = -151.8$ (s, $^{10}\text{BF}_4$), -151.9 (s, $^{11}\text{BF}_4$).

MS (ESI⁺, CH_3CN): $m/z = 371.2$ $[\text{M}]^+$.

MS (ESI⁻, CH_3CN): $m/z = 87.5$ $[\text{BF}_4]^-$.

5.3.5 Bildung des Zirconocens 33



Zum Liganden **2** (5.0 mg, 27 μmol , 2.0 eq), $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ (5.0 mg, 13 μmol , 1.0 eq) und $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (18 mg, 27 μmol , 2.0 eq) werden 0.4 mL CD_2Cl_2 gegeben. Die Lösung färbt sich rot und ein farbloser Feststoff fällt aus. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.84\text{-}6.84$ (m, 2H, CpH), 6.81-6.80 (m, 2H, CpH), 3.80 (s, 12H, NCH_3), 2.30 (s, 12H, CCH_3).

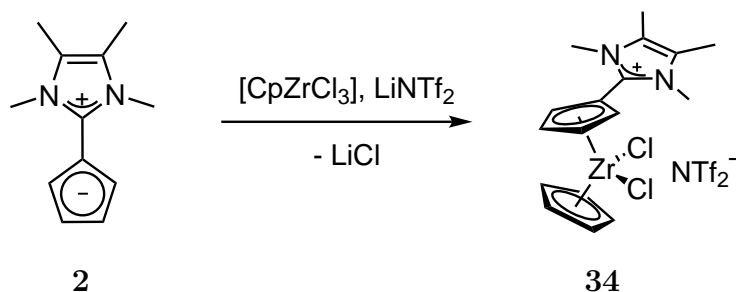
Zum Liganden **2** (10.0 mg, 53.1 μmol , 2.0 eq), $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ (10.0 mg, 26.6 μmol , 1.0 eq) und LiNTf_2 (15.2 mg, 53.1 μmol , 2.0 eq) werden 0.4 mL CD_2Cl_2 gegeben. Die Lösung färbt sich braunrot und ein farbloser Feststoff fällt aus. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.03\text{-}7.01$ (m, 2H, CpH), 6.97-6.96 (m, 2H, CpH), 3.83 (s, 12H, NCH_3), 2.30 (s, 12H, CCH_3).

Zum Liganden **2** (5.3 mg, 28 μmol , 2.0 eq), $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ (5.3 mg, 14 μmol , 1.0 eq) und $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (30 mg, 28 μmol , 2.0 eq) werden 0.4 mL CD_2Cl_2 gegeben. Die Lösung färbt sich braun und ein brauner Feststoff fällt aus. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.03\text{-}7.01$ (m, 2H, CpH), 6.97-6.96 (m, 2H, CpH), 3.83 (s, 12H, NCH_3), 2.30 (s, 12H, CCH_3).

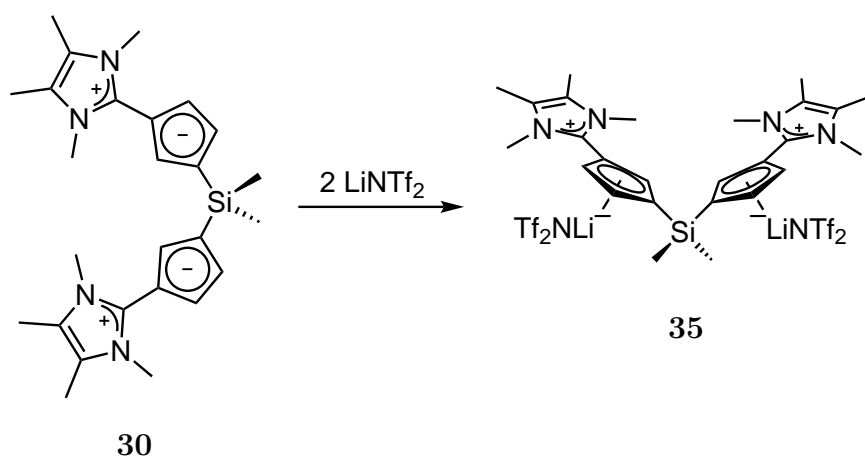
5.3.6 Bildung des Zirconocens **34**



Zum Liganden **2** (10 mg, 53 μmol , 2.0 eq), $[\text{CpZrCl}_3]$ (7.0 mg, 27 μmol , 1.0 eq) und LiNTf_2 (15 mg, 53 μmol , 2.0 eq) werden 0.4 mL CD_2Cl_2 gegeben. Die Lösung färbt sich braun und ein beige Feststoff fällt aus. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.01\text{-}7.00$ (m, 2H, CpH), 6.96-6.95 (m, 2H, CpH), 6.49 (s, 5H, CpH), 3.82 (s, 6H, NCH_3), 2.30 (s, 6H, CCH_3).

5.3.7 Bildung des Zirconocens 36

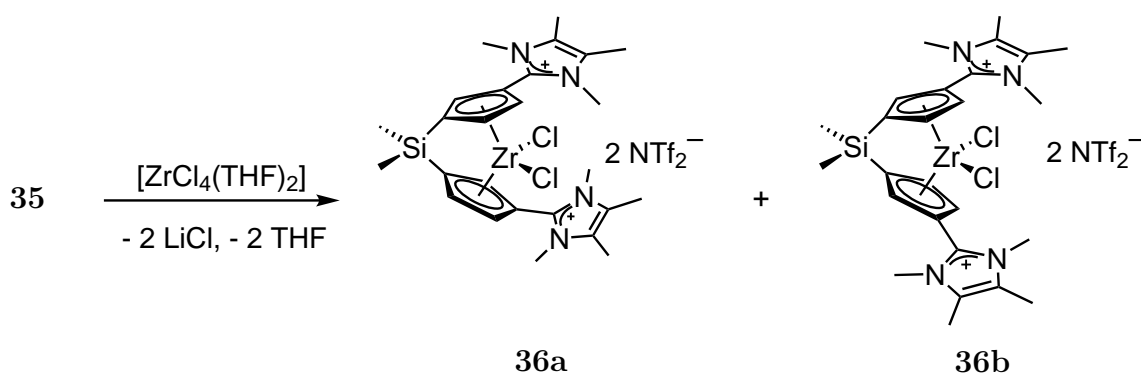


a) Generierung von 35

Zu **30** (5.0 mg, 12 μmol , 1.0 eq) werden LiNTf₂ (6.6 mg, 23 μmol , 2.0 eq) und 0.4 mL CD₂Cl₂ gegeben. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.46 (ps t, ³J_{H,H} = 3.4 Hz, 2H, CpH), 6.36-6.34 (m, 2H, CpH), 6.31-6.29 (m, 2H, CpH), 3.70 (s, 12H, NCH₃), 2.19 (s, 12H, CCH₃), 0.38 (s, 6H, SiCH₃).

⁷Li-NMR (117 MHz, CD₂Cl₂): δ = -6.49 (s, CpLi).



b) Umsetzung zu 36

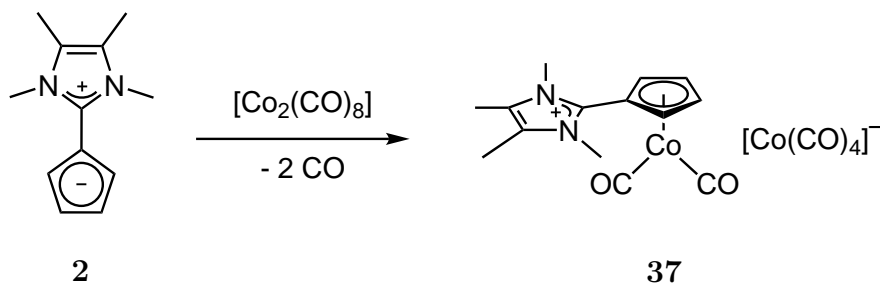
Zur Lösung von **35** in 0.4 mL CD₂Cl₂ wird nach 0.5 h [ZrCl₄(THF)₂] (4.4 mg, 12 μmol , 1.0 eq) zugegeben. Die Lösung färbt sich rot und wird NMR-spektroskopisch untersucht. Die beiden Diastereomere liegen im Verhältnis 3:1 (**36a**:**36b**) vor.

36b: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.43$ (dd, $J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 2H, CpH), 6.58 (ps t, $J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 2H, CpH), 6.36 (ps t, $J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, 2H, CpH), 3.83 (s, 12H, NCH_3), 2.28 (s, 12H, CCH_3), 0.99 (s, 3H, SiCH_3^a), 0.91 (s, 3H, SiCH_3^b).

36a: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.50$ (dd, $J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 2H, CpH), 6.40 (ps t, $J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, 2H, CpH), 6.38 (ps t, $J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 2H, CpH), 3.84 (s, 12H, NCH_3), 2.32 (s, 12H, CCH_3), 0.96 (s, 6H, SiCH_3).

Beide: $^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -10.7$ (s, aus HSQC, $2 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

5.3.8 Bildung des Cobalt-Komplexes 37



Zu einer Suspension von **2** (10.0 mg, 53.1 μmol , 1.0 eq) in 0.2 mL CD_2Cl_2 wird $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (17.3 mg, 50.6 μmol , 0.95 eq) in 0.2 mL CD_2Cl_2 gegeben. Die dunkelrote Lösung zeigt eine starke Gasentwicklung. Nach der Gasentwicklung wird der Druck nach 10 min erneut abgelassen. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht. Gelbe Einkristalle konnten durch Überschichten der Lösung mit Pentan und Lagerung über mehrere Tage bei -30°C erhalten werden.

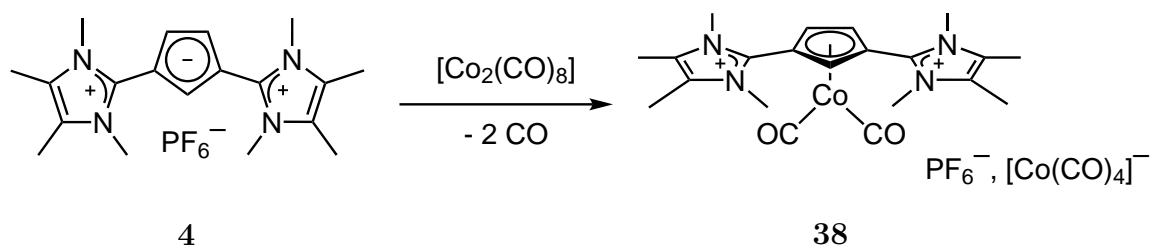
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.62$ (br s, 2H, CpH), 5.28 (br s, 2H, CpH), 3.87 (br s, 12H, NCH_3), 2.33 (br s, 12H, CCH_3).

Der Versuch wurde in deuteriertem Tetrahydrofuran wiederholt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$): $\delta = 5.71$ (br s, 2H, CpH), 5.59 (br s, 2H, CpH), 3.91 (br s, 12H, NCH_3), 2.35 (br s, 12H, CCH_3).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2046 (Kation), 1987 (Kation und Anion), 1891 (Anion).

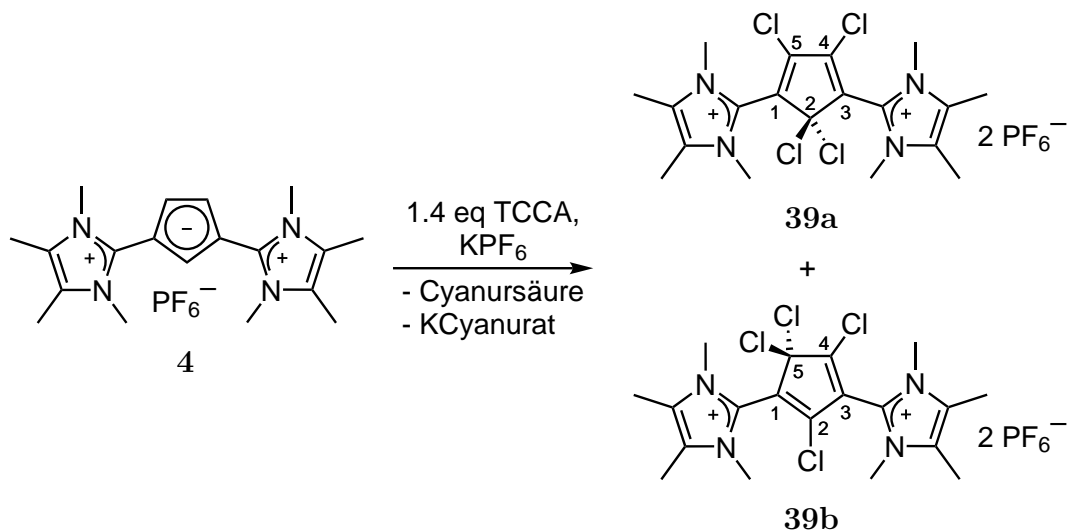
5.3.9 Bildung des Cobalt-Komplexes 38



Zu einer Suspension von **4** (10 mg, 22 μmol , 1.0 eq) in 0.2 mL CD_2Cl_2 wird $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (7.1 mg, 21 μmol , 0.95 eq) in 0.2 mL CD_2Cl_2 gegeben. Die dunkelrote Lösung zeigt eine schwache Gasentwicklung. Nach der Gasentwicklung wird der Druck nach 10 min erneut abgelassen. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.62$ (br s, 2H, CpH), 5.28 (br s, 2H, CpH), 3.87 (br s, 12H, NCH_3), 2.33 (br s, 12H, CCH_3).

5.3.10 Bildung der chlorierten Diene 39a und 39b



Der Ligand **4** (50.0 mg, 110 μmol , 1.0 eq) und Trichlorisocyanursäure (35.6 mg 153 μmol , 1.4 eq) werden vorgelegt und in 3 mL Acetonitril gelöst. Die fliederfarbene Lösung färbt sich sofort gelb und ein beiger Feststoff fällt aus. Zu der Suspension wird KPF_6 (20.2 mg 110 μmol , 1.0 eq) zugegeben und für 10 min gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit 2 mL Acetonitril gewaschen und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird in 2 mL Acetonitril gelöst und mit 17 mL Diethylether

versetzt, bis kein weiterer Feststoff ausfällt. Der gefällte Feststoff wird filtriert, mit Diethylether gewaschen (4×2 mL) und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wird als beiger Feststoff (65.0 mg, 87.8 μ mol, 80%) in einem Verhältnis von 1:1 (**39a**:**39b**) erhalten. Farblose Einkristalle von **39a** konnten durch Übersichten einer in Acetonitril gelösten Probe mit Diethylether erhalten werden.

39a: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.81$ (s, 12H, NCH_3), 2.35 (s, 12H, CCH_3).

39a: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 146.1$ (NCN), 132.23 oder 132.16 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 85.7 oder 84.2 (C2), 35.3 oder 35.1 (NCH_3), 9.33 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$).

39b: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.79$ (s, 6H, NCH_3), 3.71 (s, 6H, NCH_3), 2.35 (s, 6H, CCH_3), 2.34 (s, 6H, CCH_3).

39b: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 154.5$ (NCN), 145.2 (NCN), 132.23 oder 132.16 ($2 \times \underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 85.7 oder 84.2 (C5), 35.3 oder 35.1 ($2 \times \text{NCH}_3$), 9.36 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 9.27 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$).

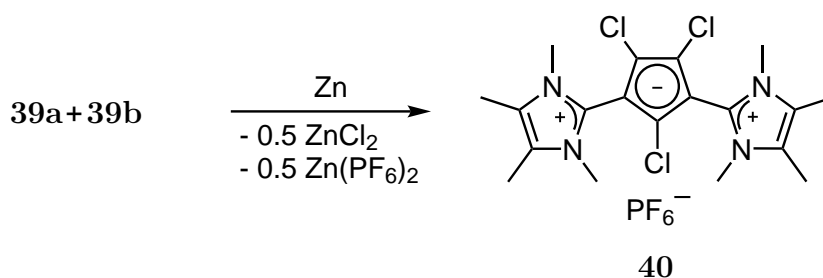
Die Signale der quartären Kohlenstoffatome (130.6, 130.5, 129.3, 125.9, 121.2, 121.1 ppm) können nicht weiter zugeordnet werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376 MHz, CD_3CN): $\delta = -72.9$ (d, $^1J_{\text{P,F}} = 707$ Hz, PF_6).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_3CN): $\delta = -144.6$ (sept, $^1J_{\text{P,F}} = 707$ Hz, PF_6).

MS (ESI^+ , CH_3CN): $m/z = 206.5$ $[\text{M}-\text{Cl}]^{2+\bullet}$, 225.0 $[\text{M}]^{2+}$, 413.1 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

5.3.11 Bildung des chlorierten Cp-Liganden 40



Zum Gemisch aus **39a** und **39b** (55 mg, 55 μmol , 1.0 eq) und Zn (4.3 mg, 66 μmol , 1.2 eq) werden 3 mL Acetonitril zugegeben und die Suspension wird für 2 min im Ultraschallbad behandelt. Nach 24 h Rühren bei RT wird der entstandene Feststoff abfiltriert und das Lösemittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird insgesamt mit 2.5 mL Dichlormethan extrahiert, das Lösemittel wird erneut entfernt und der Rückstand zweimal mit 2 mL Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wird ein beiger Feststoff als Produkt erhalten, welcher Zn-Salze enthält. $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{PF}_6)_2$ konnte als farblose Kristalle durch Übersichten einer Acetonitril-Lösung des Produkts mit Diethylether identifiziert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.58$ (s, 12H, NCH_3), 2.28 (s, 12H, CCH_3).

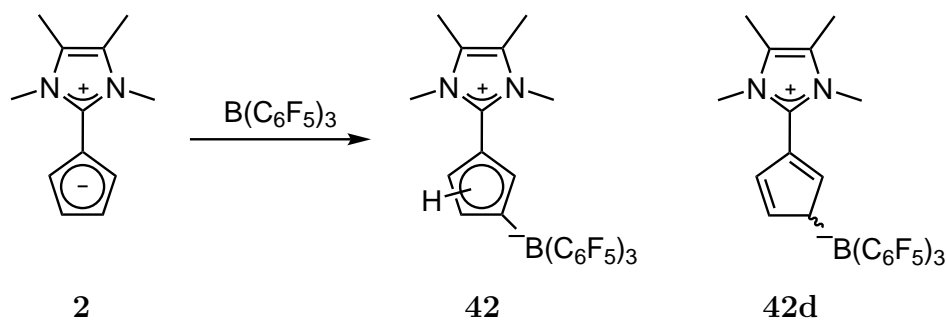
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_3CN): $\delta = 141.4$ (NCN), 127.5 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 107.8 (Cp-C), 106.3 (Cp-C), 97.2 (Cp-C), 33. (NCH_3), 9.1 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

MS (ESI^+ , CH_3CN): $m/z = 413.1$ $[\text{M}]^+$.

5.3.12 Umsetzung des chlorierten Cp-Liganden **40**

Zu einer Lösung des Feststoffs **40** (2.0 mg) in 0.4 mL CD_3CN wird $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$ (1.8 mg) gegeben. Die gelbe Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht. Da nur Edukt-signalen detektiert werden, wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 0.4 mL CD_2Cl_2 gelöst. Die gelbe Lösung wird erneut NMR-spektroskopisch untersucht und mit Pentan überschichtet. Die gelbe Einkristalle konnten als der dimere, Chlor-verbrückte Ru(III)-Komplex **41** identifiziert werden.

5.3.13 Umsetzung von **2** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$



Zu einer Lösung von **2** (7.5 mg, 40 μ mol, 1 eq) in 0.4 mL CD_2Cl_2 wird $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (20 mg, 40 μ mol, 1.0 eq) gegeben. Die Lösung färbt sich orange und wird NMR-spektroskopisch untersucht. Es werden vier Isomere im Verhältnis 1:2:2:3 erhalten. Das Hauptisomer konnte als Isomer **42d** identifiziert werden. Farblose rautenförmige Einkristalle konnten durch Überschichten der Lösung mit Pentan erhalten werden.

42d: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.09$ (br s, 1H, CH), 6.90 (br d, $J = 4.2$ Hz, 1H, CH), 6.12 (br d, $J = 5.1$ Hz, 1H, CH), 5.28 (br q, $^2J_{\text{B,H}} = 9.5$ Hz, 1H, BCH), 3.39 (s, 6H, NCH_3), 2.21 (s, 6H, CCH_3).

Restliche Isomere:

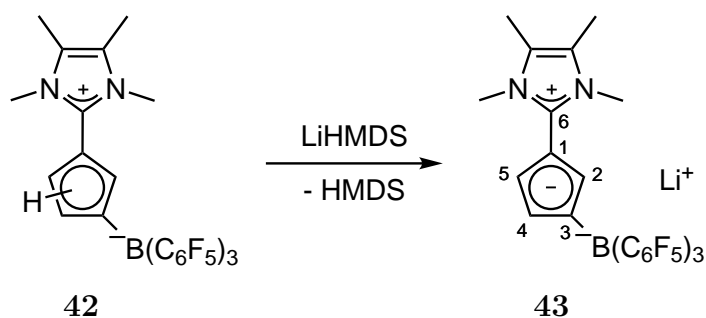
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.77$ (q, $J = 1.4$ Hz, 1H, CH), 6.09 (br s, 1H, CH), 6.12 (br d, $J = 5.1$ Hz, 1H, CH), 3.60 (s, 6H, NCH_3), 3.20 (br s, 2H, CH_2), 2.24 (s, 6H, CCH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.04$ (br s, 1H, CH), 6.38 (br s, 1H, CH), 3.55 oder 3.53 (s, 6H, NCH_3), 3.35 (br s, 2H, CH_2), 2.22 (s, 6H, CCH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.01$ (q, $J = 1.9$ Hz, 1H, CH), 6.38 (br s, 1H, CH), 3.55 oder 3.53 (s, 6H, NCH_3), 3.28 (br s, 2H, CH_2), 2.22 (s, 6H, CCH_3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -12.9$ (s), -15.4 (s).

5.3.14 Synthese des Cp-Liganden **43**



Zu einer Lösung von **2** (7.5 mg, 40 μ mol, 1.0 eq) in 0.4 mL Dichlormethan wird $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (20 mg, 40 μ mol, 1.0 eq) gegeben. Die Lösung färbt sich orange und wird nach 24 h mit 2 mL Pentan versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, unter vermindertem Druck getrocknet und in 0.4 mL $\text{THF-}d_8$ gelöst. Zur Lösung wird LiHMDS (6.7 mg, 40 μ mol, 1.0 eq)

gegeben und diese NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (500 MHz, THF- d_8): $\delta = 6.07\text{-}6.05$ (m, 1H, H-2 oder H-5), $6.30\text{-}6.01$ (m, 1H, H-2 oder H-5), $5.92\text{-}5.91$ (m, 1H, H-4), 3.57 (s, 6H, NCH₃), 2.13 (s, 6H, CCH₃).

^7Li -NMR (117 MHz, THF- d_8): $\delta = -4.2$ (s, CpLi).

^{13}C -NMR (126 MHz, THF- d_8): $\delta = 149.2$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 238.1$ Hz, *o*-C), 148.5 (C6), 138.4 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 242.4$ Hz, *p*-C), 138.4 (dq, $^1J_{\text{C,F}} = 245.2$ Hz, $^2J_{\text{C,B}} = 11.0$ Hz, *p*-C), 130.3 (br s, C3), 122.8 (CCH₃), 117.8 (C4), 115.2 (C2 oder C5), 109.1 (C2 oder C5), 96.6 (C1), 33.4 (NCH₃), 8.6 (CCH₃). Das *ipso*-C-Atom wird nicht detektiert.

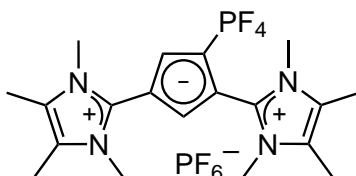
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96 MHz, THF- d_8): $\delta = -14.4$ (s).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376 MHz, THF- d_8): $\delta = -132.0$ (d, $^3J_{\text{F,F}} = 21.7$ Hz, 2F, *m*-F), -167.0 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20.2$ Hz, 1F, *p*-F), -168.9 (ps t, $^3J_{\text{F,F}} = 19.9$ Hz, 2F, *o*-F).

5.3.15 Umsetzung von 4 mit B(C₆F₅)₃

Verbindung 4 (18.2 mg, 39.8 μmol , 1.0 eq) und B(C₆F₅)₃ (20.4 mg, 39.8 μmol , 1.0 eq) werden in 0.4 mL CD₂Cl₂ gelöst. Die Lösung färbt sich braun und wird NMR-spektroskopisch untersucht. Die Lösung wird mit Pentan überschichtet und farblose Kristalle werden erhalten, welche als die protonierte Spezies 4·HPF₆ identifiziert werden konnten.

5.3.16 Umsetzung von 4 mit [ScCl₃(THF)₃]



44

Verbindung 4 (20.0 mg, 43.8 μmol , 1.0 eq) und [ScCl₃(THF)₃] (16.1 mg, 43.8 μmol , 1.0 eq) werden in 0.4 mL CDCN₃ gelöst. Die Lösung färbt sich braun und wird NMR-spektroskopisch untersucht. Mit der Zeit fällt ein brauner Feststoff aus. Farblose Kristalle wurden

durch Überschichten der Lösung mit Pentan erhalten und als **44** identifiziert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.16\text{-}7.14$ (m, 1H, CpH), 6.57-6.54 (m, 1H, CpH), 3.68 (s, 6H, NCH_3), 3.50 (s, 6H, NCH_3), 2.27 (s, 6H, CCH_3), 2.27 (s, 6H, CCH_3).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -57.7$ (d, $^1J_{\text{P,F}} = 913$ Hz, PF_4), -73.6 (d, $^1J_{\text{P,F}} = 707$ Hz, PF_6).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -52.0$ (quin, $^1J_{\text{P,F}} = 913$ Hz, PF_4), -144.6 (sept, $^1J_{\text{P,F}} = 707$ Hz, PF_6).

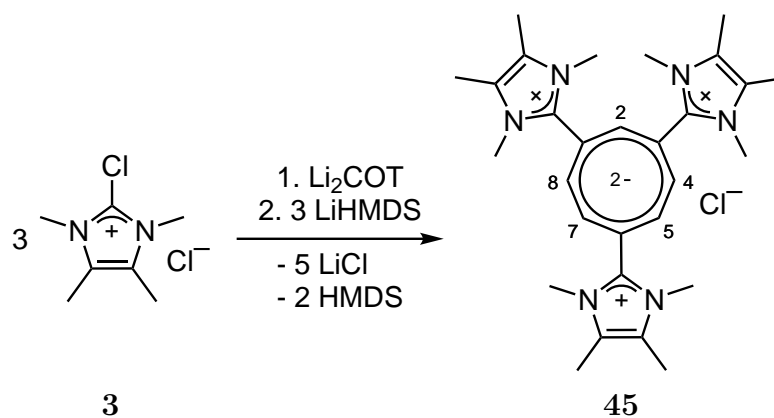
Nach 24 h wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 2 mL Tetrahydrofuran extrahiert. Das Lösemittel wird erneut unter vermindertem Druck entfernt und die Lösung NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$): $\delta = 7.17\text{-}7.15$ (m, 1H, CpH), 6.99-6.95 (m, 1H, CpH), 3.76 (s, 6H, NCH_3), 3.54 (s, 6H, NCH_3), 2.30 (s, 6H, CCH_3), 2.28 (s, 6H, CCH_3).

MS (ESI^+ , $\text{THF-}d_8$): $m/z = 311.1$ $[\text{M-PF}_4+\text{H}]^+$, 395.1 $[\text{M-F}]^+\bullet$, 417.1 $[\text{M}]^+$.

MS (ESI^- , $\text{THF-}d_8$): $m/z = 145.0$ $[\text{PF}_6]^-$.

5.3.17 Umsetzung von **3** mit Li_2COT



Li_2COT (5.0 mg, 43 μmol , 1.0 eq) wird in 0.4 mL $\text{THF-}d_8$ gelöst. Zur gelben Lösung wird **3** (17 mg, 86 μmol , 2.0 eq) gegeben. Die Lösung färbt sich rotbraun und ein Feststoff fällt

5.3. ARBEITSVORSCHRIFTEN

aus. Zur Suspension wird LiHMDS (14 mg, 86 μmol , 2.0 eq) gegeben. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 1 mL Dichlormethan extrahiert und die Lösung mit 5 mL Pentan versetzt. Der ausgefallene braune Feststoff wird getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.94$ (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 12.0$ Hz, 2H, H-5/7), 5.63 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 12.0$ Hz, 2H, H-4/8), 5.54 (br s, 1H, H-2), 3.68 (s, 6H, NCH_3), 3.61 (s, 12H, NCH_3), 2.27 (s, 12H, CCH_3), 2.25 (s, 6H, CCH_3).

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Doris Kunz für die Möglichkeit diese Arbeit zu erstellen. Ich bedanke mich für das herausfordernde Thema, die Freiheiten und gute Betreuung während dieser Zeit. Zudem möchte ich mich für die zahlreichen Konferenzen und Aktivitäten neben dem Laboralltag bedanken.

Ich danke meiner Familie für den bedingungslosen Rückhalt und der erfahrenen Wertschätzung auch in schwereren Zeiten. Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern für die Möglichkeiten, die sie mir und meinen Geschwister ermöglicht haben, im Wissen ihre Familie und Heimat ein Stück weit zurückzulassen.

Meinen Kollegen und ehemaligen Kollegen des Arbeitskreises Dr. Theresa Schmidt, Dr. Kim S. Flaig, Dr. Yingying Tian, Dr. Ronja Jordan, Theo Maulbetsch, Semra Genc, Taulant Dema, Felix Gauder, Serhat Kilicarslan und Manfred Steimann danke ich für die guten Arbeitsbedingungen und schöne Zeit auch außerhalb des Labors. Ebenfalls danke ich den Kollegen des Arbeitskreises Seitz Dr. Christian Kruck, Dr. Laura Büldt, Dr. Elisabeth Kreidt, Dr. Carolin Beil, Dr. Wolfgang Leis, Markus Trautnitz, Jens Kalmbach, Tobias Haas und Angelika Oswald für die Aktivitäten im und außerhalb des Labors.

Meinen langjährigen Studienkollegen und Labornachbarn Theo Maulbetsch gilt hier noch ein besonderer Dank für den hilfreichen Austausch und die unzähligen Diskussionen.

Ebenso danke ich Dr. Wolfgang Leis für die Hilfsbereitschaft und nützlichen Tipps.

Ich bedanke mich bei allen anderen Arbeitskreisen für den unkomplizierten Austausch und der großen Hilfsbereitschaft. Ich danke der NMR-Serviceabteilung um Dr. Klaus Eichele und Kristina Strohmaier für die Wartung der NMR-Geräte und der Einführung in die Nutzung der Geräte. Zudem danke ich Priska Kolb, Dominik Brzecki und Dr. Norbert Grzegorzek für die Messung einiger Proben an den OC-Geräten. Ich bedanke mich bei Dr. Peter Haiss, Claudia Krause, Dr. Norbert Grzegorzek und Dr. Dorothee Wistuba für die durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen. Des Weiteren danke ich Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer für die Einführung in die Kristallstrukturanalyse, Verfeinerung und Hilfe in besonders kniffligen Fällen. Dr. Ronja Jordan, Theo Maulbetsch und Dr. Kim S. Flaig danke ich für die unzähligen Stunden auf der Suche nach geeigneten Kristallen. Prof. Dr. Karl W. Törnroos gilt mein Dank für die Lösung zweier Strukturen. Ich danke Florian Hermann für die Auffrischung meiner verstaubten Kenntnisse im Bereich der KBr-

5.3. ARBEITSVORSCHRIFTEN

Presslinge. Dem AK Seitz danke ich für die Nutzung ihres UV/VIS-Spektrometers. Für die Messungen der Elementaranalysen danke ich Wolfgang Bock und Mohammad Ghani. Ein Dank gilt auch Georg Zitzer und Prof. Dr. Bernd Speiser für die elektrochemischen Untersuchungen und gute Zusammenarbeit.

Bei Prof. Dr. Doris Kunz möchte ich mich für die Einführung in DFT-Rechnungen und Turbomole bedanken. Theo Maulbetsch gilt ein Dank für die kurze Einführung in ORCA.

Ich danke Sabine Ehrlich für die Bewältigung von Verwaltungsangelegenheiten.

Für die mühsame Suche nach Fehlern in dieser Arbeit danke ich Dr. Ronja Jordan, Theo Maulbetsch und Felix Gauder.

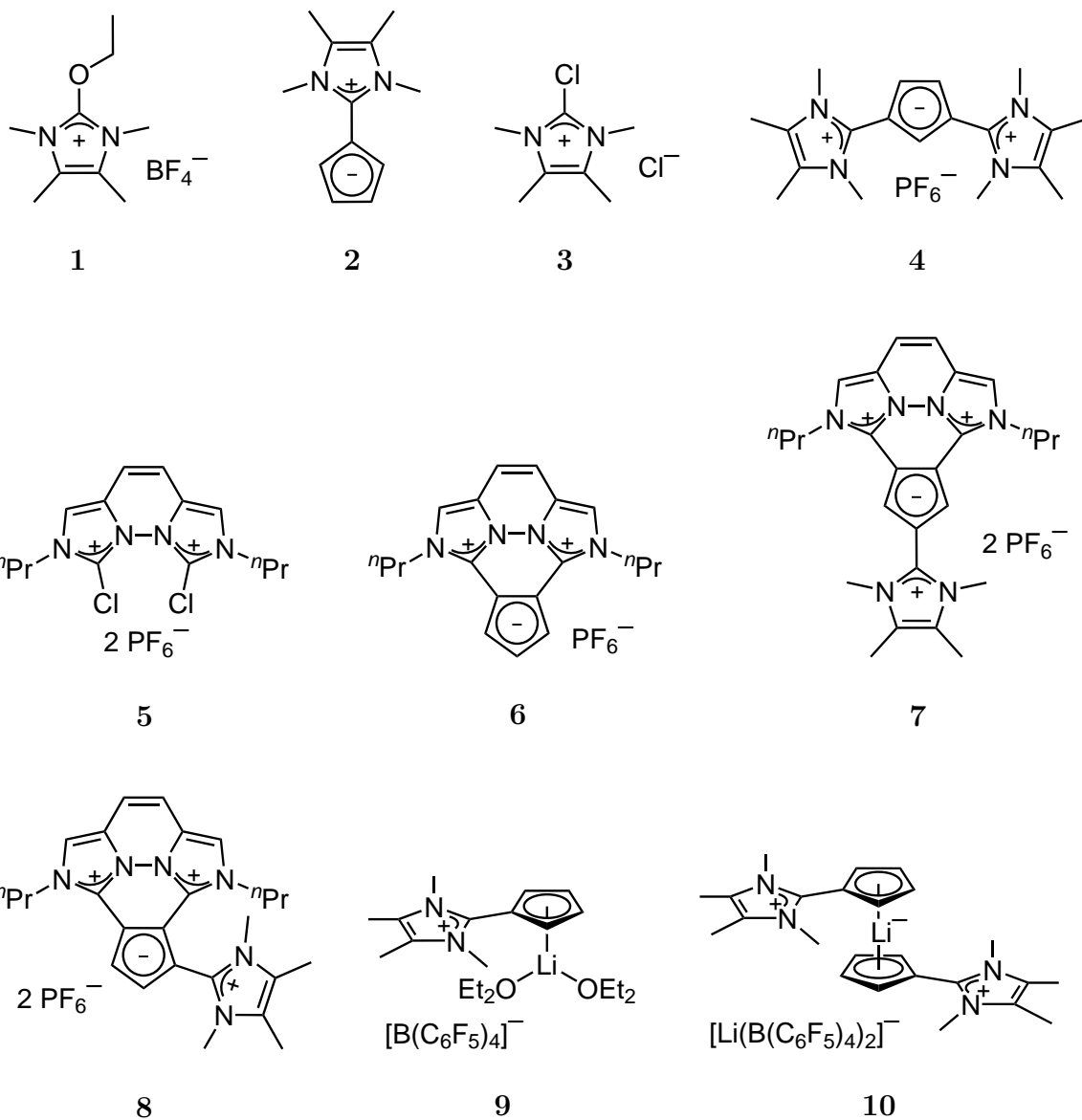
Ich danke meinen Praktikanten Felix Gauder, Taulant Dema, Victoria Graf, Nicolás Abis, Mike Kordan, Loris Früh, Nicole Schuster und Jonas Riedmaier für ihren Beitrag zu dieser Arbeit.

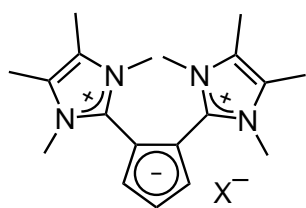
Meinen Studienkollegen, Theo Maulbetsch, Max Widemann, Axel Daikeler, Lars Hirneise, Jürgen Gliebe, Heiko Wetzler, Mike Kordan, Carolin Ewald, Annika Stetter und Marc Junge danke ich für die Zeit im Studium. Feiyang Li danke ich für die gemeinsamen Sonntagvormittage mit dem WHO United-Team. Bei Tilmann Oberle und Max Widemann bedanke ich mich für einige abendliche Veranstaltungen. Vor allem in der Corona-Zeit danke ich Axel Daikeler und Theo Maulbetsch für die vielen Spiele-Abende im Netz.

Für die gemeinsame Teilnahme an Sportkursen nach dem Labor danke ich Nicholas Wiedmaier, Dr. Ronja Jordan, Dr. Carolin Beil, Tobias Haas und Stefanie Wagner.

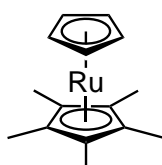
Zuletzt bedanke ich mich bei all denen, die mich während dieser Zeit begleitet haben und ich kennenlernen durfte.

Molekülverzeichnis

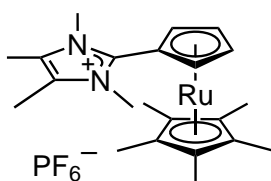




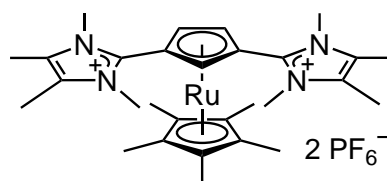
11



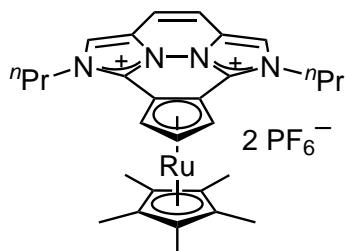
12



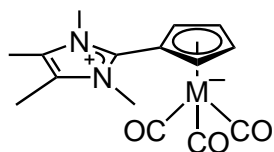
13



14

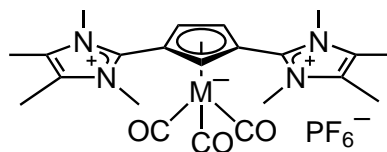


15

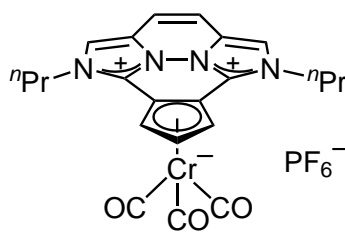


16-M

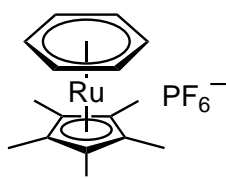
M = Cr, Mo, W



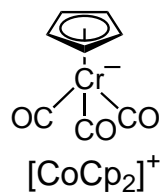
17-M



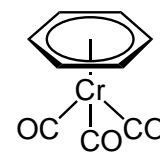
18



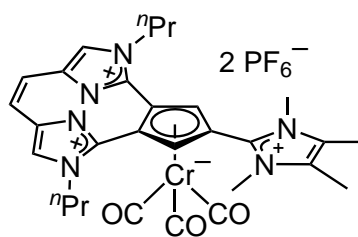
19



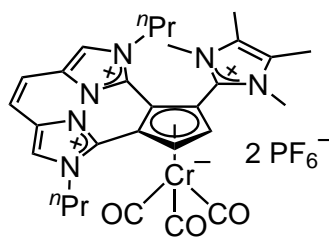
20



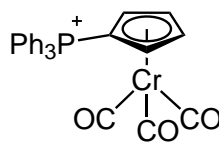
21



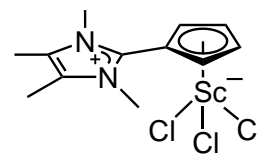
22



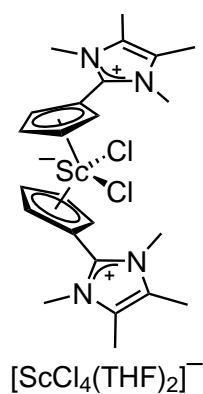
23



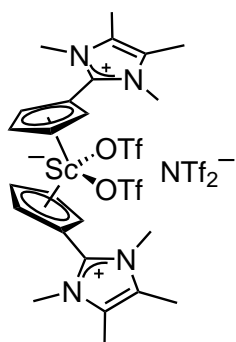
24



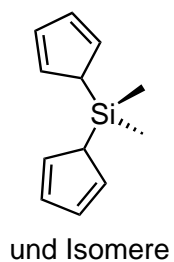
25



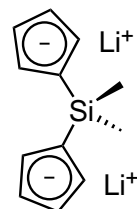
26



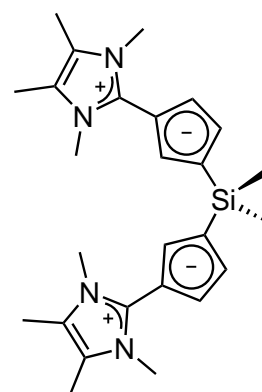
27



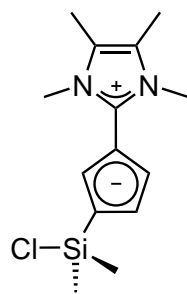
28



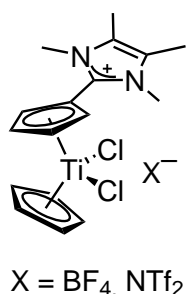
29



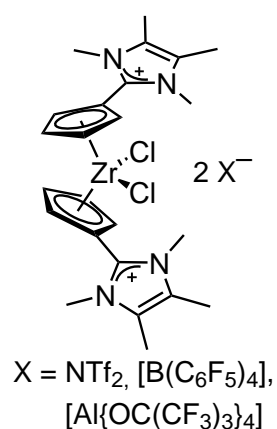
30



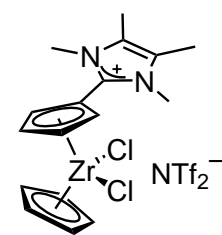
31



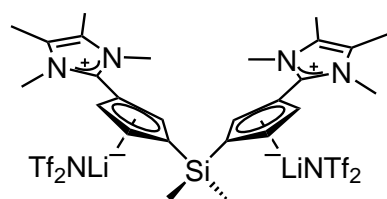
32



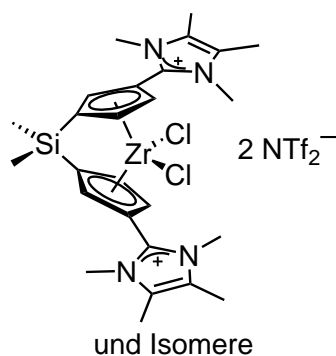
33



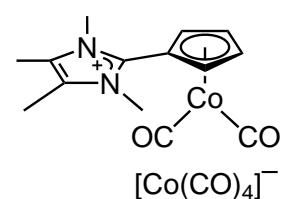
34



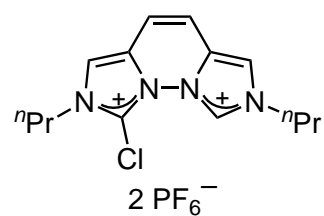
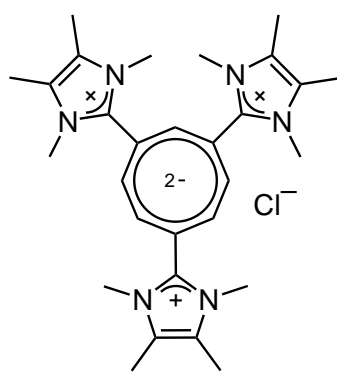
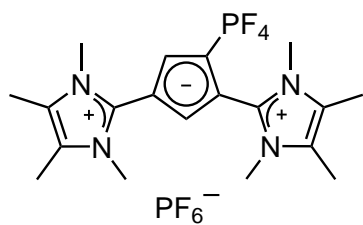
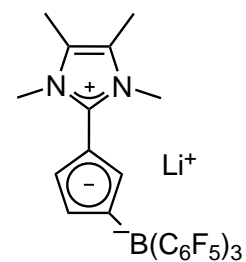
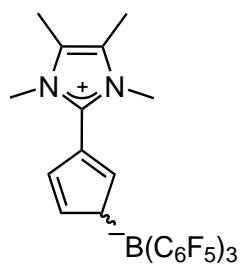
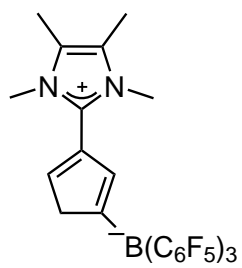
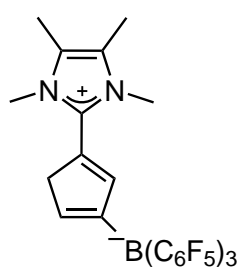
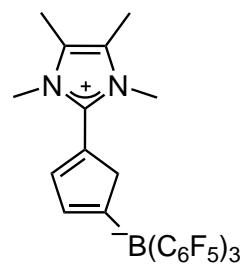
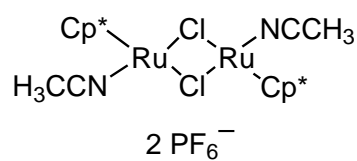
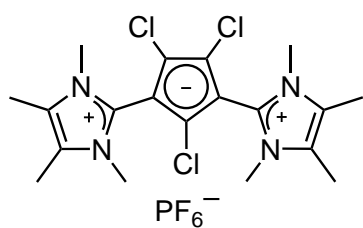
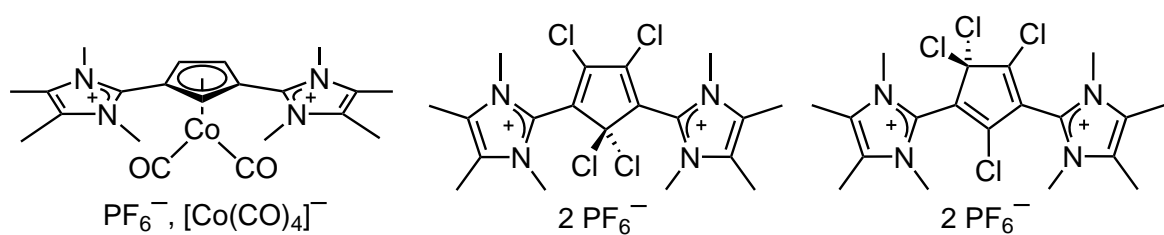
35

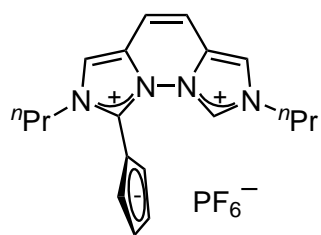


36

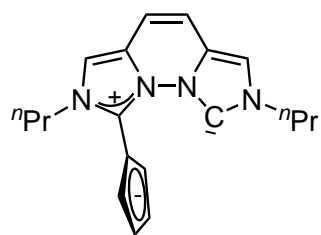


37

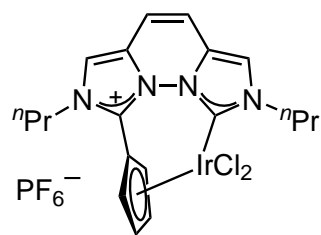




47



48



49

Abbildungsverzeichnis

1.1	Allgemeine ylidische und ylenische Resonanzstrukturformel von Cyclopentadienyliden.	2
1.2	Auswahl literaturbekannter Cyclopentadienylide.	2
1.3	Resonanzformeln von Pentafulvenen, des 6,6-Bis(dimethylamino)fulvens und des Sesquifulvalens.	3
1.4	Schematische Struktur eines Diazafulvalens und der literaturbekannten Imidazolium-substituierten Cps.	4
1.5	Fulvene mit steigendem ylidischen Charakter und der entsprechenden exozyklischen C-C-Bindungslänge.	5
1.6	Synthesemöglichkeiten von Metallkomplexen ausgehend vom freien ylidischen Cp-Liganden.	6
1.7	Ausgewählte Übergangsmetallkomplexe mit Phosphonium- und Sulfonium-Cyclopentadienylid-Liganden.	7
1.8	Ausgewählte Ferrocene ylidischer Cp-Liganden.	7
1.9	Bekannte Metallkomplexe mit dem Imidazolium-Cyclopentadienylid-Liganden II	8
2.1	Neue Syntheseroute für Imidazolium-Cyclopentadienylide.	9
2.2	Imidazolium-Cyclopentadienylide III und IV mit zwei Imidazolium-Substituenten.	10
2.3	Schematische Strukturen der Metallkomplexe zur Untersuchung der Ligand-Donoreigenschaften.	10
2.4	Möglicher verbrückter Ligand für die Synthese von <i>ansa</i> -Metallocenen.	11
3.1	Alte und neue Syntheseroute für Imidazolium-Cyclopentadienylide am Beispiel von 2	13
3.2	Synthese des zweifach-substituierten kationischen Liganden 4 mit frei drehbaren Imidazolium-Resten.	14
3.3	Resonanzformeln des identifizierten Nebenprodukts.	15

3.4	Synthese des zweifach-substituierten kationischen Liganden 6 mit planarfixierten Imidazolium-Resten.	16
3.5	Synthese der dreifach-substituierten kationischen Cp-Verbindungen 7 und 8	17
3.6	Deuterierung der Liganden mit D ₂ O.	19
3.7	Gezielte Protonierung der Liganden zu den entsprechenden Dienen.	20
3.8	Bildung des Halbsandwich-Komplexes 9 und des Metallocens 10 durch Addition von 2	21
3.9	NBO-Populationsanalyse.	24
3.10	Synthese der Ruthenocene.	28
3.11	Synthese der Gruppe-6-Carbonyl-Komplexe.	30
3.12	Cyclovoltammogramme der Liganden und Ruthenocene in Dichlormethan mit Li[B(C ₆ F ₅) ₄] \cdot 2.5Et ₂ O als Leitsalz.	33
3.13	Gleichgewicht des Liganden 2 mit [ScCl ₃ (THF) ₃].	38
3.14	Bildung des Scandocens 27 ausgehend von [Sc(OTf) ₃].	40
3.15	Synthese des bekannten Silylen-verknüpften Cp-Liganden 29	41
3.16	Syntheseroute zur Darstellung des Silylen-verbrückten Liganden 30	42
3.17	¹ H-NMR-Spektrum des Silylen-verbrückten Liganden 30	43
3.18	Molekülstruktur von 30	44
3.19	Mögliche Zersetzung des Liganden 30 durch Hydrolyse.	45
3.20	¹ H-NMR-Spektrum des erhaltenen Gemisches ausgehend vom Silylen-verbrückten Liganden 30	45
3.21	Zersetzung des Liganden 30 in Dichlormethan.	46
3.22	¹ H-NMR-Spektrum der erhaltenen Zerfallsprodukte nach Lösen des Silylen-verbrückten Liganden 30 in Dichlormethan.	46
3.23	¹ H, ²⁹ Si-HSQC-NMR-Spektrum der erhaltenen Zerfallsprodukte nach Lösen des Silylen-verbrückten Liganden 30 in Dichlormethan.	47
3.24	Bildung des Titanocens 32	50
3.25	Molekülstruktur von 32	50
3.26	¹ H-NMR-Spektrum des Titanocens 32	51
3.27	Bildung des Zirconocens 33 mit verschiedenen Anionen.	53
3.28	¹ H-NMR-Spektrum des postulierten Zirconocens 33	53
3.29	Bildung des Zirconocens 34	54
3.30	¹ H-NMR-Spektrum des postulierten Zirconocens 34	55
3.31	Bildung des postulierten Zirconocens 36 mit dem Silylen-verbrückten Liganden 30	56
3.32	¹ H-NMR-Spektrum des Li-Halbsandwich-Komplexes 35	57

3.33	⁷ Li-NMR-Spektrum des Li-Halbsandwich-Komplexes 35	57
3.34	¹ H-NMR-Spektrum des Zirconocenes 36	58
3.35	Schematische Anordnung des Liganden in den unterschiedlichen Isomeren von 36	59
3.36	Synthese des Cobaltcarbonyl-Komplexes 37	60
3.37	¹ H-NMR-Spektrum des Cobalt-Komplexes 37	61
3.38	Molekülstruktur von 37	62
3.39	Ausschnitt des IR-Spektrums von 37 in Dichlormethan.	62
3.40	Synthese des Cobaltcarbonyl-Komplexes 38	63
3.41	¹ H-NMR-Spektrum des Cobalt-Komplexes 38	63
3.42	Syntheseroute zu möglichen vinylogenen Diaminocarben-Metall-Komplexen.	66
3.43	Molekülstruktur von 39a	67
3.44	Chlorierung des Liganden 4	68
3.45	¹ H-NMR-Spektrum des Gemisches 39a und 39b	68
3.46	Reduktion zum chlorierten Cp-Liganden 40	70
3.47	¹ H-NMR-Spektrum des chlorierten Cp-Liganden 40	70
3.48	Molekülstruktur von [Zn(CH ₃ CN) ₆](PF ₆) ₂	71
3.49	Molekülstruktur von 41	72
3.50	Umsetzung von 2 mit B(C ₆ F ₅) ₃	73
3.51	Erwartetes Produktgemisch der vier Hauptisomere von 42	73
3.52	¹ H-NMR-Spektrum der Umsetzung von 2 mit B(C ₆ F ₅) ₃	74
3.53	Molekülstruktur von 42a und 42b	75
3.54	Molekülstruktur von 42d	76
3.55	Synthese des anionischen Cp-Liganden 43 aus den Dienisomeren 42	77
3.56	¹ H-NMR-Spektrum des anionischen Cp-Liganden 43	77
3.57	⁷ Li-NMR-Spektrum des anionischen Cp-Liganden 43	78
3.58	Konnektivitätsbeweis für 43	79
3.59	¹ H-NMR-Spektrum der Umsetzung von 4 mit B(C ₆ F ₅) ₃	80
3.60	Molekülstruktur von 44	81
3.61	¹ H-NMR-Spektrum der Umsetzung von 4 mit [ScCl ₃ (THF) ₃].	82
3.62	Umsetzung von 3 mit Li ₂ COT mit angepasster Stöchiometrie.	83
3.63	¹ H-NMR-Spektrum der Umsetzung von 3 mit Li ₂ COT.	84
3.64	Versuche zur Synthese eines Cp-NHC-Liganden.	85
4.1	Synthetisierte Ylide und deren Cp-Fragment-Ladung.	87
4.2	Synthese eines <i>constrained-geometry</i> -Nd-Komplexes durch <i>Lebon</i>	90
4.3	Molekülstruktur des erhaltenen Nd-Komplexes.	90

A.1	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Silylen-verbrückten Liganden 30	135
A.2	$^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HSQC-NMR-Spektrum des Silylen-verbrückten Liganden 30	136
A.3	^7Li -NMR-Spektrum des im Silylen-verbrückten Liganden 30 enthaltenen LiCl.	136
A.4	^1H -NMR-Spektrum des Silylen-verbrückten Liganden 30	137
A.5	^1H -NMR-Spektrum des Silylen-verbrückten Liganden 30	137
A.6	$^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HSQC-NMR-Spektrum des Silylen-verbrückten Liganden 30	138
A.7	^1H -NMR-Spektrum von Me_2SiCl_2	138
A.8	$^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HSQC-NMR-Spektrum von Me_2SiCl_2	139
A.9	^1H -NMR-Spektrum von 2 und $[\text{CpTiCl}_3]$	139
A.10	^1H -NMR-Spektrum von 2 und $[\text{CpTiCl}_3]$ mit LiNTf_2	140
A.11	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Titanocens 32	140
A.12	^1H -NMR-Spektrum des Zirconocens 33 als $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Salz.	141
A.13	^1H -NMR-Spektrum des Zirconocens 33 als $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ -Salz.	141
A.14	$^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HSQC-NMR-Spektrum des Zirconocens 36	142
A.15	^1H -NMR-Spektrum des Cobalt-Komplexes 37	142
A.16	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der chlorierten Diene 39a und 39b	143
A.17	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des chlorierten Cp-Liganden 40	143
A.18	^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von 40 mit $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$	144
A.19	^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von 40 mit $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$	144
A.20	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Isomere 42a-d	145
A.21	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 43	145
A.22	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 43	146
A.23	$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 43	146
A.24	^{45}Sc -NMR-Spektrum der Umsetzung von 4 mit $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$	147
A.25	$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von 4 mit $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$	147
A.26	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von 4 mit $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$	148
A.27	^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von 4 mit $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$ nach Extraktion mit Tetrahydrofuran.	148

Tabellenverzeichnis

3.1	Reaktivität der Liganden gegenüber Sauerstoff, Wasser und Dichlormethan.	18
3.2	Oxidationspotentiale der Ruthenocene.	33
3.3	IR(CO)-Valenzschwingung der Chromcarbonyl-Komplexe und die gemittelten Werte CO_{av} .	36
3.4	CO-Valenzschwingung der Cobaltcarbonyl-Cp-Komplexe und die gemittelten Werte CO_{av} .	65
A.1	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 30 .	149
A.2	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 32 als BF_4 -Salz.	150
A.3	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 32 als NTf_2 -Salz.	151
A.4	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 37 .	152
A.5	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 39a .	153
A.6	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[Zn(CH_3CN)_6](PF_6)_2$.	154
A.7	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 41 .	155
A.8	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 42 .	156
A.9	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 44 .	157
A.10	Atomkoordinaten der berechneten Struktur von 30 .	158
A.11	Atomkoordinaten der berechneten Struktur von $[CpCo(CO)_2]$.	160
A.12	Atomkoordinaten der berechneten Struktur des kationischen Komplexes 37 .	161
A.13	Atomkoordinaten der berechneten Struktur des kationischen Komplexes 38 .	162
A.14	Atomkoordinaten der berechneten Struktur des Tetracarbonylcobaltat-Genion.	164
A.15	Atomkoordinaten der berechneten Struktur des anionischen Cp-Liganden 43 .	165
A.16	Atomkoordinaten der berechneten Struktur des hypothetischen Proliganden 47 .	167

A.17 Atomkoordinaten der berechneten Struktur des hypothetischen Liganden 48	168
A.18 Atomkoordinaten der berechneten Struktur des hypothetischen Iridium-Komplexes 49	170

Abkürzungsverzeichnis

$\{^1\text{H}\}$	^1H -entkoppelt	DMSO	Dimethylsulfoxid
Å	Ångström	E°	Oxidationspotential
atm	physikalische Atmosphäre	Et	Ethyl
bar	Bar	eq	Äquivalente
BAr₄^F	Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat	ESI	Elektrospray-Ionisation
br	breit	EXSY	exchange spectroscopy
δ	chemische Verschiebung	h	Stunden
CO_{av}	gemittelte CO-Valenzschwingung	HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
COSY	correlated spectroscopy	HMDS	Hexamethyldisilazan
COT	Cyclooctatetraenid	HOMO	highest occupied molecular orbital
Cp	Cyclopentadienid	HSQC	heteronuclear single quantum coherence
Cp*	Pentamethyl-Cp	Hz	Hertz
CV	Cyclovoltammetrie	Imi	Imidazolium
d	Dublett	IR	Infrarot
DCM	Dichlormethan	J	Kopplungskonstante
dd	Dublett von Dubletts	L	Liter
DFT	Dichtefunktionaltheorie	LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
DPV	differentielle Pulsvoltammetrie		

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

LUMO	lowest unoccupied molecular orbital	q	Quartett
		q_{Cp}	Cp-Fragmentladung
m	Multipllett	quin	Quintett
Me	Methyl	RT	Raumtemperatur
<i>n</i>Bu	Butyl (unverzweigt)	s	Singulett
<i>n</i>Pr	Propyl (unverzweigt)	sat	Satelliten
NBO	natural bond orbital	S_{N}	nucleophile Substitution
NHC	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene	sept	Septett
NMR	Kernspinresonanz	t	Triplett
NOESY	nuclear overhauser enhancement spectroscopy	TBA	Tetrabutylammonium
		TCCA	Trichlorisocyanursäure
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program	Tf	Trifluormethansulfonyl
		THF	Tetrahydrofuran
ppm	parts per million	TMS	Tetramethylsilan
pK_{s}	Säurekonstante	V	Volt
<i>p</i>-Ts	<i>para</i> -Tosyl		

Literaturverzeichnis

- [1] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2014**, DOI 10.1002/9781118788301.
- [2] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1–17, DOI 10.1016/0022-328X(90)83002-2.
- [3] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990, DOI 10.1021/cr941099t.
- [4] A. Frei, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7074–7090, DOI 10.1002/chem.201900276.
- [5] I. Honzíčková, J. Vinklárek, C. C. Romão, Z. Růžičková, J. Honzíček, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 245–256, DOI 10.1039/C5NJ02406D.
- [6] M. P. Thornberry, C. Sledobnick, P. A. Deck, F. R. Fronczek, *Organometallics* **2001**, *20*, 920–926, DOI 10.1021/om000805f.
- [7] D. L. Lichtenberger, Y. Elkadi, N. E. Gruhn, R. P. Hughes, O. J. Curnow, X. Zheng, *Organometallics* **1997**, *16*, 5209–5217, DOI 10.1021/om9705416.
- [8] G. Paprott, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4060–4061, DOI 10.1021/ja00326a045.
- [9] I. Klepalová, J. Honzíček, J. Vinklárek, Z. Padělková, L. Šebestová, M. Řezáčová, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *402*, 109–115, DOI 10.1016/j.ica.2013.03.018.
- [10] C.-Z. Tang, Y.-F. Xu, Z. Pang, X.-F. Hou, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 123–130, DOI 10.1016/S0022-328X(03)00730-7.
- [11] P. G. Gassman, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4228–4229, DOI 10.1021/ja00274a065.
- [12] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, (Eds.: M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught), IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**, DOI 10.1351/goldbook.

- [13] G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 580, 44–57, DOI 10.1002/jlac.19535800107.
- [14] D. Kunz, F. Mazzotta in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 70*, Elsevier, **2018**, pp. 181–231, DOI 10.1016/bs.adomc.2018.09.001.
- [15] C. K. Ingold, J. A. Jessop, *J. Chem. Soc.* **1929**, 2357–2361, DOI 10.1039/JR9290002357.
- [16] G. Wittig, G. Felletschin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1944**, 555, 133–145, DOI 10.1002/jlac.19445550112.
- [17] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039–1040, DOI 10.1038/1681039b0.
- [18] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635, DOI 10.1039/jr9520000632.
- [19] D. Lloyd, J. S. Sneezum, *Chem. Ind.* **1955**, 1221.
- [20] H. Behringer, F. Scheidl, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 1757–1760, DOI 10.1016/S0040-4039(00)90123-0.
- [21] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Eur. J. Org. Chem.* **1961**, 641, 1–39, DOI 10.1002/jlac.19616410102.
- [22] F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 488–489, DOI 10.1021/jo01110a614.
- [23] J. Brownie, M. Baird, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1734–1754, DOI 10.1016/j.ccr.2007.12.028.
- [24] J. H. Day, *Chem. Rev.* **1953**, 53, 167–189, DOI 10.1021/cr60165a002.
- [25] E. D. Bergmann, *Chem. Rev.* **1968**, 68, 41–84, DOI 10.1021/cr60251a002.
- [26] B. Halton, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **2005**, 2005, 3391–3414, DOI 10.1002/ejoc.200500231.
- [27] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 3395–3401, DOI 10.1002/cber.190003303119.
- [28] P. Preethalayam, K. S. Krishnan, S. Thulasi, S. S. Chand, J. Joseph, V. Nair, F. Jaroschik, K. V. Radhakrishnan, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 3930–3989, DOI 10.1021/acs.chemrev.6b00210.
- [29] W. K. Schenk, R. Kyburz, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 1099–1119, DOI 10.1002/hlca.19750580414.

- [30] D. Kunz, E. Ø. Johnsen, B. Monsler, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10909–10914, DOI 10.1002/chem.200801956.
- [31] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1136–1137, DOI 10.1039/C39930001136.
- [32] D. Schmid, A. Seyboldt, D. Kunz, *Z. Naturforsch. B* **2014**, *69*, 580–588, DOI 10.5560/znb.2014-4015.
- [33] G. Kresze, H. Goetz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1957**, *90*, 2161–2176, DOI 10.1002/cber.19570901008.
- [34] A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, V. I. Zdanovitch, A. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 319–321, DOI 10.1016/S0022-328X(00)91524-9.
- [35] V. Zdanovitch, N. E. Kolobova, N. I. Vasyukova, Y. Nekrasov, G. A. Panosyan, P. V. Petrovskii, A. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 63–71, DOI 10.1016/S0022-328X(00)90951-3.
- [36] V. A. Nefedov, M. N. Nefedova, *Zh. Obshch. Khim.* **1966**, *36*, 122–126.
- [37] G. P. Sollott, H. E. Mertwoy, S. Portnoy, J. L. Snead, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1090–1092, DOI 10.1021/jo01039a055.
- [38] N. L. Holy, N. C. Baenziger, R. M. Flynn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 686, DOI 10.1002/anie.197806861.
- [39] D. Schmid, A. Seyboldt, K. Eichele, D. Kunz, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 29–32, DOI 10.1039/C6DT03355E.
- [40] R. Roberts, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3295–3300, DOI 10.1016/0040-4020(80)80179-7.
- [41] G. Bistoni, S. Rampino, N. Scafuri, G. Ciancaleoni, D. Zuccaccia, L. Belpassi, F. Tarrantelli, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1174–1184, DOI 10.1039/c5sc02971f.
- [42] D. A. Brown, F. J. Hughes, *J. Chem. Soc. A* **1968**, *0*, 1519–1523, DOI 10.1039/J19680001519.
- [43] M. Y. Darensbourg, P. Jimenez, J. R. Sackett, J. M. Hanckel, R. L. Kump, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1521–1530, DOI 10.1021/ja00370a012.
- [44] E. Abel, A. Singh, G. Wilkinson, *Chem. Ind.* **1959**, 1067.
- [45] V. I. Zdanovitch, A. Zhakaeva, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C25–C26, DOI 10.1016/S0022-328X(00)87903-6.

- [46] V. N. Setkina, V. I. Zdanovich, A. Z. Zhakaeva, Y. S. Nekrasov, N. I. Vasyukova, D. N. Kursanova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1974**, *219*, 1137–1139.
- [47] J. C. Kotz, D. G. Pedrotty, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 425–438, DOI 10.1016/S0022-328X(00)86063-5.
- [48] J. C. Kotz, C. D. Turnipseed, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 41–42, DOI 10.1039/C29700000041.
- [49] U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 89–98, DOI 10.1016/S0022-328X(00)85878-7.
- [50] U. Mueller-Westerhoff, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 4639–4642, DOI 10.1016/S0040-4039(01)94386-2.
- [51] K. Nomura, G. Nagai, A. Nasr, K. Tsutsumi, Y. Kawamoto, K. Koide, M. Tamm, *Organometallics* **2019**, *38*, 3233–3244, DOI 10.1021/acs.organomet.8b00841.
- [52] D. Schmid, A. Seyboldt, D. Kunz, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, *641*, 2228–2232, DOI 10.1002/zaac.201500564.
- [53] V. I. Zdanovich, A. Z. Seitembetova, V. N. Setkina, *Russ. Chem. Rev.* **1982**, *51*, 659–669, DOI 10.1070/RC1982v051n07ABEH002889.
- [54] F. Mazzotta, *Masterarbeit*, **2017**.
- [55] Y. Luo, J. Baldamus, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13910–13911, DOI 10.1021/ja046063p.
- [56] B. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242–258, DOI 10.1016/j.ccr.2005.05.012.
- [57] N. Kuhn, J. Fahl, R. Fawzi, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 720–726, DOI 10.1515/znb-1998-0712.
- [58] B. Raible, D. Kunz, *Z. Naturforsch. B* **2016**, *71*, 659–666, DOI 10.1515/znb-2016-0010.
- [59] P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596–609, DOI 10.1016/j.ccr.2006.08.006.
- [60] K. Burke, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 150901, DOI 10.1063/1.4704546.
- [61] *TURBOMOLE V6.3.1 2011: a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.*

- [62] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2967–2970, DOI 10.1002/jcc.21576.
- [63] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354, DOI 10.1063/1.469408.
- [64] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757, DOI 10.1002/(SICI)1096-987X(19981130)19:15<1746::AID-JCC7>3.0.CO;2-N.
- [65] C. van Wüllen, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1195–1201, DOI 10.1002/jcc.21692.
- [66] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538, DOI 10.1063/1.1523393.
- [67] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518, DOI 10.1016/S0009-2614(02)01084-9.
- [68] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169, DOI 10.1016/0009-2614(89)85118-8.
- [69] M. K. Armbruster, F. Weigend, C. van Wüllen, W. Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1748–1756, DOI 10.1039/b717719d.
- [70] D. Peng, N. Middendorf, F. Weigend, M. Reiher, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 184105, DOI 10.1063/1.4803693.
- [71] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660, DOI 10.1016/0009-2614(95)00838-U.
- [72] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290, DOI 10.1016/0009-2614(95)00621-A.
- [73] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124, DOI 10.1007/s002140050244.
- [74] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107, DOI 10.1016/j.cplett.2003.11.080.
- [75] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148, DOI 10.1063/1.1567253.
- [76] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285–4291, DOI 10.1039/b204199p.
- [77] A. D. Becke, *Phys. Rev. A (Coll Park)* **1988**, *38*, 3098–3100, DOI 10.1103/physreva.38.3098.
- [78] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824, DOI 10.1103/physrevb.33.8822.

- [79] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577, DOI 10.1063/1.463096.
- [80] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835, DOI 10.1063/1.467146.
- [81] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305, DOI 10.1039/b508541a.
- [82] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065, DOI 10.1039/b515623h.
- [83] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805, DOI 10.1039/P29930000799.
- [84] A. Klamt, V. Jonas, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972–9981, DOI 10.1063/1.472829.
- [85] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746, DOI 10.1063/1.449486.
- [86] L. Fabbrizzi, *ChemTexts* **2020**, *6*, 1–20, DOI 10.1007/s40828-020-00119-6.
- [87] D.V. Muratov, A. S. Romanov, A.R. Kudinov, *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 2485–2492.
- [88] B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551–556, DOI 10.1039/jr9590000551.
- [89] R. Bender, P. Braunstein, J. M. Jud, Y. Dusauroy, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3394–3407, DOI 10.1021/ic00165a008.
- [90] U. Behrens, F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 179–182, DOI 10.1016/S0022-328X(00)99181-2.
- [91] E. P. Kündig, C.-H. Fabritius, G. Grossheimann, P. Romanens, H. Butenschön, H. G. Wey, *Organometallics* **2004**, *23*, 3741–3744, DOI 10.1021/om049792m.
- [92] S. L. Mukerjee, R. F. Lang, T. Ju, G. Kiss, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4885–4889, DOI 10.1021/ic00049a030.
- [93] M. G. Hill, W. M. Lamanna, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4687–4690, DOI 10.1021/ic00025a003.
- [94] G. Bistoni, S. Rampino, N. Scafuri, G. Ciancaleoni, D. Zuccaccia, L. Belpassi, F. Tarantelli, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1174–1184, DOI 10.1039/c5sc02971f.
- [95] J. Rohrmann, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, J. Riede, M. Ziegler, G. Sergeson, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3544–3557, DOI 10.1002/cber.19861191205.

- [96] P. Cui in *Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering* (Ed.: J. Reedijk), Elsevier, Amsterdam, **2013**, DOI 10.1016/B978-0-08-102688-5.00003-9.
- [97] P. Mountford, B. D. Ward, *Chem. Commun.* **2003**, 1797–1803, DOI 10.1039/B212813F.
- [98] P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2404–2433, DOI 10.1021/cr050574s.
- [99] N. K. Hangaly, A. R. Petrov, K. A. Rufanov, K. Harms, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2011**, *30*, 4544–4554, DOI 10.1021/om200264n.
- [100] K. P. Reddy, J. L. Petersen, *Organometallics* **1989**, *8*, 2107–2113, DOI 10.1021/om00111a003.
- [101] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4281–4284, DOI 10.1021/ja01646a008.
- [102] C. S. Bajgur, W. Tikkanen, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2539–2546, DOI 10.1021/ic00210a015.
- [103] E. Y. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434, DOI 10.1021/cr980462j.
- [104] C. E. Zachmanoglou, A. Docrat, B. M. Bridgewater, G. Parkin, C. G. Brandow, J. E. Bercaw, C. N. Jardine, M. Lyall, J. C. Green, J. B. Keister, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9525–9546, DOI 10.1021/ja020236y.
- [105] A. Clearfield, D. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1622–1629, DOI 10.1139/v75-228.
- [106] T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 165–174, DOI 10.1016/0022-1902(55)80053-X.
- [107] N. Dunwoody, A. J. Lees, *Organometallics* **1997**, *16*, 5770–5778, DOI 10.1021/om970855t.
- [108] E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch. B* **1955**, *10*, 355, DOI 10.1515/znb-1955-0615.
- [109] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–541, DOI 10.1002/ange.19840960804.
- [110] T. H. Staeb, J. Chávez, R. Gleiter, B. Nuber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **2005**, *2005*, 4090–4093, DOI 10.1002/ejic.200500394.

- [111] M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, A. N. Chernega, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 79–82, DOI 10.1016/0022-328X(92)85028-U.
- [112] M. L. Reback, C. W. Roske, T. E. Bitterwolf, P. R. Griffiths, C. J. Manning, *Appl. Spectrosc.* **2010**, *64*, 907–911, DOI 10.1366/000370210792081019.
- [113] M. Alcarazo, K. Radkowski, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun. (Camb)* **2011**, *47*, 776–778, DOI 10.1039/C0CC03128C.
- [114] V. Gierz, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *Organometallics* **2012**, *31*, 739–747, DOI 10.1021/om2011547.
- [115] S. Araki, Y. Butsugan, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 441–444, DOI 10.1016/S0040-4039(00)99906-4.
- [116] J. E. McGrady, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3077–3079, DOI 10.1002/1521-3773(20000901)39:17%3C3077::AID-ANIE3077%3E3.0.CO;2-B.
- [117] U. Kölle, J. Kossakowski, N. Klaff, L. Wesemann, U. Englert, G. E. Herberich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 690–691, DOI 10.1002/anie.199106901.
- [118] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735, DOI 10.1021/om981033e.
- [119] G. J. P. Britovsek, J. Ugoletti, A. J. P. White, *Organometallics* **2005**, *24*, 1685–1691, DOI 10.1021/om049091p.
- [120] S. Kronig, E. Theuergarten, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 3240–3244, DOI 10.1002/anie.201108813.
- [121] E. L. Kolychev, S. Kronig, K. Brandhorst, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12448–12459, DOI 10.1021/ja406529c.
- [122] W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2301–2304, DOI 10.1039/dt9730002301.
- [123] A. Streitwieser, U. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364, DOI 10.1021/ja01028a044.
- [124] Y. Yang, L. Yan, Q. Xie, Q. Liang, D. Song, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 2240–2245, DOI 10.1039/c7ob00364a.
- [125] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The manipulation of air-sensitive compounds*, Wiley, New York, NY, 2nd ed., **1986**.

- [126] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Elsevier/BH, Oxford, 6th ed., **2009**.
- [127] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179, DOI 10.1021/om100106e.
- [128] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818, DOI 10.1351/pac200173111795.
- [129] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 102 Tabellen*, Thieme, Stuttgart, 7th ed., **2005**, DOI 10.1055/b-002-46985.
- [130] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3–10, DOI 10.1107/S1600576714022985.
- [131] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284, DOI 10.1107/S0021889811043202.
- [132] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2013**, *A69*, 74, DOI 10.1107/S0108767313099364.
- [133] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3–8, DOI 10.1107/S2053229614024218.
- [134] D. Kratzert, J. J. Holstein, I. Krossing, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 933–938, DOI 10.1107/S1600576715005580.
- [135] D. Kratzert, I. Krossing, *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 928–934, DOI 10.1107/S1600576718004508.
- [136] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235, DOI 10.1107/S1600576719014092.
- [137] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104, DOI 10.1063/1.3382344.
- [138] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465, DOI 10.1002/jcc.21759.

A Anhang

A.1 NMR-Spektren

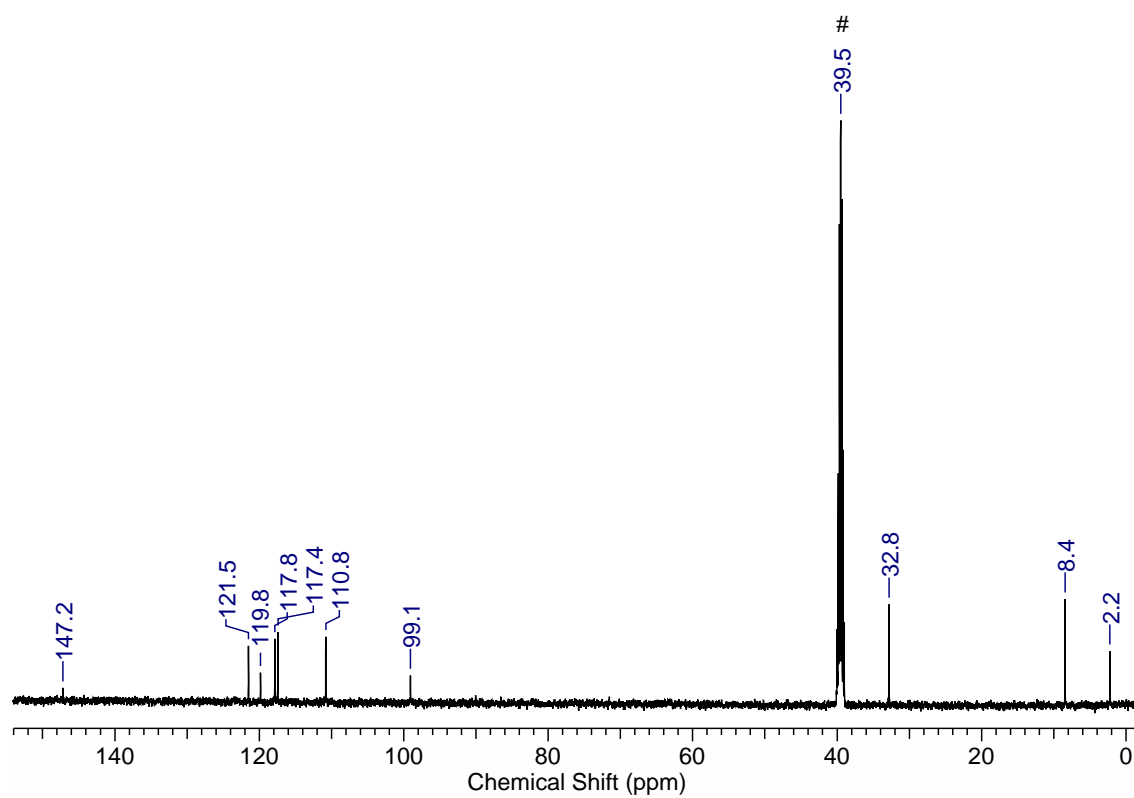


Abbildung A.1: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ #) des Silylen-verbrückten Liganden **30**.

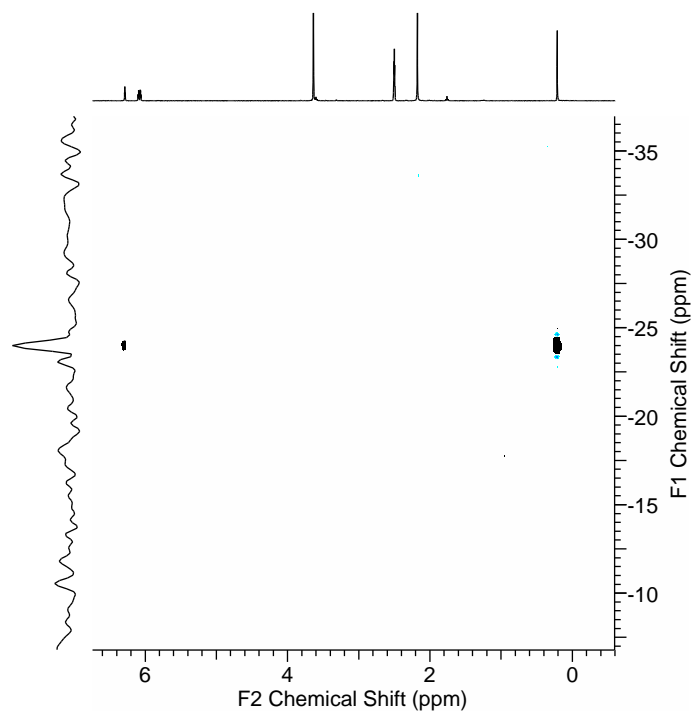


Abbildung A.2: $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HSQC-NMR-Spektrum des Silylen-verbrückten Liganden **30** in Dimethylsulfoxid.

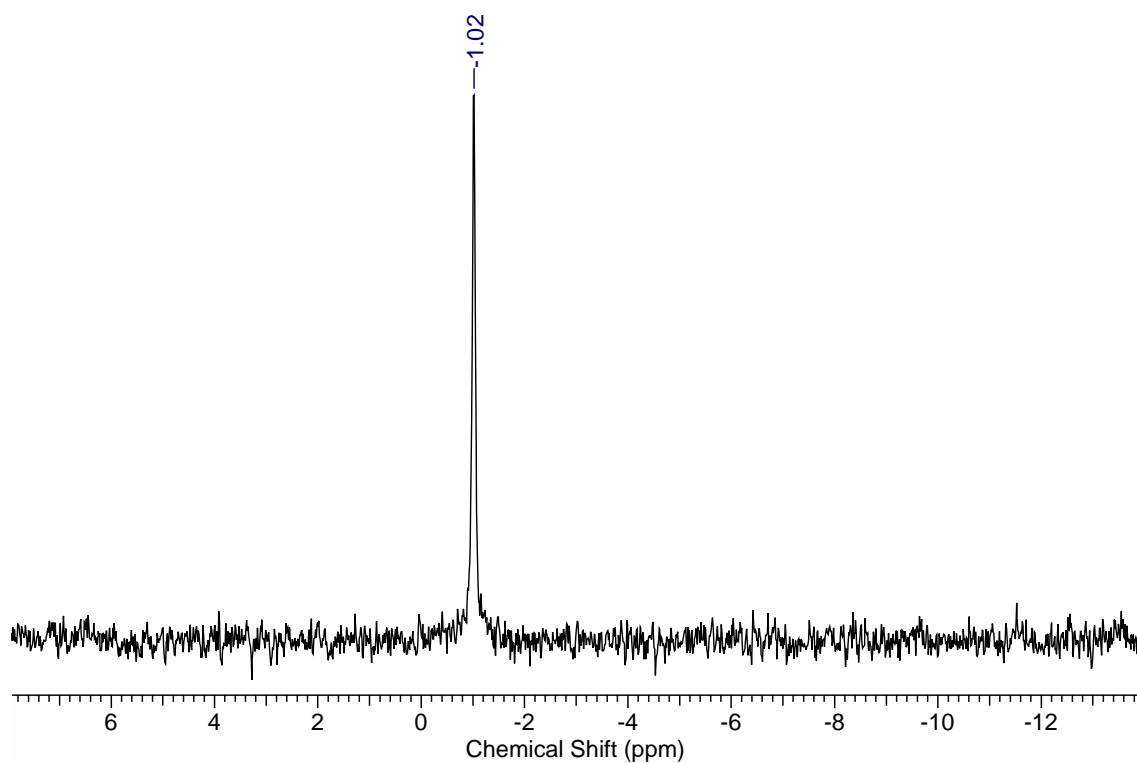


Abbildung A.3: ^7Li -NMR-Spektrum (117 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) des im Silylen-verbrückten Liganden **30** enthaltenen LiCl.

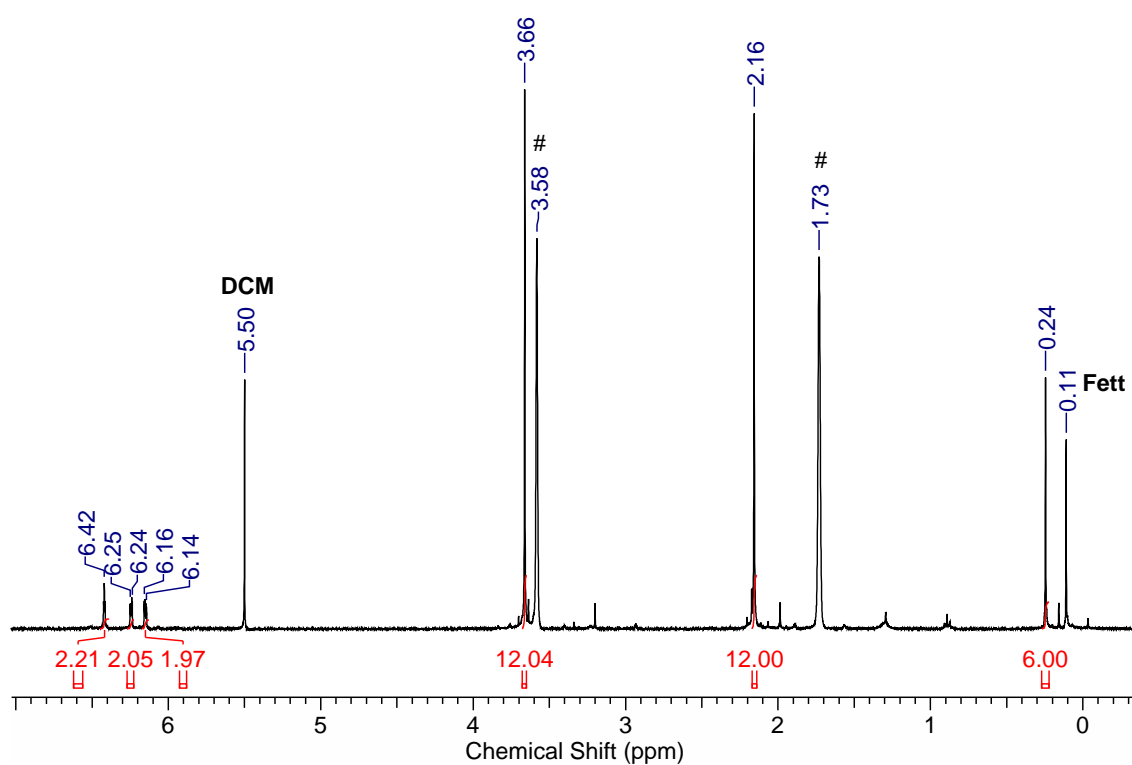


Abbildung A.4: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{THF-}d_8$ #) des Silylen-verbrückten Liganden **30**.

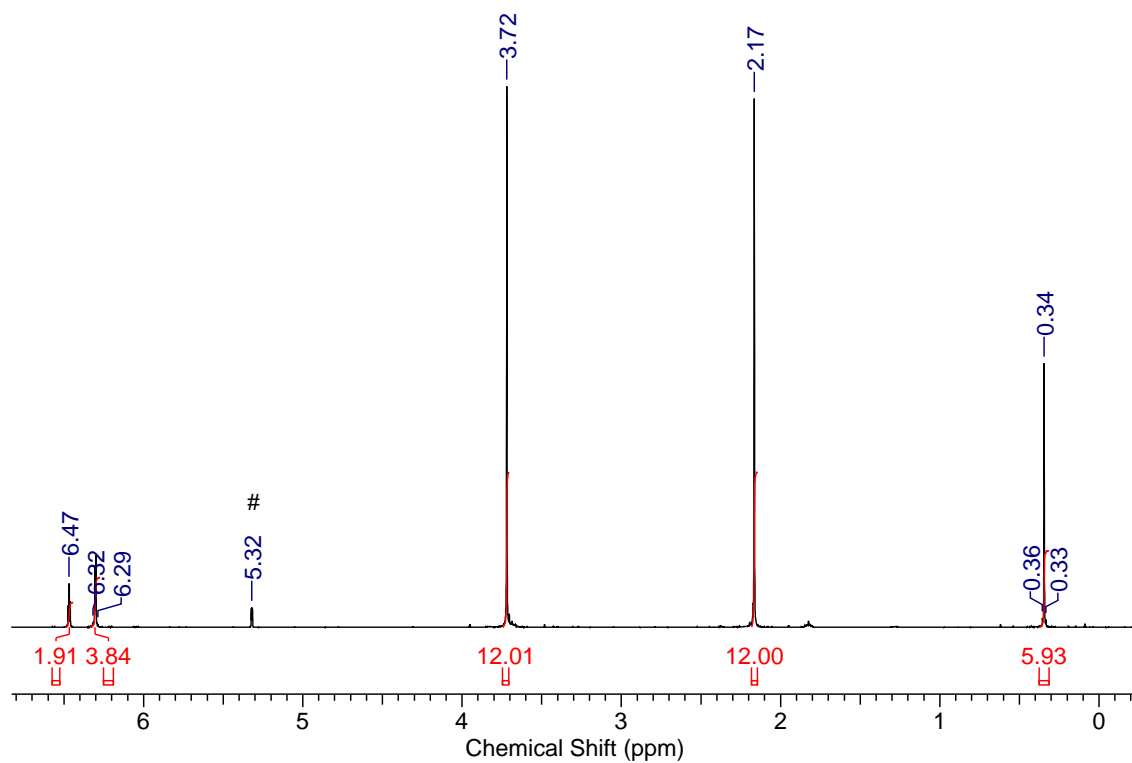


Abbildung A.5: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 #) des Silylen-verbrückten Liganden **30**.

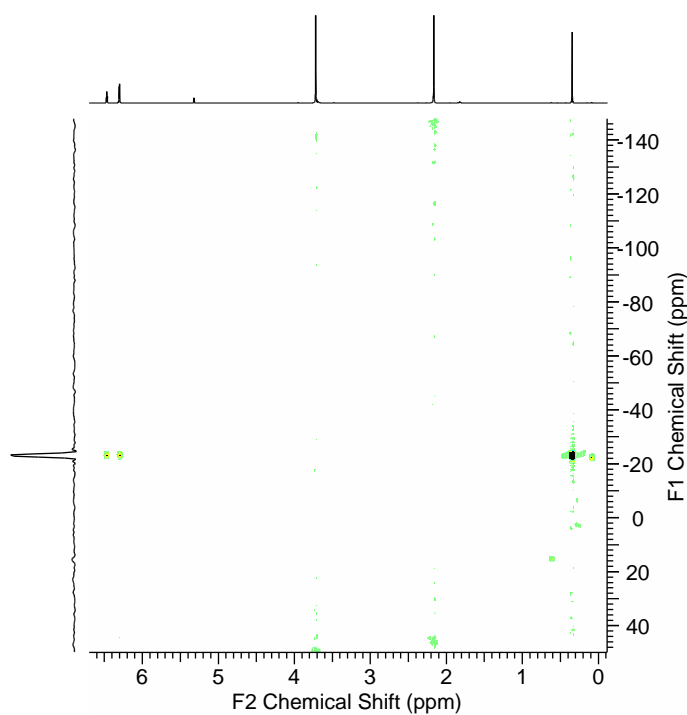


Abbildung A.6: $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HSQC-NMR-Spektrum des Silylen-verbrückten Liganden **30** in Dichlormethan.

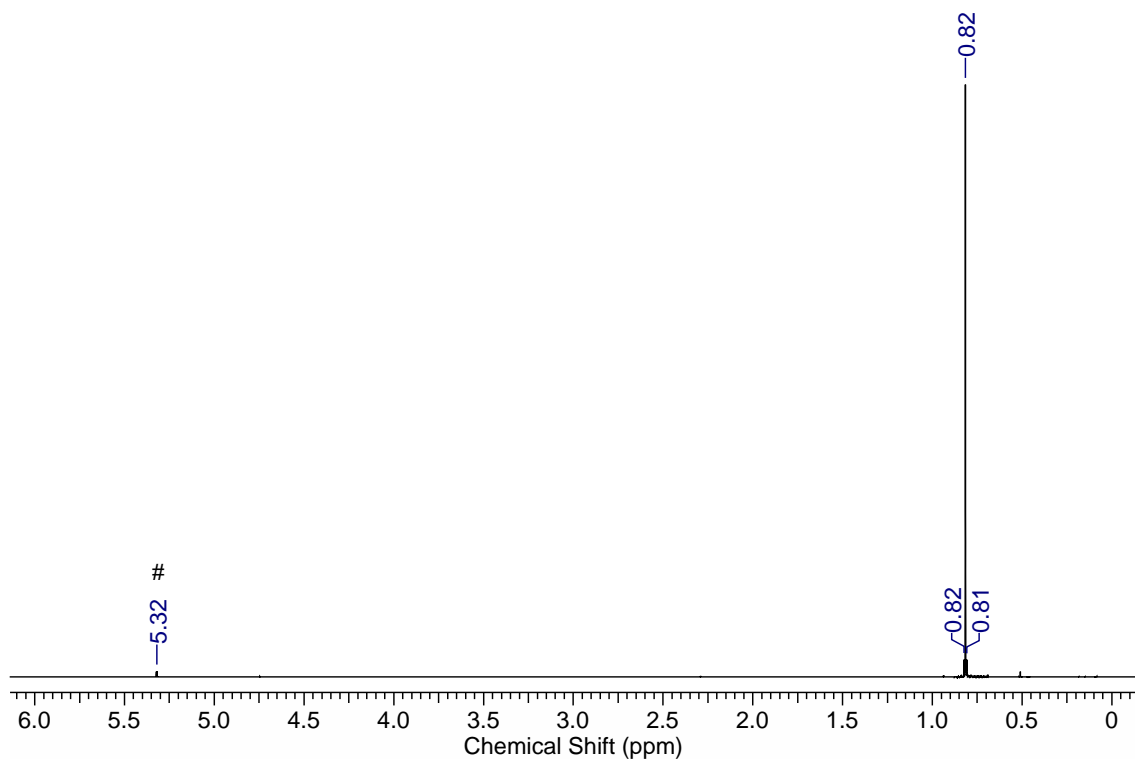
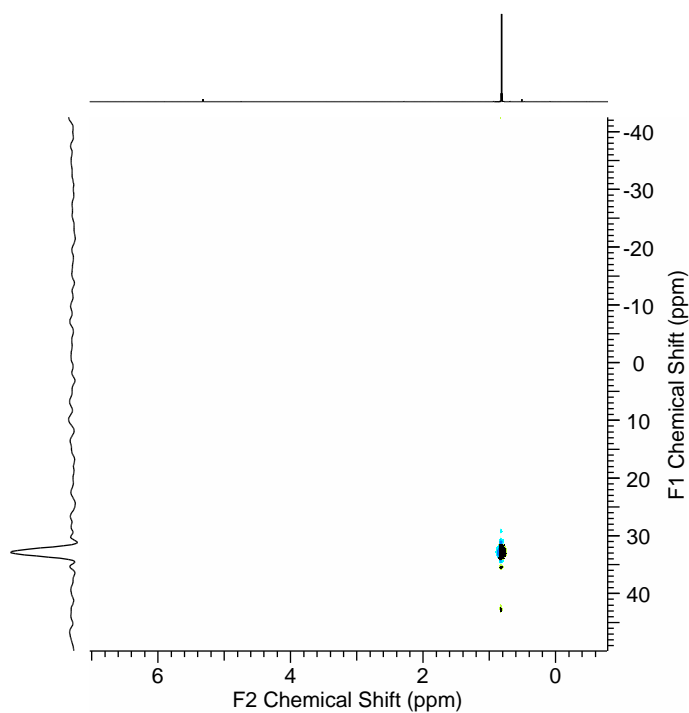
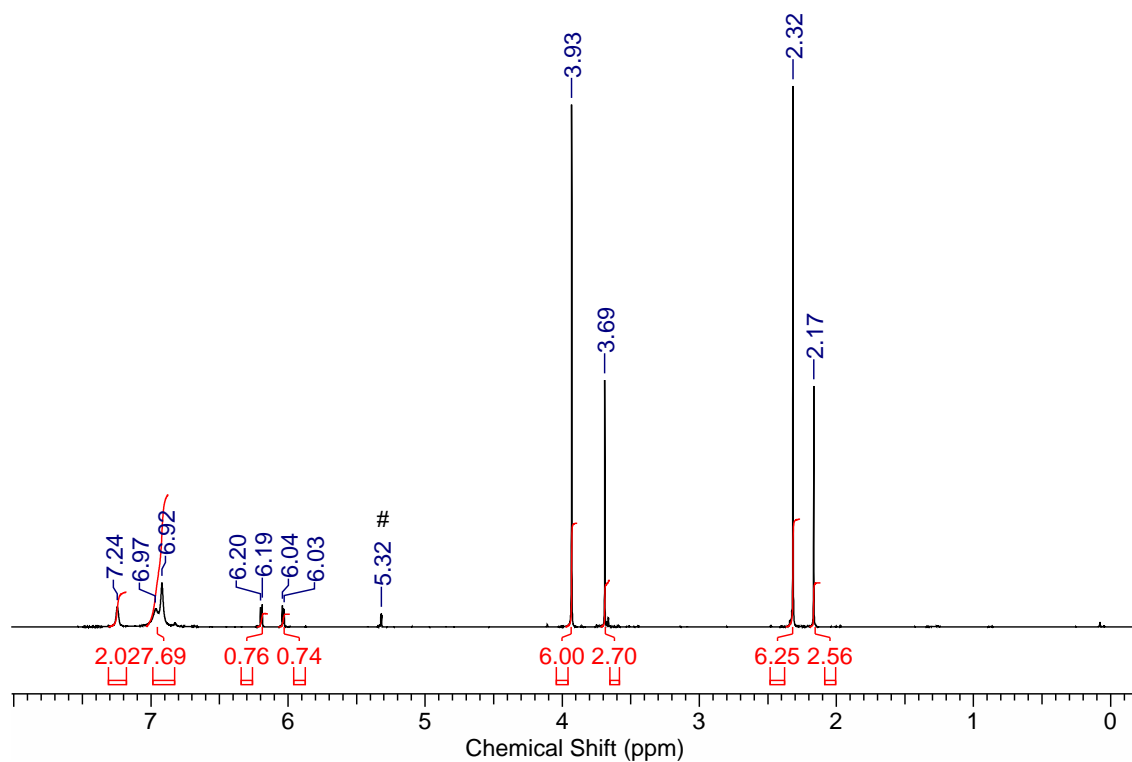


Abbildung A.7: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) von Me_2SiCl_2 .

Abbildung A.8: ^1H , ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum von Me_2SiCl_2 in Dichlormethan.Abbildung A.9: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) von **2** und $[\text{CpTiCl}_3]$.

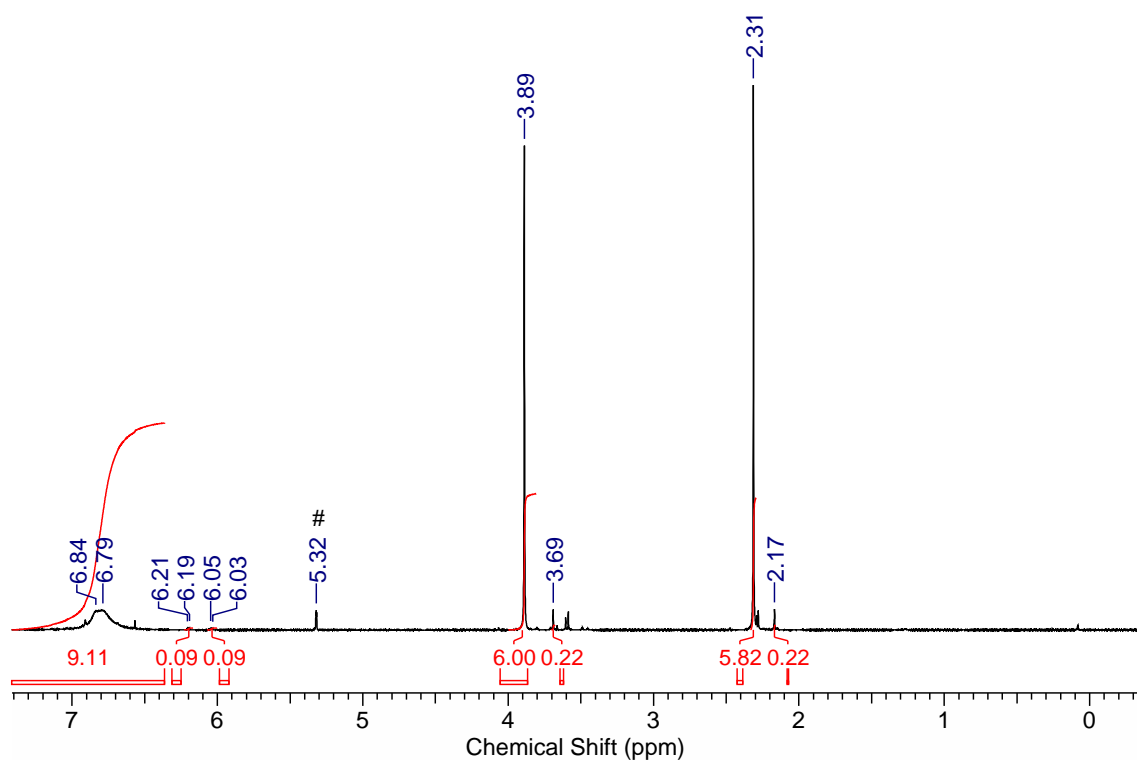


Abbildung A.10: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) von **2** und $[\text{CpTiCl}_3]$ mit LiNTf_2 .

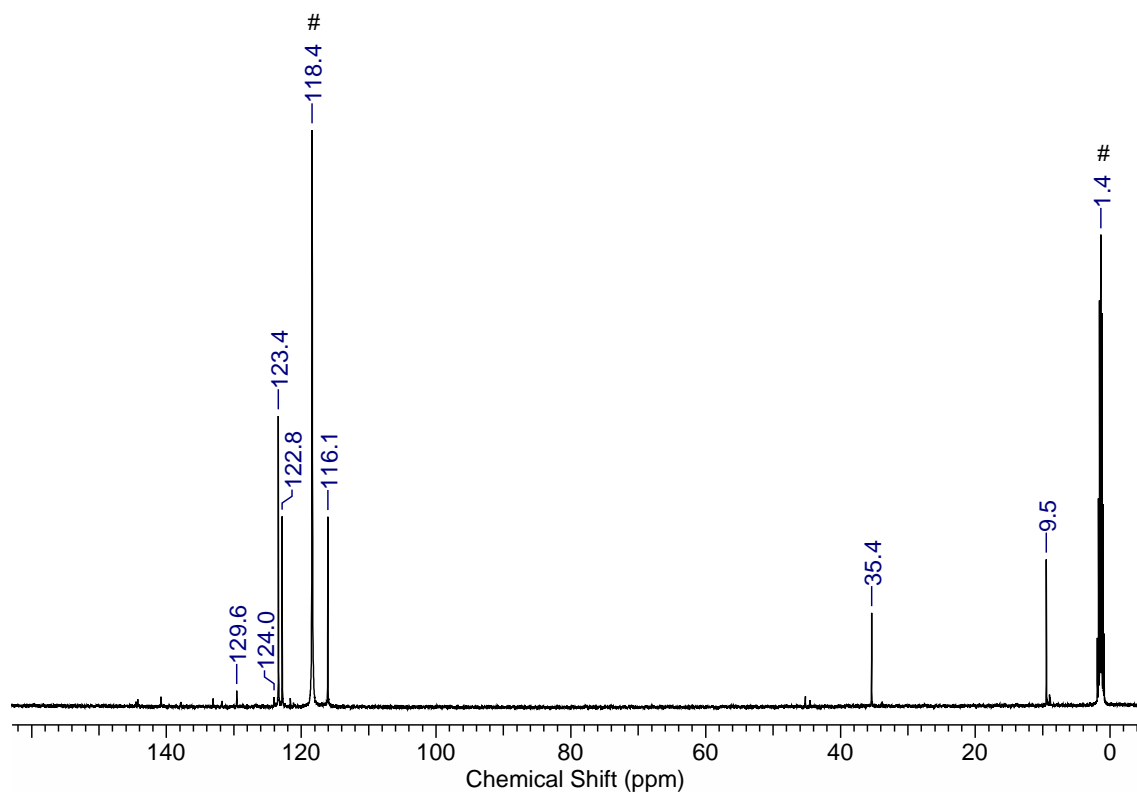


Abbildung A.11: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (126 MHz, CD_3CN #) des Titanocens **32**.

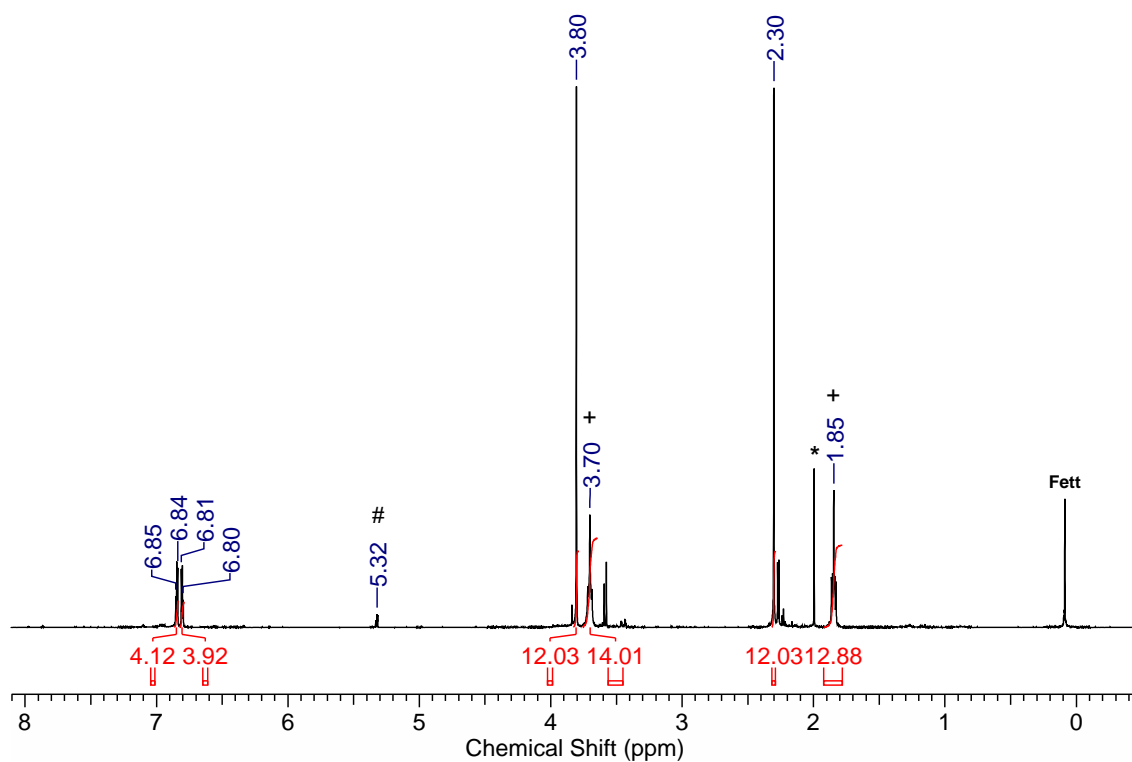


Abbildung A.12: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂ #) des Zirconocens **33** als [B(C₆F₅)₄]-Salz (Tetrahydrofuran +, unbekanntes Verunreinigung *).

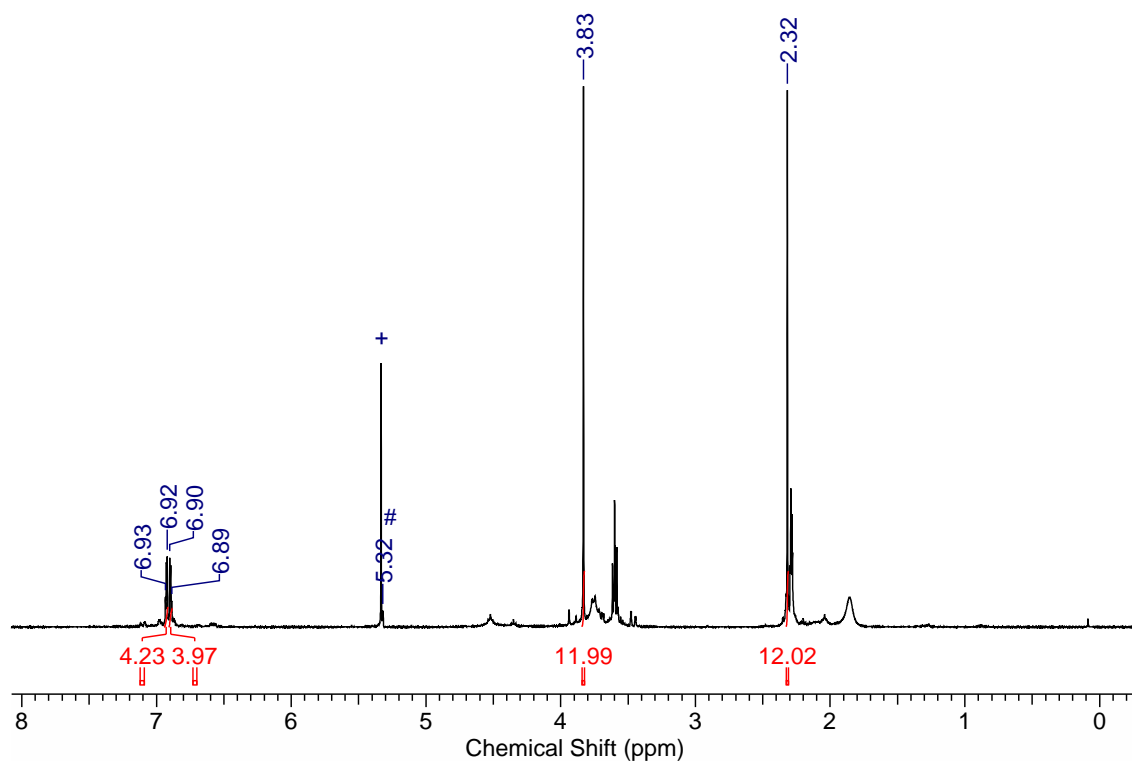


Abbildung A.13: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂ #) des Zirconocens **33** als [Al{OC(CF₃)₃}₄]-Salz (Dichlormethan +).

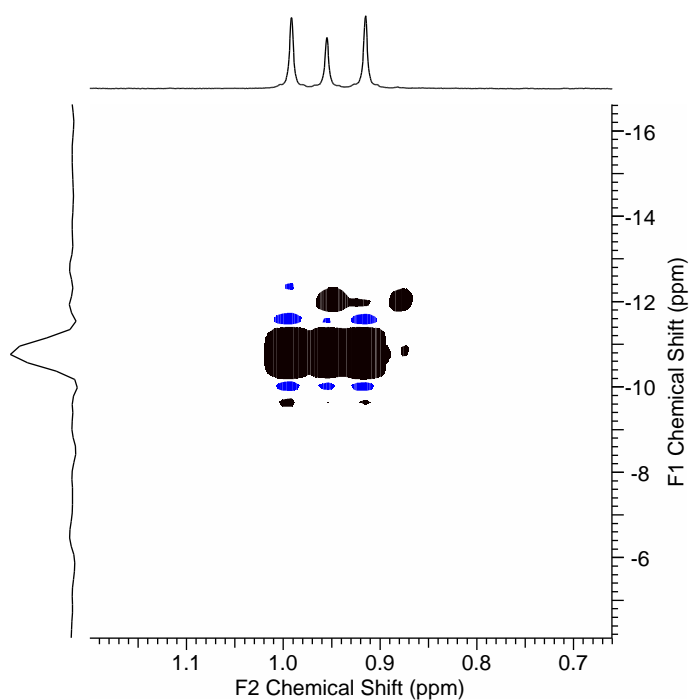


Abbildung A.14: ^1H , ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum des Zirconocens **36**.

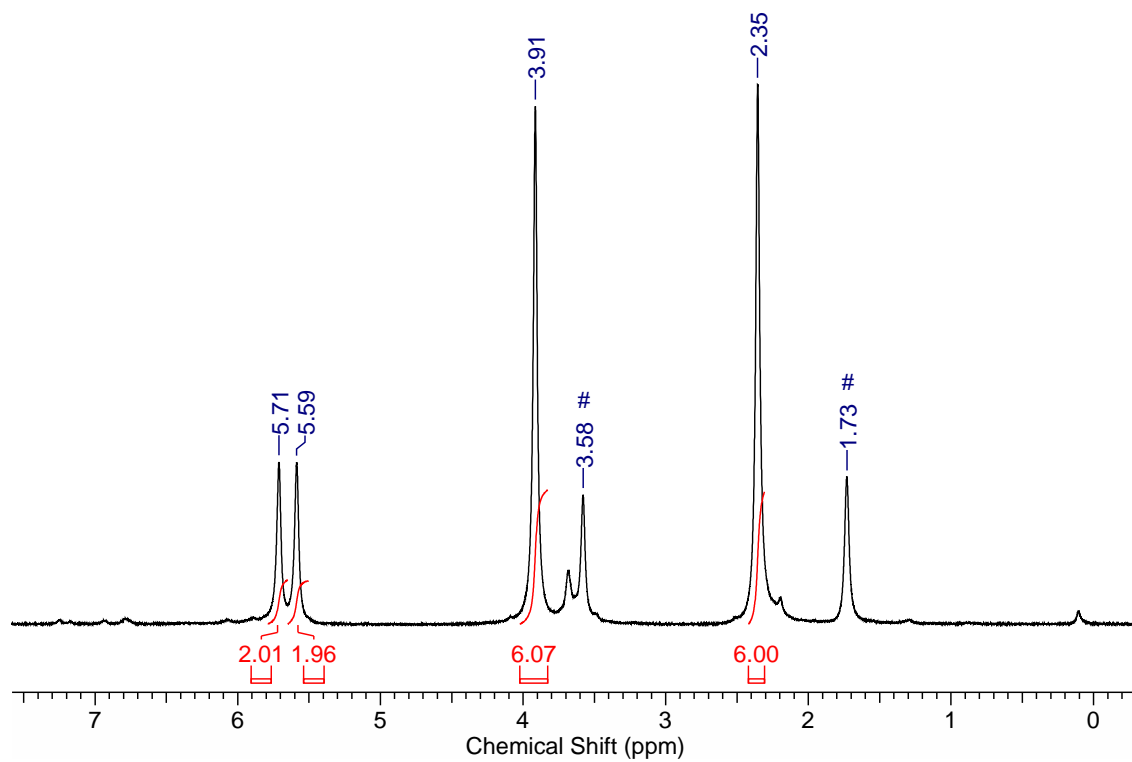


Abbildung A.15: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{THF-}d_8$ #) des Cobalt-Komplexes **37**.

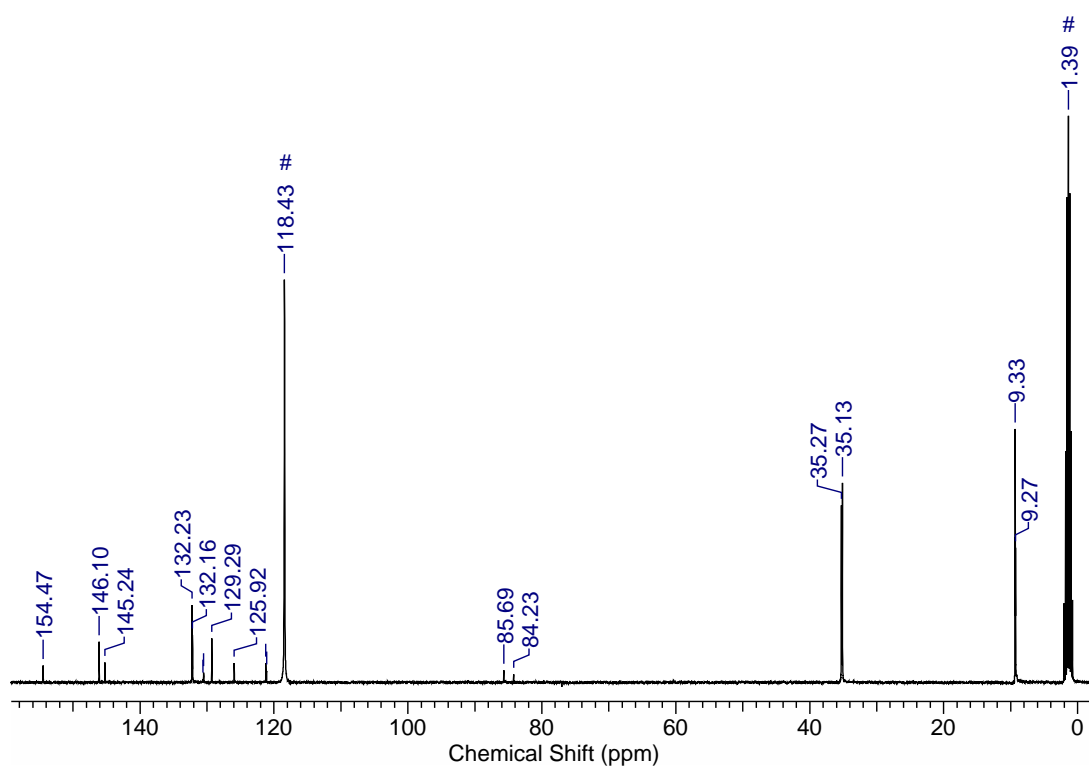


Abbildung A.16: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, CD_3CN #) der chlorierten Diene **39a** und **39b**.

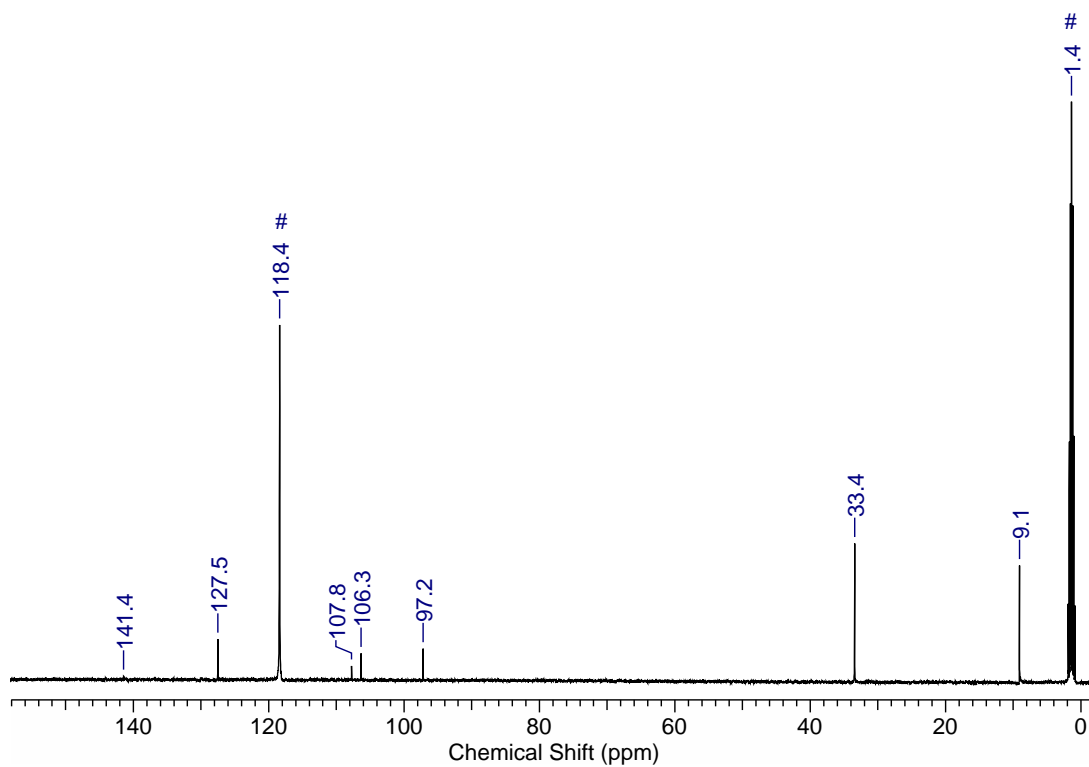


Abbildung A.17: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (126 MHz, CD_3CN #) des chlorierten Cp-Liganden **40**.

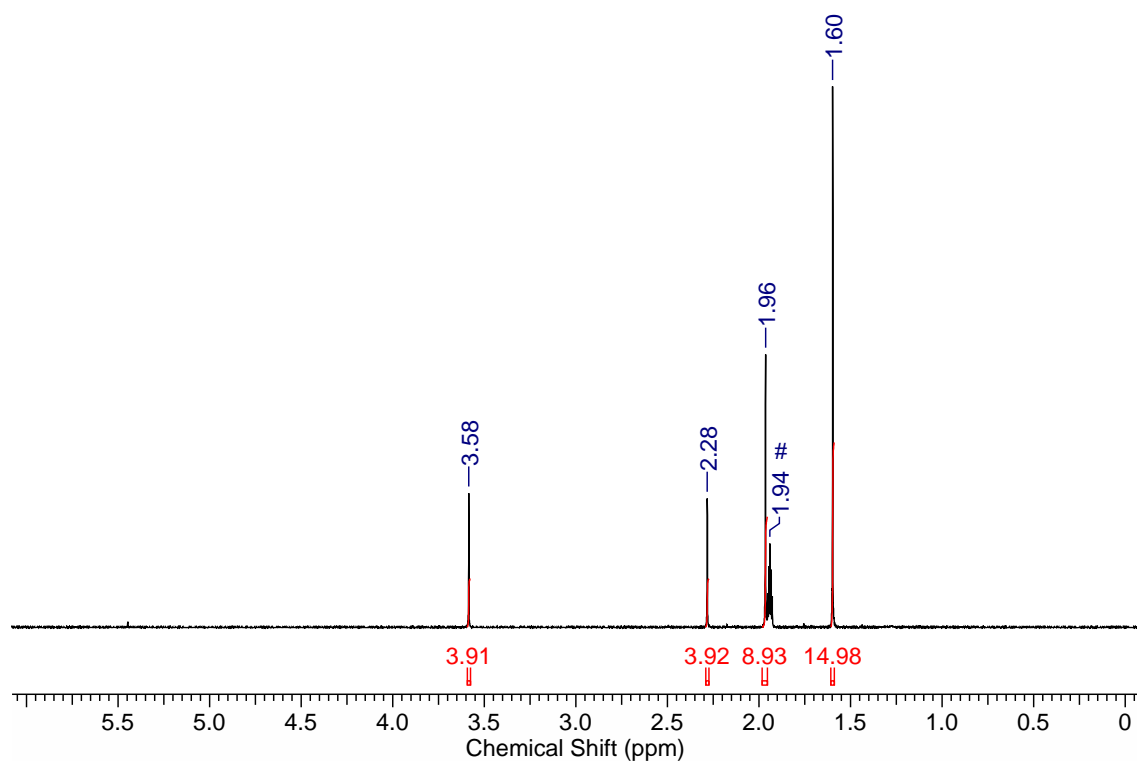


Abbildung A.18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_3CN #) der Umsetzung von **40** mit $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$ in Acetonitril.

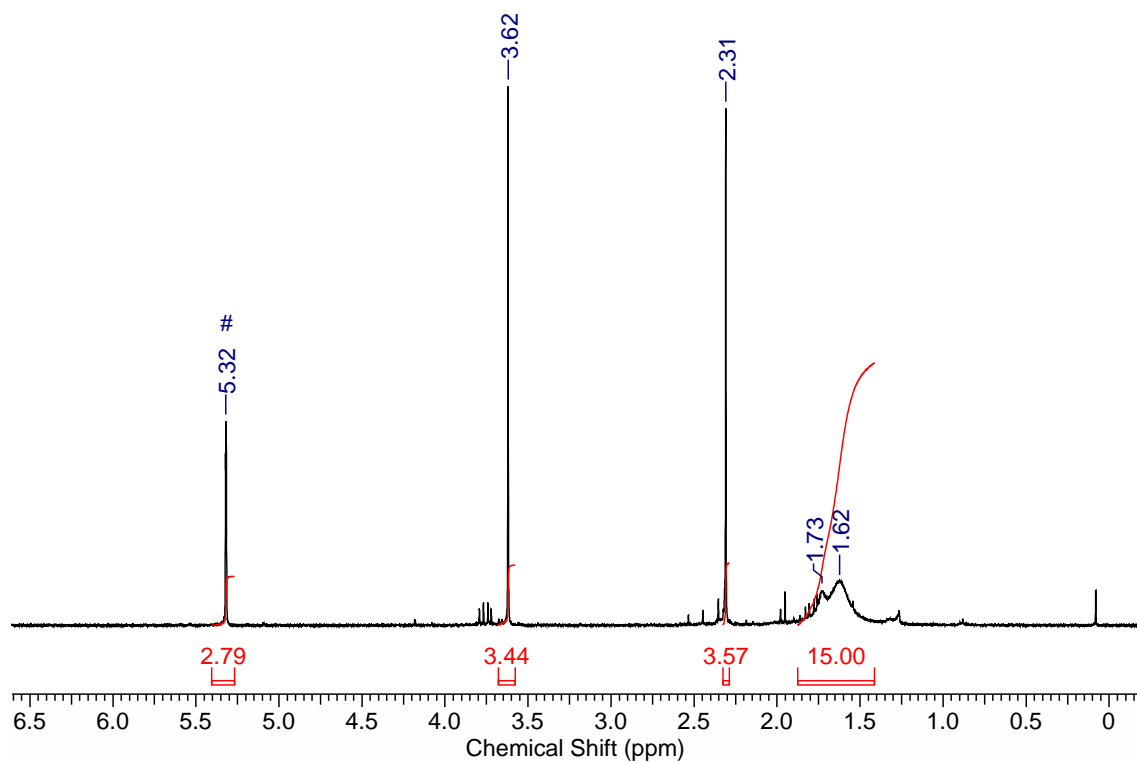
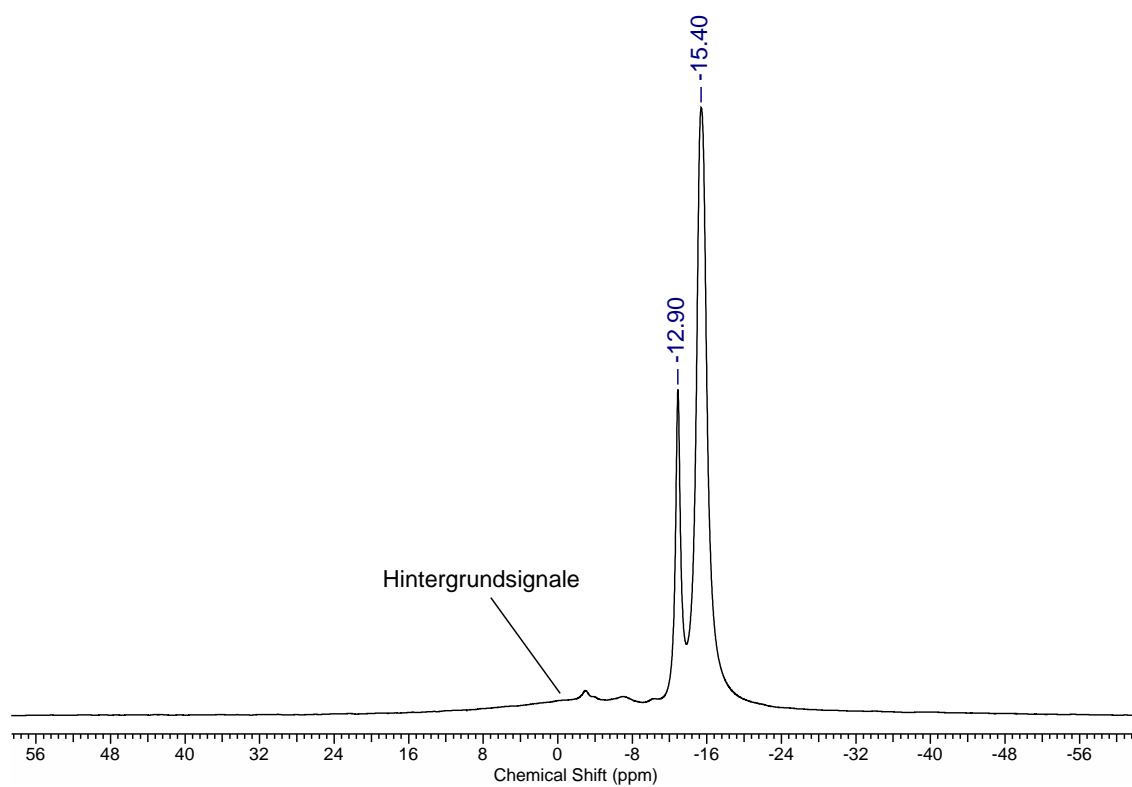
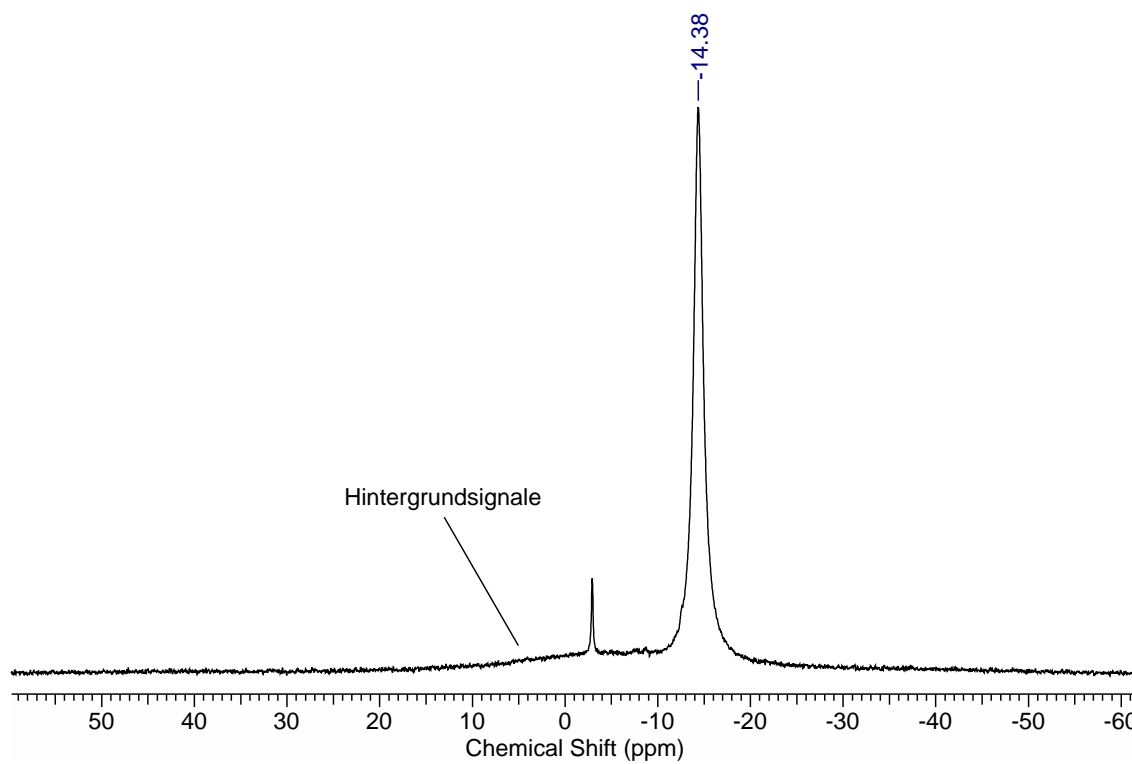


Abbildung A.19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) der Umsetzung von **40** mit $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$ in Dichlormethan.

Abbildung A.20: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (96 MHz, CD_2Cl_2) der Isomere **42a-d**.Abbildung A.21: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (96 MHz, $\text{THF-}d_8$) von **43**.

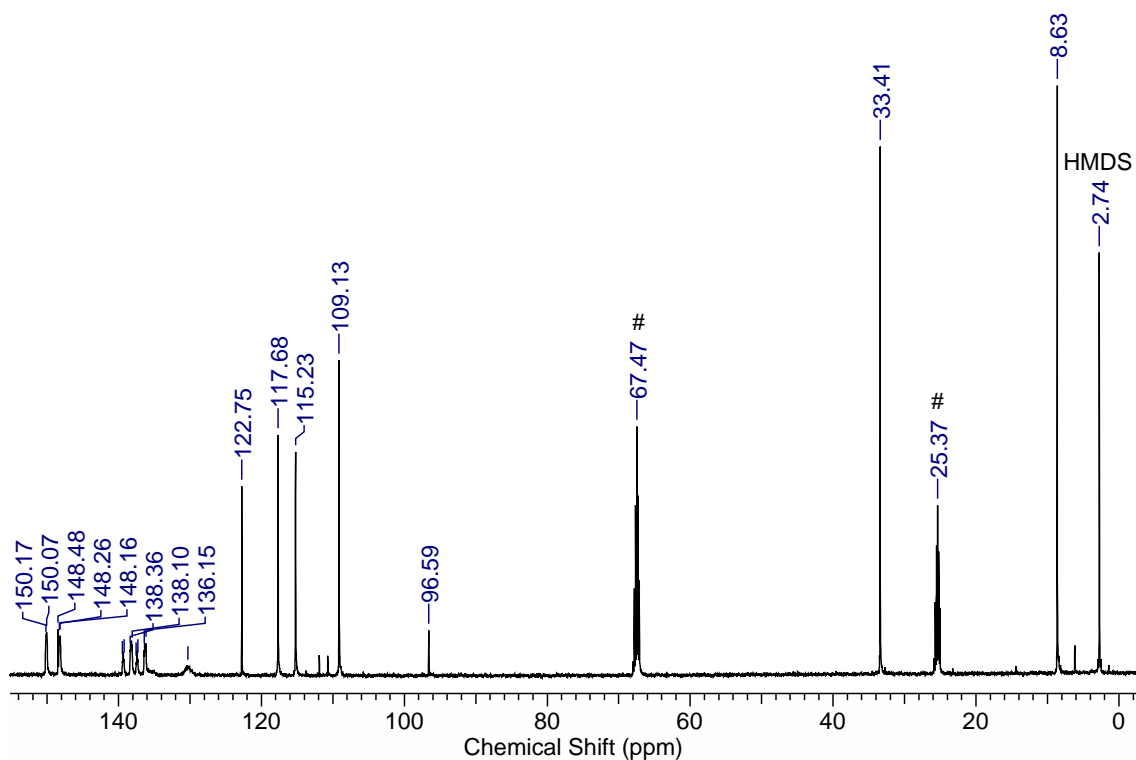


Abbildung A.22: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (126 MHz, $\text{THF-}d_8$ #) von **43**.

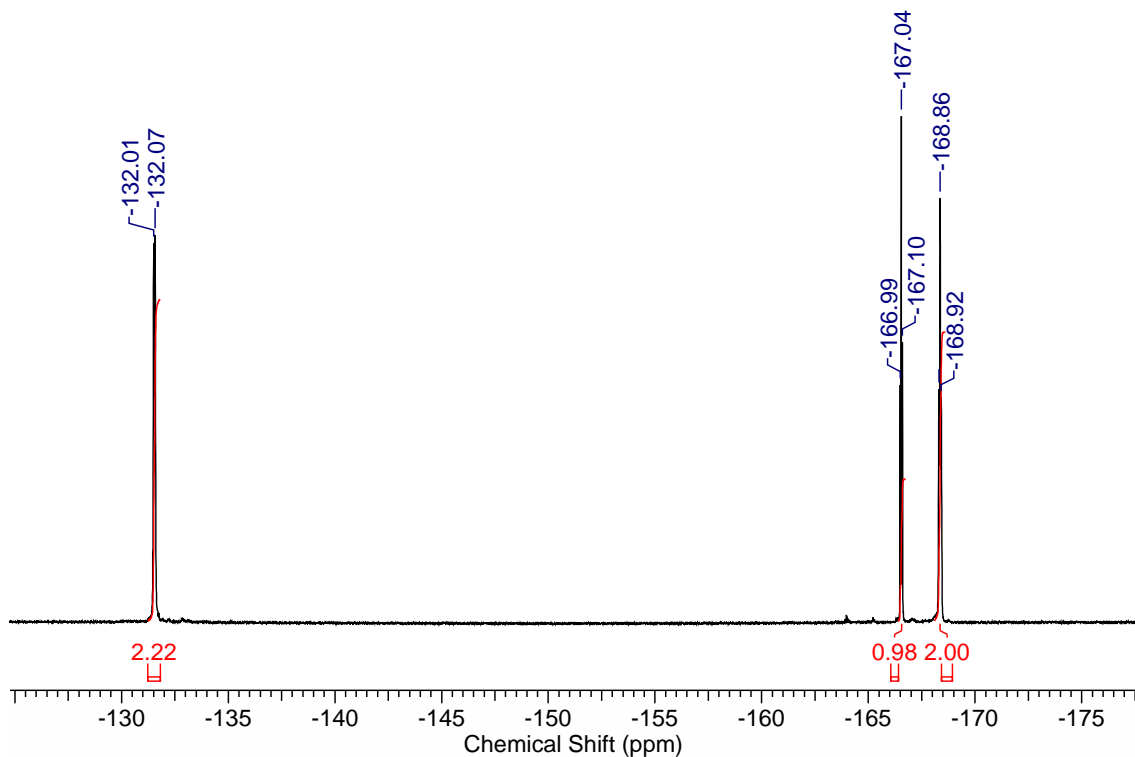


Abbildung A.23: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (376 MHz, $\text{THF-}d_8$) von **43**.

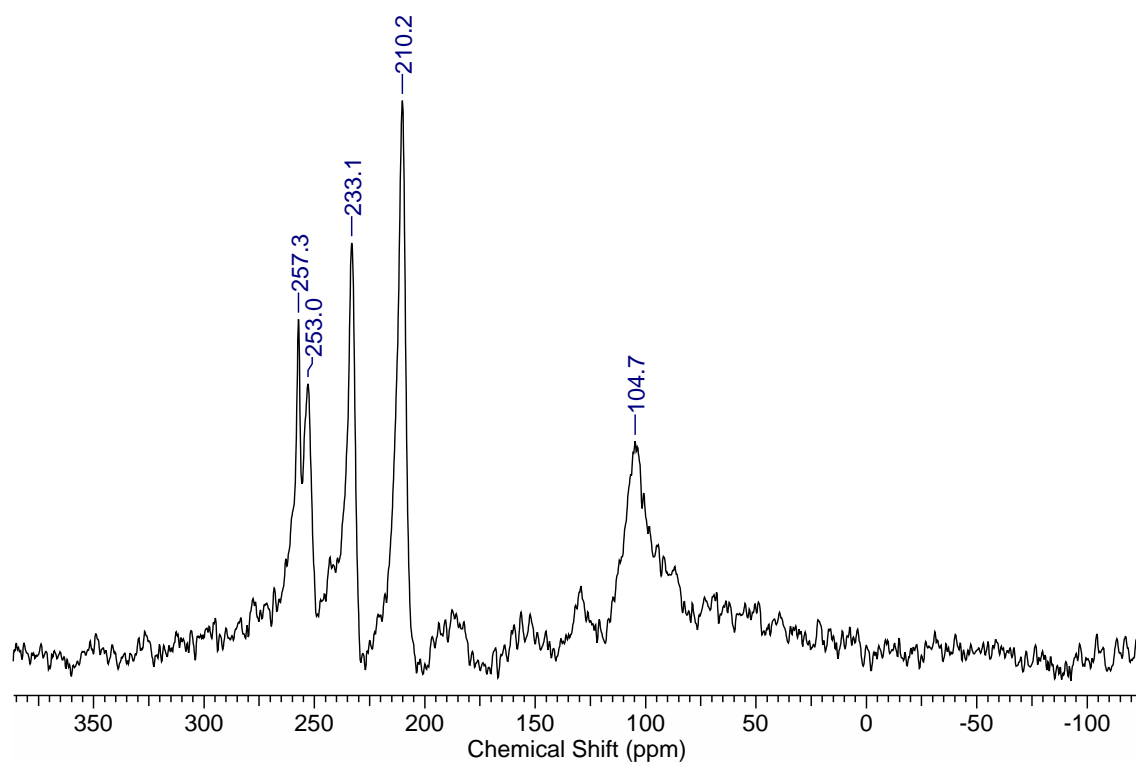


Abbildung A.24: ^{45}Sc -NMR-Spektrum (121 MHz, CD_2Cl_2) der Umsetzung von **4** mit $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$.

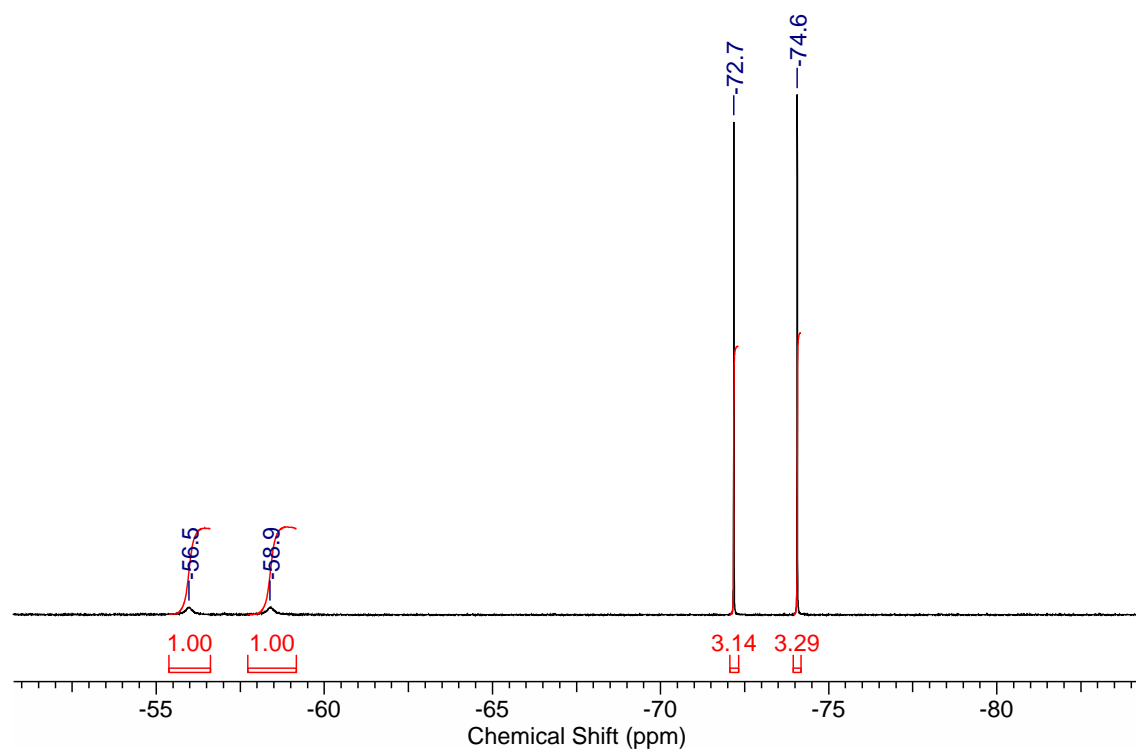


Abbildung A.25: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (376 MHz, CD_2Cl_2) der Umsetzung von **4** mit $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$.

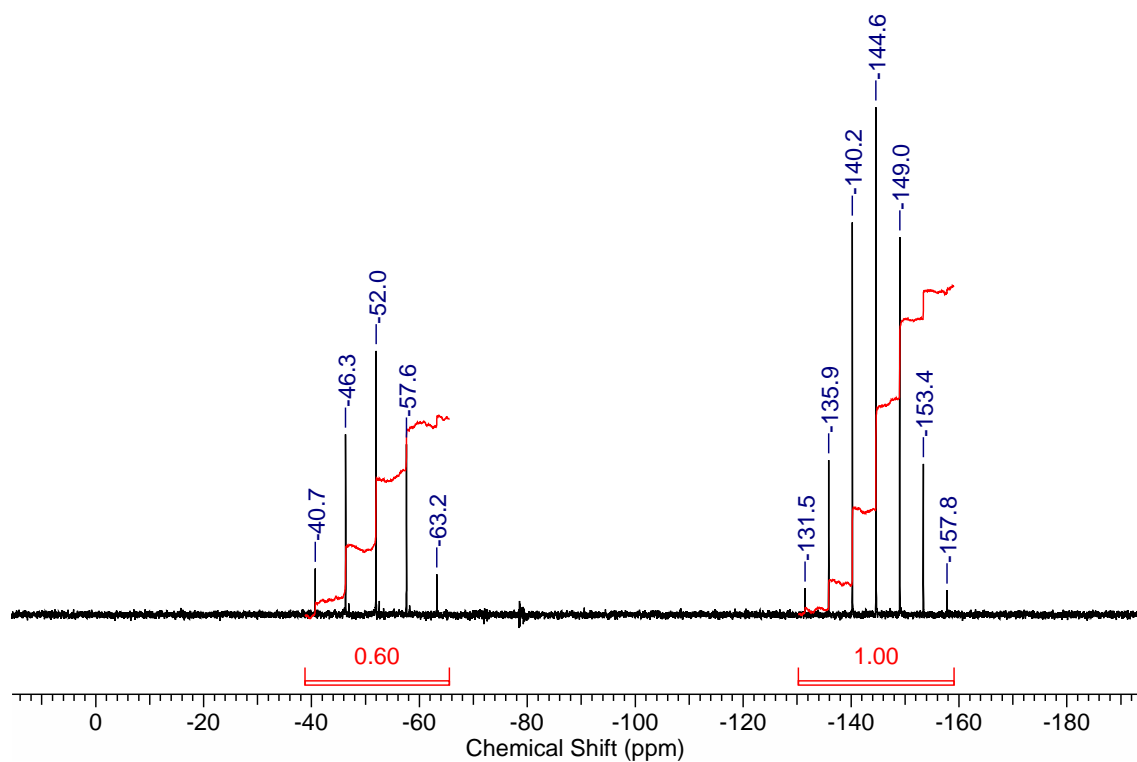


Abbildung A.26: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, CD_2Cl_2) der Umsetzung von **4** mit $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$.

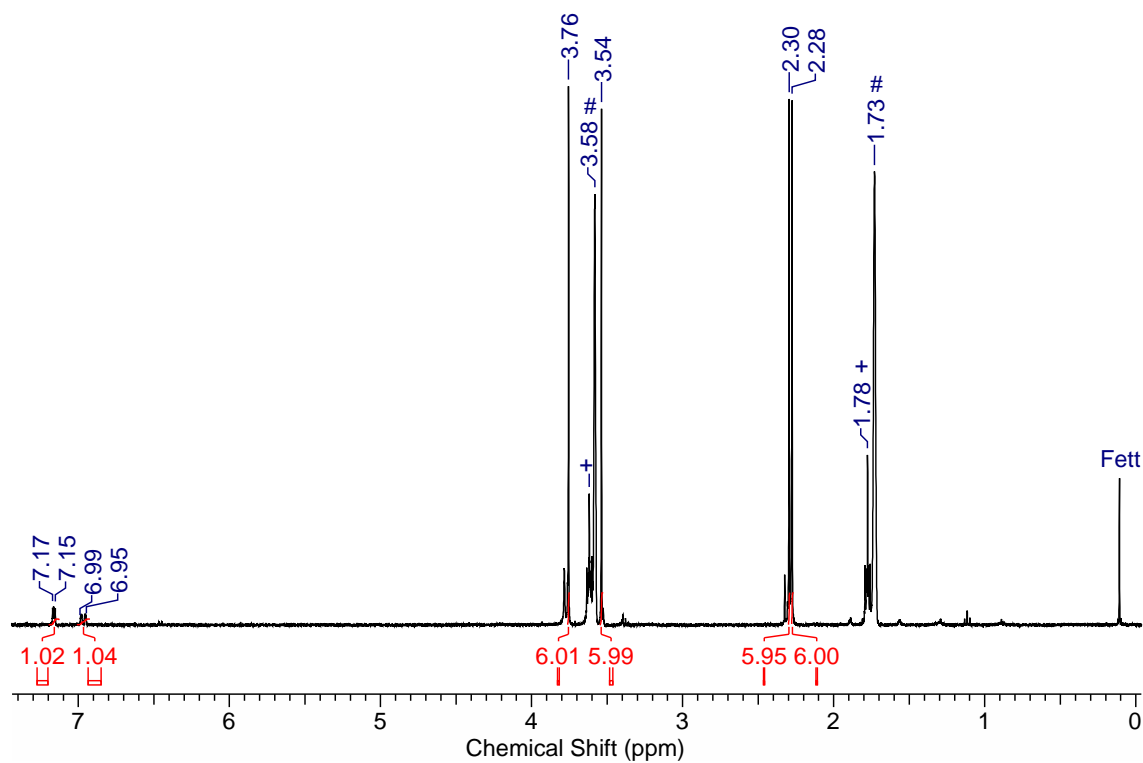
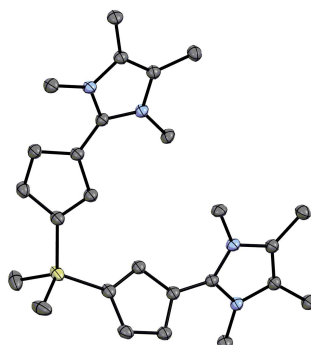
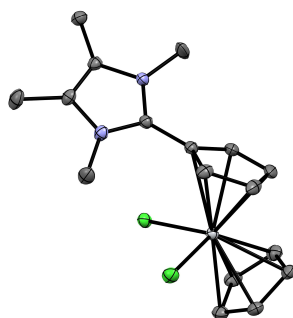


Abbildung A.27: ^1H -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{THF}-d_8$) der Umsetzung von **4** mit $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$ nach Extraktion mit Tetrahydrofuran (+).

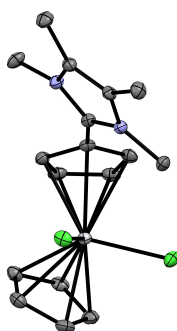
A.2 Röntgenstrukturdaten

Tabelle A.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **30**.

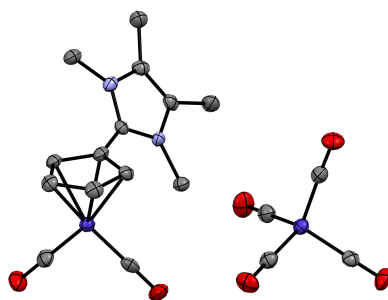
Identification code	mo_LF3_6_0m_07
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₆ N ₄ Si ₁
Formula weight	432.68
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Unit cell dimensions	a = 16.974(2) Å α = 90° b = 14.1002(18) Å β = 94.660(3)° c = 9.9587(12) Å γ = 90°
Volume	2375.6(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.210 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.120 mm ⁻¹
F(000)	936
Crystal size	0.344 x 0.301 x 0.246 mm ³
θ range for data collection	2.710 to 29.573°
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -19 ≤ k ≤ 19, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	17955
Independent reflections	3322 [R(int) = 0.0569]
Completeness to θ = 25.242°	99.7%
Absorption correction	Semi-empirical from
equivalents Max. and min. transmission	0.7461 and 0.5960
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3322 / 0 / 146
Goodness-of-fit on F ²	1.053
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.1195
R indices (all data)	R1 = 0.0551, wR2 = 0.1282
Largest diff. peak and hole	0.474 and -0.310 eÅ ⁻³

Tabelle A.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **32** als BF₄-Salz.

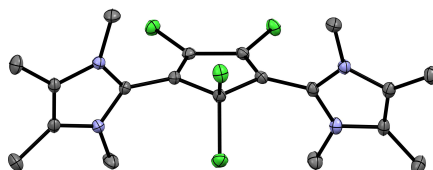
Identification code	mo_FM327_0m_069a
Empirical formula	C ₁₇ H ₂₁ B Cl ₂ F ₄ N ₂ Ti
Formula weight	458.97
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	a = 6.8376(5) Å α = 90° b = 18.8418(14) Å β = 90.1170(10)° c = 14.9990(11) Å γ = 90°
Volume	1932.4(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.578 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.761 mm ⁻¹
F(000)	936
Crystal size	0.280 x 0.106 x 0.089 mm ³
θ range for data collection	2.162 to 30.983°
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -27 ≤ k ≤ 27, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	62646
Independent reflections	6117 [R(int) = 0.0431]
Completeness to θ = 25.242°	99.8%
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.7462 and 0.6759
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6117 / 472 / 341
Goodness-of-fit on F ²	1.055
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0317, wR ₂ = 0.0813
R indices (all data)	R ₁ = 0.0371, wR ₂ = 0.0854
Largest diff. peak and hole	0.484 and -0.303 eÅ ⁻³

Tabelle A.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **32** als NTf₂-Salz.

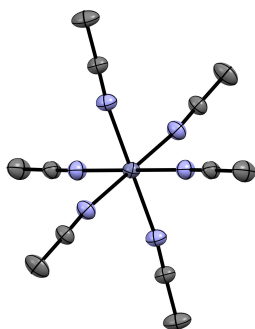
Identification code	mo_FM326_0m
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₁ Cl ₂ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂ Ti
Formula weight	652.31
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 10.2951(4) Å α = 94.8020(10)° b = 15.5190(6) Å β = 106.9280(10)° c = 16.6129(6) Å γ = 91.8800(10)°
Volume	2525.76(17) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.715 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.793 mm ⁻¹
F(000)	1320
Crystal size	0.166 x 0.143 x 0.085 mm ³
θ range for data collection	2.071 to 31.629°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 22, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	221688
Independent reflections	16956 [R(int) = 0.0815]
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7463 and 0.6904
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16956 / 0 / 675
Goodness-of-fit on F ²	1.059
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0905
R indices (all data)	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1013
Largest diff. peak and hole	0.545 and -0.510 eÅ ⁻³

Tabelle A.4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **37**.

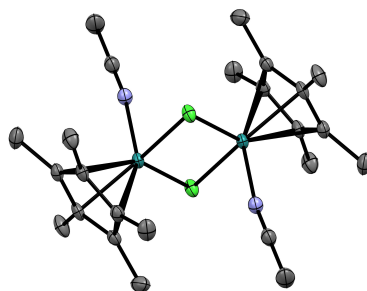
Identification code	cu_FM321_0ma	
Empirical formula	C18 H16 Co2 N2 O6	
Formula weight	474.19	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$P2_12_12_1$	
Unit cell dimensions	a = 8.2389(7) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.0786(9) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 19.3945(16) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1930.0(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.632 Mg/m ³	
Absorption coefficient	13.803 mm ⁻¹	
F(000)	960	
Crystal size	0.118 x 0.081 x 0.078 mm ³	
θ range for data collection	4.312 to 70.925°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	20895	
Independent reflections	3668 [R(int) = 0.0948]	
Completeness to $\theta = 67.679^\circ$	99.9%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7534 and 0.5204	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3668 / 0 / 257	
Goodness-of-fit on F ²	0.918	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0716	
R indices (all data)	R1 = 0.0500, wR2 = 0.0745	
Largest diff. peak and hole	0.287 and -0.322 eÅ ⁻³	

Tabelle A.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **39a**.

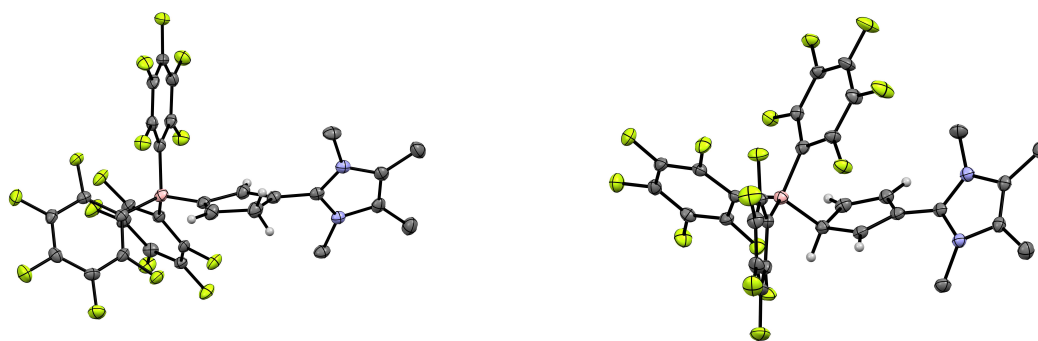
Identification code	mo_LF4_2_0m
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₇ Cl ₄ F ₁₂ N ₅ P ₂
Formula weight	781.21
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	a = 11.515(2) Å α = 90° b = 8.7278(16) Å β = 95.845(3)° c = 30.304(6) Å γ = 90°
Volume	3029.7(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.713 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.595 mm ⁻¹
F(000)	1576
Crystal size	0.406 x 0.080 x 0.065 mm ³
θ range for data collection	2.121 to 28.280°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -11 ≤ k ≤ 11, -40 ≤ l ≤ 40
Reflections collected	46247
Independent reflections	7529 [R(int) = 0.0904]
Completeness to θ = 25.242°	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7459 and 0.6543
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7529 / 2828 / 664
Goodness-of-fit on F ²	1.006
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0809
R indices (all data)	R1 = 0.0586, wR2 = 0.0914
Largest diff. peak and hole	0.378 and -0.381 eÅ ⁻³

Tabelle A.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{PF}_6)_2$.

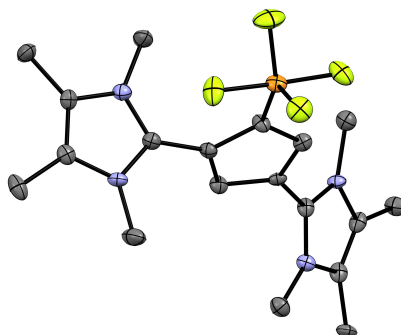
Identification code	mo_FM235_0m_05
Empirical formula	C12 H18 F12 N6 P2 Zn
Formula weight	601.63
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	$R\bar{3}$
Unit cell dimensions	$a = 11.1431(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.1431(3)$ Å $\beta = 94.660(3)^\circ$ $c = 16.6272(6)$ Å $\gamma = 120^\circ$
Volume	1787.98(12) Å ³
Z	3
Density (calculated)	1.676 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.269 mm ⁻¹
F(000)	900
Crystal size	0.417 x 0.278 x 0.158 mm ³
θ range for data collection	2.440 to 45.288°
Index ranges	$-21 \leq h \leq 21$, $-22 \leq k \leq 22$, $-33 \leq l \leq 33$
Reflections collected	19016
Independent reflections	3311 [R(int) = 0.0254]
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	98.5%
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.7156 and 0.5668
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3311 / 450 / 145
Goodness-of-fit on F ²	1.019
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0780
R indices (all data)	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0808
Largest diff. peak and hole	0.573 and -0.376 eÅ ⁻³

Tabelle A.7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **41**.

Identification code	mo_FM237_0m_07
Empirical formula	C ₂₆ H ₄₀ Cl ₆ F ₁₂ N ₂ P ₂ Ru ₂
Formula weight	1085.38
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	a = 7.8956(7) Å α = 90° b = 12.1497(11) Å β = 90.959(3)° c = 20.4982(19) Å γ = 90°
Volume	1966.1(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.833 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.338 mm ⁻¹
F(000)	1076
Crystal size	0.225 x 0.151 x 0.070 mm ³
θ range for data collection	1.949 to 30.507°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -26 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	49767
Independent reflections	6000 [R(int) = 0.0820]
Completeness to θ = 25.242°	99.8%
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.4989
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6000 / 904 / 361
Goodness-of-fit on F ²	1.077
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0839
R indices (all data)	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0866
Largest diff. peak and hole	1.110 and -0.948 eÅ ⁻³

Tabelle A.8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **42**.

Identification code	mo_FM303_0m_07
Empirical formula	C ₃₀ H ₁₆ B F ₁₅ N ₂
Formula weight	700.26
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 11.0014(13) Å α = 92.334(2)° b = 14.6260(17) Å β = 90.528(2)° c = 18.310(2) Å γ = 108.118(2)°
Volume	2797.1(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.663 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.168 mm ⁻¹
F(000)	1400
Crystal size	0.204 x 0.113 x 0.092 mm ³
θ range for data collection	1.113 to 28.283°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	66663
Independent reflections	13894 [R(int) = 0.0785]
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.7077
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13894 / 0 / 897
Goodness-of-fit on F ²	1.012
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0906
R indices (all data)	R1 = 0.0931, wR2 = 0.1098
Largest diff. peak and hole	0.312 and -0.301 eÅ ⁻³

Tabelle A.9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **44**.

Identification code	mo_FM290_0m
Empirical formula	C19 H26 F10 N4 P2
Formula weight	562.38
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 9.341(4) Å $\alpha = 87.679(5)^\circ$ b = 11.002(4) Å $\beta = 89.107(5)^\circ$ c = 12.386(5) Å $\gamma = 72.275(5)^\circ$
Volume	1211.4(8) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.542 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.272 mm ⁻¹
F(000)	576
Crystal size	0.694 x 0.257 x 0.208 mm ³
θ range for data collection	2.289 to 30.588°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	33420
Independent reflections	7410 [R(int) = 0.0342]
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.8%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6937
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7410 / 448 / 388
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0905
R indices (all data)	R1 = 0.0471, wR2 = 0.0983
Largest diff. peak and hole	0.429 and -0.321 eÅ ⁻³

A.3 DFT-Strukturen und Energien

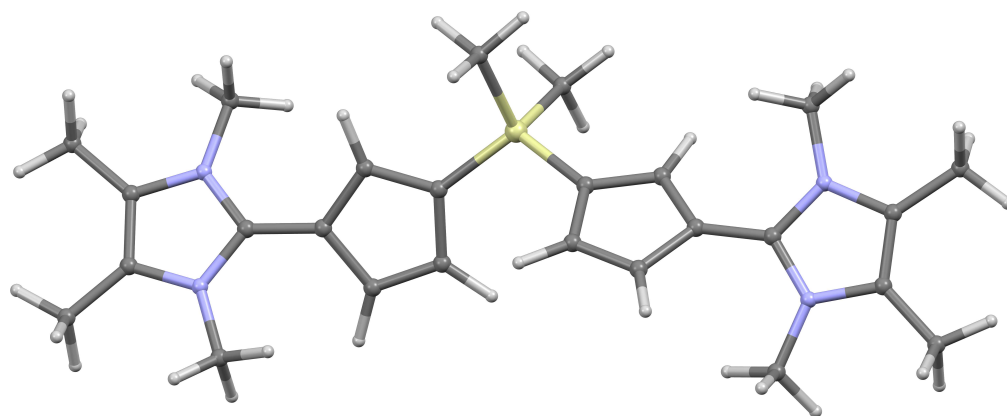


Tabelle A.10: Atomkoordinaten der berechneten Struktur von **30**. (BP86/def2-TZVP/ $\epsilon = 37.5$ /charge = 0/total energy = -1521.50176631097).

Atom	x	y	z
C	3.991875	7.949770	3.711567
C	1.083773	4.745067	4.521423
C	1.742659	3.521053	4.656041
C	3.301631	5.146455	5.014519
C	2.778668	10.693520	4.029252
C	1.806653	7.198409	4.698455
C	0.806569	9.232058	4.875124
C	-0.513792	7.231965	5.662098
C	2.049566	5.790556	4.738894
C	-0.280071	10.201945	5.182658
C	2.073894	9.435691	4.399271
C	3.125781	3.747261	4.980826
C	1.149985	-3.121622	7.614589
C	4.177049	-0.365731	6.014269
C	3.786926	0.980111	6.178227
C	2.602048	-0.307473	7.699677
C	2.176797	-5.953330	7.802357
C	3.550167	-2.606609	7.078871
C	4.361801	-4.729265	7.118508
C	6.005399	-2.881976	6.622146
C	3.453027	-1.187166	6.941367
C	3.036832	-4.788257	7.457391
C	2.819379	0.994296	7.242746
C	5.901162	3.255017	6.169225
C	5.139046	1.848142	3.574373

A.3. DFT-STRUKTUREN UND ENERGIEN

C	5.377618	-5.809682	6.989805
H	-1.272296	6.996734	4.903440
H	-0.945731	7.916809	6.400259
H	4.018737	6.942332	3.282461
H	4.173669	8.690649	2.925505
H	3.711226	10.819244	4.600149
H	0.038944	11.216787	4.917759
H	2.136617	11.556849	4.239124
H	-1.196711	9.977824	4.616198
H	4.779479	8.034493	4.472899
H	0.039336	4.886107	4.247655
H	-0.206176	6.305143	6.158460
H	4.226783	5.659682	5.272365
H	1.279100	2.540939	4.537274
H	3.038288	10.723206	2.959458
H	-0.542855	10.203163	6.251960
H	6.224454	-2.899352	5.545904
H	6.736965	-3.506434	7.146590
H	0.937847	-2.206477	7.051298
H	0.517106	-3.935638	7.244026
H	1.715247	-5.837614	8.794848
H	2.326444	1.887542	7.628273
H	2.777723	-6.870012	7.815889
H	0.925939	-2.947580	8.676038
H	4.869942	-0.734383	5.259515
H	6.075693	-1.849938	6.982574
H	1.945900	-0.600819	8.517584
H	1.364440	-6.097813	7.073179
H	6.300412	4.125944	5.625933
H	5.592355	3.593146	7.169813
H	6.722089	2.532330	6.296324
H	4.344640	1.411392	2.950310
H	5.587494	2.683701	3.014539
H	5.917584	1.081863	3.715486
H	4.909144	-6.785124	7.165447
H	5.827583	-5.826848	5.985734
H	6.196109	-5.696575	7.717750
N	2.673246	8.176773	4.286866
N	0.659507	7.853573	5.062554
N	2.549133	-3.477762	7.420067
N	4.665306	-3.381930	6.897504
Si	4.446569	2.453717	5.239947

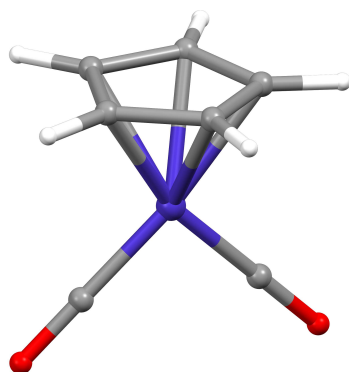


Tabelle A.11: Atomkoordinaten der berechneten Struktur von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (BP86-D3/def2-TZVP/ $\epsilon = 9.14$ /charge = 0/total energy = -1803.53214483004).

Atom	x	y	z
C	1.138452	5.107015	3.699942
C	0.315873	5.703951	2.669831
C	-0.479087	4.678147	2.117587
C	-0.166325	3.443947	2.816587
C	0.800402	3.720896	3.821229
C	3.188013	4.728430	1.687922
C	1.651080	3.121833	0.521689
Co	1.563912	4.170509	1.895993
H	1.875354	5.634865	4.298664
H	0.341805	6.743615	2.359845
H	-1.183790	4.776037	1.297671
H	-0.609096	2.475051	2.604824
H	1.233403	3.010653	4.517643
O	4.280732	5.099516	1.546451
O	1.714593	2.417561	-0.400962

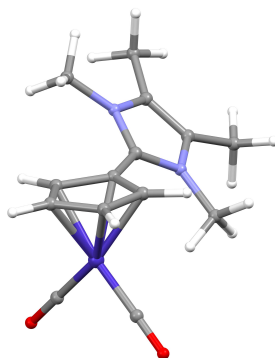


Tabelle A.12: Atomkoordinaten der berechneten Struktur des kationischen Komplexes **37** (BP86-D3/def2-TZVP/ $\epsilon = 9.14$ /charge = +1/total energy = -2186.41309632077).

Atom	x	y	z
C	6.423862	9.212690	11.735892
C	7.308736	8.557197	12.621612
C	6.861432	7.199637	12.745616
C	5.627054	7.034288	11.999332
C	4.788426	5.850103	11.983460
C	3.648311	4.039029	12.676233
C	3.132760	3.028219	13.637245
C	3.446937	4.170555	11.321408
C	2.651542	3.340400	10.378444
C	4.252904	5.761575	9.535753
C	4.873543	5.349096	14.446658
C	5.395273	8.279133	11.336752
C	7.412457	8.098818	9.101110
C	8.545570	6.379733	10.540691
Co	7.277284	7.549905	10.745730
H	6.492680	10.242418	11.397559
H	8.191169	8.979869	13.091365
H	7.350286	6.429772	13.335156
H	2.540910	2.275427	13.105016
H	2.485896	3.485383	14.401137
H	3.952336	2.510146	14.156189
H	2.135999	2.544402	10.927070
H	3.288137	2.864821	9.617310
H	1.891451	3.939545	9.856248
H	3.459367	6.486732	9.316860
H	4.156926	4.903940	8.863372
H	5.234592	6.230380	9.389802

A.3. DFT-STRUKTUREN UND ENERGIEN

H	5.747234	4.741880	14.714795
H	4.039521	5.095891	15.108964
H	5.108067	6.410457	14.565549
H	4.563906	8.511300	10.677748
N	4.472078	5.090906	13.064202
N	4.160922	5.293989	10.915545
O	7.514950	8.469479	8.008067
O	9.392275	5.601461	10.400952

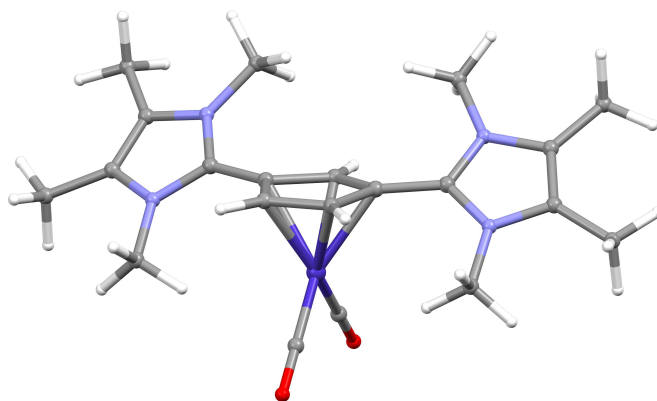


Tabelle A.13: Atomkoordinaten der berechneten Struktur des kationischen Komplexes **38** (BP86-D3/def2-TZVP/ $\epsilon = 9.14$ /charge = +2/total energy = -2569.36869032845).

Atom	x	y	z
C	2.259963	9.471438	4.770232
C	5.736180	3.815052	4.569611
C	3.148005	10.660458	4.703572
C	4.120621	7.835505	4.296549
C	6.960865	1.171801	5.347394
C	-0.114417	10.434451	5.214819
C	-0.753754	7.477416	5.163457
C	0.901796	9.376402	4.981432
C	2.687165	3.673394	4.753211
C	2.855820	5.043272	5.183327
C	1.390756	4.625430	7.634402
C	1.703394	7.296929	4.712031
C	5.496172	1.417803	5.316754
C	4.422353	-0.855720	5.980537
C	-0.533802	3.751366	6.270770
C	1.809783	5.856754	4.604769

A.3. DFT-STRUKTUREN UND ENERGIEN

C	1.466887	3.629764	4.017548
C	1.924384	0.812325	5.615197
C	4.438798	0.574222	5.578548
C	3.597746	2.582526	5.031950
C	0.931922	4.961564	3.926731
Co	1.061154	4.373724	5.942376
H	0.347127	11.423323	5.121135
H	1.016968	2.749955	3.569434
H	3.978366	10.578254	5.419309
H	3.577122	10.787518	3.698353
H	6.621997	3.474441	4.025233
H	5.442160	-1.255318	5.982587
H	2.580330	11.565809	4.943732
H	7.163204	0.160629	5.716428
H	-0.551132	10.359587	6.221838
H	4.006551	-0.986305	6.990719
H	1.498866	0.439308	4.676172
H	1.958923	0.002083	6.348454
H	-1.320774	8.165224	5.796531
H	3.661878	5.409785	5.810719
H	6.049983	4.389565	5.449706
H	-0.659119	6.511814	5.676139
H	4.150189	6.898189	3.733197
H	1.303681	1.627295	6.008573
H	7.470985	1.885442	6.010017
H	7.405884	1.260920	4.345028
H	4.702322	7.743190	5.221878
H	-0.932660	10.368747	4.483550
H	5.137894	4.440449	3.900469
H	4.551845	8.626421	3.675630
H	0.021314	5.228604	3.400633
H	3.820911	-1.457936	5.284684
H	-1.275438	7.343107	4.208566
N	0.582647	8.024017	4.943711
N	4.951170	2.649338	4.974416
N	3.277691	1.316997	5.398616
N	2.730688	8.175269	4.599303
O	1.610223	4.793002	8.755706
O	-1.590640	3.338641	6.488392

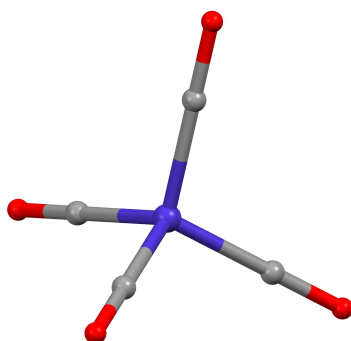


Tabelle A.14: Atomkoordinaten der berechneten Struktur des Tetracarbonylcobaltat-Gegenion (BP86-D3/def2-TZVP/ $\epsilon = 9.14$ /charge = -1/total energy = -1836.85648494874).

Atom	x	y	z
C	1.907373	4.524627	4.429891
C	3.207558	3.069551	6.560792
C	1.153352	5.005311	7.176797
C	3.728126	5.889110	6.210316
Co	2.499048	4.622028	6.094291
O	1.515858	4.460306	3.328655
O	3.676357	2.042478	6.869788
O	0.263082	5.259018	7.893180
O	4.541369	6.727501	6.287018

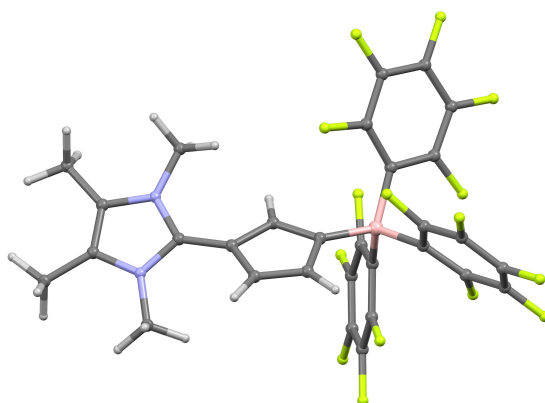


Tabelle A.15: Atomkoordinaten der berechneten Struktur des anionischen Cp-Liganden **43** (BP86/def2-TZVP/ $\epsilon = 37.5$ /charge = -1/total energy = -2785.50204800330).

Atom	x	y	z
B	5.940873	8.769094	3.615126
C	3.851557	12.053141	3.810342
C	4.832010	11.126807	4.314845
C	4.844931	9.966070	3.528199
C	3.849520	10.167736	2.512204
C	3.250745	11.420656	2.661074
C	3.531397	13.332272	4.341722
C	2.871791	15.506567	4.528273
C	3.231453	15.078289	5.776123
C	2.917185	14.512599	2.209514
C	2.372230	16.831069	4.066673
C	3.233392	15.793586	7.081989
C	3.963101	12.882572	6.778275
C	6.139419	8.048845	5.116031
C	7.213887	7.178767	5.348075
C	7.436335	6.481222	6.533492
C	6.536181	6.624832	7.586830
C	5.438303	7.459574	7.412111
C	5.256267	8.137449	6.200033
C	7.317791	9.562627	3.100233
C	7.457145	9.964515	1.762943
C	8.483354	10.775143	1.281967
C	9.451936	11.256897	2.160781
C	9.354890	10.911295	3.504088
C	8.308677	10.090655	3.935844
C	5.525890	7.454396	2.666171
C	4.255014	6.876679	2.807902

A.3. DFT-STRUKTUREN UND ENERGIEN

C	3.804183	5.767774	2.089807
C	4.653914	5.149183	1.177013
C	5.940341	5.654436	1.019886
C	6.345711	6.768288	1.761264
F	8.141241	6.972758	4.371937
F	8.511529	5.669637	6.677070
F	6.722540	5.961341	8.747684
F	4.544531	7.600841	8.421074
F	4.134679	8.896328	6.150780
F	6.544496	9.576300	0.831803
F	8.551282	11.106063	-0.031395
F	10.455427	12.047143	1.718496
F	10.276678	11.378493	4.382183
F	8.298974	9.849791	5.280153
F	3.373320	7.369014	3.716524
F	2.555812	5.277732	2.278696
F	4.243518	4.074666	0.470989
F	6.790164	5.054808	0.152092
F	7.634724	7.145601	1.545805
H	3.593108	9.445733	1.735243
H	3.138216	15.534398	1.881608
H	1.897650	14.249144	1.894113
H	3.621693	13.814503	1.742554
H	2.253453	17.504681	4.923542
H	1.395142	16.746326	3.566558
H	3.064963	17.312437	3.358501
H	2.932346	16.837831	6.936875
H	4.232016	15.791935	7.545355
H	2.534122	15.342522	7.803497
H	3.369224	13.180516	7.649979
H	5.030300	12.952476	7.032225
H	3.733108	11.845563	6.509627
H	5.507321	11.326534	5.145789
H	2.425588	11.814345	2.069388
N	3.067833	14.429948	3.654195
N	3.626297	13.740343	5.651791

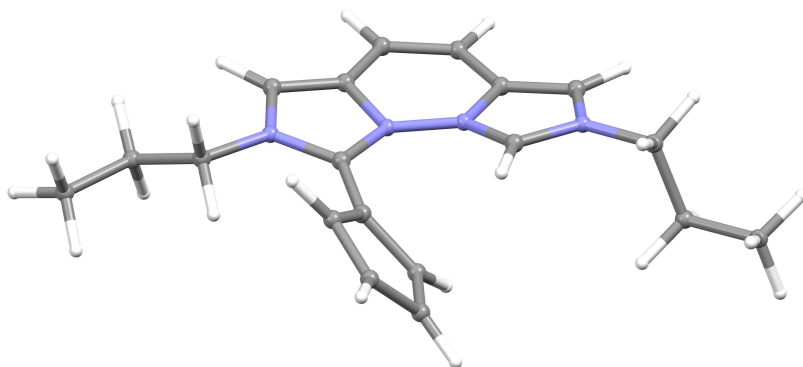


Tabelle A.16: Atomkoordinaten der berechneten Struktur des hypothetischen Proliganden **47** (BP86-D3/def2-TZVP/ $\epsilon = 37.5$ /charge = +1/total energy = -957.09789325972).

Atom	x	y	z
C	19.587790	-19.070093	0.508377
C	21.397499	-13.003814	0.951373
C	18.526595	-6.771242	0.266072
C	14.664975	-12.546540	-0.398133
C	14.658508	-13.907161	-0.323867
C	21.836361	-12.047747	-0.020908
C	20.003618	-12.992643	0.990600
C	18.202172	-11.682905	-0.216138
C	19.551110	-12.006164	0.044078
C	20.717162	-11.422097	-0.566480
C	16.268107	-10.528269	-0.528840
C	15.903699	-11.844245	-0.411070
C	18.756682	-17.791462	0.629020
C	18.412490	-9.189832	-0.389789
C	16.258890	-15.935336	-0.514350
C	17.618612	-7.997976	0.137249
C	15.902348	-14.612704	-0.350582
C	18.150879	-14.752920	-0.566650
C	18.431905	-17.217325	-0.751367
H	17.183370	-8.254839	1.115438
H	19.302373	-17.032580	1.211463
H	17.815594	-17.993956	1.163117
H	19.350166	-6.959746	0.970277
H	16.784903	-7.763372	-0.541521
H	19.367301	-13.556703	1.670349
H	13.743879	-11.970022	-0.455460
H	19.287249	-9.387052	0.246243

A.3. DFT-STRUKTUREN UND ENERGIEN

H	22.871325	-11.848402	-0.294904
H	13.737230	-14.484330	-0.305044
H	20.539989	-18.877203	-0.007314
H	17.853237	-17.926483	-1.356670
H	19.817175	-19.474789	1.503087
H	15.636368	-9.659291	-0.652512
H	19.046106	-19.843425	-0.055851
H	17.957211	-5.906639	0.632322
H	18.781862	-8.993723	-1.406984
H	15.637463	-16.819704	-0.574620
H	18.966493	-6.499604	-0.704953
H	19.343882	-16.961891	-1.305516
H	20.709799	-10.678673	-1.360200
H	22.042961	-13.616461	1.579192
H	19.198805	-14.481330	-0.604784
N	17.638821	-10.443070	-0.415067
N	17.120597	-12.541326	-0.238199
N	17.119195	-13.908916	-0.360429
N	17.626769	-15.986792	-0.647987

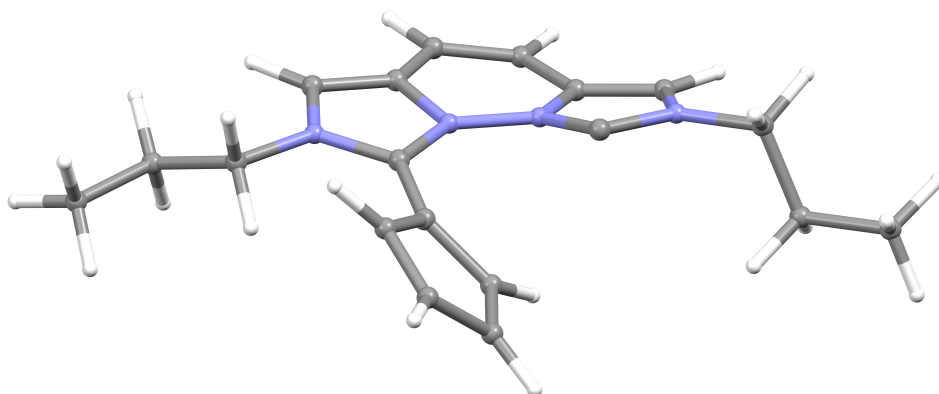


Tabelle A.17: Atomkoordinaten der berechneten Struktur des hypothetischen Liganden **48** (BP86-D3/def2-TZVP/ $\epsilon = 37.5$ /charge = 0/total energy = -956.60665924934).

Atom	x	y	z
C	14.679274	-13.896034	-0.160106
C	18.318403	-17.263210	-0.792266
C	20.044228	-13.001059	0.958787
C	21.879026	-11.853747	0.192681
C	17.598004	-8.007591	0.021613

A.3. DFT-STRUKTUREN UND ENERGIEN

C	16.228886	-15.952019	-0.341995
C	21.429559	-12.897948	1.066796
C	15.909443	-14.623041	-0.208670
C	20.764440	-11.290674	-0.430472
C	18.437581	-9.207124	-0.408635
C	18.193368	-14.783685	-0.711773
C	14.699894	-12.546111	-0.347771
C	16.310017	-10.553341	-0.574371
C	18.486214	-6.770548	0.186809
C	19.597233	-11.998520	0.033128
C	18.245321	-11.715826	-0.280453
C	15.953220	-11.871778	-0.461660
C	19.538713	-19.139333	0.393930
C	18.758754	-17.833506	0.558448
H	15.589802	-16.826198	-0.294749
H	15.674225	-9.684757	-0.673805
H	19.252921	-6.933216	0.958596
H	19.000732	-6.523052	-0.753671
H	18.927495	-19.907088	-0.104269
H	13.789155	-11.952006	-0.392538
H	17.886211	-5.899366	0.482286
H	17.867608	-17.997989	1.185342
H	22.914438	-11.551914	0.036529
H	20.777135	-10.498760	-1.175613
H	22.063551	-13.506833	1.711148
H	19.402640	-13.703646	1.483021
H	17.088615	-8.238023	0.970324
H	19.189605	-17.046384	-1.424026
H	13.748117	-14.447277	-0.042271
H	20.444616	-18.985813	-0.211740
H	18.890565	-9.022535	-1.394148
H	16.818000	-7.797237	-0.725944
H	19.259899	-9.376458	0.301441
H	17.675795	-17.978559	-1.326657
H	19.849338	-19.537144	1.369904
H	19.375209	-17.077150	1.069485
N	17.166298	-12.575544	-0.333373
N	17.147508	-13.962158	-0.400180
N	17.578207	-16.007968	-0.642076
N	17.681454	-10.467292	-0.470182

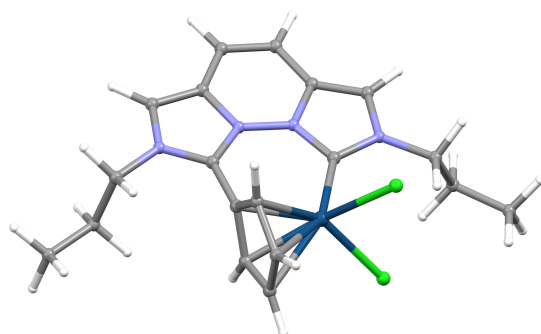


Tabelle A.18: Atomkoordinaten der berechneten Struktur des hypothetischen Iridium-Komplexes **49** (BP86-D3/def2-TZVP/ $\epsilon = 37.5$ /charge = +1/total energy = -1981.73599200194).

Atom	x	y	z
C	21.549852	-12.141043	0.349047
C	17.992408	-11.522999	-0.605398
C	18.933972	-7.276178	1.064318
C	20.337874	-11.879831	-1.621284
C	15.756052	-11.858087	-0.776471
C	19.342798	-18.987185	0.900245
C	16.009722	-10.500170	-0.746231
C	21.655964	-12.094840	-1.055237
C	18.416341	-17.778131	0.764086
C	18.638711	-17.082109	-0.579192
C	18.319275	-14.556006	-0.619536
C	15.996568	-14.613726	-0.804101
C	14.705735	-14.018310	-0.896904
C	19.421306	-11.764470	-0.502129
C	20.164842	-11.956995	0.732887
C	16.475007	-15.897319	-0.793497
C	14.580901	-12.661953	-0.882423
C	18.059705	-9.031321	-0.516641
C	18.209824	-8.618473	0.948587
Cl	20.913897	-15.207835	-2.283214
Cl	20.883172	-15.356345	1.125472
H	18.378591	-6.480448	0.546850
H	18.621134	-17.052674	1.564969
H	19.036210	-9.132484	-1.008683
H	22.361646	-12.355288	1.038499
H	19.038873	-6.986860	2.118235

A.3. DFT-STRUKTUREN UND ENERGIEN

H	17.471111	-8.300716	-1.084552
H	19.172626	-19.715417	0.092937
H	20.087014	-11.744119	-2.668788
H	18.765981	-9.400933	1.488051
H	17.211040	-8.559986	1.407018
H	15.937631	-16.834968	-0.858842
H	22.563078	-12.258994	-1.629593
H	17.363522	-18.088133	0.856554
H	15.322995	-9.664670	-0.794818
H	20.396119	-18.672191	0.858383
H	13.616701	-12.164104	-0.950027
H	19.767286	-11.884076	1.740298
H	18.334246	-17.725368	-1.416710
H	19.940999	-7.328754	0.624966
H	19.178496	-19.499752	1.857878
H	19.689101	-16.815878	-0.714412
H	13.841132	-14.673896	-0.977500
Ir	20.153579	-13.738804	-0.513546
N	17.367059	-10.326733	-0.648522
N	17.018685	-12.458936	-0.684921
N	17.153844	-13.819931	-0.694017
N	17.847684	-15.842585	-0.684478

Veröffentlichungen und Manuskripte

Chemistry A European Journal



Chemis
Europe

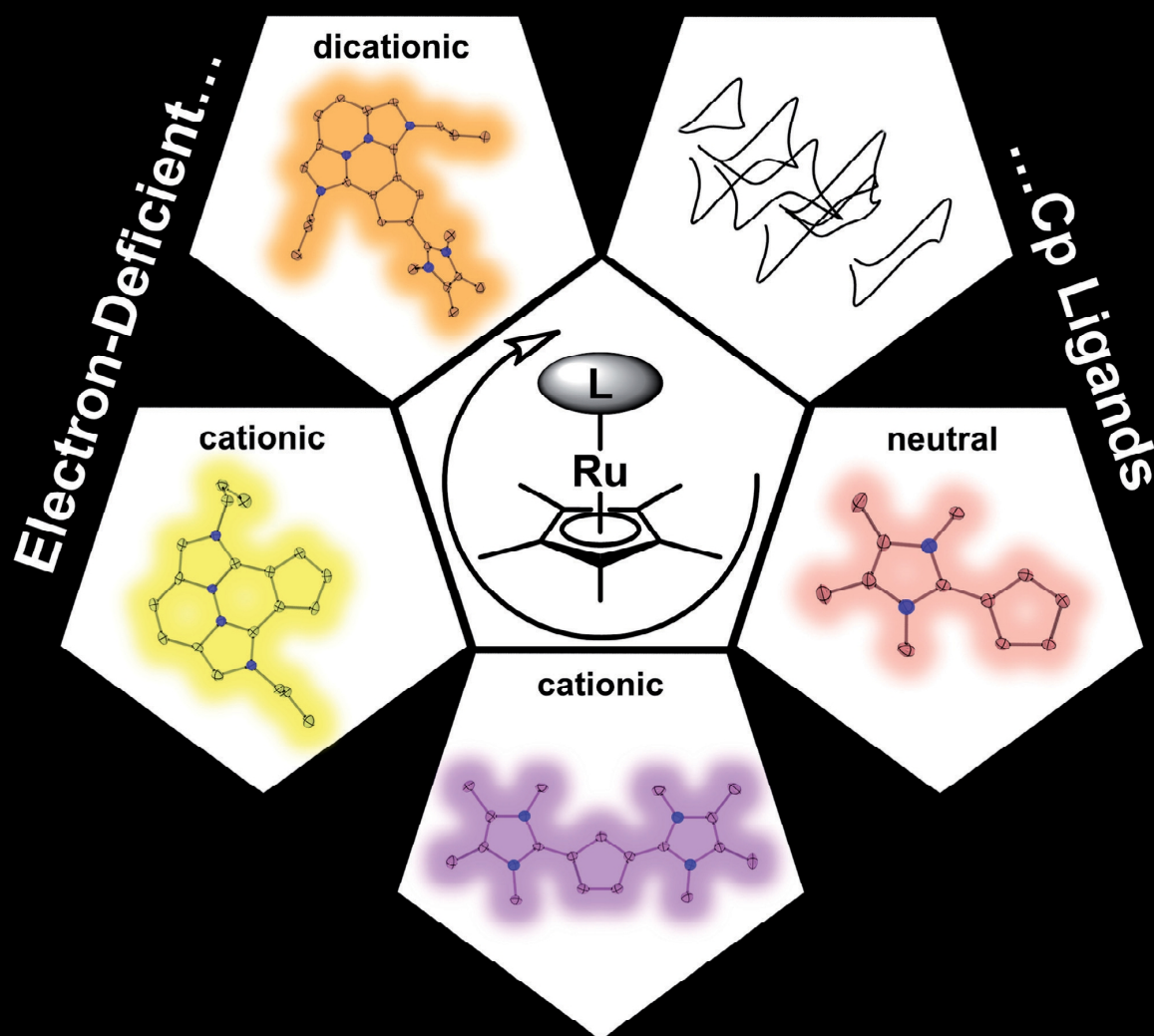
Check for
updates

European Chemical
Societies Publishing

Cover Feature:

D. Kunz et al.

Electron-Deficient Imidazolium Substituted Cp Ligands and their Ru Complexes



Organometallic Chemistry | Hot Paper |

Electron-Deficient Imidazolium Substituted Cp Ligands and their Ru Complexes


 Fabio Mazzotta,^[a] Georg Zitzer,^[b] Bernd Speiser,^[b] and Doris Kunz*^[a]

Abstract: The synthesis of electron-poor mono-, di- and tri-(imidazolium)-substituted Cp-ylides is presented and their electronic properties are discussed based on NMR spectroscopy, X-ray structure analyses, electrochemical investigations and DFT calculations as well as by their reactivity toward [Ru(CH₃CN)₃Cp*](PF₆). With mono- and di(imidazolium)-substituted cyclopentadienides the respective monocationic and dicationic ruthenocenes are formed (X-ray), whereas tri(imidazolium) cyclopentadienides are too electron-poor to form the ruthenocenes. Cyclic voltammetric analysis of the ruthenocenes shows reversible oxidation at a potential that increases with every additional electron-withdrawing imidazolium substituent at the Cp ligand by 0.53–0.55 V in an electrolyte based on a weakly coordinating anion. A reversible oxidation can be observed for the free 1,3-disubstituted ligand as well.

The synthesis of electron-poor mono-, di- and tri-(imidazolium)-substituted Cp-ylides is presented and their electronic properties are discussed based on NMR spectroscopy, X-ray structure analyses, electrochemical investigations and DFT calculations as well as by their reactivity toward [Ru(CH₃CN)₃Cp*](PF₆). With mono- and di(imidazolium)-substituted cyclopentadienides the respective monocationic and dicationic ruthenocenes are formed (X-ray), whereas tri(imidazolium) cyclopentadienides are too electron-poor to form the ruthenocenes. Cyclic voltammetric analysis of the ruthenocenes shows reversible oxidation at a potential that increases with every additional electron-withdrawing imidazolium substituent at the Cp ligand by 0.53–0.55 V in an electrolyte based on a weakly coordinating anion. A reversible oxidation can be observed for the free 1,3-disubstituted ligand as well.

Introduction

Cp ligands are among the most common ligands in organometallic chemistry and tuning of the steric and electronic properties by introducing different substituents is well known.^[1–3] Each substituent at the Cp ring will increase its steric demand and in most cases also the electron density in the Cp ring so that the M–Cp bond strength increases. Substituents that weaken the M–Cp bond (e.g. Ar,^[4] F,^[5] Cl,^[5] CN, COOR, NO₂, CF₃,^[6] phosphonium,^[7] pyridinium or ammonium groups) are much less studied.^[8,9]

One interesting ligand class in this regard is that of cyclopentadienylides. These zwitterionic compounds are thermodynamically stable Cp compounds containing at least one α -cationic substituent at the Cp ring, e.g. -SR₂⁺, -NR₃⁺, -PR₃⁺ or carbenium.^[7,9] The latter can also be described with the resonance structure of ylides, for example, as fulvenes or fulvalenes (Figure 1). In case of an enhanced stabilisation of the separated charges by mesomeric effects or aromaticity, the ylidic character can become dominant. In early works, Müller-Westerhoff in-

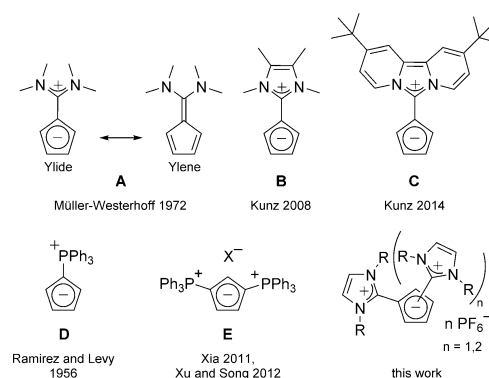


Figure 1. Selection of literature known cyclopentadienylides **A–E** and the new di- and tri(imidazolium) Cps of this work.

roduced the diamino fulvene **A** as a cationic Cp ligand in ferrocene by simple addition to iron(II) chloride at 60 °C.^[10] This indicates a sufficient polarity of the exocyclic double bond and a Cp like reactivity of these compounds. With the idea of further enhancing the ylidic character by aromatic stabilization, we reported in 2008 on the first imidazolium cyclopentadienylide **B**, which can also be regarded as a diazafulvalene, and the formation of its ferrocene.^[11] This compound exhibits a highly ylidic character and can be best described as an imidazolium substituted Cp without significant ylene character. Six years later, we introduced the dipyrido-anellated ligand **C**, which provides an even stronger charge separation.^[12] An analogous class of compounds are phosphonium cyclopentadienylides,^[7] with the Ramirez ylide **D** being its most prominent representative.^[13] The first examples of di(phosphonium) substituted Cp rings **E** have been reported recently.^[14,15] While the coordination chemistry of the monosubstituted Cp ligands **A–D** has

[a] F. Mazzotta, Prof. Dr. D. Kunz
Institut für Anorganische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Germany)
E-mail: Doris.Kunz@uni-tuebingen.de

[b] G. Zitzer, Prof. Dr. B. Speiser
Institut für Organische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Germany)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/chem.202002801>.

© 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

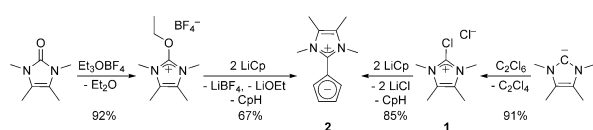
been already investigated, that of the cationic disubstituted Cp ligand **E** remains unexplored so far.

The imidazolium cyclopentadienylides **B** and **C** were used as ligands for half-sandwich and sandwich complexes^[11,16,17] by simple addition to a free coordination site of a suitable metal precursor or by ligand substitution. As the cyclopentadienylides contain a positive charge at the α -position of the substituents, their electron density is reduced compared to regular Cps. At this point, no detailed investigation of the donor properties of cyclopentadienylide **B** had been made. Therefore, we will present this together with an improved synthesis of **B** as well as the synthesis and properties of the first di(imidazolium) cyclopentadienylides and tri(imidazolium) cyclopentadienylides. To elucidate the electronic properties of these Cp ligands, we carried out DFT calculations and, if possible, prepared the respective ruthenocenes by reaction with $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$ and analyzed the oxidation potential of the ligands as well as of the ruthenocenes.

Results and Discussion

Improved synthesis for imidazolium cyclopentadienylide **2**

Until now, the synthesis of the monosubstituted compounds **B** or **C** required the synthesis of the corresponding uronium or guanidinium salts^[11,12] that were reacted with two equivalents of either LiCp or NaCp (Scheme 1). One equivalent was needed



Scheme 1. Previous (left) and improved (right) synthesis of the imidazolium cyclopentadienylide **2**.

as nucleophile to obtain the protonated Cp intermediates and the second to deprotonate them under generation of the desired imidazolium cyclopentadienylides. However, in the case of the uronium salts side reactions at the alkoxy group can lead to the corresponding imidazolone.^[18] To avoid also the formation of LiBF_4 as a tediously to remove byproduct, we changed the leaving group from ethoxide to chloride. Chloroimidazolium salts are in general obtained from chlorination of the free carbene if the backbone is alkylated.^[19] In our case Kuhn's 2-chloro-tetramethylimidazolium chloride (**1**)^[20–22] proved to be a suitable precursor for introducing the imidazolium substituent to Cps.

However, we found it advantageous to change the reaction conditions of the synthesis of **1** to firstly cooling the solution of a slight excess of hexachloroethane in diethyl ether to -30°C and then adding dropwise a solution of the free carbene under vigorous stirring. We were also able to elucidate the molecular structure of **1** by X-ray crystal structure analysis, which exhibits intermolecular halogen-halogen interactions (see Supporting Information). Kuhn mentioned the high reac-

tivity and decomposition of **1** in polar solvents,^[21] which we found not to be the case in acetonitrile.

With the chloride **1** in hand, we synthesized cyclopentadienylide **2** achieving an improved yield and purity. As our previous work showed a fast H/D exchange of the Cp protons of **2** with D_2O but no decomposition,^[11] we could remove residual lithium salts with degassed water. The ^1H NMR chemical shifts of the Cp signals of **2** are strongly depending on the polarity of the solvent (Figure 2). Except for tetrahydrofuran, the signals are shifted downfield with lower polarity of the solvent. Interestingly, the β -signals (3/4-H) are more strongly affected than the α -signals (2/5-H). The signal of LiCp shows qualitatively the same trend.

In a previous work, we reported on the facile coordination of cyclopentadienylide **C** to LiNTf_2 under formation of $\text{Li}(\eta^5\text{-Cp})$ complexes that are in a fast equilibrium between a half-sandwich and a lithiocene complex in toluene already at -80°C .^[17] Therefore, we tested ylide **2** in an analogous NMR experiment, and used $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ as well as LiNTf_2 as lithium salt and deuterated dichloromethane as a polar, weakly coordinating solvent (Scheme 2). In the case of LiNTf_2 we observe one broad signal in the ^7Li NMR at -7.0 ppm (LiNTf_2) that is diagnostic for a half-sandwich lithium complex. In the case of $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ we observe at room temperature two broad signals. The first at 0.8 ppm can be assigned to a lithium cation and the second at -7.3 ppm ($\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) again to the half-sandwich complex. At -80°C ($\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) we observe three lithium signals that can be assigned to a Li^+ cation at -0.80 ppm, and in a 1:5 ratio to the half-sandwich lithium complex **3** at -6.0 ppm and to the lithiocene **4** at -11.7 ppm. The broad signals indicate a fast equilibrium between these species that is confirmed by a ^7Li EXSY NMR experiment. To compare it directly with **C**, we performed the experiment with

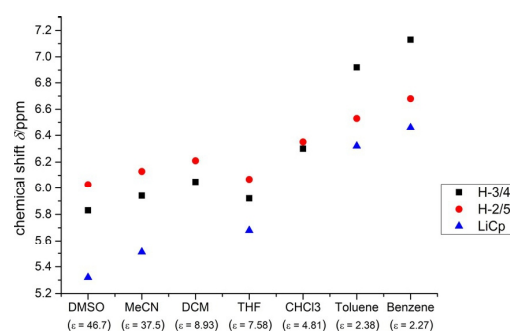
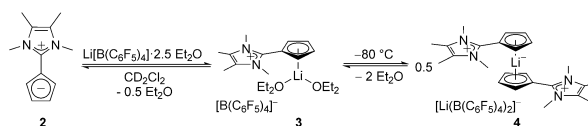


Figure 2. Solvent-dependent chemical shift of the Cp–H signals (black and red) of **2** in comparison with those of LiCp (blue).

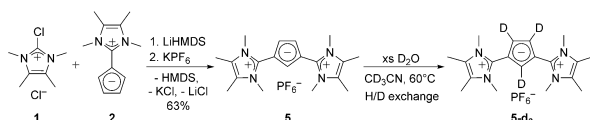


Scheme 2. Coordination of ylide **2** to $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$.

LiNTf₂ in toluene, but even at -80°C only the half-sandwich complex can be observed.

Synthesis of 1,3-di(imidazolium)cyclopentadienylide (5)

To synthesize the imidazolium analog of the di(phosphonium) cyclopentadienylide **E**, we used the monosubstituted ylide **2** as a nucleophile to react with the chloroimidazolium salt **1**. The reaction is analogous to the synthesis of the ylide **2**, but with the difference that LiHMDS is used as a bulky and weakly nucleophilic auxiliary base (Scheme 3). The reaction is much



Scheme 3. Synthesis of the di(imidazolium) cyclopentadienylide **5** and H/D exchange of the Cp protons.

slower, due to the weaker nucleophilicity of **2** compared to LiCp. The reduced nucleophilicity caused by each additional imidazolium substituent is the reason why a second substitution during the synthesis of **2** or a third substitution during the synthesis of **5** are not observed. For the same reason, the work up of **5** can be performed under air. Notably, only the 1,3-substituted product is formed. A 1,2-substitution pattern might be impeded by steric effects and Coulomb repulsion. Changing the solvent from acetonitrile to tetrahydrofuran resulted in longer reaction times, possibly due to the poor solubility of both starting materials, but in the same purity of **5** (NMR).

Attempts to deprotonate compound **5** to form an NHC analogue failed so far due to the very low acidity of the C–H protons. Moreover, the coordination to lithium salts under the same conditions as with **2** did not take place. However, we observed a slow H/D exchange of the Cp protons in D₂O already at room temperature. To accelerate the exchange, we heated the solution to 60°C . Most probably the exchange proceeds by a protonation–deprotonation mechanism. We also tried to freeze the rotation of the imidazolium substituents at -80°C and quantify the rotation barrier, but even at -80°C no second signal set is observed. This observation matches with a high single bond character in the exocyclic C–C bonds.

The molecular structure could be obtained from single crystals by X-ray structure analysis (Figure 3). The bond lengths of the Imi–Cp bonds (C1–C6 and C3–C13, 1.440(3) and 1.439(3) Å) are longer than for **2** (C1–C3 1.430(3) Å).^[11] This fact can either be attributed to a higher single bond character compared to **2** per se and/or to a lower Coulomb attraction due to the additional cationic moiety. The bond lengths of the Cp ring lie between 1.431(2) and 1.378(3) Å, and are comparable with those of **1**. The angles of the Cp ring are very close to 108° , the value of a regular pentagon.

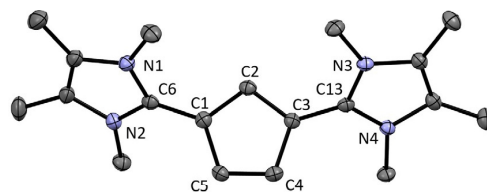


Figure 3. ORTEP plot of the molecular structure of **5** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms and the PF₆[−] counterion are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C1–C6 1.440(3), C3–C13 1.439(2), C1–C2 1.406(2), C2–C3 1.411(2), C3–C4 1.431(2), C4–C5 1.378(3), C5–C1 1.427(2); N1–C6–N2 106.2(2), N3–C13–N4 106.1(1), C5–C1–C2 108.1(2), C1–C2–C3 107.7(2), C2–C3–C4 107.6(1), C3–C4–C5 108.4(2), C4–C5–C1 108.2(2), N1–C6–C1–C2 43.4, N3–C13–C3–C2 35.6.

Characterization of side product 6

During the synthesis of **5**, we could observe from the crude product a peak in the ESI–MS⁺ at $m/z=286.1$, which fits to a combination of two imidazolium and one (deprotonated) acetonitrile moiety. Although, we were not able to optimize the synthesis and isolate this interesting air-stable compound with the desired purity, we obtained single crystals of **6** suitable for X-ray structure analysis, which confirms the anticipated structure (see Figure 4). The bond lengths N5–C16 1.153(2) Å and C15–C16 1.410(2) Å are comparable with the lengths of acetonitrile (C–N 1.150(4) Å and C–C 1.442(4) Å)^[23] and the calculated structure (C–N 1.176 Å and C–C 1.405 Å). The most plausible resonance structure is that of a C≡N triple bond and the negative charge mainly localized on the adjacent carbon atom. Analogous di(phosphonium)ylides are known from Erker and co-workers.^[24]

We could reproduce this peak and therefore the formation of **6** by mixing the free carbene with the chloroimidazolium salt **1** in acetonitrile (Scheme 4). After short workup, we obtained a mixture of two species in acetonitrile. The ESI–MS⁺ revealed again the peak at $m/z=286.1$ for the product **6** and two peaks at $m/z=124.1$ for a dicationic species and $m/z=393.1$ for a mono cationic species. Furthermore, we could remove the second so far unknown species **7** by extraction of the raw product **6** with dichloromethane. As it is known, di(imidazolium) salts can be formed under these conditions.^[25,26]

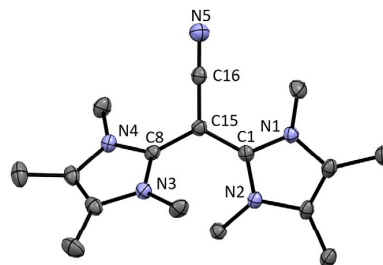
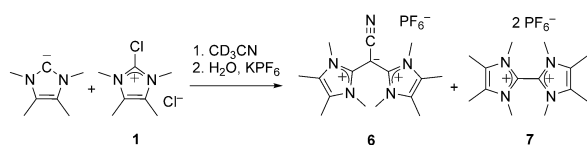


Figure 4. ORTEP plot of the molecular structure of **6** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms and the PF₆[−] counterion are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: N5–C16 1.153(2), C15–C16 1.410(2), C1–C15 1.432(2), C8–C15 1.432(2); N1–C1–N3 106.9(1), N3–C8–N4 107.0(1), C1–C15–C8 123.0(1).



Scheme 4. Independent synthesis of **6**, which also leads to formation of **7**.

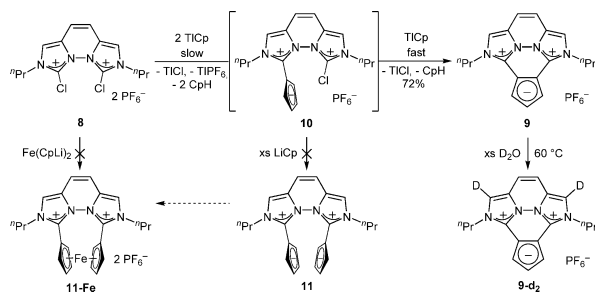
We confirmed formation of **7** by independent synthesis and characterization (Supporting Information).

Synthesis of 1,2-di(imidazolium)cyclopentadienylide **9**

To obtain also a 1,2-substitution pattern of a di(imidazolium) Cp, we reacted the di(chloroimidazolium) salt **8**^[12,27] with two equivalents of LiCp or NaCp (see Scheme 5). In both cases, full conversion was obtained within one hour and the desired product was detected, but some brown impurities impeded its isolation. Therefore, we used the less nucleophilic thallium(I) cyclopentadienide and after two days full conversion at no apparent side reactions was achieved (NMR). Just like with compound **5**, the coordination of the cationic ylide **9** to Li⁺ is not observed under the same conditions as applied for **2**. We observed a H/D exchange with D₂O however, not of the Cp but of the imidazo hydrogen atoms (see Scheme 5). As these positions are known to be acidic from the synthesis of abnormal NHCs, they seem to be the most acidic hydrogen atoms of **9**.^[28]

Interestingly, no monoilide **10** was observed, even when only one equivalent of LiCp was used (see Scheme 5). This shows that the intramolecular S_N reaction with the second chloroimidazolium moiety proceeds much faster than the intermolecular S_N reaction to form **10**, or an analogue of the 1,3-disubstituted Cp compound **5**. Moreover, no diilide **11** can be observed with a 40-fold excess of LiCp, even if the reaction is performed in tetrahydrofuran, in which **8** is poorly soluble compared to the LiCp. The reaction of dilithioferrocene with the di(chloroimidazolium) salt **8** to form directly the corresponding dicationic *ansa*-ferrocene led to no defined product.

The molecular structure of **9** could be elucidated with single crystal X-ray structure analysis. As expected, **9** is planar (except for the *n*-propyl groups) due to the conjugated π -system (see



Scheme 5. Synthesis of the 1,2-substituted Cp-ylide **9** and H/D exchange of the Cp protons. The potential di(Cp-ylides) **11** and **11-Fe** were not obtained.

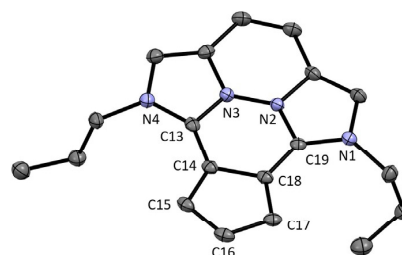
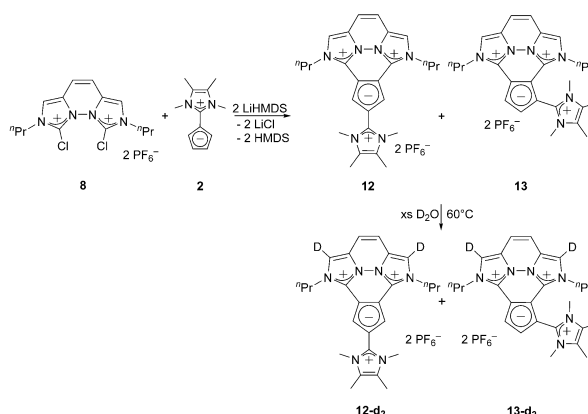


Figure 5. ORTEP plot of the molecular structure of **9** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms, one molecule of dichloromethane, and the PF₆⁻ counterion are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C13–C14 1.414(3), C18–C19 1.418(3), C14–C15 1.402(3), C15–C16 1.399(3), C16–C17 1.403(3), C17–C18 1.400(3), C14–C18 1.457(3); N1–C19–N2 103.5(2), N3–C13–N4 103.7(2), C18–C14–C15 107.6(2), C14–C15–C16 107.5(2), C15–C16–C17 110.1(2), C16–C17–C18 107.7(2), C17–C18–C14 107.3(2), N1–C19–C18–C17 3.0, N4–C13–C14–C15 0.8.

Figure 5). The bond lengths of the Imi–Cp bonds (C13–C14 1.414(3) Å and C18–C19 1.418(3) Å) are shorter compared to compound **5**. Tentatively, this is caused by electronic effects of the conjugated, fixed planar π -system formed. In contrast, the annellated Cp bond C14–C18 1.457(3) Å is much longer than any Cp bond in compound **5**. All other four Cp bonds have equal bond lengths of 1.40 Å within the standard deviation. The angles of the Cp ring are close to 108° as in **5**.

Synthesis of tri(imidazolium) cyclopentadienylides **12** and **13**

As the nucleophilicity of the disubstituted compounds is reduced, an additional nucleophilic substitution by the chloroimidazolium salt **1** was not observed during the synthesis of **5**. However, as the intramolecular reaction is much faster, we took advantage of it and reacted the di(chloroimidazolium) compound **8** with **2** which is a weaker nucleophile than LiCp. In addition, we used LiHMDS as a sterically hindered base to form the tri-substituted Cp-ylides **12** and **13** (see Scheme 6).



Scheme 6. Synthesis of the tri(imidazolium) Cp-ylides **12** and **13** and H/D exchange at the imidazo moieties.

Monitoring the reaction by NMR spectroscopy showed full conversion of the starting material along with some side product. The ratio of 4.5:1 for **12**:**13** is equal for the reaction at room temperature and at -30°C . Separation of these two salts of similar polarity failed until now.

The trisubstituted compounds were also tested in a H/D-exchange experiment. As it was already revealed for **9**, the hydrogen atoms at the imidazo moieties of **12** and **13** were exchanged.

We were able to obtain the molecular structures of **12** and **13** by X-ray structure analysis (see Figure 6 and 7). In both cases a planar anellated ring system with a third, almost perpendicular imidazolium substituent is revealed. The lmi-Cp bond lengths C13–C14 and C18–C19 of **12** are almost identical to those of compound **9**. Only the lmi-Cp bond C16–C20

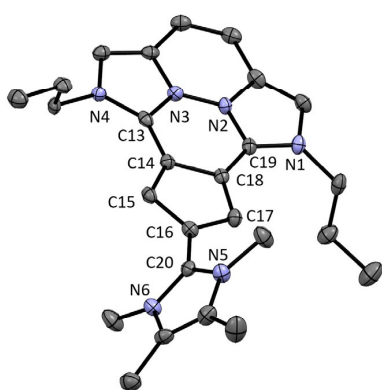


Figure 6. ORTEP plot of the molecular structure of **12** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms, one acetonitrile molecule and two PF_6^- counterions are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [$^{\circ}$]: C13–C14 1.413(5), C18–C19 1.422(5), C16–C20 1.452(5), C14–C15 1.390(5), C15–C16 1.403(5), C16–C17 1.414(5), C17–C18 1.385(5), C14–C18 1.456(4); N1–C19–N2 104.0(3), N3–C13–N4 103.6(3), N5–C20–N6 106.7(3), C18–C14–C15 107.5(3), C14–C15–C16 107.6(3), C15–C16–C17 109.7(3), C16–C17–C18 107.1(3), C17–C18–C14 108.1(3), N1–C19–C18–C17 2.0, N4–C13–C14–C15 2.5, N5–C20–C16–C17 52.9.

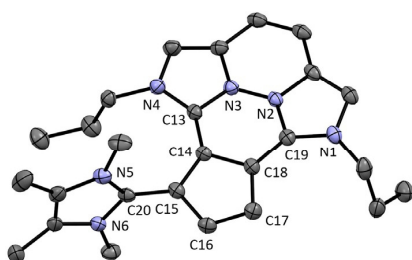


Figure 7. ORTEP plot of the molecular structure of **13** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms and two PF_6^- counterions are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [$^{\circ}$]: C13–C14 1.424(2), C18–C19 1.414(2), C15–C20 1.457(2), C14–C15 1.414(2), C15–C16 1.411(2), C16–C17 1.390(2), C17–C18 1.400(2), C14–C18 1.453(2); N1–C19–N2 104.2(1), N3–C13–N4 103.1(1), N5–C20–N6 107.1(1), C18–C14–C15 106.0(1), C14–C15–C16 107.8(1), C15–C16–C17 110.1(1), C16–C17–C18 107.2(1), C17–C18–C14 108.9(1), N1–C19–C18–C17 9.3, N4–C13–C14–C15 7.8, N5–C20–C16–C17 76.6.

from the additional substituent is longer compared to the respective bonds of **2** or **5**. In compound **13** the mean value of the lmi–Cp bonds C13–C14 and C18–C19 is comparable to that of **9** as well. The bond C15–C20 to the third imidazolium substituent is longer compared to **2** or **5**, which can be explained with the reduced Coulomb attraction of the Cp-ring due to the additional imidazolium substituent. In both molecules **12** and **13** the angles in the Cp ring are still close to 108° .

When comparing the ^1H NMR chemical shifts of the Cp signals of LiCp and the Cp-ylides **2**, **5**, **9**, **12** and **13** as well as the signal of benzene in deuterated acetonitrile, we noticed a downfield shift with every additional imidazolium substituent but also a downfield shift from the 1,3-disubstituted system **5** to the planar 1,2-disubstituted system **9** (see Figure 8).

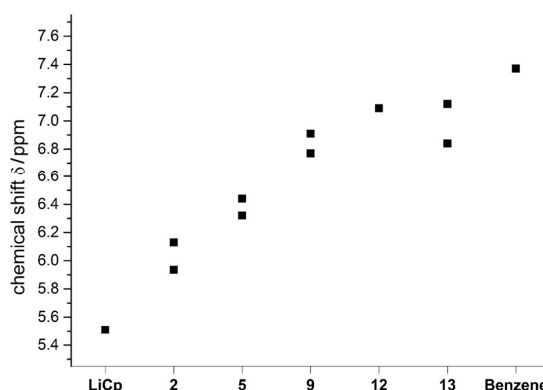


Figure 8. ^1H NMR chemical shifts of Cp–H signals of LiCp, the ylides **2**, **5**, **9**, **12**, **13** and benzene in deuterated acetonitrile.

DFT calculations

The Cp-like reactivity of these compounds should be highly depending on the electron density in the Cp ring. Therefore, we carried out an NBO population analysis of the geometry optimized ligands (DFT, BP86/def2-TZVP, COSMO: $\epsilon = 37.5$), which describes very well delocalized systems. For a reasonable comparison of the charges at the Cp ring, we summed up the natural charges of the atoms from the Cp fragment (q_{Cp}), which can be correlated with the electron density. Compared to the non-substituted Cp, the negative charge at the carbon atoms is reduced with every additional imidazolium substituent, except for the third substituent in **12** compared to **9** (see Figure 9). Besides the electron density, it should be considered that the Coulomb interactions also contribute significantly to the stability of the metal-Cp bond.

In addition, we carried out the NBO population analysis of the hypothetical 1,2-disubstituted non-annellated compound **14** to compare the influence of the substitution pattern. A 1,2-substitution leads to a different dipole moment of the molecule, but interestingly to the same charge of the Cp fragment. Therefore, we can assign the observed lower electron density of the Cp ring in the annellated system **9** to the fixed

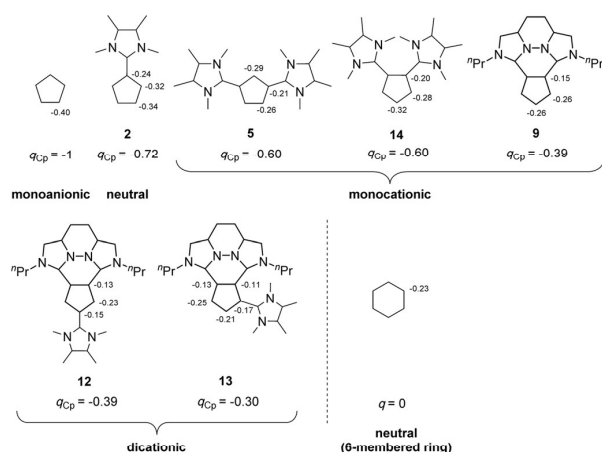


Figure 9. Selected natural charges and the sum of the natural charges of the Cp-moiety q_{Cp} from the natural bond orbital (NBO) population analysis of the Cp anion, the ylides **2**, **5**, **14**, **9**, **12**, and **13** as well as of the benzene ring. Only the σ bonds between the C_{sp^2} atoms are shown for clarity.

planar geometry of the imidazolium substituents and not to the substitution pattern.

The NBO population analysis of **2** reveals a slightly more negatively charged 3-position of the Cp ring which explains the preferred 1,3-substitution pattern in the nucleophilic substitution reaction.

With every additional imidazolium substituent, the energy of the highest-occupied molecular orbital (HOMO) is decreasing (see Figure 10) as it is to be expected with electron withdraw-

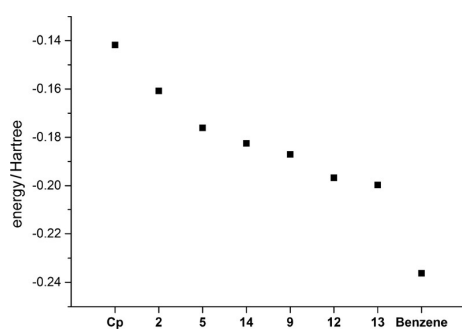
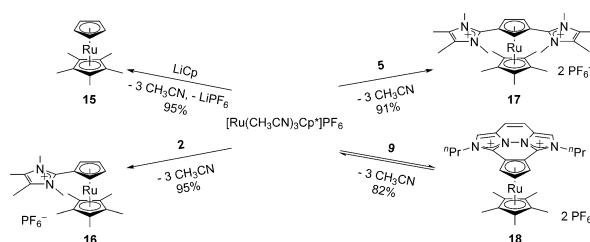


Figure 10. Calculated HOMO energies of the Cp anion, the ylides **2**, **5**, **14**, **9**, **12**, **13** and benzene.

ing substituents. For all Cp ylides the HOMO is located at the Cp ring and has π -character, but also with some contribution of the imidazolium substituents (Supporting Information). In comparison, the HOMO of benzene lies at considerably lower energies. The 1,2-substitution of the virtual compound **14**, leads to a HOMO with pronouncedly lower energy compared to **5**. The LUMOs of the compounds are in some cases not Cp-like and are therefore not discussed.

Synthesis of the ruthenocenes

To quantify the influence of our new ligands on the metal center, we decided to synthesize their respective mixed Cp* Ru -complexes and compare their redox potential with the mixed ruthenocene $[\text{RuCp}^*\text{Cp}]$ (**15**). The synthesis of the literature known complex starts from $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}](\text{PF}_6)$ using LiCp^* ^[29] and involves a low reaction temperature (-78°C) and 14 h reaction time in total. However, we obtained a higher yield and comparable purity, when we started from $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$ and LiCp (see Scheme 7) in acetonitrile as solvent and ran the reaction at room temperature for 10 min. The work up was kept identical to the literature procedure.



Scheme 7. Synthesis of the ruthenocenes starting from $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$.

For the synthesis of the corresponding imidazolium substituted ruthenocenes, we also used $[\text{RuCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ (a salt metathesis route is not possible) and reacted it with the ligands **2** and **5** in acetonitrile at room temperature. Both complexes **16** and **17** are air-stable already during the workup of the reaction mixture.

The η^5 -coordination of both ligands **2** and **5** was confirmed by their molecular structure obtained from X-ray structure analysis of suitable single crystals (see Figure 11 and 12) and the unhindered rotation of the imidazolium substituents in complex **17** is observed even down at -80°C , as it is also observed for the free ligand **5**.

Compared to the free ligands the exocyclic $\text{Imi}-\text{Cp}$ bonds are longer in the complexes. In complex **16** it measures $1.454(2) \text{ \AA}$ compared to the exocyclic bond of the free ligand **2** of $1.430(3) \text{ \AA}$.^[11] In complex **17** the exocyclic bonds $\text{C}1-\text{C}6$ and $\text{C}3-\text{C}13$ of $1.453(2)$ and $1.457(3) \text{ \AA}$ are also longer than in the free ligand **5** of $1.440(3)$ and $1.439(3) \text{ \AA}$. This might be caused by a higher single bond character but, what is more plausible, by the weaker Coulomb attraction of the charges due to coordination of the Cp-ring to the metal.

We tried to synthesize complex **18**, bearing the planar 1,2-disubstituted ligand **9**, in the same way as complexes **16** and **17**. However, in NMR experiments we recognized only partial conversion to the metal complex **18**, so that an equilibrium mixture containing also the free ligand **9**, acetonitrile and $[\text{Ru}(\text{CD}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$ is formed. To shift this equilibrium to the product side, we changed the solvent to dichloromethane so that complex **18** precipitated as a yellow crystalline solid during the reaction. To confirm the existence of such an equi-

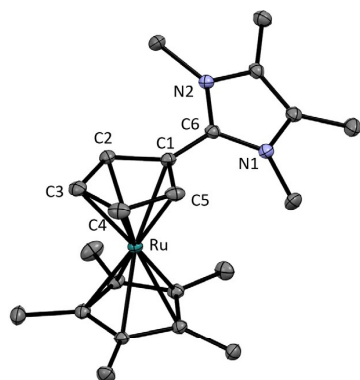


Figure 11. ORTEP plot of the molecular structure of **16** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms and the PF_6^- anion are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C1–C6 1.454(2), C1–C2 1.443(2), C2–C3 1.426(2), C3–C4 1.424(2), C4–C5 1.423(2), C5–C1 1.443(2), Ru1–C1 2.195(1), Ru1–C2 2.181(1), Ru1–C3 2.193(1), Ru1–C4 2.212(1), Ru1–C5 2.207(1); N1–C6–N2 106.9(1), N1–C6–C1–C2 36.5.

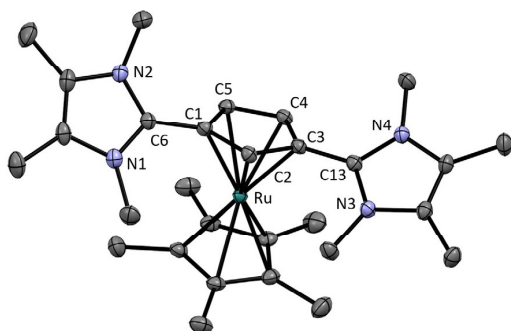


Figure 12. ORTEP plot of the molecular structure of **17** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms, one acetonitrile molecule and two PF_6^- anions are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C1–C6 1.457(3), C3–C13 1.453(2), C1–C2 1.429(2), C2–C3 1.437(2), C3–C4 1.442(2), C4–C5 1.415(3), C5–C1 1.437(2), Ru1–C1 2.214(2), Ru1–C2 2.219(2), Ru1–C3 2.203(2), Ru1–C4 2.173(2), Ru1–C5 2.177(2); N1–C6–N2 107.1(2), N3–C13–N4 106.9(2), N1–C6–C1–C2 49.1, N3–C13–C3–C2 36.6.

librium, we isolated the crystals and redissolved them in $[\text{D}_3]\text{acetonitrile}$. After 30 min the formation of 4% the free metal precursor $[\text{Ru}(\text{CD}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$ was observed in the ^1H NMR spectrum. After 25 h the spectrum shows the final equilibrium ratio with 22% of $[\text{Ru}(\text{CD}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*](\text{PF}_6)$, which was confirmed after 9 days. Obviously, the monocationic ligand **9** binds much weaker to the metal fragment than the monocationic ligand **5**. In contrast to complex **17**, complex **18** is air sensitive and decomposes over time, most likely due to hydrolysis. All ruthenocenes **16–18** were observed in the ESI–MS spectrum using a solution of complexes **16** and **17** in acetonitrile and a solution of **18** in dichloromethane. Only in the case of complex **18** the free ligand **9** is observed in high intensity. This also confirms the weak ligand–metal bond and the poor donor property of ligand **9**.

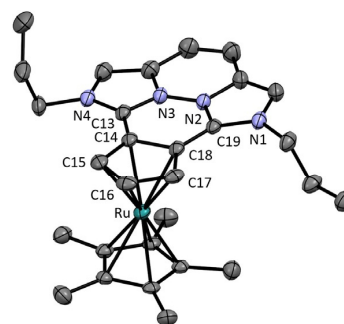


Figure 13. ORTEP plot of the molecular structure of **18** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms, one acetonitrile molecule and two PF_6^- anions are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C13–C14 1.432(3), C18–C19 1.436(3), C14–C15 1.427(3), C15–C16 1.415(3), C16–C17 1.424(3), C17–C18 1.423(3), C14–C18 1.472(3), Ru1–C14 2.165(2), Ru1–C15 2.189(2), Ru1–C16 2.200(2), Ru1–C17 2.216(2), Ru1–C18 2.198(2); N1–C19–N2 104.2(2), N3–C13–N4 104.5(2), N1–C19–C18–C17 5.1, N4–C13–C14–C15 1.9.

The molecular structure of complex **18**, obtained from X-ray structure analysis, confirms the η^5 -coordination mode of **9** (see Figure 13). The Imi–Cp bonds of the metal complex **18** (1.432(3) and 1.436(3) Å) are longer compared to those of the free ligand **9** (1.414(3) and 1.418(3) Å). This can be explained again with the reduced Coulomb attraction.

In all solid state structures, the carbenium ion is not bent to the metal center, as it would be the case if further stabilization was required,^[30,31] but rather points away from it for steric reasons. This behavior was already observed in the ferrocene complex bearing a derivative of **2**.^[11] The effect is stronger for **16** and **17**, in which the imidazolium substituents are freely rotating than for complex **18** bearing the rigid ligand **9**. But in all cases, it confirms again the good stabilization of the carbenium ions.

Attempts to form the corresponding ruthenocene with the tri(imidazolium) substituted Cp ligands **12** and **13** in dichloromethane failed. Due to the double positive charge of these ligands as well as the weak electron density in the Cp ring, the acetonitrile ligands cannot be replaced by these Cp compounds.

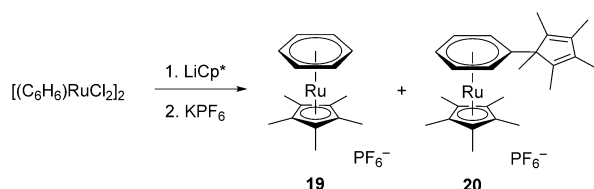
Recycling of the air stable ligand **9**

As **18** is not air-stable, it is possible to recover the free ligand by dissolving complex **18** in acetone under air and stir the mixture for several days. Once the complex is decomposed, the formed precipitate can be filtered off and the ligand can be isolated from the filtrate in crystalline form using the same workup procedure as described in the synthesis of ligand **9**. Primarily this is important to reduce the use of thallium salts significantly.

Side product **20** from the synthesis of $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCp}^*](\text{PF}_6)$ (**19**)

For the following electrochemical investigations we synthesized the literature known $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCp}^*](\text{PF}_6)$ (**19**) starting from $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$. Theoretically, this synthesis should require only a

salt metathesis with LiCp^* however, there is no report on the use of LiCp^* in the literature for this example. Instead, TiCp^* ^[32,33] and $(n\text{Bu})_3\text{SnCp}^*$ ^[34] were used as Cp^* source, most likely to avoid the nucleophilic attack at the coordinated benzene.^[33,35–37] Inspired by the literature known reaction with $(n\text{Bu})_3\text{SnCp}^*$ ^[34] we changed the solvent to tetrahydrofuran and added 2 equivalents of LiCp^* relative to $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ and stirred the mixture at room temperature for 2 h (see Scheme 8). For the workup, we substituted excess NH_4PF_6 by 2 equivalents of KPF_6 . Although the formation and isolation of the desired benzene complex **19** in high purity proved successful, the yield of 12% was significantly lower than reported for the other methods (31%). Examination of the mother liquor after precipitation of the Ru complex by NMR revealed a second well-defined compound with a similar solubility. Complex **20** could not be fully separated from **19**, but unambiguously characterized by NMR spectroscopy, X-ray structure analysis (see Supporting Information) and ESI-MS ($m/z=449.2$ in acetonitrile).



Scheme 8. Unexpected formation of the ruthenium benzene complex **20**.

Presumably, complex **20** is formed by nucleophilic attack of LiCp^* at the benzene ligand of either the starting material or complex **19**. In both cases a cyclohexadienyl anion should be formed. These complexes are already known from literature.^[33–37] In our case however, a hydride abstraction is followed so that the benzene ligand is rearomatized, whereas the cyclopentadiene fragment cannot gain back its aromaticity.

Electrochemical investigations

The electrochemical behavior of pentamethylruthenocene (**15**), the imidazolium-substituted ruthenocene derivatives **16–18** and the cationic pentamethylcyclopentadienylbenzenoruthenium complex (**19**) as well as the free ligands **2**, **5** and **9** has been investigated by cyclic voltammetry (CV) in dichloromethane and acetonitrile. Three different electrolytes were used, based on tetrabutylammonium hexafluorophosphate (NBu_4PF_6 ; both solvents) or lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate ($\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (containing 2.5 equiv. Et_2O ; dichloromethane only).

Complexes **15–17** and **19** exhibit a chemically irreversible anodic oxidation at scan rates of 0.05 to 2 V s^{-1} with the supporting electrolyte NBu_4PF_6 in dichloromethane (Figure 14) or acetonitrile. Traditional anions, such as PF_6^- , that may interact coordinatively with redox active species have been shown to be responsible for promoting a two-electron ruthenocene oxidation process by anion attack at the strongly electrophilic

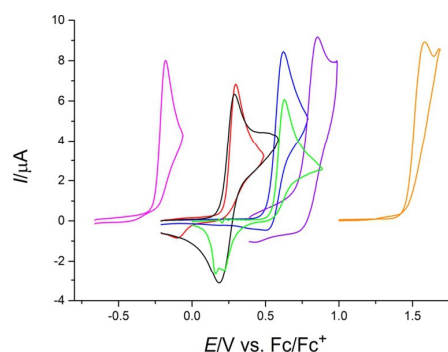


Figure 14. Cyclic voltammograms of **2** (magenta, 0.26 mM), **5** (red, 0.30 mM), **9** (green, 0.28 mM), **15** (black, 0.30 mM), **16** (blue, 0.26 mM), **17** (purple, 0.34 mM) and **19** (orange, 0.29 mM); DCM/0.1 M NBu_4PF_6 , $v=0.1 \text{ V s}^{-1}$.

ruthenocene(III) center.^[38] A similar mechanism might operate here. In both electrolytes, oxidation of ligand **2** is also chemically irreversible. In contrast, for ligands **5** and **9** the shapes of the voltammograms indicate ECE-type mechanisms. Here, the primary oxidation products undergo a chemical reaction and the resulting species can be reduced. The identity of these intermediates was not further investigated. Only **15** shows a reverse peak directly connected to the primary oxidation in dichloromethane, as indicated by the peak potentials. With a peak current ratio $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ of 0.6 and a peak potential difference $\Delta E_p > 100 \text{ mV}$ at a scan rate of 0.1 V s^{-1} (78 mV at 0.05 V s^{-1}), we assume a quasi-reversible electron transfer step followed by a chemical reaction. Voltammograms of **15** in the acetonitrile electrolyte are comparable to **5** and **9**, thus again indicating an ECE-mechanism.

The interaction between the oxidation product and the PF_6^- anion might be avoided if $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ with its weakly coordinating anion were used. The PF_6^- counter anion of compounds **5** and **16–19** was removed by in situ precipitation of solid LiPF_6 in dichloromethane. The replacement of the anion leads indeed to the occurrence of reverse peaks for complexes **15**, **16** and **17** (Figure 15). The voltammograms of ligands **2**, **5**, and **9**, as well as the complexes **15**, **16** and **17** depend on

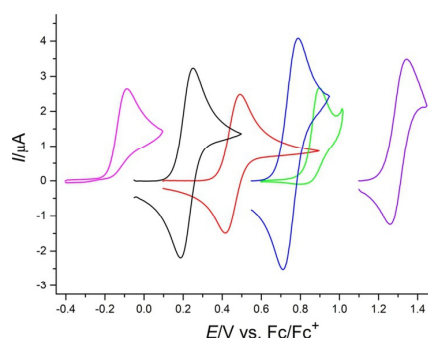


Figure 15. Cyclic voltammograms of **2** (magenta, 0.14 mM), **5** (red, 0.14 mM), **9** (green, 0.13 mM), **15** (black, 0.15 mM), **16** (blue, 0.2 mM) and **17** (purple, 0.2 mM); DCM/0.008 M $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $v=0.1 \text{ V s}^{-1}$.

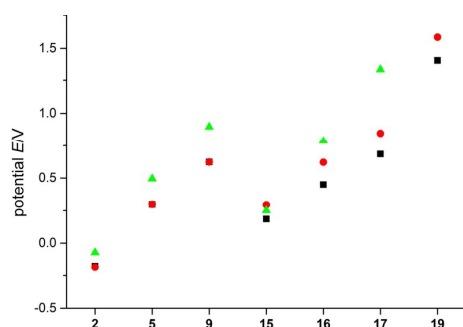


Figure 16. E_p^{ox} of **2**, **5**, **9**, **15**, **16**, **17**, and **19**; $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ (black), $\text{DCM}/0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ (red), $\text{DCM}/0.008 \text{ M Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (green).

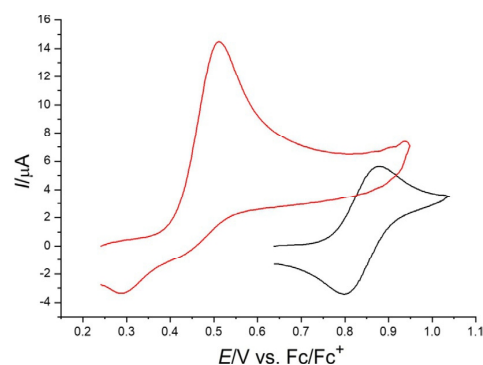


Figure 17. Cyclic voltammograms of **16** (0.26 mM) in $\text{DCM}/0.008 \text{ M Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ before (black) and after (red) adding of NBu_4PF_6 to the solution.

the electrolyte composition, with most positive potentials for the $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ electrolyte (Figure 16). At the same time, there is a clear trend to more positive potentials for more electron deficient species, that is, those bearing a larger number of imidazolium substituents, in the two series of compounds. Note, that peak potentials of even partially irreversible peaks have a thermodynamic and a kinetic component. The thermodynamically more meaningful formal potentials of compounds **15**, **16** and **17** will be discussed below. Cyclic voltammograms of **18** show an intense, symmetric oxidation peak above 1.57 V, with a peak current that is independent of the starting concentration c^0 . A reduction peak is not found. During multiple potential cycles, I_p^{ox} decreases and E_p^{ox} shifts. We assume adsorption of the compound and progressive deactivation of the electrode surface. Further analysis of the data was not attempted. Complex **19** does not show any electrochemical activity in the $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ electrolyte between -2.3 and 1.7 V. From the oxidation peak potentials in Figure 16 we estimate a value for **19** under these conditions more positive than the accessible potential range of the electrolyte. Thus, **5** (in complex **17**) with two imidazolium substituents seems still to be a better donor ligand than benzene (in **19**).

The oxidation current of precursor ligands **2** and **5** decreases during subsequent potential cycles until the electrochemical activity disappears, possibly due to slow formation of the respective half-sandwich complexes of lithium and lithiocenes (see Scheme 2 for compound **2**). This could be promoted by the fact that the Li salt is used in excess for the measurement. Another decomposition pathway could be the protonation of the corresponding Cp ring by HCl generated from decomposing dichloromethane.

Addition of NBu_4PF_6 in a concentration equimolar to the $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ supporting electrolyte in dichloromethane changes the electrochemical behaviour back to an irreversible two-electron process, (for example **16**, Figure 17). The negative potential shift could be a result of a coupled follow-up reaction or increased ion pairing of the oxidation product with PF_6^- , as it was proposed by Geiger et al.^[39]

At $0.05 \leq v \leq 0.2 \text{ Vs}^{-1}$, the peak potentials of **15**, **16**, and **17** in the $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ electrolyte are independent of v and the concentration c^0 , with ΔE_p around 70 mV. At higher scan rates ΔE_p

increases moderately, indicating the influence of electrochemical quasireversibility (electron-transfer kinetics) at these faster time scales. Concentration normalized currents I_p/c^0 are almost independent of c^0 and increase linearly with the square root of the scan rate. Thus, the electrode reaction is diffusion controlled. The peak current ratio $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ is close to unity for v between 0.05 and 2 Vs^{-1} , indicating chemical reversibility, that is, the absence of follow-up reactions of the primary oxidation products. Under conditions where the processes are chemically and electrochemically reversible (or mildly quasi-reversible), formal potentials E^0 of **15**, **16**, and **17** were determined from the cyclic voltammograms as the „mid-point potentials“ and confirmed from differential pulse voltammetry (DPV) data (Table 1).

Table 1. E^0 of **15**, **16** and **17** vs. Fc/Fc^+ ; $\text{DCM}/0.008 \text{ M Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

E^0/V	15	16	17
CV	0.219 ± 0.003	0.749 ± 0.002	1.299 ± 0.002
DPV	0.219 ± 0.001	0.750 ± 0.002	1.301 ± 0.003

We conclude that every additional imidazolium substituent increases the oxidation potential of ruthenocene complexes from **15** to **16** to **17** by more than 500 mV owing to its electron-withdrawing effect and insertion of an additional positive charge.

While none of the compounds could be reduced in the accessible potential range of DCM , **5**, **9**, **16**, **17** and **19** showed reduction peaks at very negative potentials in $\text{MeCN}/0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$. The reduction of the complexes under these conditions is irreversible, possibly owing to the high reactivity of a primarily formed 19-electron ruthenocene. The values for E_p^{red} (**5**: -3.145 V , **9**: -2.244 V , **16**: -2.890 V , **17**: -2.775 V , **19**: -2.599 V ; see Supporting Information) are consistent with the substituent effect and the decrease of the electron density in this order.

Conclusions

In this work we improved the synthesis of imidazolium cyclopentadienyliides like **2** and introduced di(imidazolium)- (**5** and **9**) and even tri(imidazolium) cyclopentadienyliides (**12** and **13**). The electron-withdrawing effect of the imidazolium substituent could already be noticed in the synthesis of the compounds and comparing their reactivity against air and moisture. The different reactivity manifests itself also in the synthesis of the ruthenocenes of the mono substituted ylide **16** and of the disubstituted ylides **17** and **18**. Complexes of the trisubstituted ylides could not be prepared. The electrochemical data support the electron withdrawing substituent effect for the ligands and the complexes. The experimental data and DFT calculations show a pronounced difference between free rotating and planar fixed imidazolium moieties. We also could observe a rare equilibrium between a coordinated and a non-coordinated Cp ligand, as the metal Cp bond is weakened due to the lower electron density of the ligand **9**. The trisubstituted compounds **12** and **13** provide even less electron density in the Cp ring which prevents coordination to the ruthenium centre.

Currently we are investigating the CO stretching frequencies of the corresponding half-sandwich tricarbonyl complexes of chromium(0), molybdenum(0) and tungsten(0) to quantify the donor properties of our novel ligands.

Experimental Section

General remarks: All experiments, if not otherwise noted, were performed under inert argon atmosphere using standard Schlenk technique. Solvents were dried and degassed using an MB-SPS Solvent Purification System from MBraun. Deuterated solvents were dried with standard purification methods and degassed.^[40] The NMR spectra were recorded at 26 °C with a Bruker DRX-250, Bruker AVII + 400 spectrometer, a Bruker AVII + 500, a Bruker AVII HDX 600 and with a Bruker Avance III HDX 700. ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra were referenced to the respective solvent signal as the internal standard. For ¹⁹F{¹H} NMR pure CFCl₃ and for ³¹P{¹H} NMR 85% aqueous H₃PO₄ was used as external standard. The ⁷Li{¹H} NMR chemical shifts are calibrated to a 1 M LiCl solution in water as the external standard. Signals were assigned using 2D NMR (COSY, NOESY, HSQC, HMBC) experiments and reported in ppm. The numbering scheme of the signals is depicted in the Supporting Information. A slight deviation of the integrals of the Cp protons compared to the methyl groups can be observed in the ¹H NMR spectrum of the ligands. This is not due to H/D exchange with deuterated solvents, but to the different relaxation times of the protons. Changing the delay time from 1 s to 60 s leads to matching of observed and theoretical integral values. The IR spectra were collected with a Bruker Vertex 70. The elemental analyses were determined using a varioMICRO cube by the elemental analysis section of the Institut für Anorganische Chemie at the University of Tübingen and mass spectra were recorded using a Bruker Esquire 3000 Plus by the mass spectra section of the Institut für Organische Chemie at the University of Tübingen. Melting points were measured using a Büchi Melting Point M-560. UV/VIS spectra were recorded with a Jasco V-770 UV/Visible/NIR spectrophotometer. 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene,^[20] Cp*H,^[41] [RuCp*Cl₂]_n,^[42] [RuCp*(CH₃CN)₃](PF₆),^[43] thallium cyclopentadienide,^[44] *N,N'*-di(*n*-propyl)-1,8-dichlorodiimidazo[1,5-*b*:5',1'-*f*]pyridazi-

nium hexafluorophosphate (**8**),^[27,45] B(C₆F₅)₃,^[44,46–48] and Li[B(C₆F₅)₄]-2.5Et₂O^[49] were synthesized according to the published procedure. *n*BuLi, dicyclopentadiene, hexachloroethane, lithium bis(trimethylsilyl)amide, potassium hexafluorophosphate and deuterated water were purchased and used without further purification.

Electrochemical investigations: Dichloromethane and acetonitrile for electrochemical experiments were purchased from Alfa Aesar. Dichloromethane was distilled over P₂O₅ and then over K₂CO₃. Acetonitrile was distilled successively over P₂O₅, CaH₂ and again over P₂O₅. Silver perchlorate (AgClO₄), tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (NBu₄PF₆) and ferrocene were purchased from Alfa Aesar (reagent grade). The supporting electrolytes NBu₄PF₆ were used in 0.1 M (NBu₄PF₆) and in 0.008 M (LiB(C₆F₅)₄) concentration. The electrolyte solutions were degassed by freeze-pump-thaw cycles (CH₂Cl₂) or by bubbling of argon (acetonitrile). For the electrochemical experiments, an Eco Chemie BV Autolab PG-STAT100 (Metrohm, Filderstadt, Germany) was used with control software GPES (v. 4.9). Cyclic staircase voltammograms were recorded with $\alpha=0.5$ defining the sampling point at 17 °C with a glassy carbon electrode. All experiments were carried out under argon with a gas-tight full-glass cell in a three-electrode arrangement.^[50] *iR* drop was compensated by positive feedback through the GPES software. Cyclic voltammetric scan rates ranged from 0.05 to 2 V s⁻¹. All CV experiments were carried out for several concentrations. Background curves were recorded for various scan rates in the first part of an experimental session for later use. Then the substrate was added in the form of several aliquots from a stock solution. *i*-*E*-curves were recorded at all scan rates after each addition. Finally, background currents were subtracted from these data. Differential pulse voltammograms were recorded with a pulse height of 5 mV. Formal potentials were determined as mean values of peak potentials („mid-point potentials“) from cyclic voltammograms of reversible shape, or from the peak potentials in differential pulse voltammograms after correction by half the pulse height. All potentials were determined vs. a Ag/Ag⁺ (0.01 M in CH₃CN/0.1 M NBu₄PF₆) electrode with a Haber-Luggin dual reference electrode system.^[51] The values were rescaled to the Fc/Fc⁺ standard for each electrolyte ($E_{\text{DCM/NBu}_4\text{PF}_6}^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 212 \pm 1$ mV, $E_{\text{MeCN/NBu}_4\text{PF}_6}^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 82 \pm 1$ mV, $E_{\text{DCM/LiB(C}_6\text{F}_5)_4}^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 302 \pm 3$ mV, all vs. Ag/Ag⁺).

Modified synthesis of lithium cyclopentadienide.^[52] To a solution of *n*BuLi (1.6 M, 50 mL, 80 mmol, 1 equiv) in *n*-hexane at 0 °C a solution of freshly distilled CpH (9.9 mL, 0.12 mol, 1.5 equiv) in 100 mL of pentane was added dropwise under stirring within 1 h. After the addition was completed, the suspension was stirred for 30 min at room temperature. Then the residue was filtered off and washed three times with 20 mL of pentane. After drying in vacuo, the product (5.5 g, 77 mmol, 96%) was obtained as a white powder. ¹H NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ [ppm] = 5.32 (s, Cp-H). ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 5.51 (s, Cp-H). ¹H NMR (400 MHz, [D₆]THF): δ [ppm] = 5.68 (s, Cp-H). ¹H NMR (400 MHz, [D₈]toluene: [D₈]THF 11:1): δ [ppm] = 6.32 (s, Cp-H). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆: [D₆]THF 8:1): δ [ppm] = 6.46 (s, Cp-H).

Modified synthesis of 2-chloro-1,3,4,5-tetramethylimidazolium chloride (1**).^[21,22]** To a solution of hexachloroethane (1.19 g, 5.03 mmol, 1.25 equiv) in 20 mL of diethyl ether at -30 °C a solution of 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene (500 mg, 4.03 mmol, 1 equiv) in 40 mL diethyl ether was added dropwise over a period of 30 min. The suspension was stirred for additional 20 min at room temperature. After filtration the residue was washed with 40 mL of diethyl ether and dried in vacuo. The product was obtained as colorless microcrystals (0.713 g, 3.65 mmol, 91%). Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by diffusion of di-

ethyl ether into a solution of acetonitrile at -30°C . ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 3.67 (s, 6H, NCH_3), 2.26 (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 130.1 (C_{C} , signal from HMBC), 128.8 (C_{CH_3}), 33.9 (NCH_3), 9.3 (C_{CH_3}). CHN: calcd C 43.10, H 6.20, N 14.36 found C 43.25, H 5.93, N 14.47. MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z = 159.0 [M] $^+$.

Modified synthesis of 1,3,4,5-tetramethylimidazolium cyclopentadienide (2):^[11] To a suspension of LiCp (488 mg, 6.77 mmol, 2.10 equiv) in 15 mL of acetonitrile at room temperature a solution of **1** (629 mg, 3.23 mmol, 1 equiv) in 5 mL of acetonitrile was added under stirring. The suspension was stirred for 1 h, whereupon the color turned brownish and a white precipitate formed, which was filtered off. The filtrate was dried in vacuo and extracted three times with each 7 mL of dichloromethane. The combined organic layers were washed three times with 5 mL of degassed water and then concentrated to dryness. The residue was washed with 15 mL of pentane and dried in vacuo to obtain the product as a lilac solid (517 mg, 2.74 mmol, 85%). ^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ [ppm] = 6.04–6.02 (m, 2H, 2/5-H), 5.84–5.82 (m, 2H, 3/4-H), 3.63 (s, 6H, NCH_3), 2.18 (s, 6H, CCH_3). ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 6.14–6.12 (m, 2H, 2/5-H), 5.94–5.93 (m, 2H, 3/4-H), 3.66 (s, 6H, NCH_3), 2.17 (s, 6H, CCH_3). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 6.21–6.20 (m, 2H, 2/5-H), 6.05–6.04 (m, 2H, 3/4-H), 3.70 (s, 6H, NCH_3), 2.17 (s, 6H, CCH_3). ^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): δ [ppm] = 6.08–6.07 (m, 2H, 2/5-H), 5.93–5.91 (m, 2H, 3/4-H), 3.66 (s, 6H, NCH_3), 2.17 (s, 6H, CCH_3). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.35–6.34 (m, 2H, 2/5-H), 6.31–6.29 (m, 2H, 3/4-H), 3.76 (s, 6H, NCH_3), 2.20 (s, 6H, CCH_3). ^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{toluene}$): δ [ppm] = 6.92–6.91 (m, 2H, 3/4-H), 6.54–6.52 (m, 2H, 2/5-H), 3.00 (s, 6H, NCH_3), 1.14 (s, 6H, CCH_3). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.14–7.12 (m, 2H, 3/4-H), 6.69–6.67 (m, 2H, 2/5-H), 2.98 (s, 6H, NCH_3), 1.25 (s, 6H, CCH_3). CHN: calcd C 76.55, H 8.57, N 14.88 found C 76.63, H 8.30, N 14.56. MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z = 189.1 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$. UV/VIS (CH_3CN): λ_1 = 332 nm (ϵ = $2.5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), λ_2 = 491 nm (ϵ = $1 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Contrary to earlier observations the compound was stable over months under argon at rt.

Formation of the lithium adducts 3 and 4: Li[(C_6F_5) $_4$].2.5Et $_2$ O (18 mg, 21 μmol , 1 equiv) and **2** (5.0 mg, 27 μmol , 1.3 equiv) were dissolved in 0.4 mL of $[\text{D}_2]\text{dichloromethane}$. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 6.13–6.12 (m, 2H, 2/5-H), 6.01–5.99 (m, 2H, 3/4-H), 3.68 (s, 6H, NCH_3), 2.23 (s, 6H, CCH_3). ^7Li NMR (194 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 0.8 (br s, Li), -7.3 (br s, LiCp). ^7Li NMR (194 MHz, CD_2Cl_2 , -80°C): δ [ppm] = -0.8 (s, Li), -6.0 (br s, CpLi (3)), -11.7 (s, LiCp $_2$ (4)).

Formation of the lithium adducts 3-NTf $_2$: LiNTf $_2$ (7.6 mg, 27 μmol , 1 equiv) and **2** (5.0 mg, 27 μmol , 1.0 equiv) were dissolved in 0.4 mL of $[\text{D}_2]\text{dichloromethane}$. ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 6.24–6.22 (m, 2H, 2/5-H), 6.12–6.9 (m, 2H, 3/4-H), 3.70 (s, 6H, NCH_3), 2.21 (s, 6H, CCH_3). ^7Li NMR (97 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = -7.0 (br s, LiCp).

Synthesis of 1,3-bis(1,3,4,5-tetramethylimidazolium)cyclopentadienide hexafluorophosphate (5): A solution of **2** (241 mg, 1.28 mmol, 1 equiv) and **1** (250 mg, 1.28 mmol, 1 equiv) in 8 mL of acetonitrile was stirred at room temperature for 20 h. Then LiHMDS (155 mg, 0.926 mmol, 0.72 equiv) was added to the formed suspension. After 48 h a second portion of LiHMDS (81.0 mg, 0.484 mmol, 0.38 equiv) was added. After stirring the mixture overnight, the solvent was removed in vacuo and the residue suspended in 5 mL of water. The solid was removed by filtration and a concentrated solution of KPF $_6$ (259 mg, 1.41 mmol, 1.10 equiv) in water was added under stirring to the filtrate. After stirring for 20 min at rt the precipitate was filtered off and washed with each 10 mL of water and diethyl ether. The residue was then dissolved in 3 mL of acetoni-

trile and the product precipitated with 15 mL water. After filtration, washing with water and drying in vacuo, the product was obtained as a pale heather, air stable crystalline solid (369 mg, 0.808 mmol, 63%). Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow evaporation of acetonitrile from a solution of **5**. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 6.44 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1H, 2-H), 6.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2H, 4/5-H), 3.68 (s, 12H, NCH_3), 2.22 (s, 12H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 147.2 (C-6/7), 124.9 (C_{CH_3}), 114.7 (C-2), 113.4 (C-4/5), 103.4 (C-1/3), 33.8 (NCH_3), 9.1 (C_{CH_3}). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -72.9 (d, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF $_6$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -144.6 (spt, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF $_6$). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 6.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1H, 2-H), 6.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2H, 4/5-H), 3.72 (s, 12H, NCH_3), 2.25 (s, 12H, CCH_3). CHN: calcd C 50.00, H 5.96, N 12.28 found C 50.11, H 5.70, N 12.26. MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z = 311.2 [M] $^+$. UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_1 = 284 nm (ϵ = $3.0 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), λ_2 = 339 nm (ϵ = $7.2 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), λ_3 = 524 nm (ϵ = $1 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). UV/VIS (CH_3CN): λ_1 = 275 nm (ϵ = $1.2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), λ_2 = 336 nm (ϵ = $3.5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), λ_3 = 509 nm (ϵ = $2.5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2961 (w), 2929 (w), 1653 (m), 1548 (s), 1504 (m), 1440 (m), 1348 (m), 1245 (w), 1213 (w), 1126 (w), 1047 (w), 910 (m), 840 (vs., PF $_6^-$), 710 (w), 647 (w), 558 (s, PF $_6^-$). Mp.: 266°C .

H/D exchange of 5: To a solution of **5** (23.0 mg, 50.4 μmol , 1 equiv) in 0.4 mL of CD_3CN 91 μL D $_2$ O (101 mg, 5.04 mmol, 100 equiv) were added. The mixture was then heated for 5 d at 60°C . The solvent was removed in vacuo and the residue dissolved in 0.4 mL of CD_3CN to confirm the formation of **5-d $_3$** . ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 6.45 (s, residual proton signal, 2-H), 6.32 (s, residual proton signal, 4/5-H), 3.69 (s, 12H, NCH_3), 2.23 (s, 12H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 147.2 (C-6/7), 124.9 (C_{CH_3}), 114.7 (C-2), 114.4 (t, $^1J_{\text{CD}} = 24.3$ Hz, C-2), 113.2 (C-4/5), 113.0 (t, $^1J_{\text{CD}} = 24.3$ Hz, C-4/5), 103.2 (C-1/3), 33.8 (NCH_3), 9.1 (C_{CH_3}). MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z = 314.2 [M] $^+$. MS (ESI^- , CH_3CN): m/z = 144.8 [PF $_6^-$]. The deuteration degree for the Cp of 91% was determined from the ESI-MS spectrum.

Independent formation of 6 and 7: To a suspension of **1** (31.4 mg, 161 μmol , 1 equiv) in 0.5 mL of CD_3CN tetramethylimidazolium-2-ylidene (20.0 mg, 161 μmol , 1.00 equiv) was added. After 4 h 2 mL of diethyl ether were added and the solid was filtered off, dissolved in water and combined with a saturated aqueous solution of KPF $_6$ (70.0 mg, 380 μmol , 2.36 equiv). The formed off-white precipitate was filtered off, washed with water and diethyl ether and dried in vacuo. The air stable product is a mixture of **6** and **7** in the ratio 3:2. Single crystals suitable for X-ray analysis of **6** (colorless plates) and **7** (colorless needles) were obtained by slow evaporation of acetonitrile from a solution of the mixture. Compound **6**: ^1H NMR (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 3.26 (s, 6H, NCH_3), 2.15 (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 145.2 (NCN), 125.2 (C_{CH_3}), 121.6 (N_{CC}), 32.9 (NCH_3), 30.1 (N_{CC}), 9.1 (C_{CH_3}). ^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 3.33 (s, 6H, NCH_3), 2.20 (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 144.5 (NCN), 124.9 (C_{CH_3}), 120.9 (N_{CC}), 32.7 (NCH_3), 30.0 (N_{CC}), 9.3 (C_{CH_3}). MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z = 286.2 [M] $^+$. Compound **7**: ^1H NMR (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 3.58 (s, 6H, NCH_3), 2.36 (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 134.0 (C_{CH_3}), 124.1 (NCN), 34.8 (NCH_3), 9.4 (C_{CH_3}). MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z = 124.1 [M] $^{2+}$, 393.2 [$\text{M} + \text{PF}_6$] $^{2+}$.

Synthesis of 7: To a suspension of **2** (100 mg, 513 μmol , 1 equiv) in 2.5 mL tetrahydrofuran at -30°C was added dropwise a solution of tetramethylimidazol-2-ylidene (64.0 mg, 515 μmol , 1.00 equiv) in 2.5 mL tetrahydrofuran. The mixture was stored at -30°C for 16 h. The solvent was removed in vacuo and the residue dissolved in

water. A saturated aqueous solution of KPF_6 (234 mg, 1.27 mmol, 2.48 equiv) was added under stirring. The formed precipitate was filtered off, washed with 5 mL water, twice with 5 mL diethyl ether each and dried in vacuo to obtain **7** as an air stable off-white solid (204 mg, 388 μmol , 74%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 3.59 (s, 6H, NCH_3), 2.36 (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 134.0 (CCH_3), 124.2 (NCN, signal from HMBC), 34.8 (NCH_3), 9.4 (CCH_3). MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z = 124.1 [$\text{M}]^{2+}$, 393.2 [$\text{M} + \text{PF}_6$] $^{2+}$.

Synthesis of 9: To a suspension of TiCp (237 mg, 1.01 mmol, 3.05 equiv) in 4 mL acetonitrile a solution of N,N' -di(*n*-propyl)-1,8-dichlorodiimidazo[1,5-*b*:5',1'-*f*]pyridazinium di(hexafluorophosphate) (**8**) (200 mg, 0.332 mmol, 1 equiv) in 6 mL of acetonitrile was added. After stirring for 72 h in the dark, the reaction mixture turned yellow and a grey precipitate had formed. The solid was filtered off and the solvent removed in vacuo. The residue was dissolved in 10 mL acetonitrile and 20 mL of degassed water was added to precipitate the yellow raw material, which was filtered off, dissolved in 1.5 mL acetonitrile and 30 mL of ethyl ether were added. The obtained yellow solid was filtered off again, dissolved in 5 mL acetonitrile and 40 mL degassed water were added. The yellow precipitate was filtered off, washed with 3 mL degassed water and dried in vacuo. The product **9** was obtained as a yellow, air-stable solid (108 mg, 0.240 mmol, 72%). Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by overlaying a solution of **9** in dichloromethane with pentane. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 7.16 (s, 2H, H-2/5), 6.91 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, H-7/9), 6.77 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, H-8), 6.73 (s, 2H, H-3/4), 4.29 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, NCH_2), 1.96 (tq, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2), 1.00 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 133.2 (C-6a/9b), 124.9 (C-8), 120.8 (C-2a/4a), 115.9 (C-3/4), 115.0 (C-2/5), 111.9 (C-7/9), 104.7 (C-6b/9a), 51.2 (NCH_2), 23.7 (CH_2), 11.0 (CH_3). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -72.9 (d, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -144.6 (spt, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.08 (s, 2H, H-2/5), 6.93–6.89 (m, 3H, H-7/9 and H-8), 6.73 (s, 2H, H-3/4), 4.29 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, NCH_2), 2.01 (tq, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_2), 1.08 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3). CHN: calcd C 50.67, H 4.70, N 12.44 found C 50.64, H 4.95, N 12.18. MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z = 305.2 [$\text{M}]^+$. MS (ESI^- , CH_3CN): m/z = 144.8 [PF_6] $^-$. UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_1 = 284$ nm ($\epsilon = 2.2 \times 10^4$ L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), $\lambda_2 = 339$ nm ($\epsilon = 1.1 \times 10^4$ L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2971 (w), 2920 (w), 1630 (m), 1587 (m), 1459 (w), 1386 (w), 1308 (w), 1343 (w), 1308 (w), 1160 (w), 1047 (w), 1024 (w), 841 (vs., PF_6^-), 792 (w), 733 (w), 722 (w), 558 (s, PF_6^-). Mp.: 202 °C (dec.).

Synthesis of 9-d₂: To a solution of **9** (23.0 mg, 51.1 μmol , 1 equiv) in 0.4 mL of CD_3CN 92 μL D_2O (102 mg, 5.11 mmol, 100 equiv) were added. The mixture was then heated for 24 h at 60 °C. The solvent was removed in vacuo and the residue dissolved in 0.4 mL of CD_3CN and the solution filtered. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 7.16 (s, residual proton signal, H-2/5), 6.89 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, H-7/9), 6.76 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, H-8), 6.72 (s, 2H, H-3/4), 4.28 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, NCH_2), 1.95 (tq, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2), 1.00 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 133.1 (C-6a/9b), 124.9 (C-8), 120.7 (C-2a/4a), 115.8 (C-3/4), 115.0 (C-2/5), 114.8 (t, $^1J_{\text{CD}} = 31.2$ Hz, C-2/5), 111.9 (C-7/9), 104.7 (C-6b/9a), 51.2 (NCH_2), 23.7 (CH_2), 11.0 (CH_3). MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z = 307.2 [$\text{M}]^+$. The deuteration degree of 93% was determined from the ESI-spectrum.

Synthesis of 12 and 13: To a solution of N,N' -di(*n*-propyl)-1,8-dichlorodiimidazo[1,5-*b*:5',1'-*f*]pyridazinium di(hexafluorophosphate) (**7**) (118 mg, 195 μmol , 1 equiv) in 2 mL acetonitrile, a solution of **2** (36.7 mg, 195 μmol , 1 equiv) in 2 mL acetonitrile is added upon

which the color turned orange. After stirring for 1 h LiHMDS (65.2 mg, 390 μmol , 2 equiv) was added as solid together with 2 mL acetonitrile. After stirring for 1 h at room temperature, the dark orange solution was concentrated in vacuo to 2 mL and 10 mL degassed water were added. After stirring for 30 min, the formed brown precipitate was filtered off and dissolved in 2 mL of acetonitrile. 30 mL of diethyl ether were added to precipitate the product, which was filtered off, washed with 5 mL diethyl ether and dried in vacuo. The brown air stable product (84.2 mg, 117 μmol , 60%) is a mixture of both isomers **12** and **13** in 4.5:1 ratio. Crystals suitable for X-ray analysis of **12** (orange plates) and **13** (oranges blocks) were obtained by diffusion of diethyl ether into a solution of the product mixture in acetonitrile. **12:** $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 7.35 (s, 2H, H-2/5), 7.09 (s, 2H, H-7/9), 6.87 (s, 2H, H-3/4), 4.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, NCH_2), 3.65 (s, 6H, NCH_3), 2.30 (s, 6H, CCH_3), 1.96 (tq, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH_2), 1.00 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 143.2 (C-10), 132.9 (C-6a/9b), 127.4 (CCH_3), 121.3 (C-2a/4a), 116.3 (C-3/4), 116.1 (C-2/5), 116.0 (C-6b/9a), 113.1 (s, C-7/9), 106.2 (C-8), 51.6 (NCH_2), 34.0 (NCH_3), 23.7 (CH_2), 10.9 (CH_3), 9.1 (CCH_3). **13:** $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 7.34 (s, 1H, H-2), 7.24 (s, 1H, H-5), 7.12 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, H-9), 6.84 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, H-8), 6.83 (s, 1H, H-3 or H-4), 6.80 (s, 1H, H-3 or H-4), 4.40–4.37 (m, 2H, NCH_2^b), 3.50 (s, 6H, NCH_3), 3.18–3.15 (m, 2H, NCH_2^a), 2.33 (s, 6H, CCH_3), 2.02–1.96 (m, 2H, CH_2^b), 1.59–1.53 (m, 2H, CH_2^a), 1.04 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_3^b), 0.71 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_3^a). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 142.6 (C-10), 128.6 (CCH_3), 127.9 (C-8), 116.5 (C-3 or C-4), 116.3 (C-3 or C-4), 116.2 (C-2), 116.1 (C-5), 112.7 (C-9), 51.6 (NCH_2^b), 51.6 (NCH_2^a), 33.7 (NCH_3), 23.7 (CH_2^b), 23.4 (CH_2^a), 10.9 (CH_3^b), 10.8 (CH_3^a), 9.1 (CCH_3). The signals for C-2a, C-4a, C-6a, C-6b, C-7, C-9a and C-9b could not be assigned unambiguously. Both: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -72.9 (d, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -144.6 (spt, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6). MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z = 214.0 [$\text{M}]^{2+}$. MS (ESI^- , CH_3CN): m/z = 144.8 [PF_6] $^-$.

Synthesis of 12-d₂ and 13-d₂: To a solution of the above obtained mixture of **12** and **13** (20.0 mg, 27.8 μmol , 1 equiv) in 0.4 mL of CD_3CN were added 100 μL D_2O (111 mg, 5.54 mmol, 199 equiv). The mixture is then heated for 8 d at 60 °C. The solvent was removed in vacuo and the residue dissolved in 0.4 mL of CD_3CN and filtered. **12:** $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 7.36 (s, residual proton signal, H-2/5), 7.10 (s, 2H, H-7/9), 6.87 (s, 2H, H-3/4), 4.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, NCH_2), 3.66 (s, 6H, NCH_3), 2.30 (s, 6H, CCH_3), 1.98 (tq, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH_2), 1.01 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 143.2 (C-10), 132.8 (C-6a/9b), 127.3 (CCH_3), 121.2 (C-2a/4a), 116.2 (C-3/4), 116.0 (C-6b/9a), 113.1 (C-7/9), 106.2 (C-2), 51.6 (NCH_2), 34.0 (NCH_3), 23.6 (CH_2), 10.9 (CH_3), 9.1 (CCH_3). The signal for C-2/5 could not be detected. **13:** $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 7.34 (s, residual proton signal, H-2), 7.24 (s, residual proton signal, H-5), 7.11 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, H-9), 6.84 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, H-8), 6.82 (s, 1H, H-3 or H-4), 6.80 (s, 1H, H-3 or H-4), 4.41–4.37 (m, 2H, NCH_2^b), 3.50 (s, 6H, NCH_3), 3.18–3.14 (m, 2H, NCH_2^a), 2.33 (s, 6H, CCH_3), 2.02–1.96 (m, 2H, CH_2^b), 1.61–1.51 (m, 2H, CH_2^a), 1.04 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_3^b), 0.71 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_3^a). The ^{13}C signals could not be assigned unambiguously due to the low intensity. Both: MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z = 215.1 [$\text{M}]^{2+}$, 575.2 [$\text{M} + \text{PF}_6$] $^+$. The deuteration degree of 97% was determined from the ESI-spectrum.

Modified synthesis of 1,2,3,4,5-pentamethylruthenocene (15):^[29,53]

To a suspension of LiCp (15.0 mg, 208 μmol , 1.05 equiv) in 2 mL of acetonitrile a solution of $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*(\text{PF}_6)]$ (100 mg, 198 μmol , 1 equiv) in 1 mL of acetonitrile was added under stirring. After 10 min, the solvent of the formed solution was removed in vacuo,

and the residue extracted three times with 3 mL pentane. The combined extracts were filtered over neutral aluminum oxide and concentrated to dryness in vacuo to obtain the product **15** as a colorless, air-stable, crystalline solid (56.4 mg, 187 μmol , 95%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ acetone): δ [ppm] = 4.14 (s, 5H, Cp), 1.93 (s, 15H, Cp*). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 4.15 (s, 5H, Cp), 1.93 (s, 15H, Cp*). CHN: calcd C 59.78, H 6.69 found C 59.82, H 6.51. NMR data match with those from literature.^[29]

Synthesis of 1-(1,3,4,5-tetramethylimidazolium)-1',2',3',4',5'-pentamethylruthenocene hexafluorophosphate (16): To a suspension of **2** (29.9 mg, 159 μmol , 1 equiv) in 0.75 mL of acetonitrile a solution of $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*(\text{PF}_6)]$ (80.0 mg, 159 μmol , 1 equiv) in 0.75 mL of acetonitrile was added under stirring. The suspension turned yellow and the solid dissolved after 30 min. The solvent was removed in vacuo and the residue extracted 3 times with 0.5 mL dichloromethane. The product was precipitated from the combined extract by addition of 5 mL of pentane, filtered off and dried in vacuo to obtain **16** as an off-white, air-stable crystalline solid (86.2 mg, 151 μmol , 95%). Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by diffusion of pentane into a solution of **16** in dichloromethane. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 4.77–4.76 (m, 2H, 2/5-H), 4.55–4.54 (m, 2H, 3/4-H), 3.74 (s, 6H, NCH_3), 2.22 (s, 6H, CCH_3), 1.86 (s, 15H, Cp*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 143.9 (C-6), 127.3 (CCH_3), 88.2 ($\text{Cp}^*\text{-CCH}_3$), 77.5 (C-3/4), 74.8 (C-2/5), 71.6 (C-1), 34.4 (NCH_3), 11.8 ($\text{Cp}^*\text{-CCH}_3$), 9.1 (CCH_3). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -72.9 (d, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -144.6 (spt, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 4.65–4.64 (m, 2H, 2/5-H), 4.54–4.53 (m, 2H, 3/4-H), 3.78 (s, 6H, NCH_3), 2.26 (s, 6H, CCH_3), 1.87 (s, 15H, Cp*). CHN: calcd C 46.40, H 5.49, N 4.92 found C 46.41, H 5.37, N 5.14. MS (ESI^+ , CH_3CN): $m/z = 425.2$ $[\text{M}]^+$. UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_1 = 280$ nm ($\epsilon = 3.5 \times 10^4$ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), $\lambda_2 = 332$ nm ($\epsilon = 1.7 \times 10^4$ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3137 (w), 2966 (w), 2901 (w), 1646 (m), 1552 (m), 1511 (m), 1452 (m), 1384 (m), 1262 (w), 1046 (w), 1028 (w), 850 (vs., PF_6^-), 827 (vs., PF_6^-), 710 (w), 558 (s, PF_6^-), 444 (w). Mp.: 193 °C.

Synthesis of 1,3-bis(1,3,4,5-tetramethylimidazolium)-1',2',3',4',5'-pentamethylruthenocene hexafluorophosphate (17): To a solution of $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*(\text{PF}_6)]$ (50.0 mg, 99.1 μmol , 1 equiv) in 1.5 mL of acetonitrile a solution of **5** (45.2 mg, 99.1 μmol , 1 equiv) in 1.5 mL of acetonitrile was added under stirring. The solution turned brownish and after 15 min the solvent was removed in vacuo. The residue was extracted three times with 0.4 mL of dichloromethane and the solvent removed in vacuo to obtain the ruthenocene **17** as an off-white, air-stable crystalline solid (75.5 mg, 90.1 μmol , 91%). Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow evaporation of acetonitrile from a solution of **17**. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 5.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, 4/5-H), 5.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, 2-H), 3.80 (s, 12H, NCH_3), 2.26 (s, 12H, CCH_3), 1.76 (s, 15H, Cp*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 140.1 (C-6/7), 128.5 (CCH_3), 90.5 ($\text{Cp}^*\text{-CCH}_3$), 77.6 (C-4/5), 76.9 (C-2), 75.6 (C-1/3), 34.7 (NCH_3), 11.1 ($\text{Cp}^*\text{-CCH}_3$), 9.2 (CCH_3). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -72.9 (d, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -144.6 (spt, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 5.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, 2-H), 5.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, 4/5-H), 3.89 (s, 12H, NCH_3), 2.30 (s, 12H, CCH_3), 1.79 (s, 15H, Cp*). CHN: calcd C 41.58, H 5.05, N 6.69 found C 41.37, H 4.93, N 6.66. MS (ESI^+ , CH_3CN): $m/z = 274.1$ $[\text{M}]^{2+}$. MS (ESI^- , CH_3CN): $m/z = 144.9$ $[\text{PF}_6]^-$. UV/VIS (CH_3CN): $\lambda = 280$ nm ($\epsilon = 2.2 \times 10^4$ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2964 (w), 2918 (w), 1650 (m), 1520 (m), 1458 (m), 1387 (w), 1299 (w), 1287 (w), 1238 (w), 1128 (w), 1070 (w), 840 (vs., PF_6^-), 709 (w), 557 (s, PF_6^-), 501 (w), 451 (w). Mp.: 264 °C (dec.).

Synthesis of 18: To a solution of $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*(\text{PF}_6)]$ (30.0 mg, 59.5 μmol , 1 equiv) in 0.5 mL dichloromethane a suspension of **9** (26.8 mg, 59.5 μmol , 1 equiv) in 0.5 mL dichloromethane was added under stirring. The solid dissolved and a yellow crystalline solid formed. After 30 min the solvent was removed in vacuo and the solid was suspended in 0.5 mL dichloromethane. After 30 min the solvent is again removed in vacuo and the solid was washed two times with 0.35 mL of dichloromethane. The residue was dried in vacuo to obtain the product **18** as a yellow, crystalline solid (40.5 mg, 48.7 μmol , 82%). Crystals suitable for X-ray structure analysis were obtained by overlaying a solution of **18** in acetonitrile with diethyl ether. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 7.71 (s, 2H, H-2/5), 7.18 (s, 2H, H-3/4), 5.78 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, H-7/9), 5.38 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, H-8), 4.44–4.38 (m, 2H, NCH_2), 4.30–4.24 (m, 2H, NCH_2), 2.01 (ps sxt, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_2), 1.74 (s, 15H, Cp*), 1.05 (ps t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 135.7 (C-6a/9b, signal from HMBC), 122.8 (C-2a/4a), 118.9 (C-2/5), 116.8 (C-3/4), 92.4 ($\text{Cp}^*\text{-CCH}_3$), 84.3 (C-8), 73.8 (C-7/9), 68.0 (C-6b/9a), 52.6 (NCH_2), 23.9 (CH_2), 11.5 ($\text{Cp}^*\text{-CCH}_3$), 10.8 (CH_3). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -72.9 (d, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -144.6 (spt, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6). CHN: calcd C 41.88, H 4.36, N 6.74 found C 41.73, H 4.12, N 6.81. MS (ESI^+ , CH_2Cl_2): $m/z = 270.8$ $[\text{M}]^{2+}$, 305.1 $[\text{M-RuCp}^*]^+$, 687.1 $[\text{M} + \text{PF}_6]^+$. Mp.: 230 °C (dec.).

Formation of 19 and 20: To a suspension of LiCp^* (900 mg, 6.33 mmol, 2.00 equiv) in 30 mL tetrahydrofuran $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]$ (1.58 g, 3.16 mmol, 1 equiv) was added as solid with 30 mL tetrahydrofuran and the mixture was stirred for 2 h. The solvent was removed in vacuo and 200 mL water were added to the residue. The solution was filtered and a concentrated solution of KPF_6 (1.17 g, 6.35 mmol, 2.01 equiv) in water was added under stirring. The formed off-white precipitate was filtered off and washed with 10 mL diethyl ether. The residue was dissolved in acetone, filtered over neutral aluminum oxide and the filtrate concentrated to dryness. After dissolving the residue in dichloromethane and addition of diethyl ether, the formed precipitate was collected, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain **19** (360 mg, 784 μmol , 12%) as an off-white air stable solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ acetone): δ [ppm] = 6.03 (s, 6H, C_6H_6), 2.07 (s, 15H, Cp*). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 5.76 (s, 6H, C_6H_6), 1.97 (s, 15H, Cp*). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.80 (s, 6H, C_6H_6), 2.03 (s, 15H, Cp*). CHN: calcd C 41.83, H 4.61 found C 41.75, H 4.45. NMR data in acetone matches with that in the literature.^[34]

The mother liquor of the precipitation from dichloromethane with diethyl ether was concentrated to dryness and the residue recrystallized from dichloromethane/diethyl ether and subsequently from acetone/diethyl ether to obtain **20** (262 mg) as an off-white air stable solid which contains residual **19** (about 3%). Crystals suitable for X-ray structure analysis were obtained by crystallization from acetone/diethyl ether. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.69–5.67 (m, 2H, 3-H), 5.61–5.59 (m, 3H, 2-H and 4-H), 1.98 (s, 15H, Cp*), 1.76 (s, 6H, 7-H), 1.72 (s, 6H, 6-H), 1.22 (s, 3H, 5-H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.8 (CCH_3 -6), 136.8 (CCH_3 -7), 113.7 (C-1), 95.9 ($\text{Cp}^*\text{-CCH}_3$), 86.6 (C-4), 86.5 (C-3), 83.5 (C-2), 58.0 (CCH_3 -5), 18.1 (CH_3 -5), 11.2 (CH_3 -7), 10.9 ($\text{Cp}^*\text{-CCH}_3$), 10.7 (CCH_3 -6). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -72.9 (d, $^1J_{\text{PF}} = 713$ Hz, PF_6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -144.6 (spt, $^1J_{\text{PF}} = 713$ Hz, PF_6). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ acetone): δ [ppm] = 5.90–5.85 (m, 5H, 2-H, 3-H, 4-H), 2.06 (s, 15H, Cp*), 1.82 (s, 6H, 7-H), 1.79 (s, 6H, 6-H), 1.32 (s, 3H, 5-H). MS (ESI^+ , CH_3CN): $m/z = 449.2$ $[\text{M}]^+$.

Crystal structure analyses: X-ray diffraction data were collected on a Bruker APEX II DUO instrument equipped with an μs microfocus sealed tube and QUAZAR optics for MoK_α ($\lambda = 0.71073$ Å) radiation.

Corrections for absorption effects were applied using SADABS or TWINABS. All structures were solved by direct methods using the ShelXle^[54–56] software package for structure solution and refinement. In some cases, especially for the PF₆[−] ions, the Disordered Structure Refinement (DSR) tool was used for disordered fragments.^[57,58] In the case of structures **12** and **18** the SQUEEZE routine was applied.^[59]

CCDC 2001145 (**1**), 2001139 (**5**), 2001146 (**6**), 2001141 (**7**), 2001148 (**9**), 2001147 (**12**), 2001143 (**13**), 2001140 (**16**), 2001142 (**17**), 2001149 (**18**) and 2001144 (**20**) contain the supplementary crystallographic data of this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

DFT calculations: Performed based on density functional theory at the BP86/def2-TZVP^[60–65] level implemented in Turbomole.^[66–76] The RI-approximation^[77–82] was used all over. Geometry optimization and natural bond analysis were performed using the Conductor-like Screening Model (COSMO)^[83,84] with the permittivity of acetonitrile ($\epsilon = 37.5$). Minimum structures were verified at the BP86/def2-TZVP level by calculating the Hessian matrix and ensuring that it has no imaginary frequency. Despite numerous attempts, for example, including the Grimme dispersion correction,^[85,86] to optimize the geometry of **12** and **13**, a negative frequency of -9.40 cm^{-1} (**12**) and -17.33 cm^{-1} (**13**) remained. The negative vibrational mode involves the rotation around the N-R bonds. The cartesian coordinates of the geometry optimized structures are available as xyz-file in the Supporting Information.

Acknowledgements

We thank Kim S. Flaig, Ronja Jordan and Theo Maulbetsch for crystal mounting and Căcilia Maichle-Mössmer for help with the X-ray structure analysis. We also thank Felix Gauder, Taulant Dema, Victoria Graf and Nicoló Abis for contributing to the synthesis of some of the compounds. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: cyclopentadienides · electron-poor ligands · imidazoliums · rhenocenes · ylides

- [1] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1–17.
- [2] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990.
- [3] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2014**.
- [4] M. P. Thornberry, C. Slebodnick, P. A. Deck, F. R. Fronczek, *Organometallics* **2001**, *20*, 920–926.
- [5] D. L. Lichtenberger, Y. Elkadi, N. E. Gruhn, R. P. Hughes, O. J. Curnow, X. Zheng, *Organometallics* **1997**, *16*, 5209–5217.
- [6] P. G. Gassman, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4228–4229.
- [7] J. Brownie, M. Baird, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1734–1754.
- [8] I. Honzičková, J. Vinklárková, C. C. Romão, Z. Růžičková, J. Honziček, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 245–256.
- [9] D. Kunz, F. Mazzotta, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 70, Ed. P. J. Perez, Elsevier Academic Press, Cambridge, MA, **2018**, pp. 181–231.
- [10] U. Mueller-Westerhoff, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 4639–4642.

- [11] D. Kunz, E. Ø. Johnsen, B. Monsler, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10909–10914.
- [12] D. Schmid, A. Seyboldt, D. Kunz, *Z. Naturforsch. B* **2014**, *69*, 580–588.
- [13] F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 488–489.
- [14] R. Lin, H. Zhang, S. Li, J. Wang, H. Xia, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4223–4231.
- [15] C. Xu, Z.-Q. Wang, Z. Li, W.-Z. Wang, X.-Q. Hao, W.-J. Fu, J.-F. Gong, B.-M. Ji, M.-P. Song, *Organometallics* **2012**, *31*, 798–801.
- [16] D. Schmid, A. Seyboldt, D. Kunz, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, *641*, 2228–2232.
- [17] D. Schmid, A. Seyboldt, K. Eichele, D. Kunz, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12028.
- [18] D. Kunz, C. Deißler, V. Gierz, F. Rominger, T. Oeser, *Z. Naturforsch. B* **2010**, *65*, 861–872.
- [19] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742–12749.
- [20] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561–562.
- [21] N. Kuhn, J. Fahl, R. Fawzi, C. Maichle-Mössmer, M. Steimann, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 720–726.
- [22] N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, M. Göhner, M. Steimann, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, *628*, 1721–1723.
- [23] A. Olejniczak, A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7183–7190.
- [24] L. Braun, G. Kehr, T. Blömker, R. Fröhlich, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *140*, 3083–3090.
- [25] N. Kuhn, G. Weyers, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 1235–1237.
- [26] V. Gierz, J. Melomedov, C. Förster, C. Deissler, F. Rominger, D. Kunz, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10677–10688.
- [27] B. Raible, D. Kunz, *Z. Naturforsch. B* **2016**, *71*, 659–666.
- [28] S. C. Sau, P. K. Hota, S. K. Mandal, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1233–1252.
- [29] D. V. Muratov, A. S. Romanov, A. R. Kudinov, *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 2485–2492.
- [30] R. Gleiter, R. Seeger, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1217–1220.
- [31] A. Z. Kreindlin, K. Y. Suponitsky, F. M. Dolgushin, Z. A. Starikova, M. I. Rybinskaya, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 1616–1619.
- [32] J. W. Hachgenei, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 359–378.
- [33] R. A. Zelonka, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063–3072.
- [34] J. L. Schrenk, A. M. McNair, F. B. McCormick, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3501–3504.
- [35] I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2024–2030.
- [36] J. F. Helling, D. M. Braitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7207–7209.
- [37] C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3322–3326.
- [38] M. G. Hill, W. M. Lamanna, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4687–4690.
- [39] J. C. Swarts, A. Nafady, J. H. Roudebush, S. Trupia, W. E. Geiger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2156–2165.
- [40] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Elsevier/BH, Oxford, **2009**.
- [41] J. M. Manriquez, P. J. Fagan, L. D. Schertz, T. J. Marks, J. Bercaw, N. Mcgrady, *Reagents for transition metal complex and organometallic syntheses*, *Inorganic Syntheses*, Vol. 28, Ed. R. J. Angelici, Wiley, New York, **1990**, pp. 317–320.
- [42] N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 1161–1164.
- [43] B. Steinmetz, W. A. Schenk, *Organometallics* **1999**, *18*, 943–946.
- [44] A. J. Nielson, C. E. F. Rickard, J. M. Smith, B. N. Diel, *Inorganic Syntheses*, Vol. 24, Ed. J. M. Shreeve, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1986**, pp. 97–99.
- [45] V. Gierz, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *Organometallics* **2012**, *31*, 739–747.
- [46] H. C. Strauch, *PhD thesis*, Universität Münster, **1999**.
- [47] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- [48] J. L. Pohlmann, F. E. Brinckmann, *Z. Naturforsch. B* **1965**, *20*, 5–11.
- [49] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421–1427.
- [50] S. Dümmling, E. Eichhorn, S. Schneider, B. Speiser, M. Würde, *Curr. Sep.* **1996**, *15*, 53–56.
- [51] B. Gollas, B. Krauß, B. Speiser, H. Stahl, *Curr. Sep.* **1994**, *13*, 42–44.
- [52] J. B. G. Gluyas, N. J. Brown, J. D. Farmer, P. J. Low, *Aust. J. Chem.* **2017**, *70*, 113.

- [53] A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 187–197.
- [54] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [55] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2013**, *69*, s74.
- [56] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [57] D. Kratzert, J. J. Holstein, I. Krossing, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 933–938.
- [58] D. Kratzert, I. Krossing, *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 928–934.
- [59] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 9–18.
- [60] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [61] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [62] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [63] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [64] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [65] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [66] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2967–2970.
- [67] TURBOMOLE V6.3.1 2011: a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [68] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [69] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757.
- [70] C. van Wüllen, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1195–1201.
- [71] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518.
- [72] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538.
- [73] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [74] M. K. Armbruster, F. Weigend, C. van Wüllen, W. Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1748–1756.
- [75] D. Peng, N. Middendorf, F. Weigend, M. Reiher, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 184105.
- [76] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [77] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290.
- [78] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [79] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.
- [80] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285–4291.
- [81] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [82] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [83] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [84] A. Klamt, V. Jonas, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972–9981.
- [85] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [86] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.

Manuscript received: June 10, 2020
Version of record online: September 30, 2020

Chemistry–A European Journal

Supporting Information

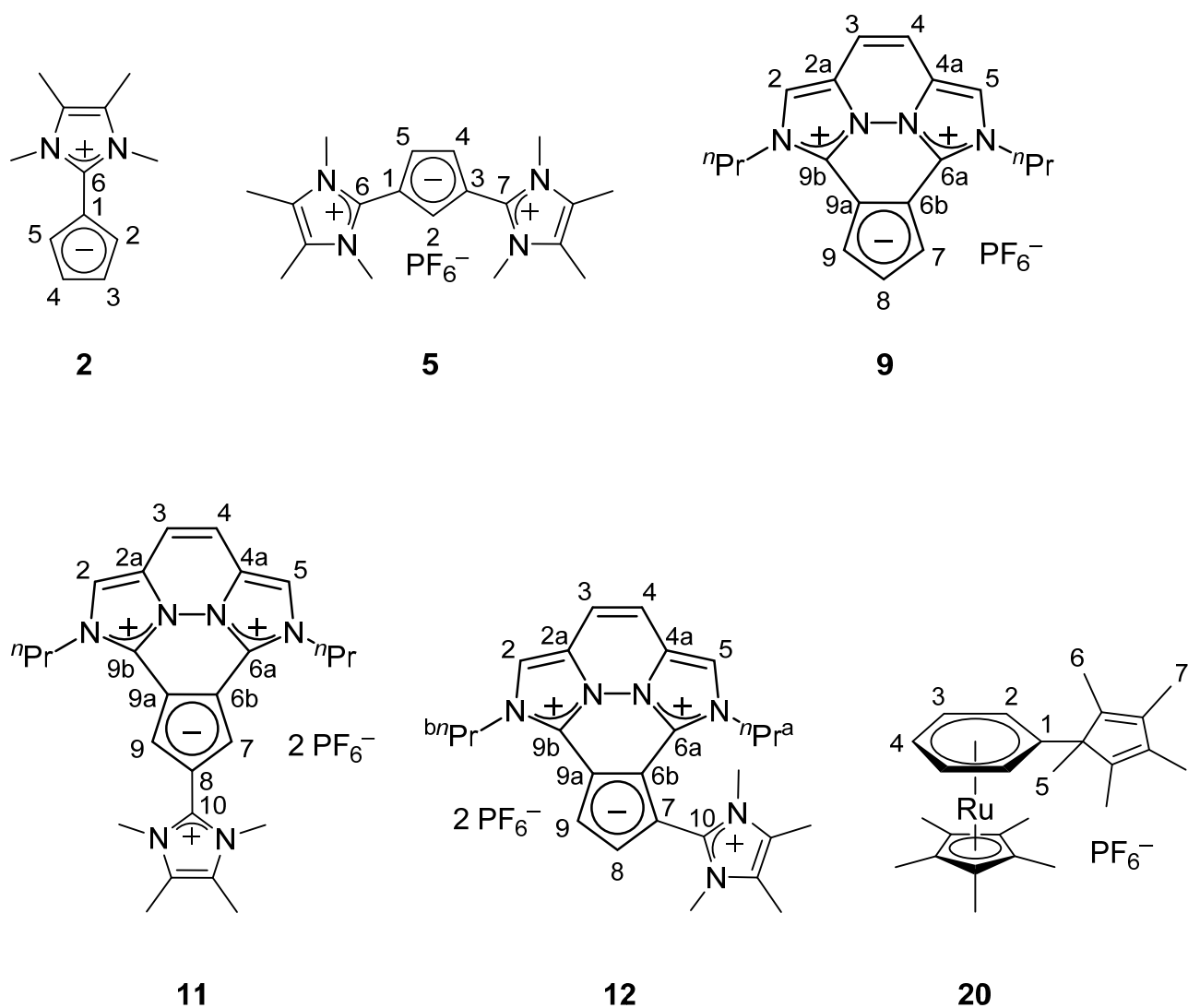
Electron-Deficient Imidazolium Substituted Cp Ligands and their Ru Complexes

Fabio Mazzotta,^[a] Georg Zitzer,^[b] Bernd Speiser,^[b] and Doris Kunz*^[a]

Table of contents

1. Numbering scheme for the NMR signals	S2
2. NMR spectra	S3
3. IR spectra	S32
4. UV/VIS spectra	S34
5. Cyclic voltammograms of the reductive potential region	S39
6. Additional X-ray structure analyses	S40
7. Frontier orbitals of the free ligands	S42
8. Reference	S44

1. Numbering scheme for the NMR signals



Scheme S1. Numbering scheme for the assignment of the ^1H and ^{13}C NMR signals.

2. NMR spectra

Spectra of LiCp

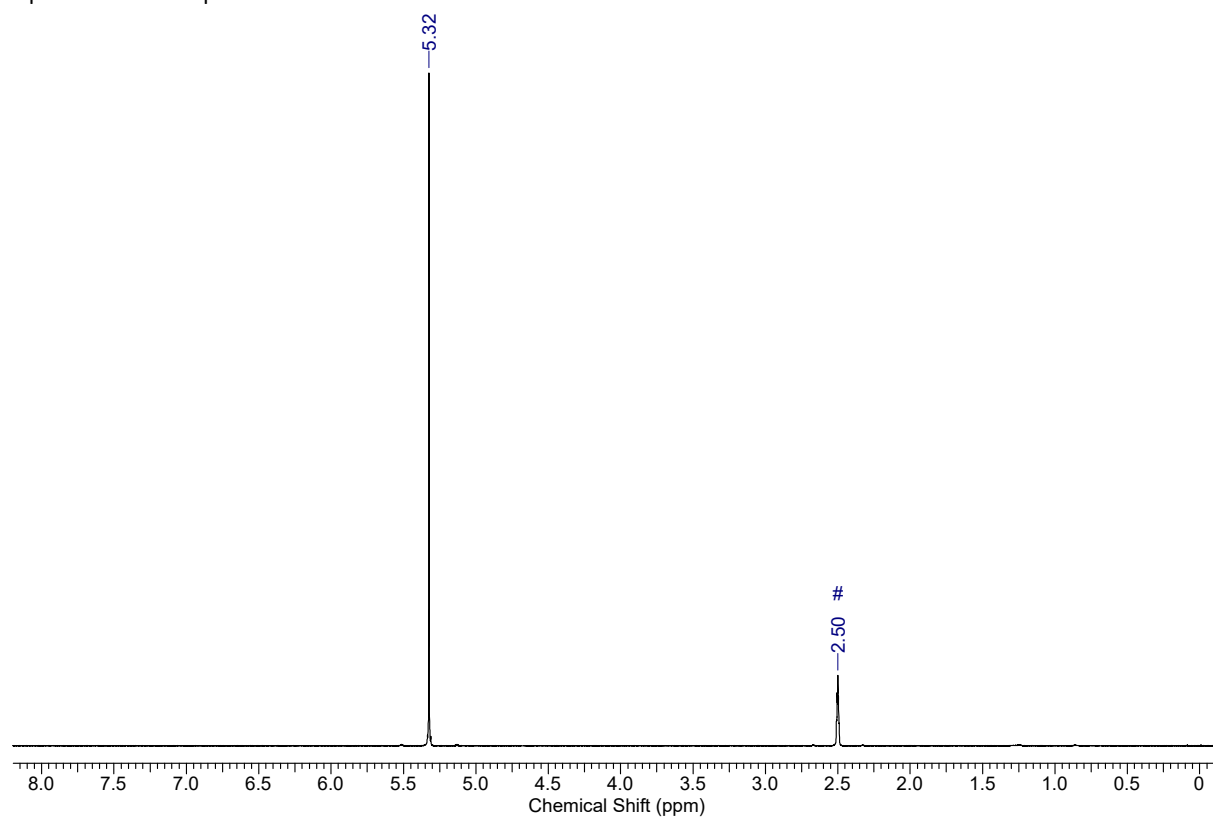


Figure S1. ^1H NMR spectrum (400 MHz, DMSO- d_6) of LiCp.

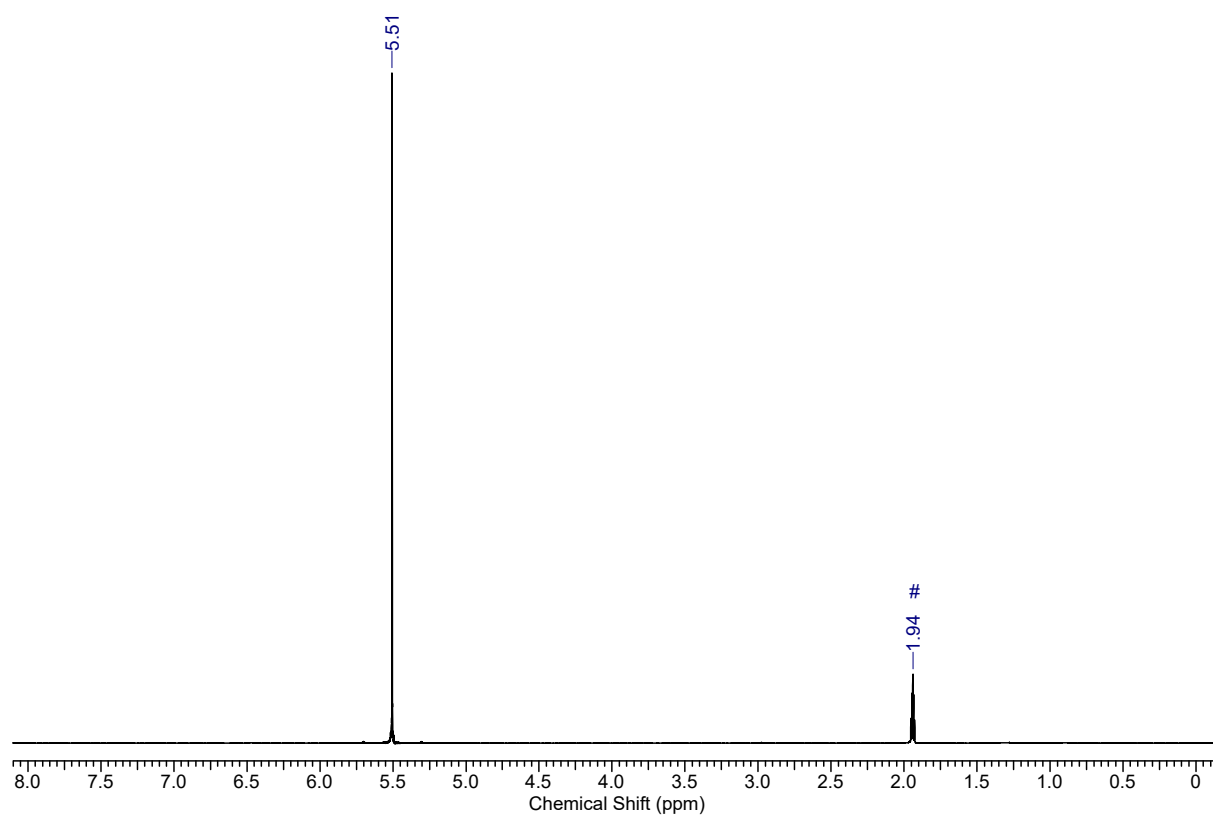


Figure S2. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD₃CN #) of LiCp.

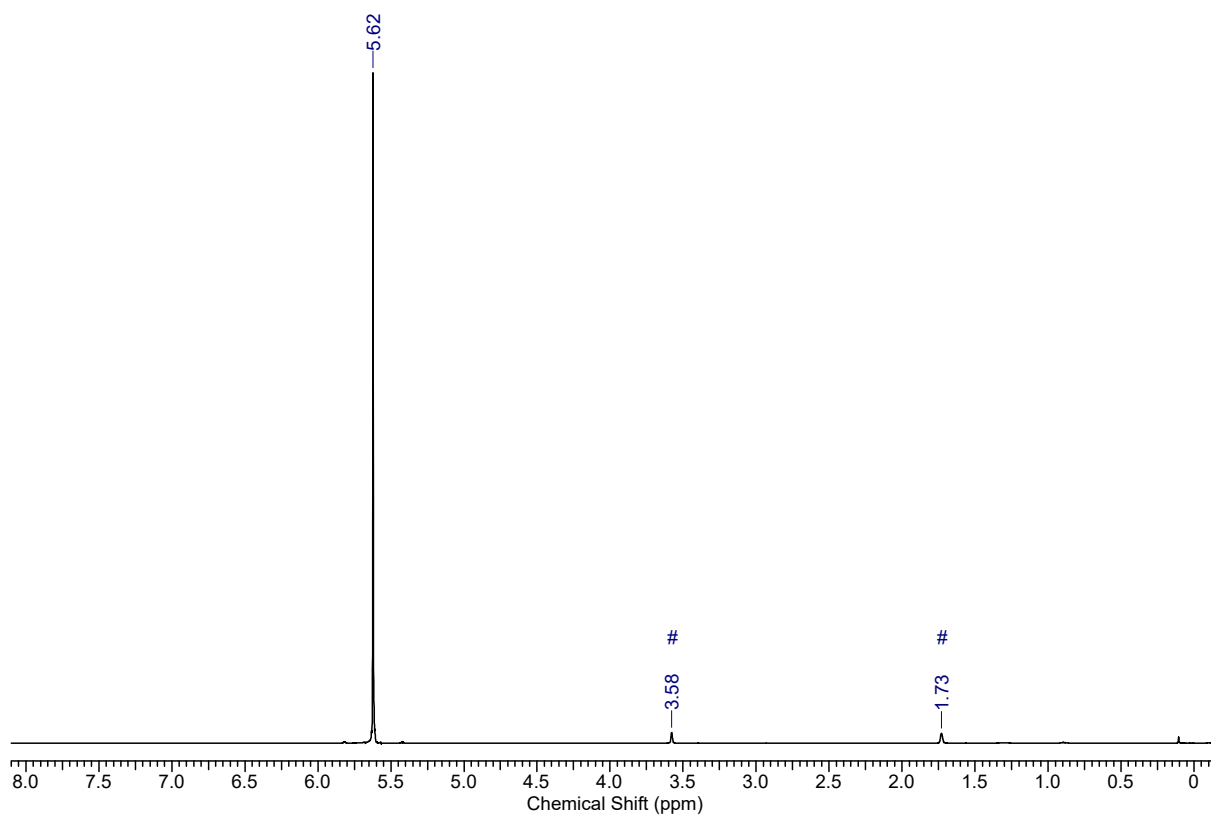


Figure S3. ^1H NMR spectrum (400 MHz, THF-d_8 #) of LiCp .

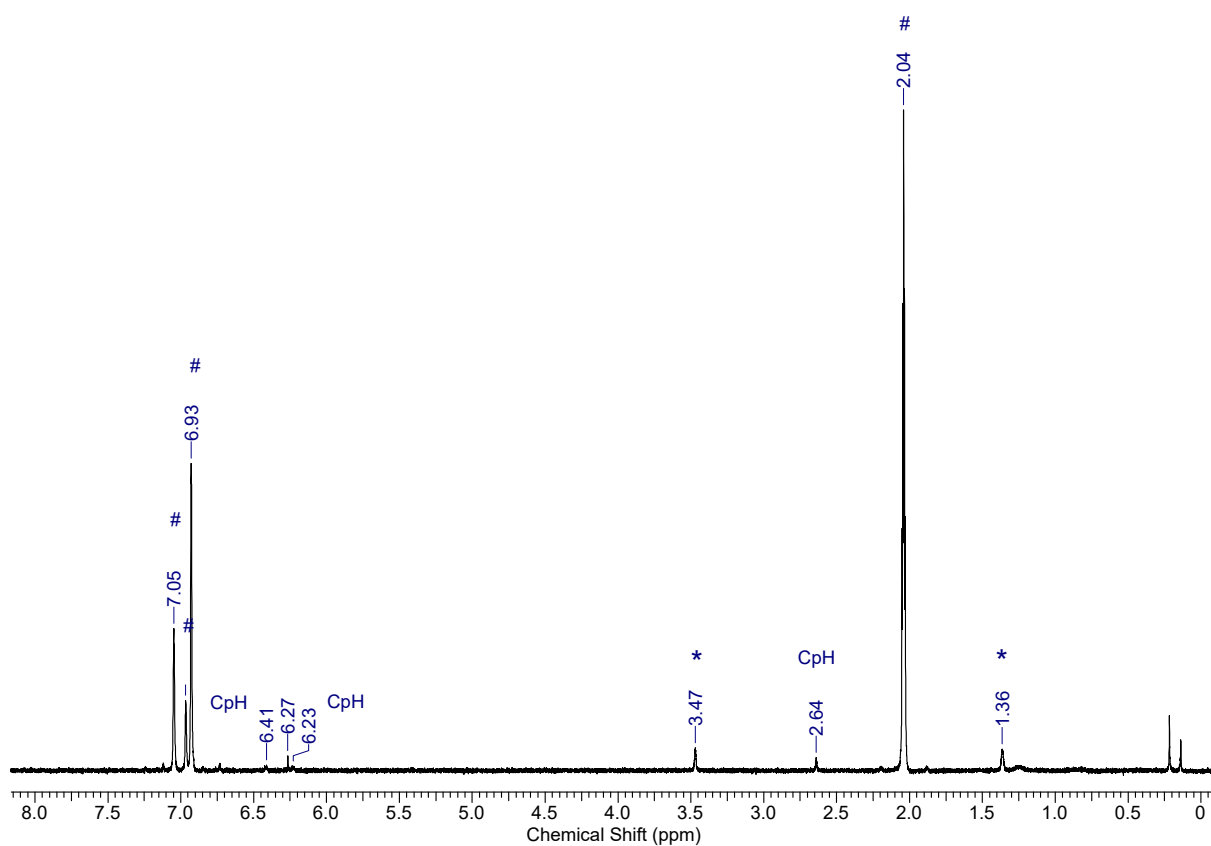


Figure S4. ^1H NMR spectrum (400 MHz, toluene- d_8 #: THF-d_8 *) of LiCp .

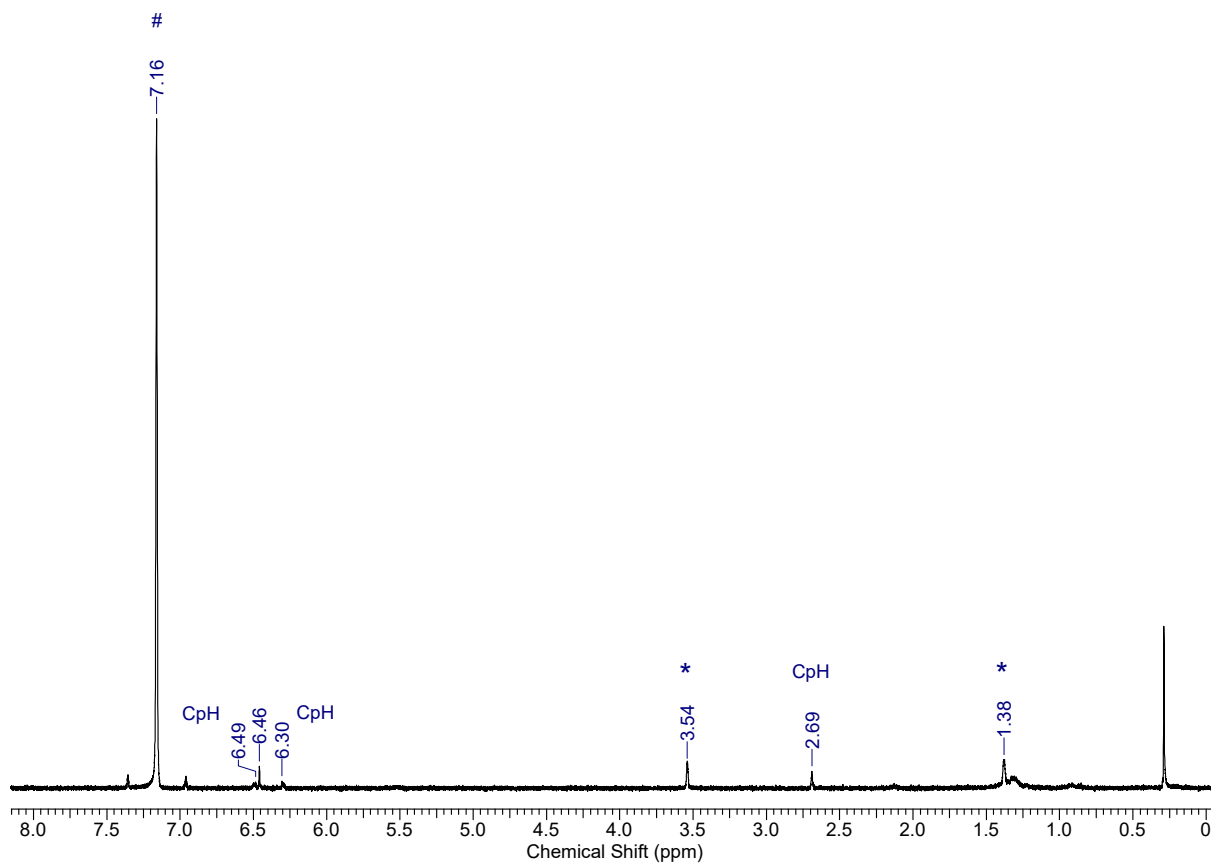


Figure S5. ^1H NMR spectrum (400 MHz, benzene- d_8 #: THF- d_8 *) of LiCp.

Spectra of **1**

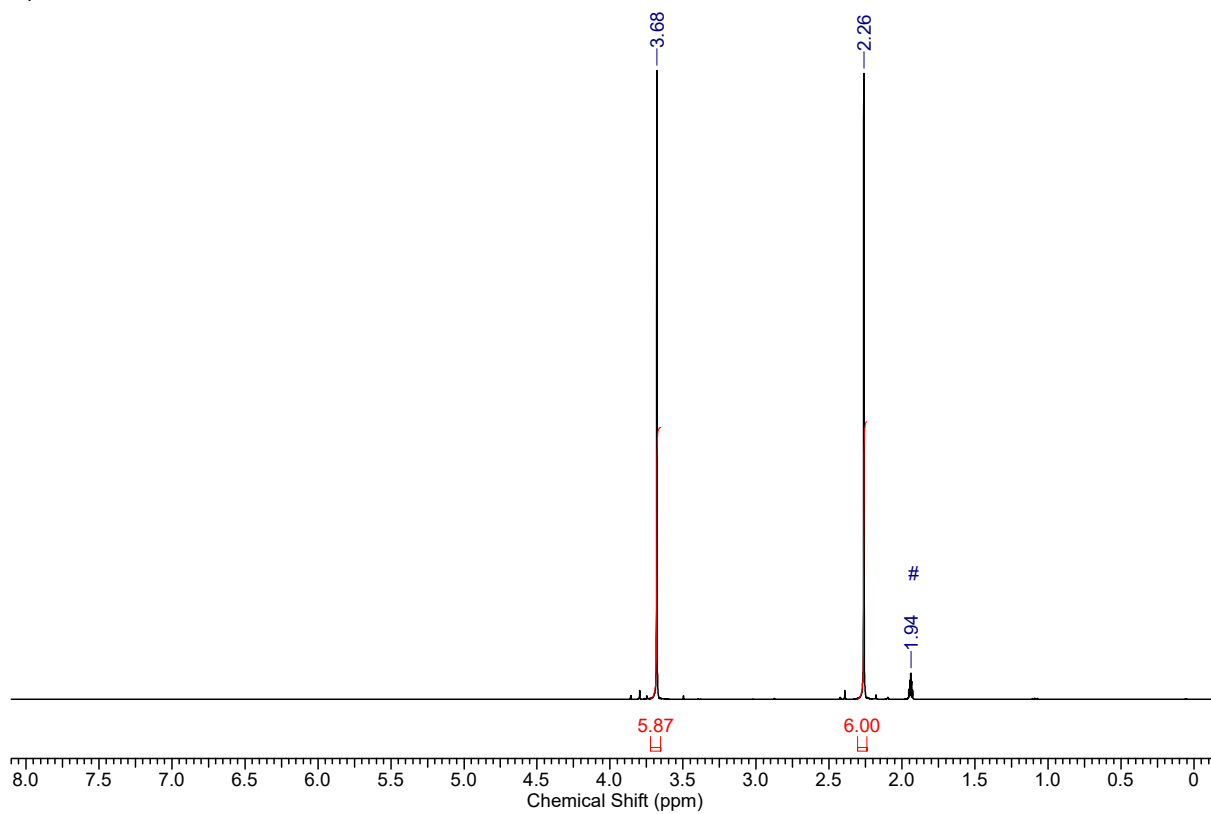


Figure S6. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #:) of **1**.

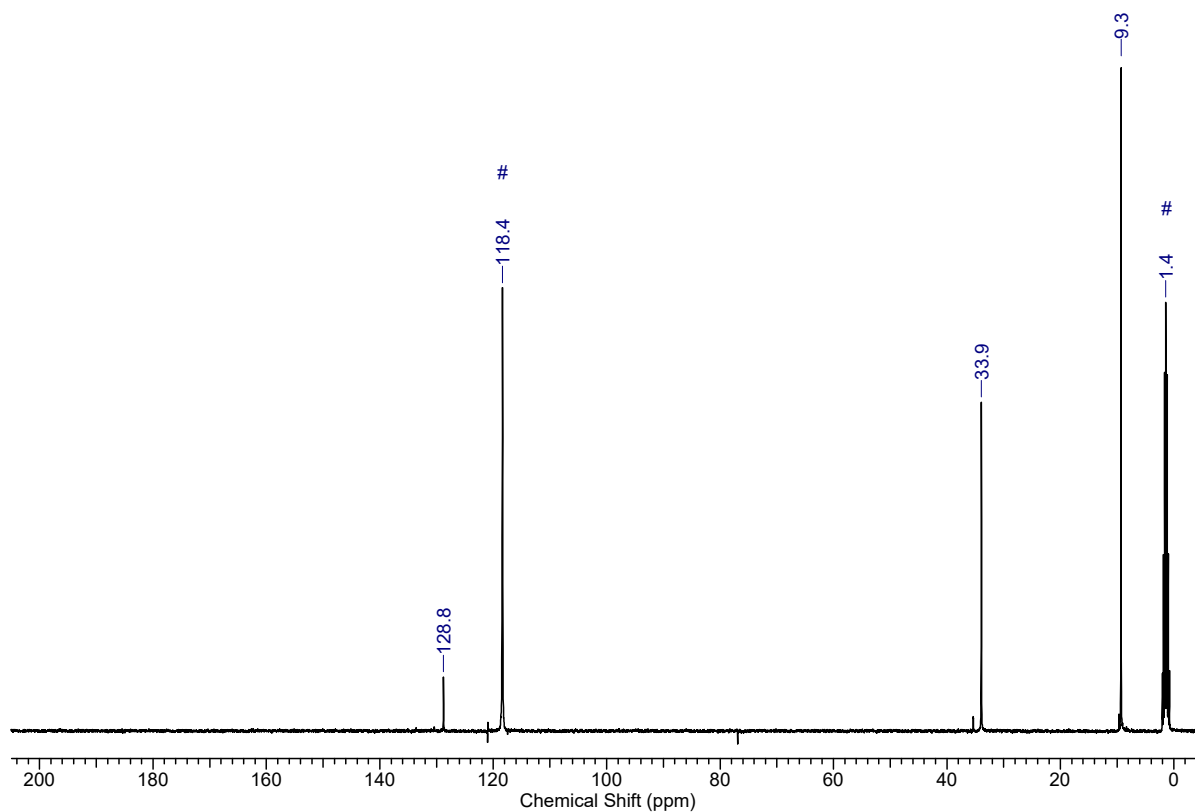


Figure S7. ^{13}C NMR spectrum (100 MHz, CD_3CN #) of **1**.

Spectra of **2**

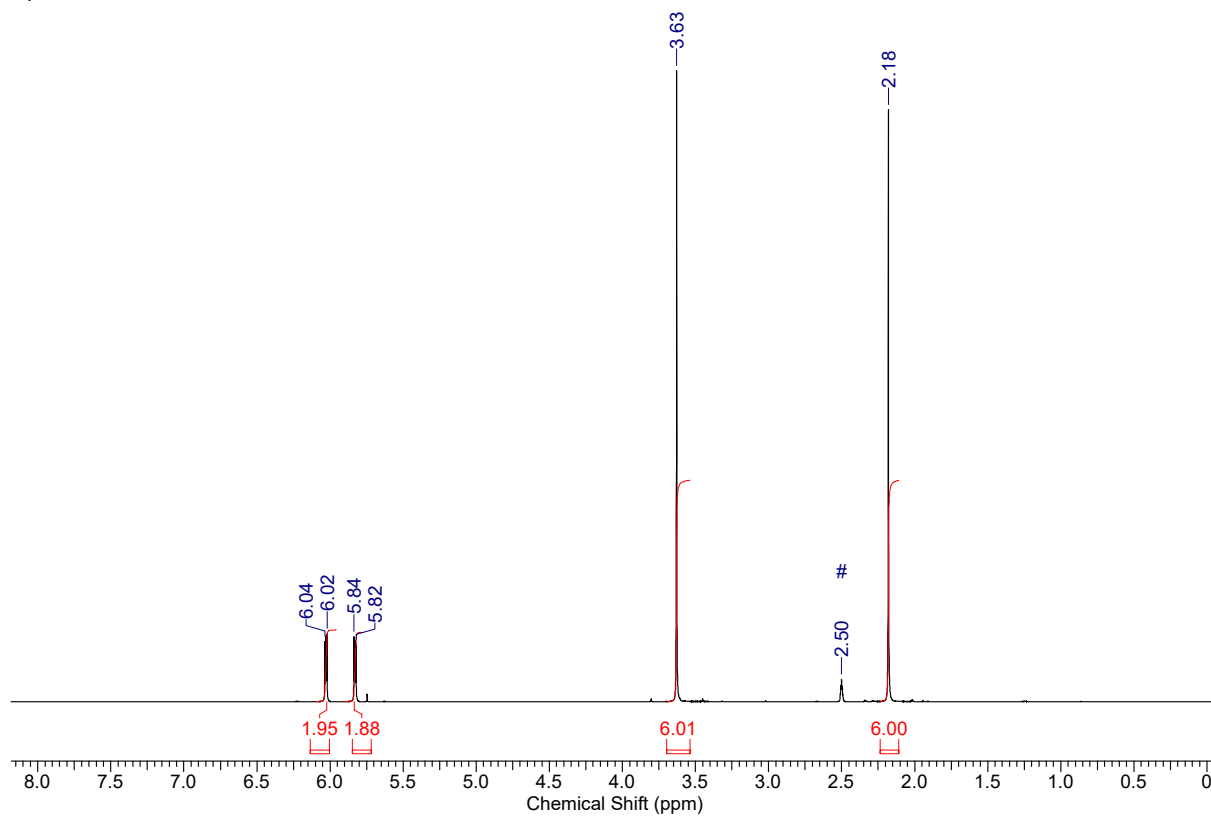


Figure S8. ^1H NMR spectrum (400 MHz, DMSO-d_6 #) of **2**.

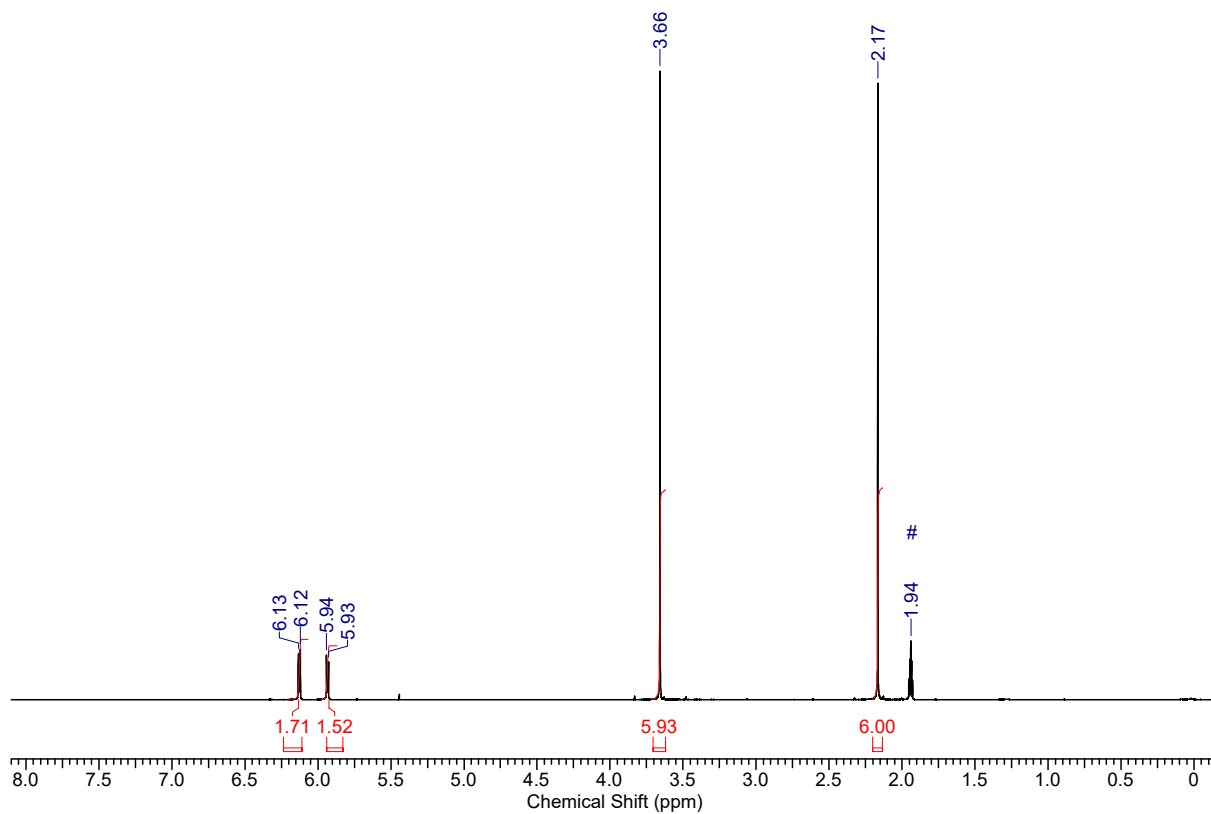


Figure S9. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #) of **2** ($D_1 = 1$ s).

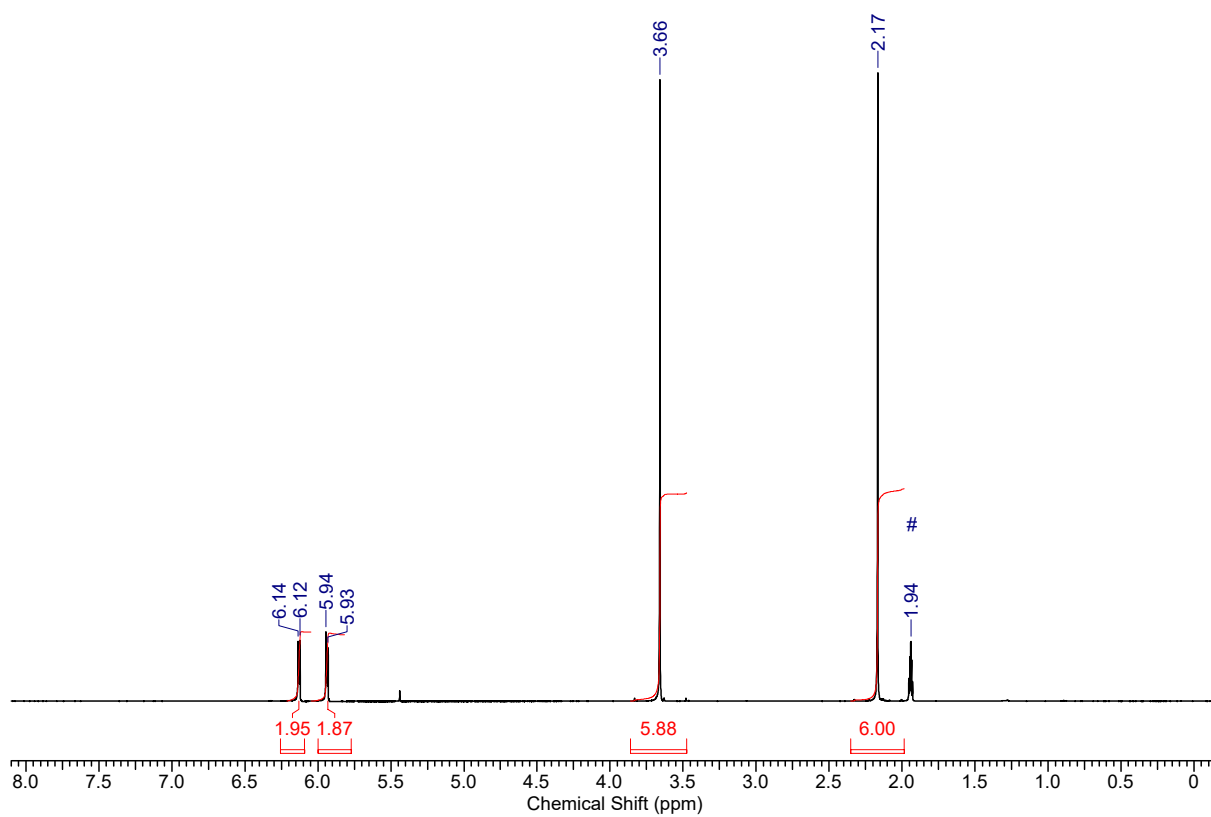


Figure S10. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #) of **2** ($D_1 = 60$ s).

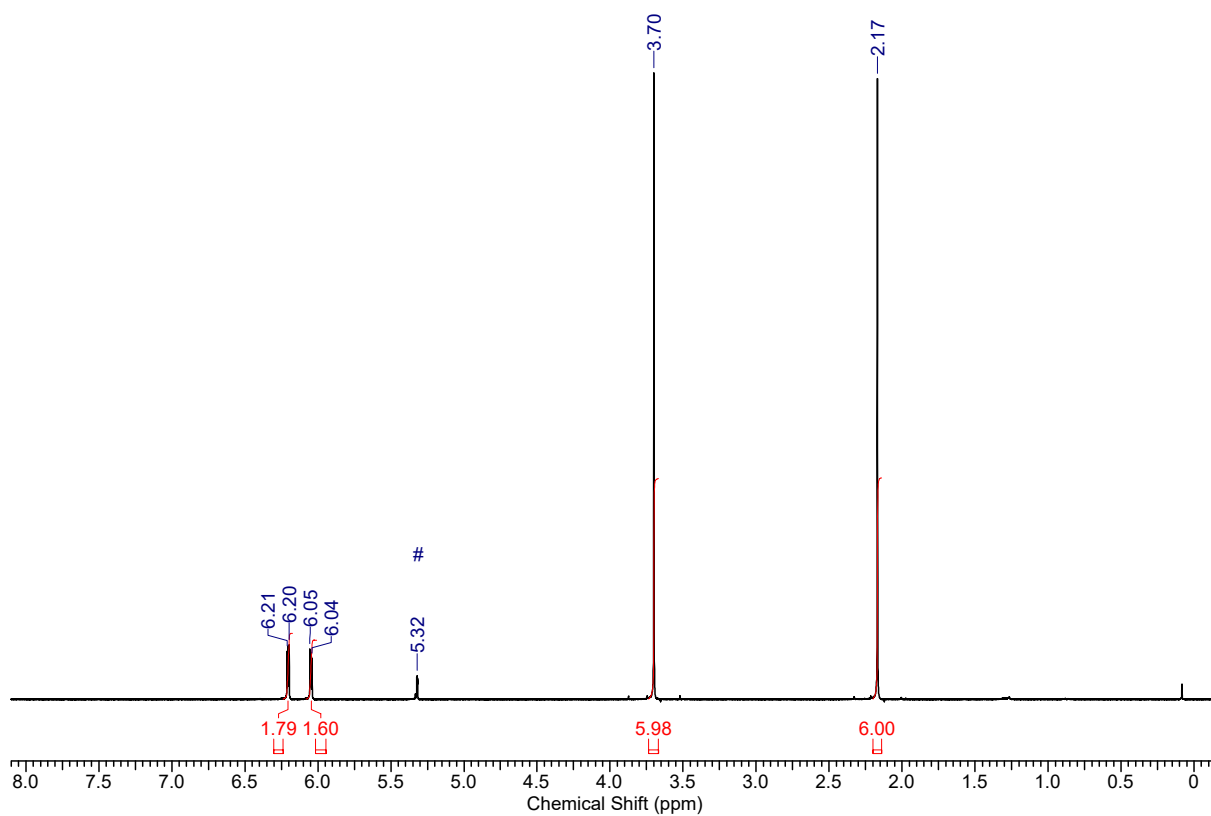


Figure S11. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) of **2**.

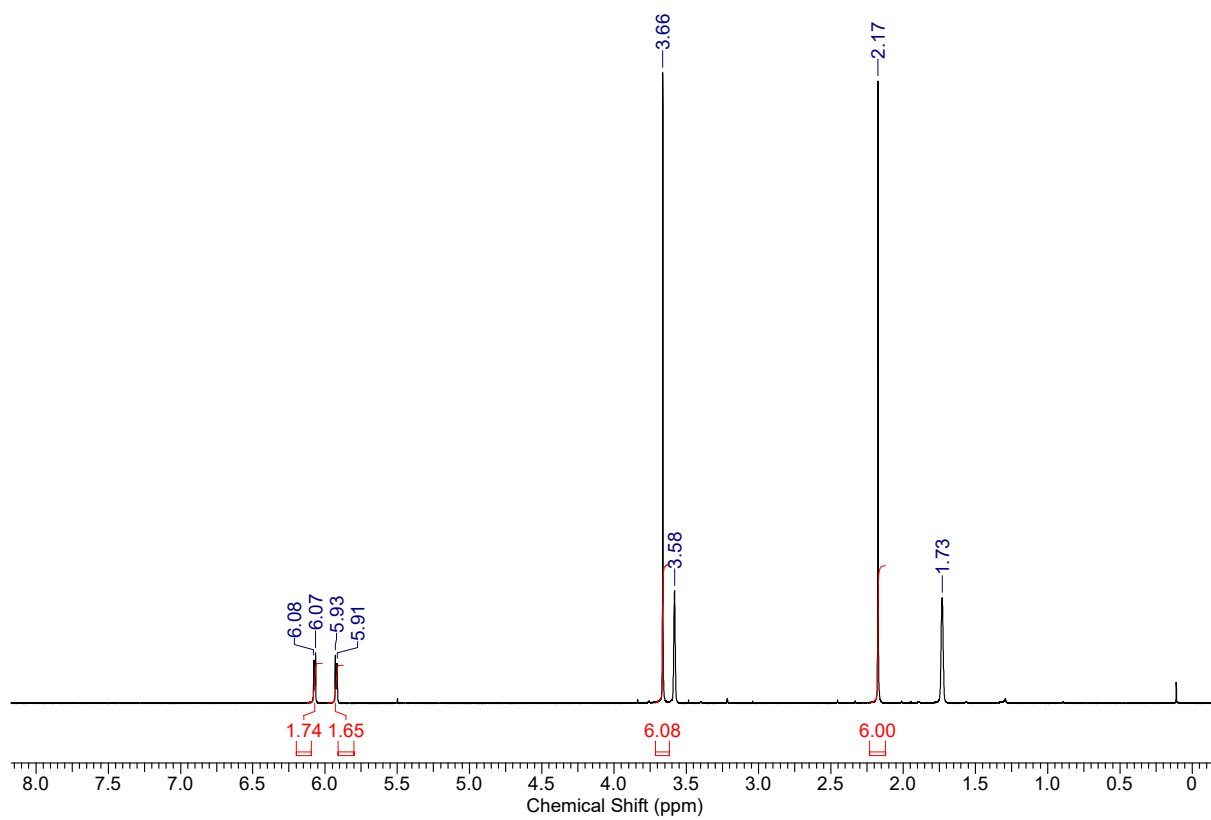


Figure S12. ^1H NMR spectrum (400 MHz, THF-d_8 #) of **2**.

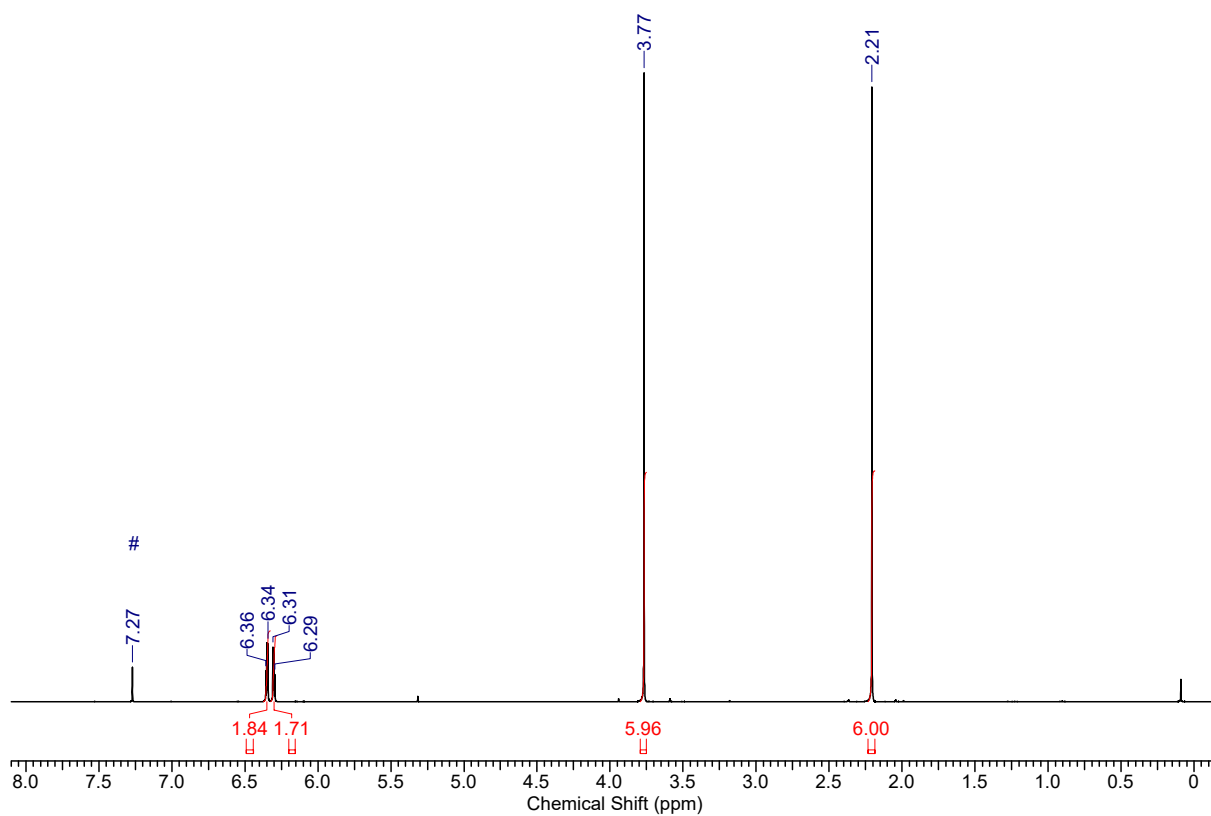


Figure S13: ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3 #) of **2**.

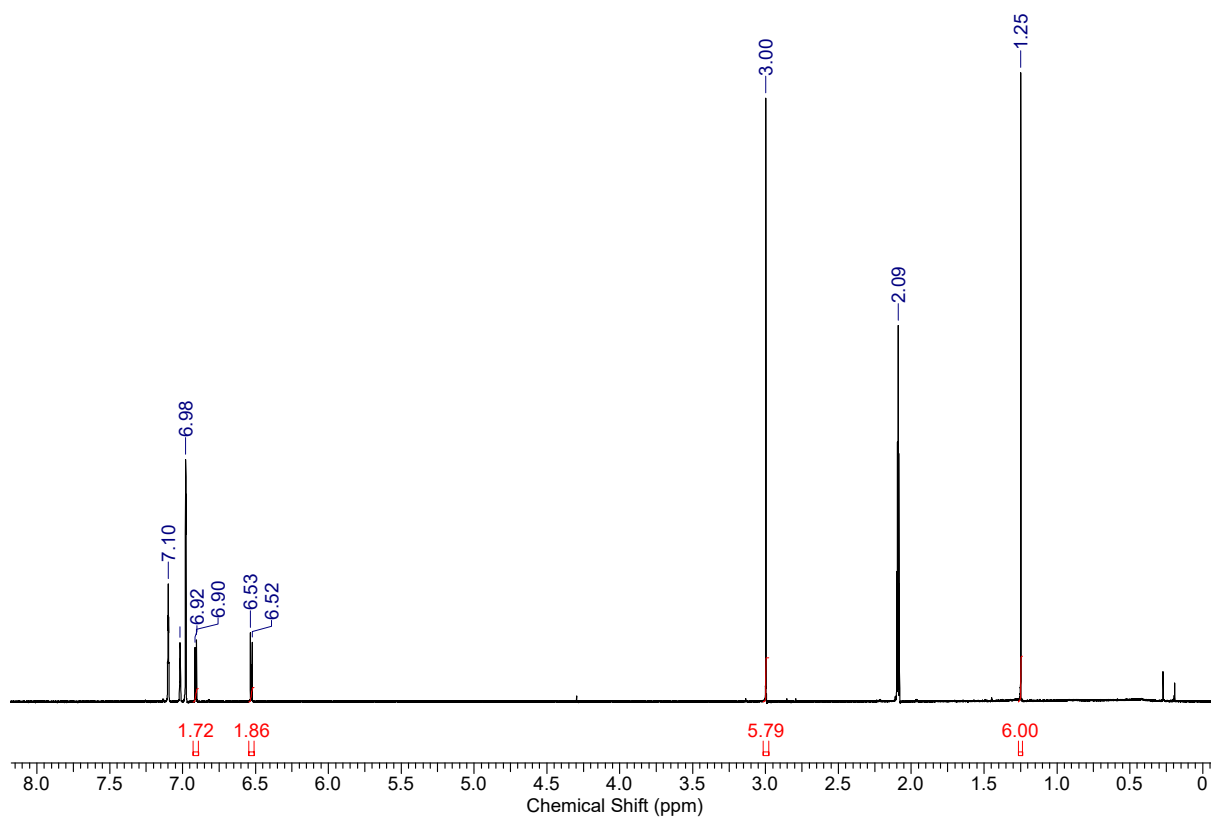


Figure S14: ^1H NMR spectrum (500 MHz, toluene-d_8 #) of **2**.

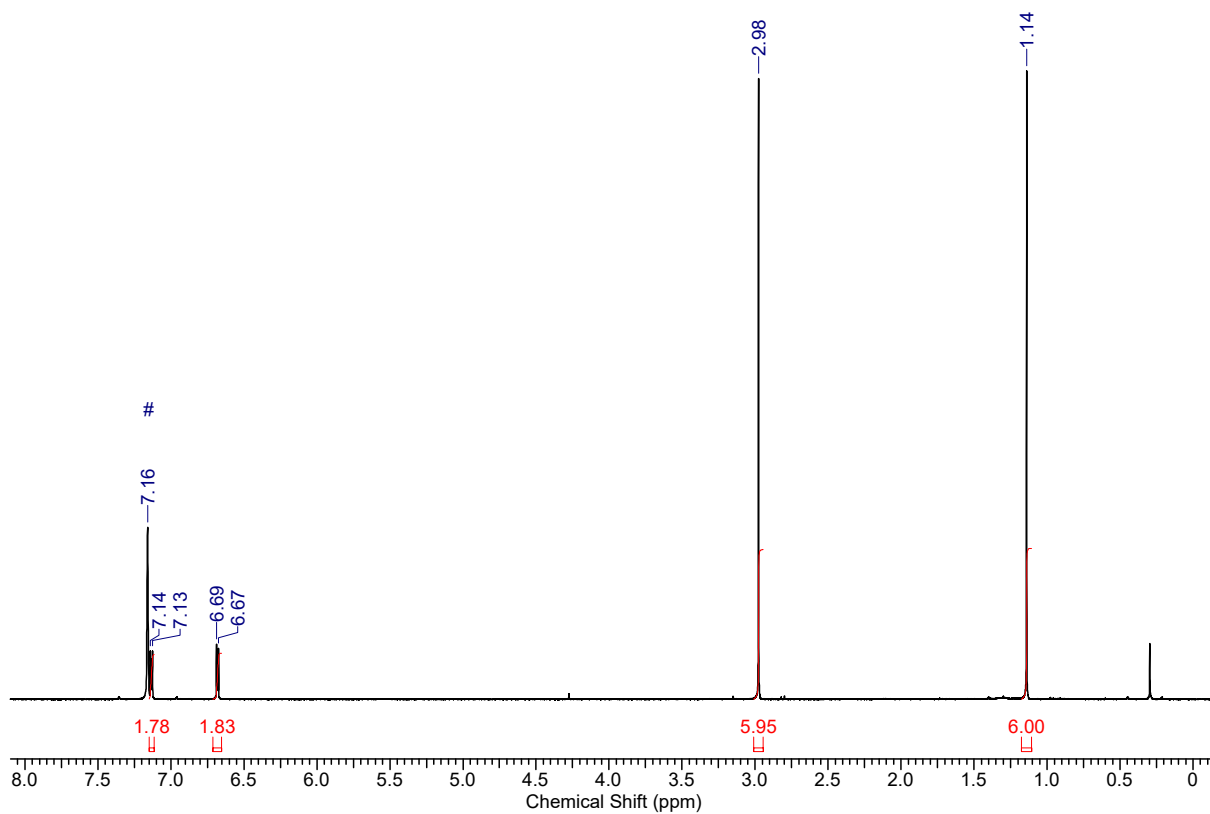


Figure S15. ^1H NMR spectrum (400 MHz, C_6D_6 #) of **2**.

Spectra of **3** and **4**

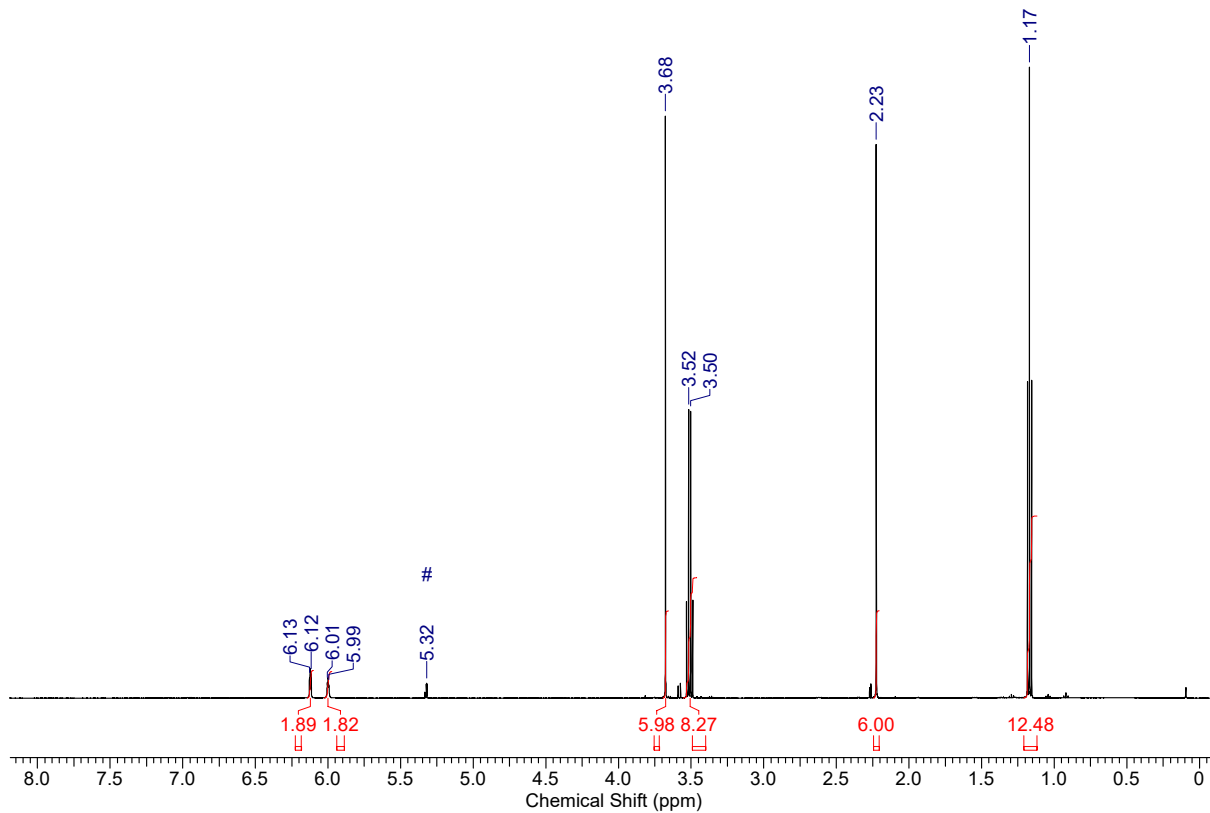


Figure S16. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) of **3**.

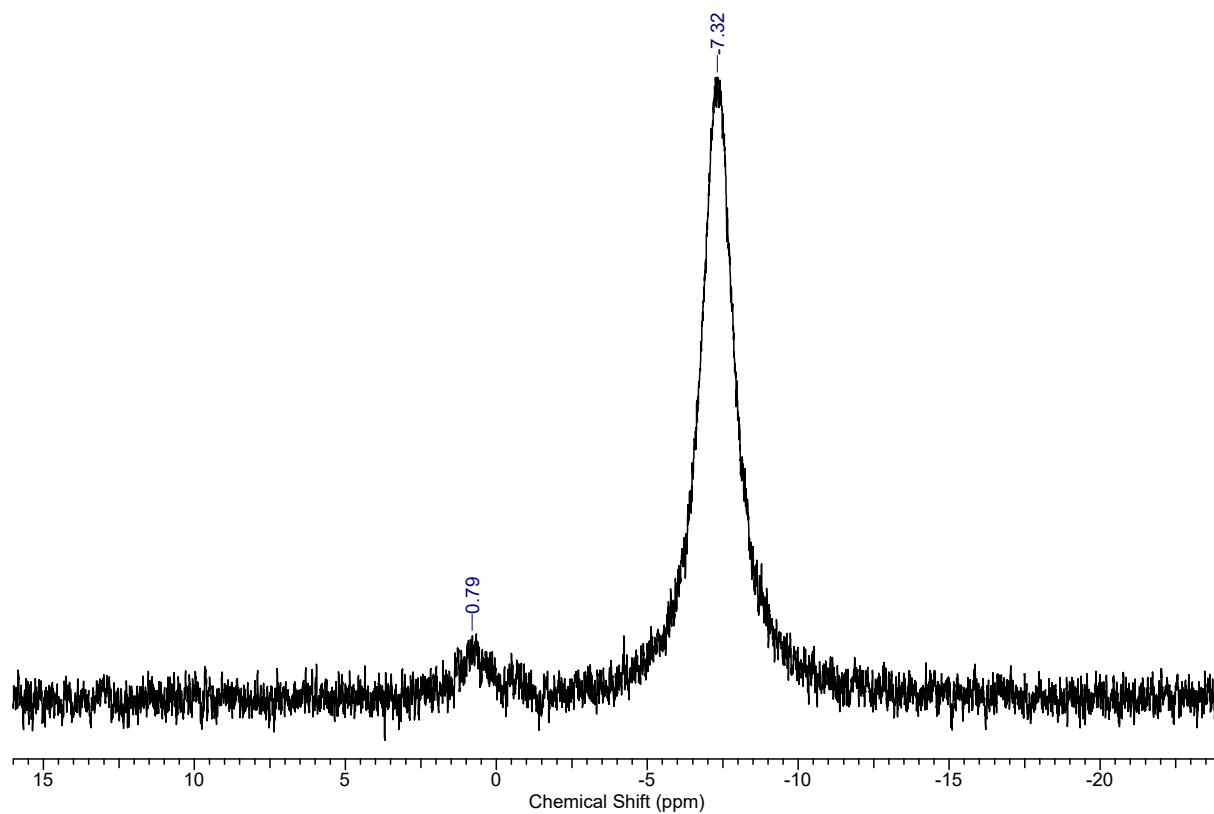


Figure S17. ^7Li NMR spectrum (194 MHz, CD_2Cl_2) of **3**.

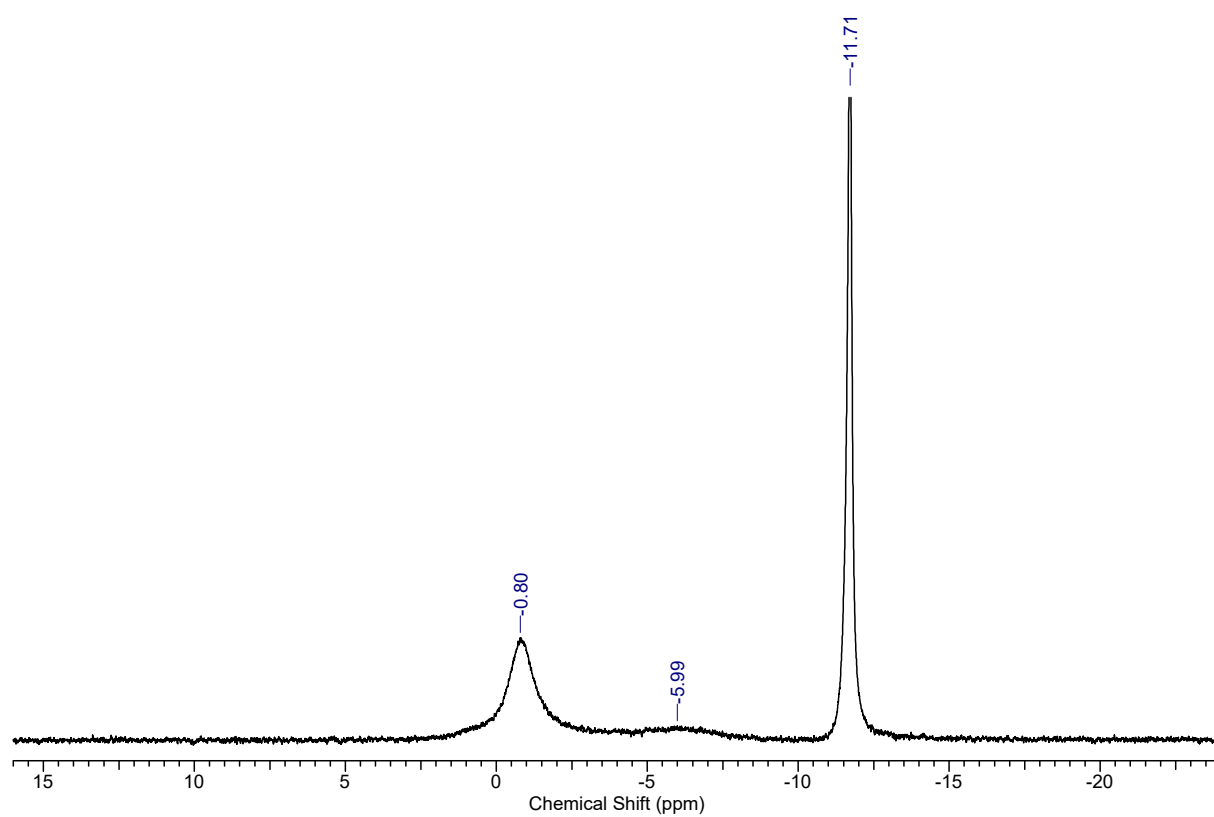


Figure S18. ^7Li NMR spectrum (194 MHz, CD_2Cl_2) of **3** and **4** at $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

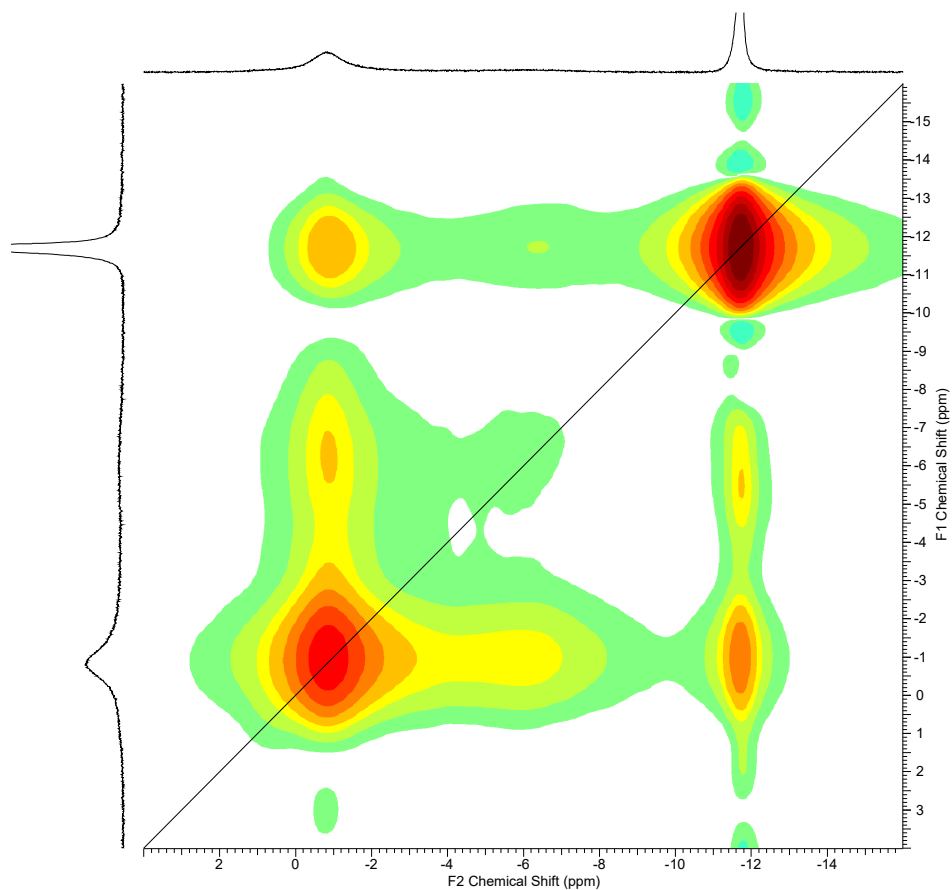


Figure S19. ^7Li EXSY NMR spectrum (194 MHz, CD_2Cl_2) of **3** and **4** at -80°C .

Spectra of **3-NTf₂**

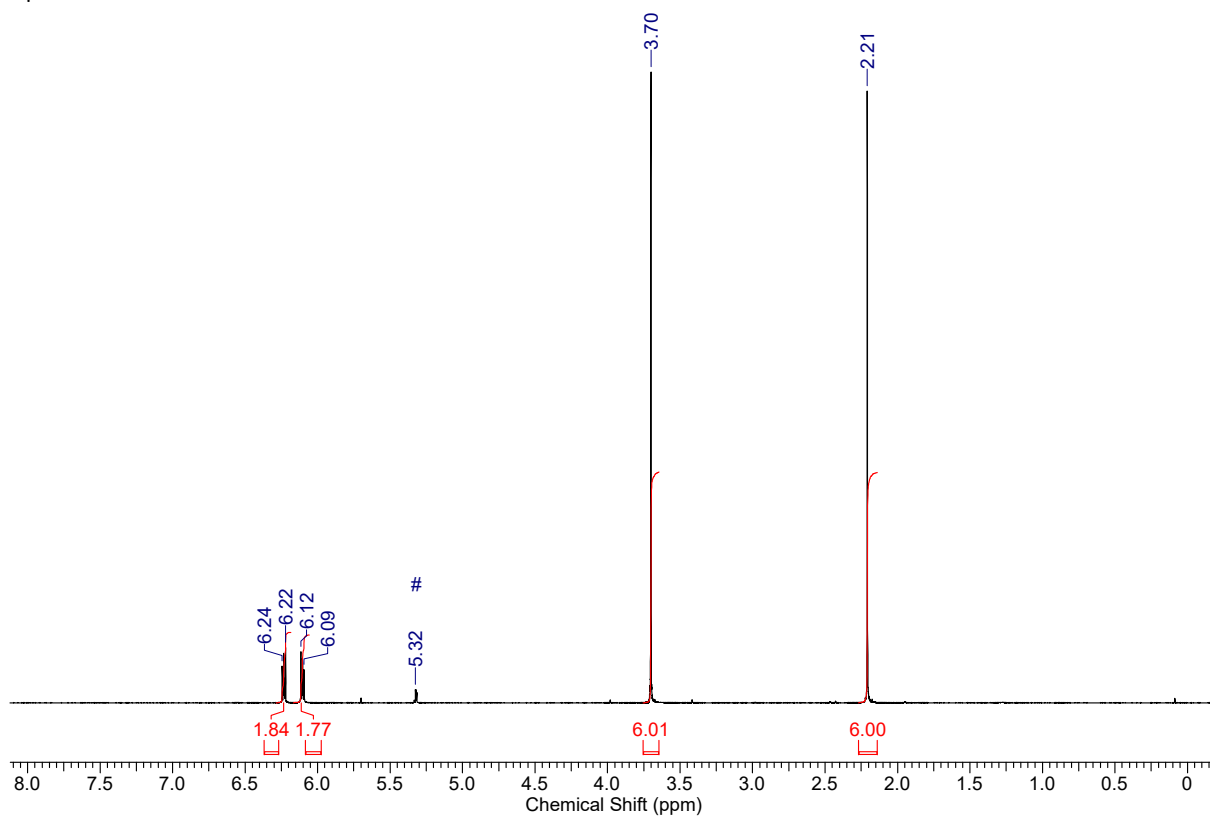


Figure S20. ^1H NMR spectrum (250 MHz, CD_2Cl_2 #) of **3-NTf₂**.

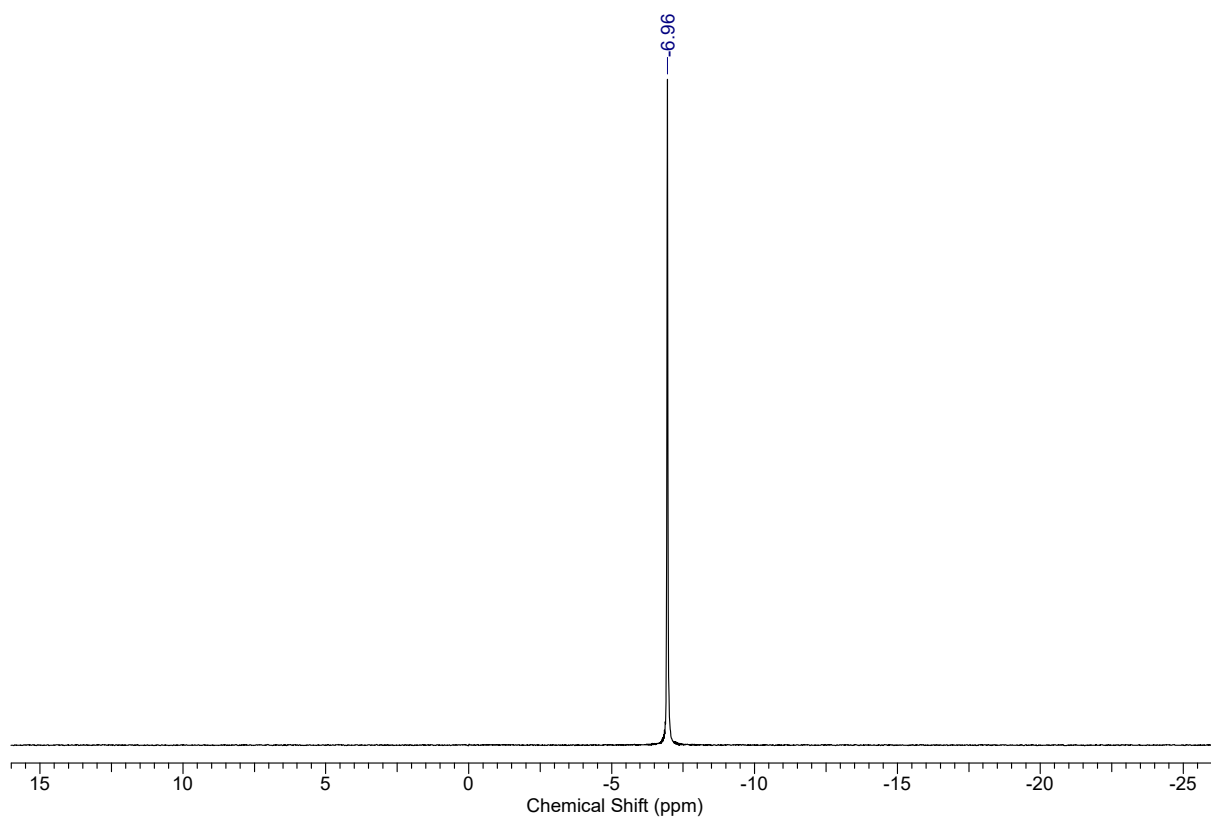


Figure S21. ^7Li NMR spectrum (97 MHz, CD_2Cl_2) of **3-NTf₂**.

Spectra of **5**

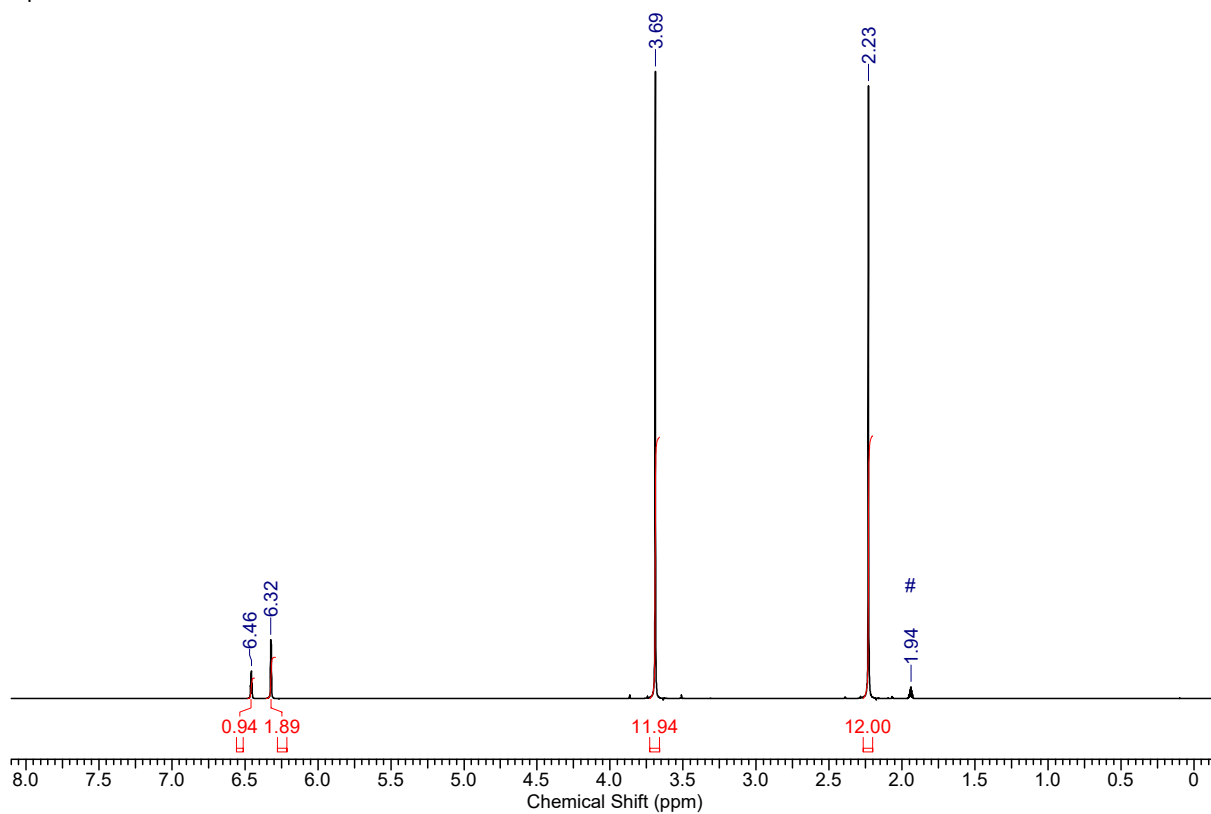


Figure S22. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #) of **5**.

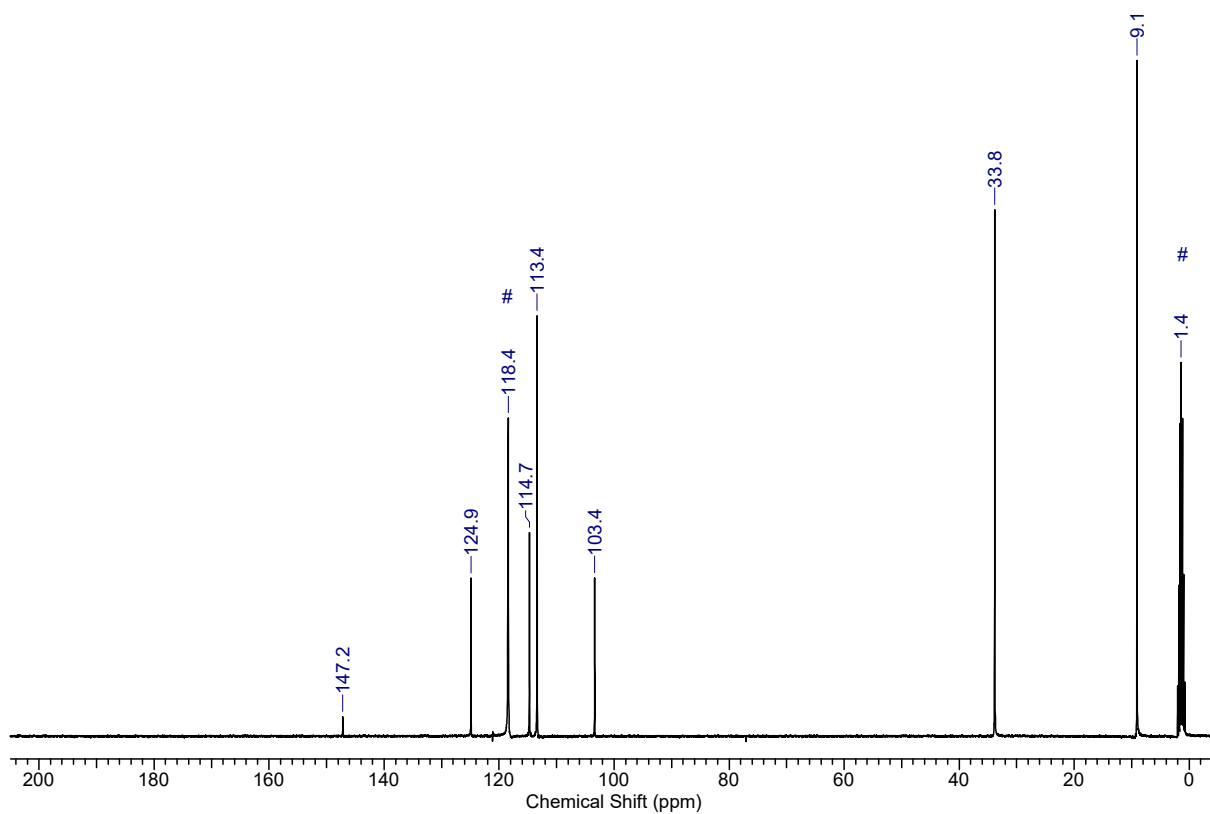


Figure S23. ^{13}C NMR spectrum (100 MHz, CD_3CN #) of **5**.

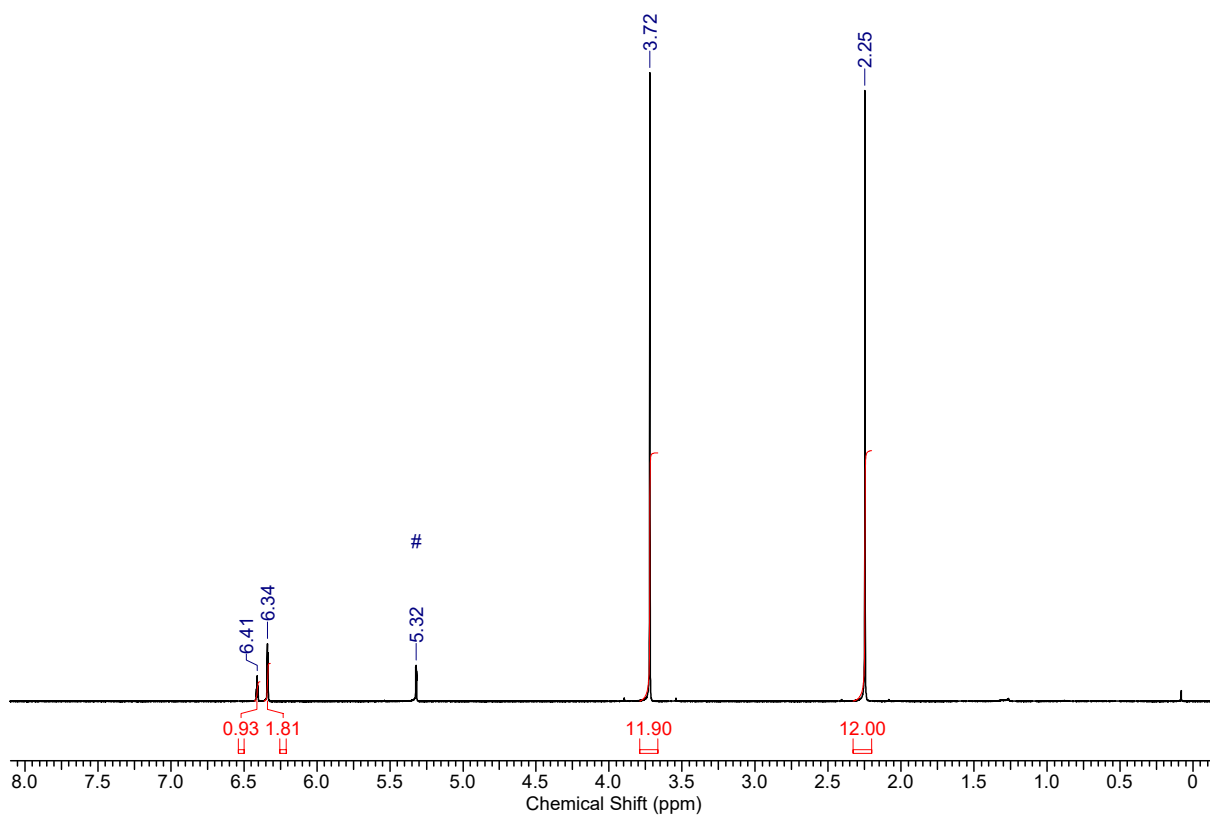


Figure S24. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) of **5**.

Spectra of 5-d₃

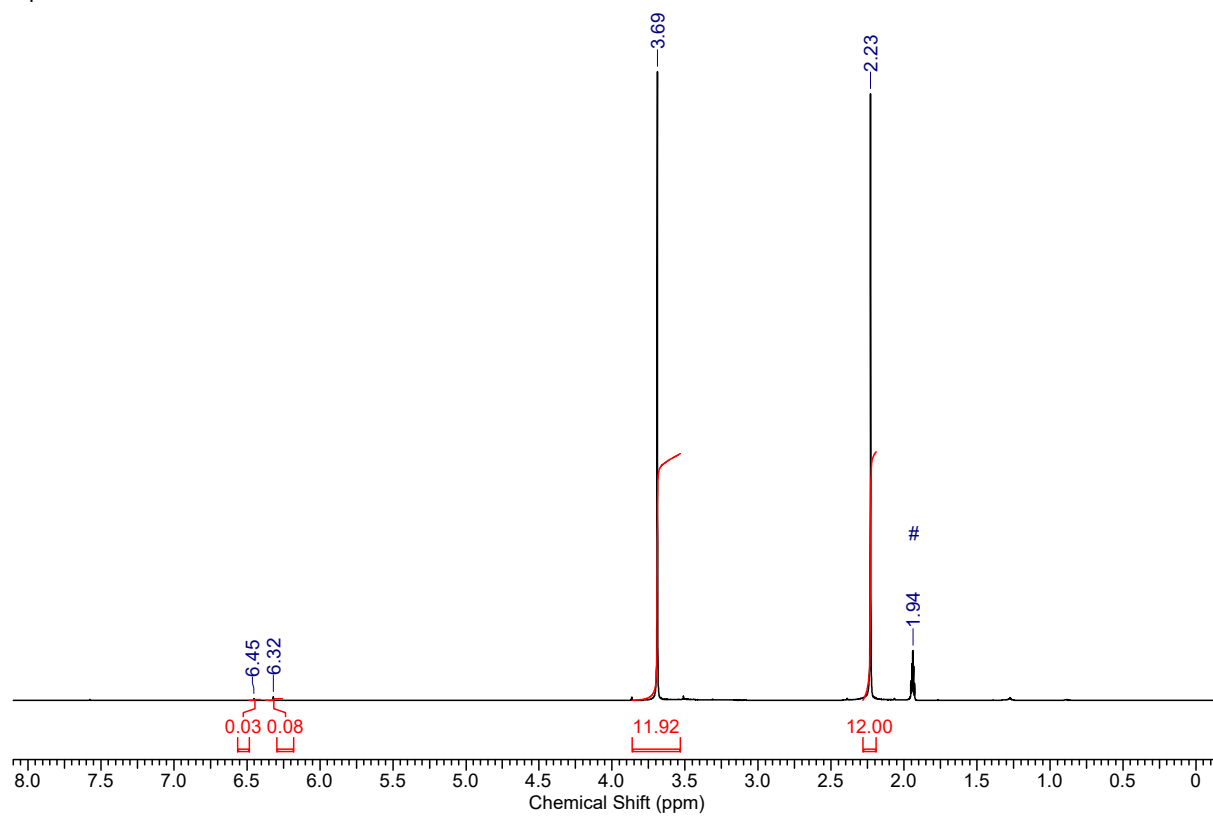


Figure S25. ¹H NMR spectrum (400 MHz, CD₃CN #) of 5-d₃.

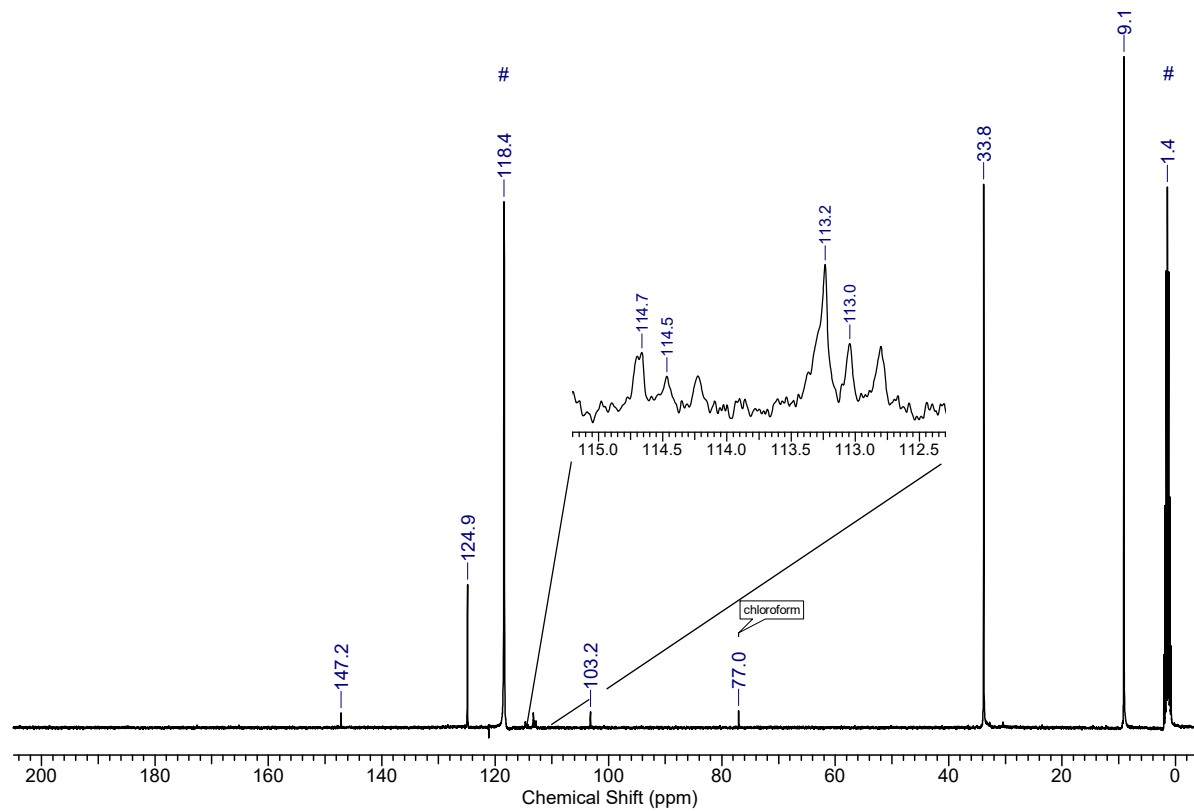


Figure S26. ¹³C NMR spectrum (100 MHz, CD₃CN #) of 5-d₃.

Spectra of 6

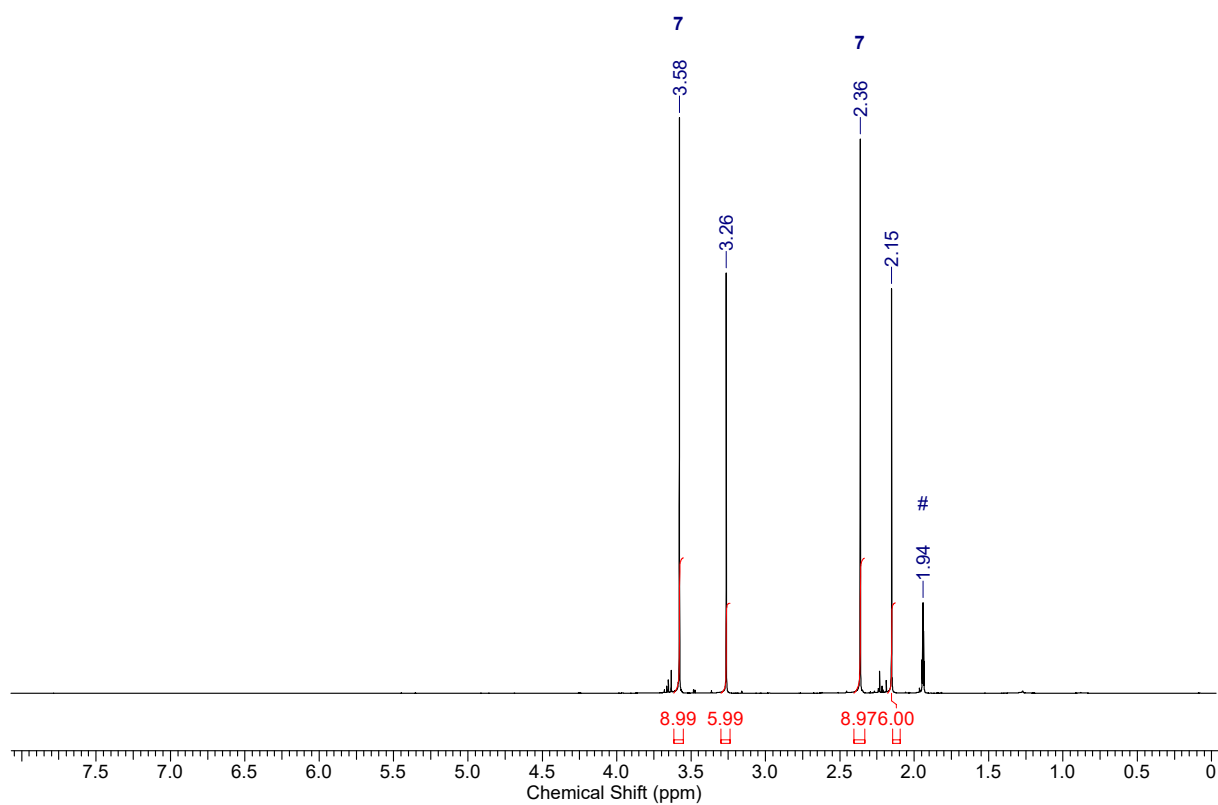


Figure S27. ¹H NMR spectrum (700 MHz, CD₃CN #) of 6 and 7.

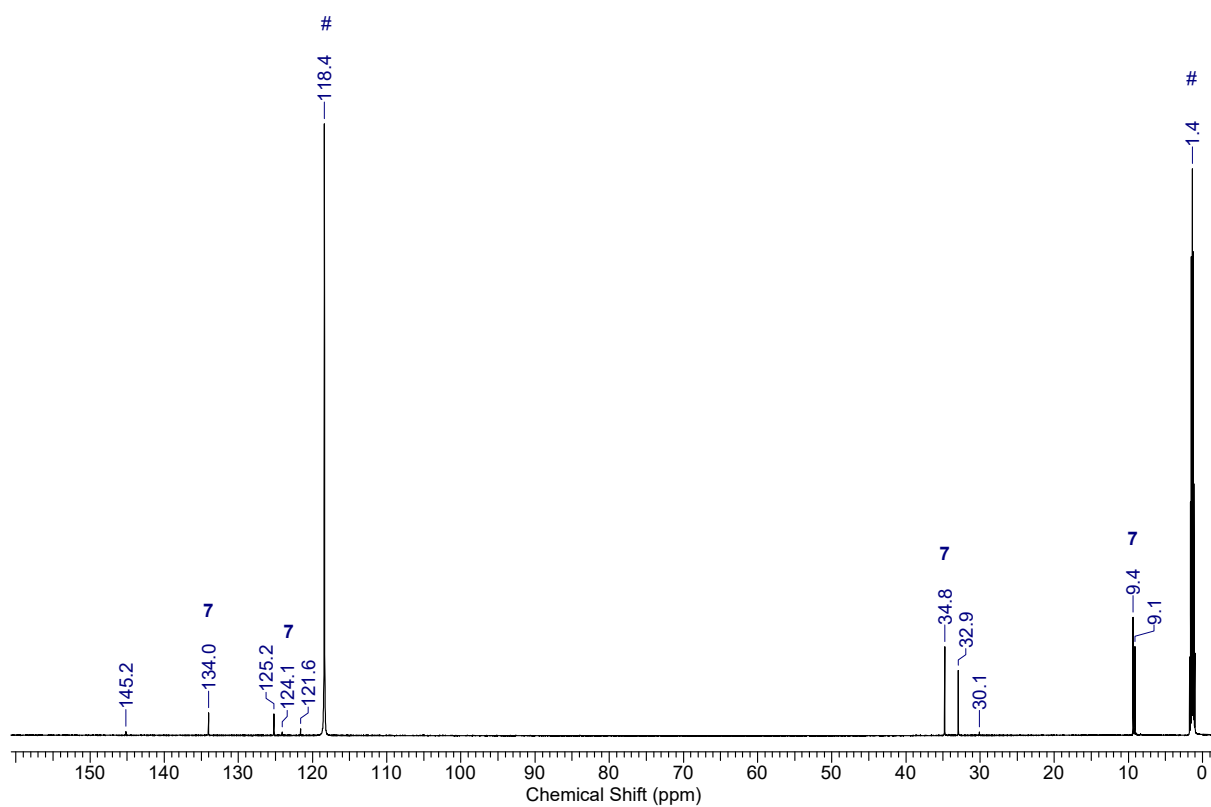


Figure S28. ¹³C NMR spectrum (176 MHz, CD₃CN #) of 6 and 7.

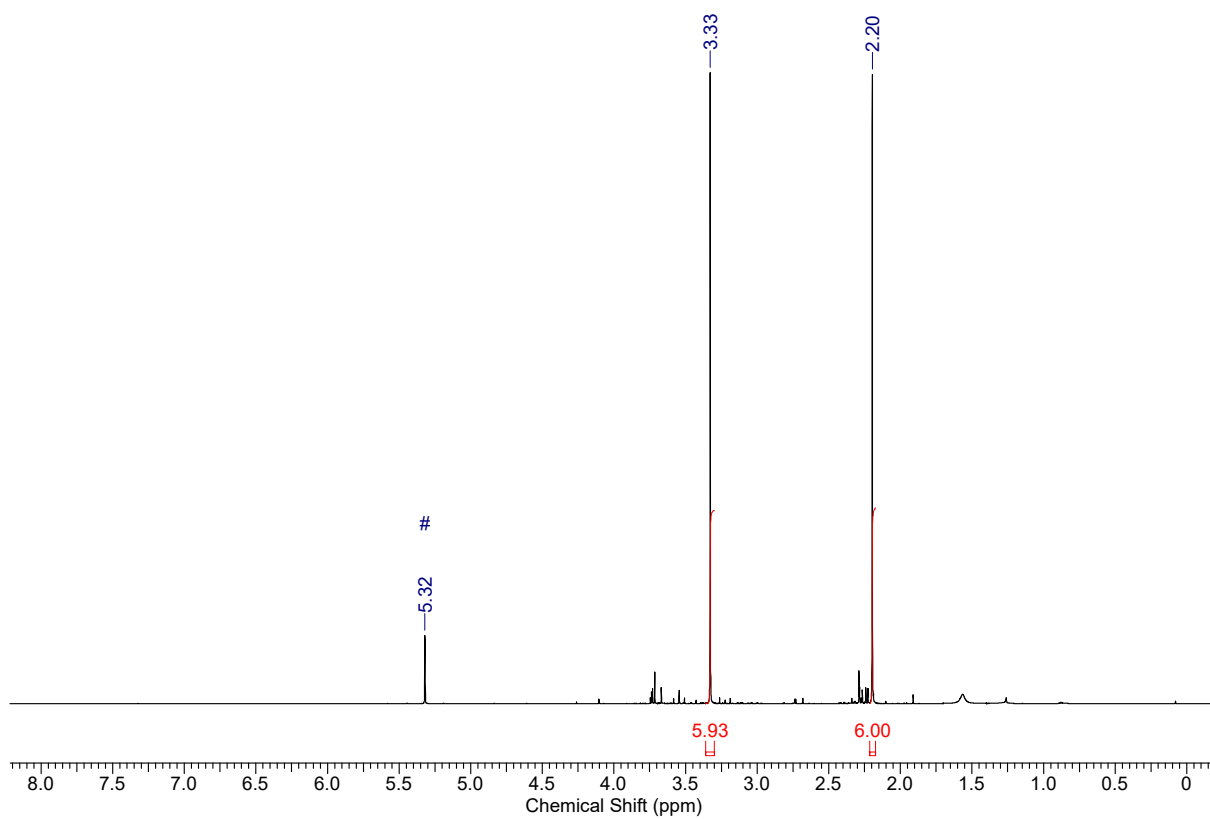


Figure S29. ^1H NMR spectrum (700 MHz, CD_2Cl_2 #) of **6**.

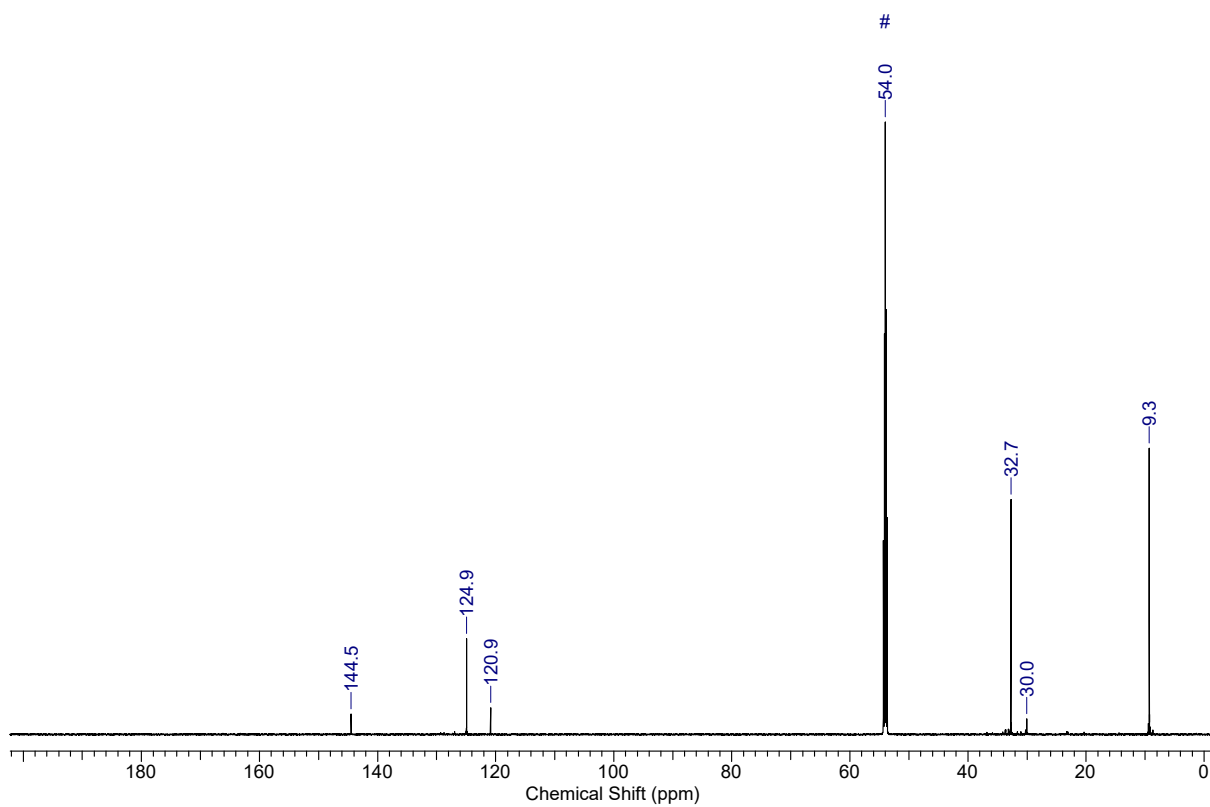


Figure S30. ^{13}C NMR spectrum (176 MHz, CD_2Cl_2 #) of **6**.

Spectra of 7

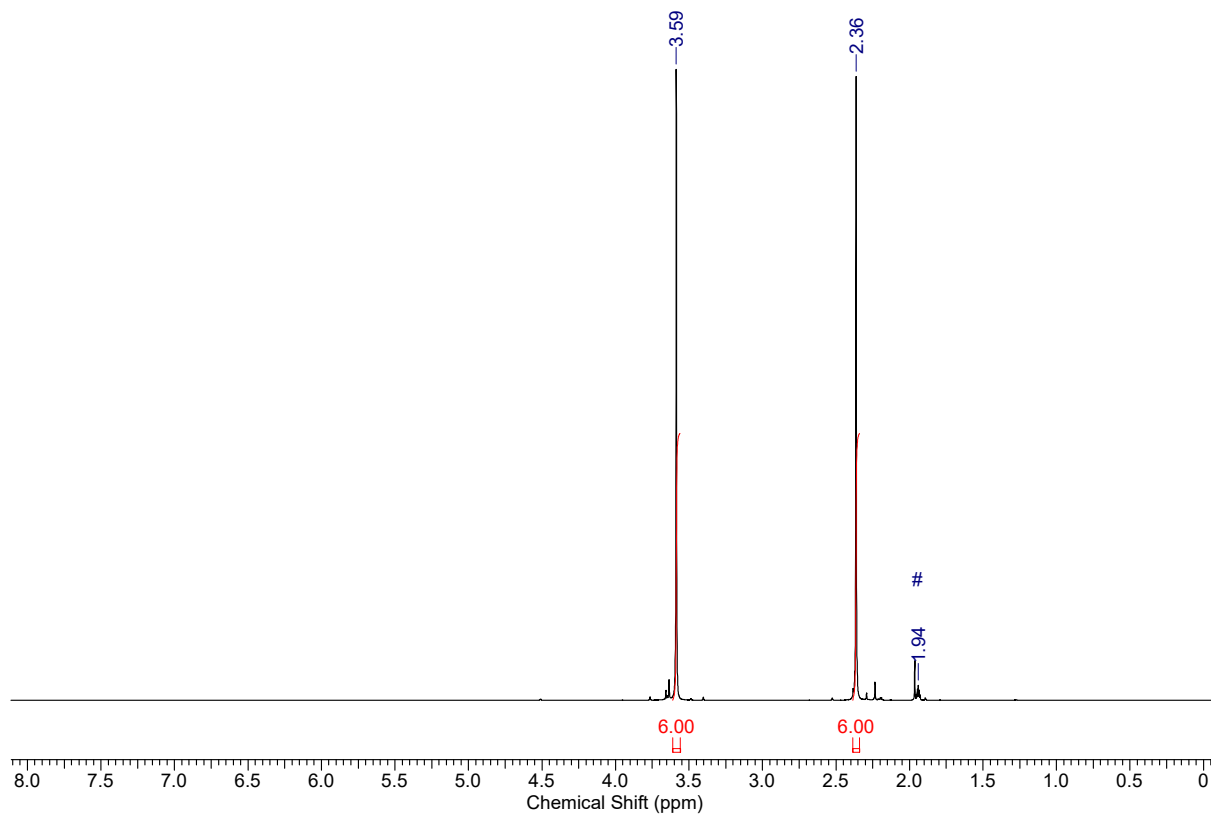


Figure S31. ¹H NMR spectrum (400 MHz, CD₃CN #) of 7.

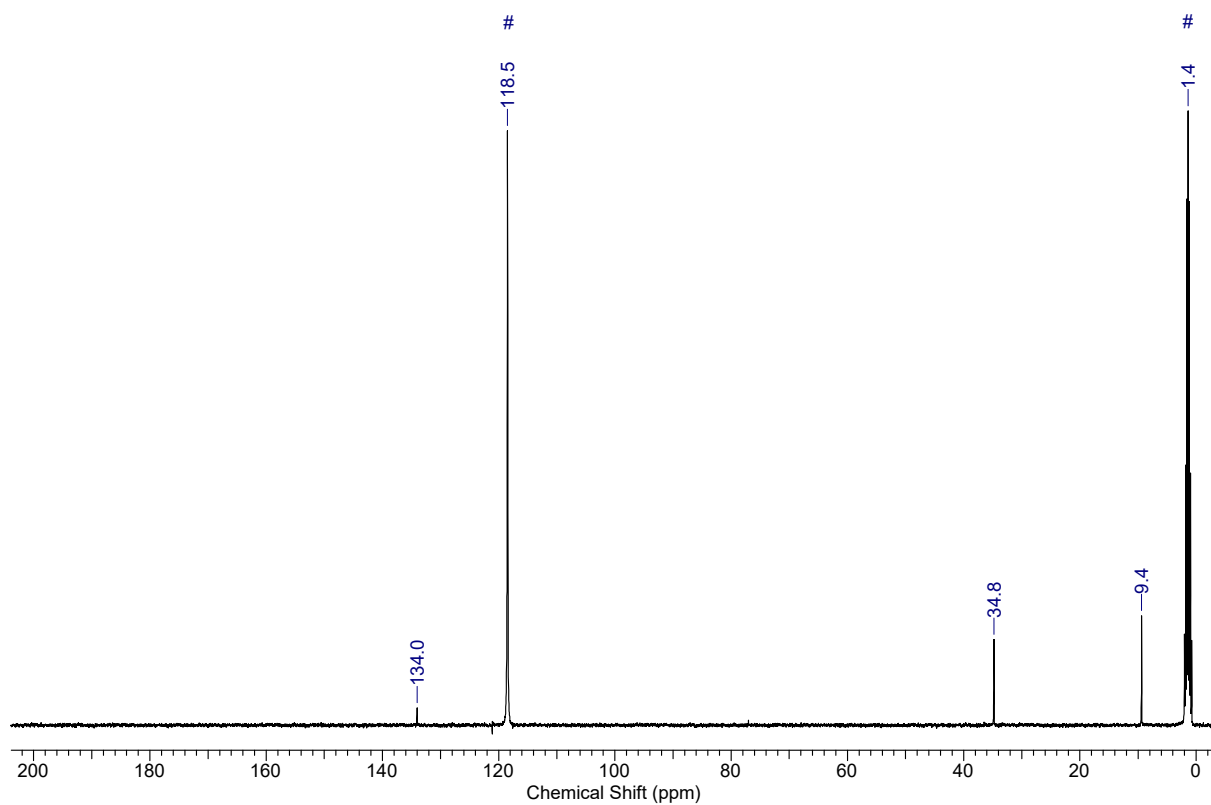


Figure S32. ¹³C NMR spectrum (100 MHz, CD₃CN #) of 7.

Spectra of 9

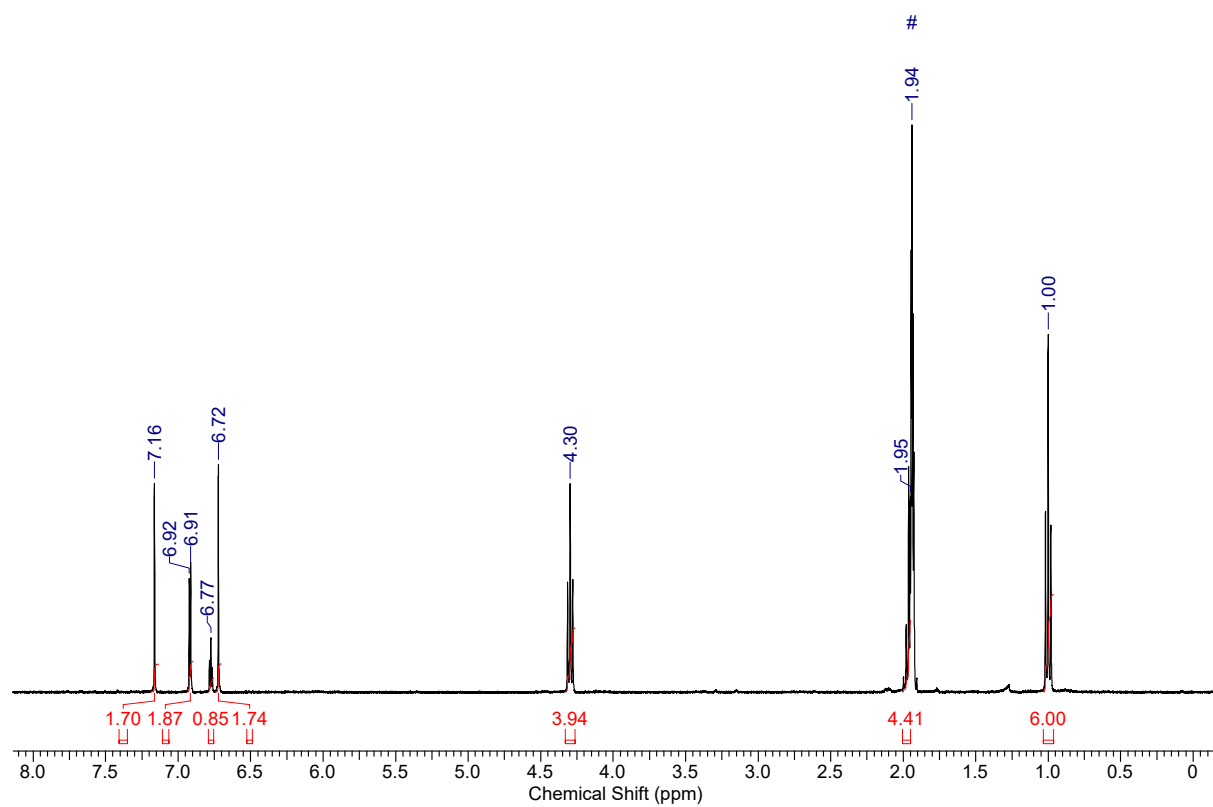


Figure S33. ¹H NMR spectrum (400 MHz, CD₃CN #) of 9.

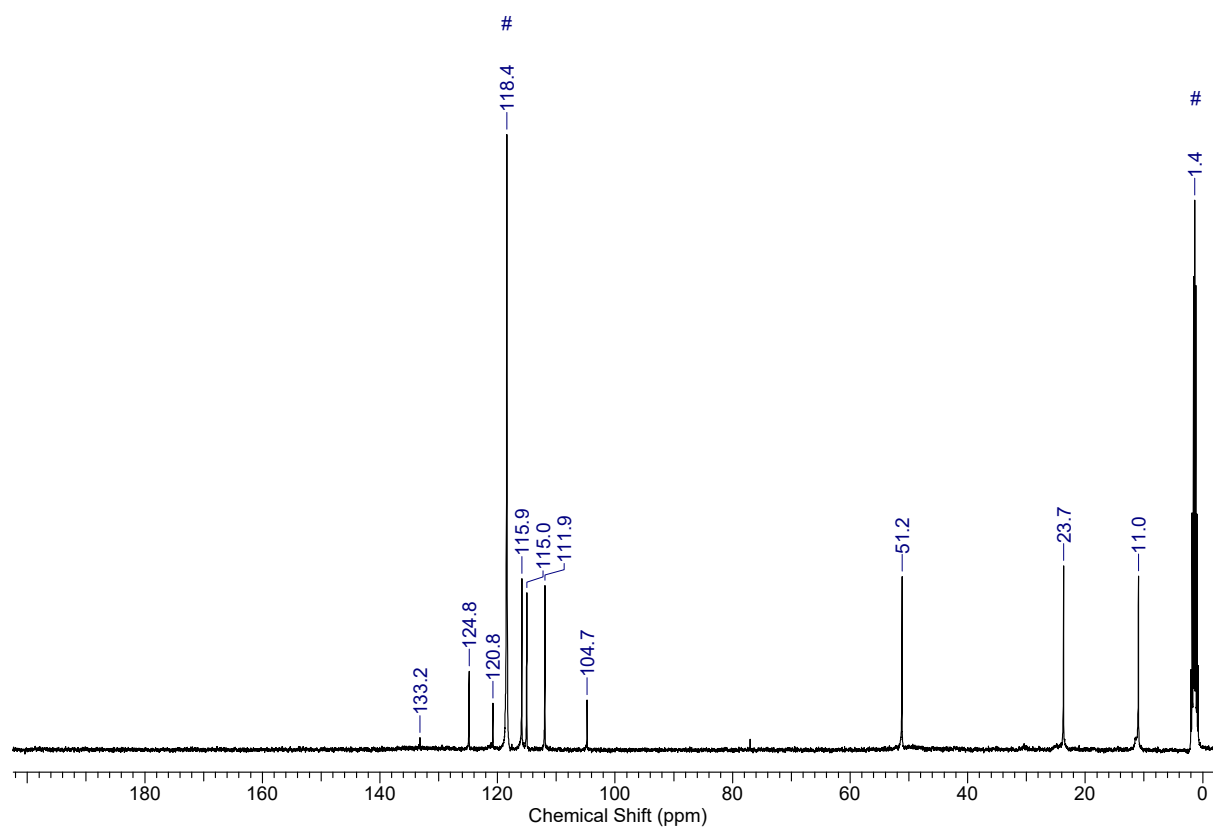


Figure S34. ¹³C NMR spectrum (100 MHz, CD₃CN #) of 9.

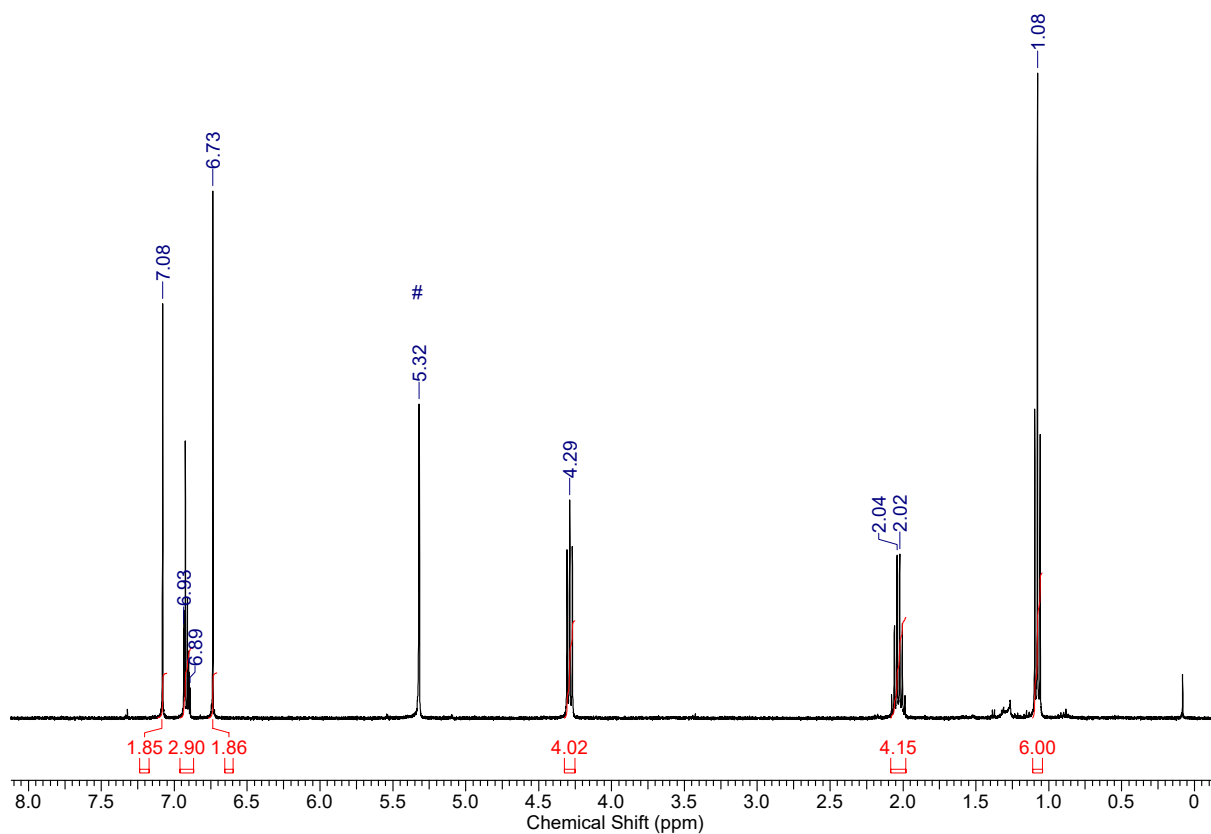


Figure S35. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) of **9**.

Spectra of **9-d₂**

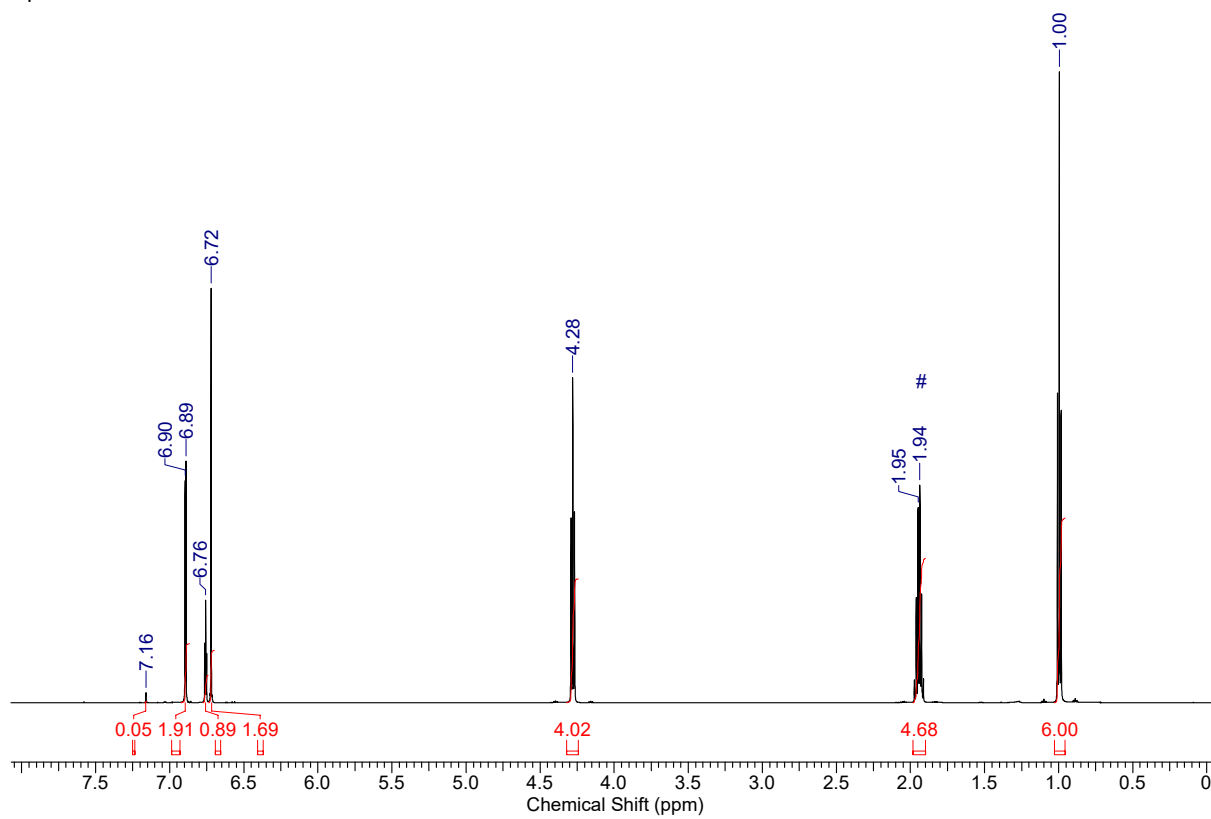


Figure S36. ^1H NMR spectrum (600 MHz, CD_2Cl_2 #) of **9-d₂**.

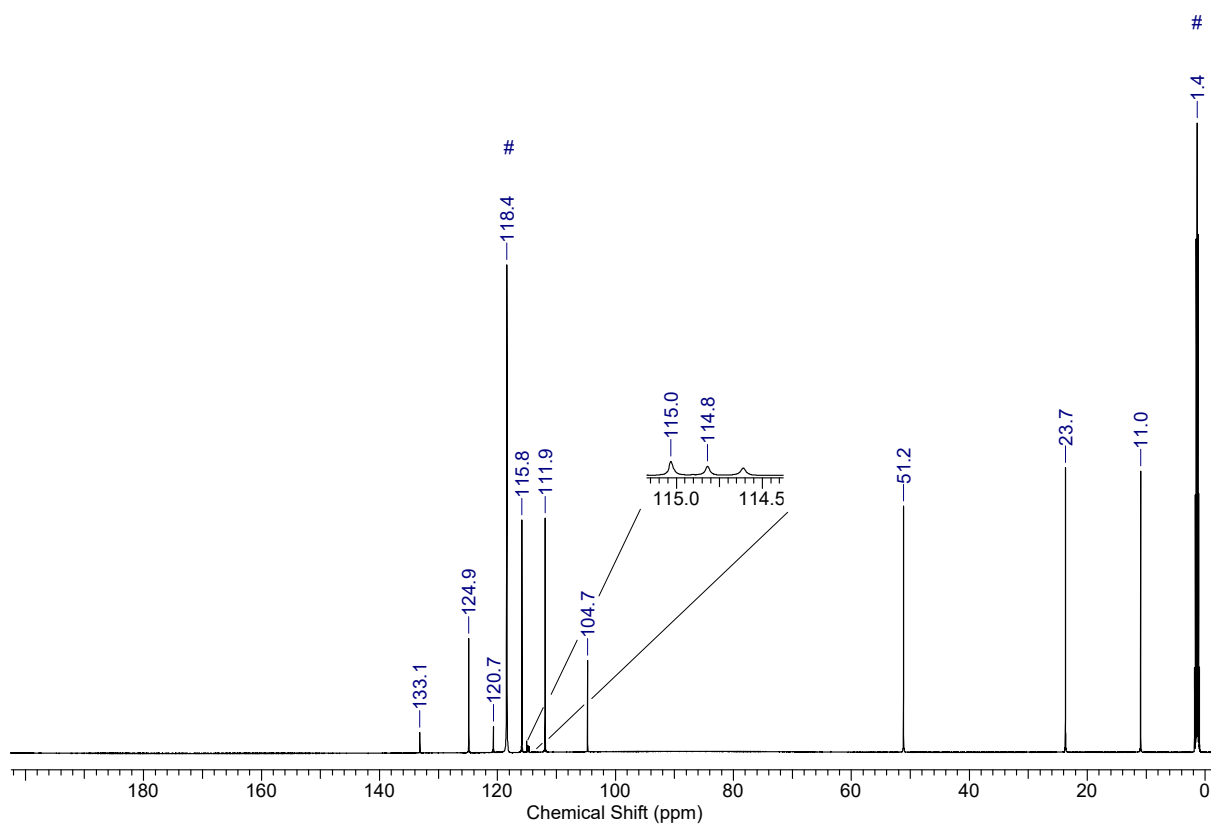


Figure S37. ^{13}C NMR spectrum (151 MHz, CD_3CN #) of **9-d₂**.

Spectra of **12** and **13**

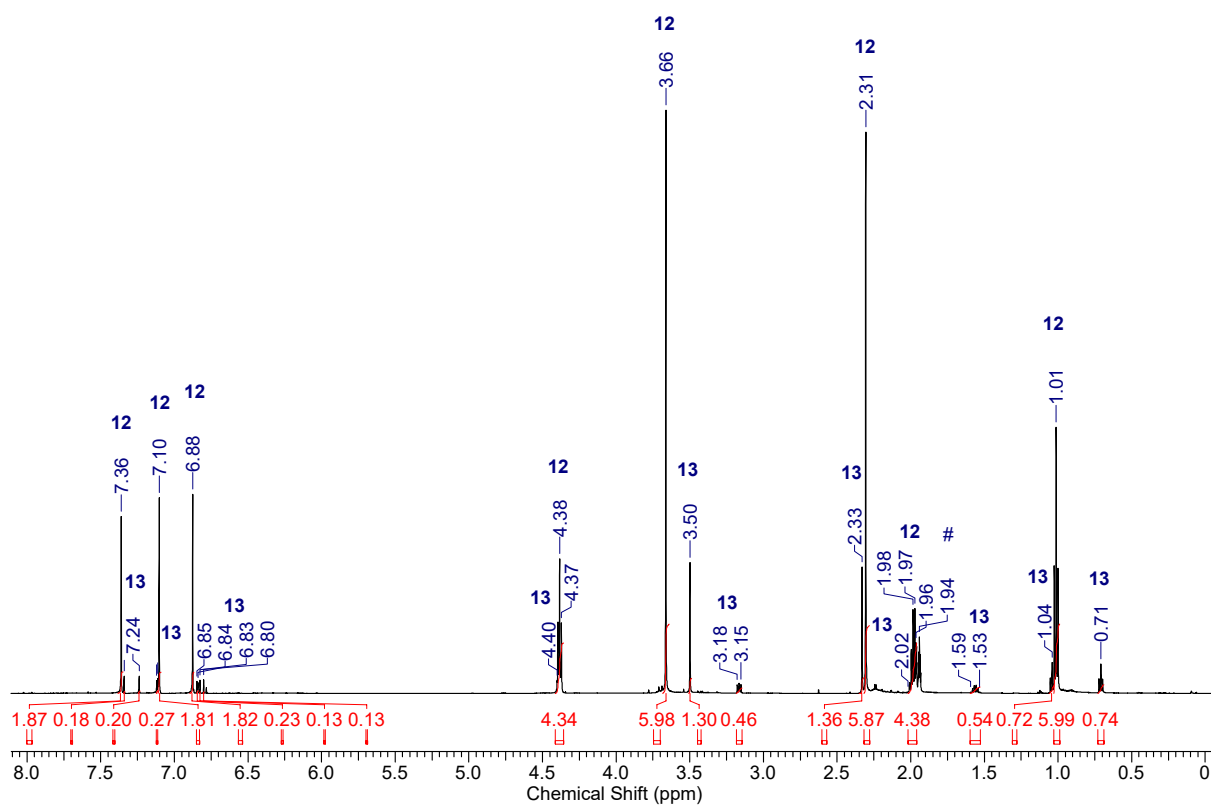


Figure S38. ^1H NMR spectrum (600 MHz, CD_3CN #) of **12** and **13**.

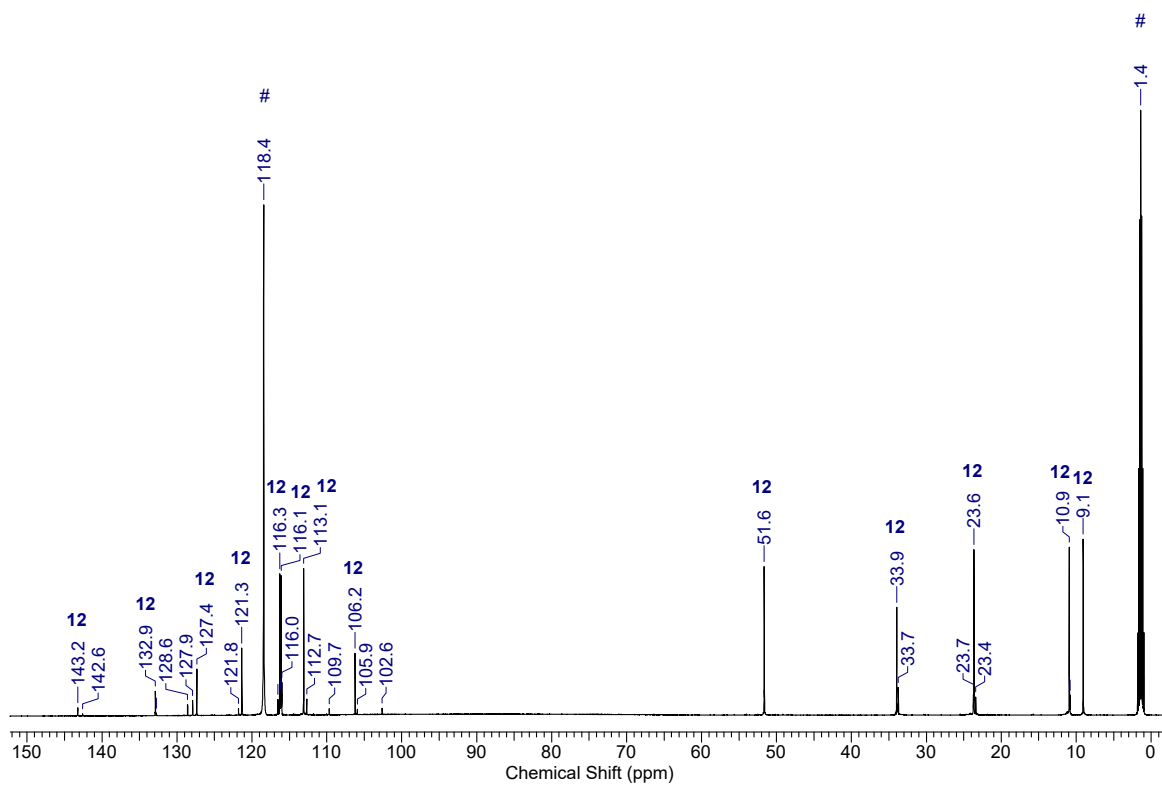


Figure S39. ^{13}C NMR spectrum (151 MHz, CD_3CN #) of **12** and **13**.

Spectra of **12-d₂** and **13-d₂**

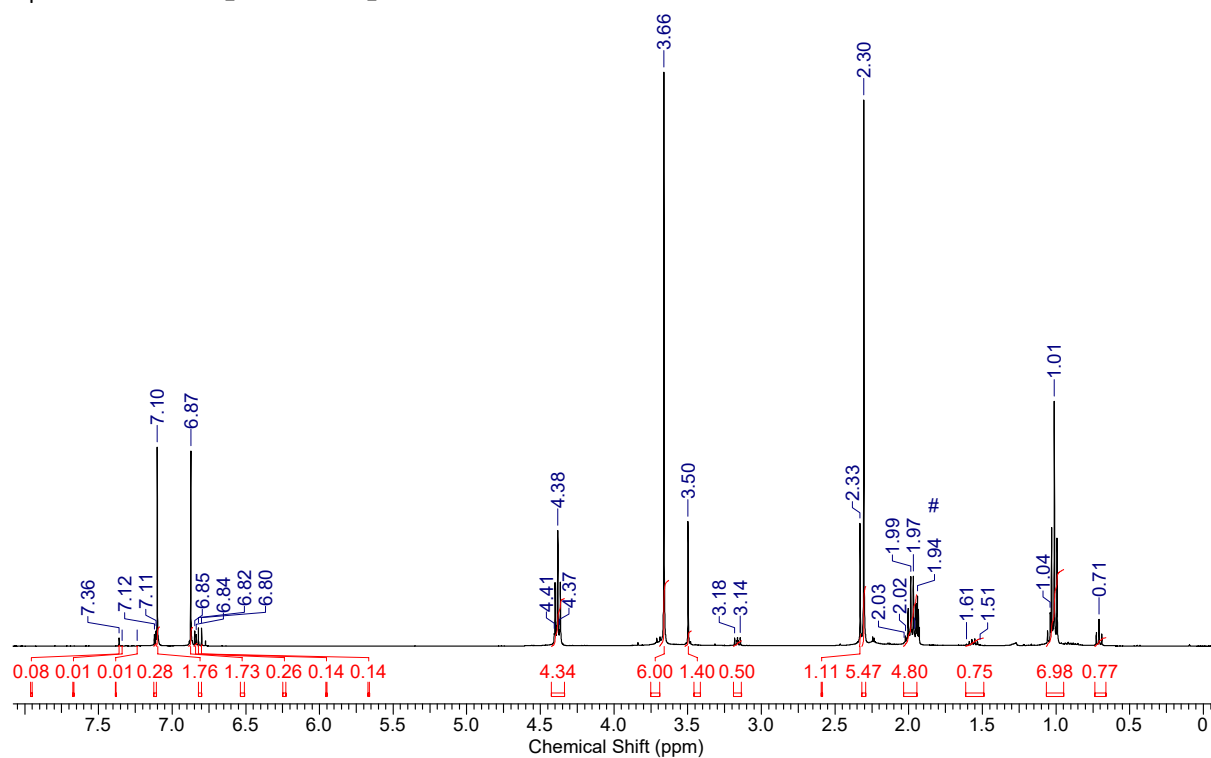


Figure S40. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #) of **12-d₂** and **13-d₂**.

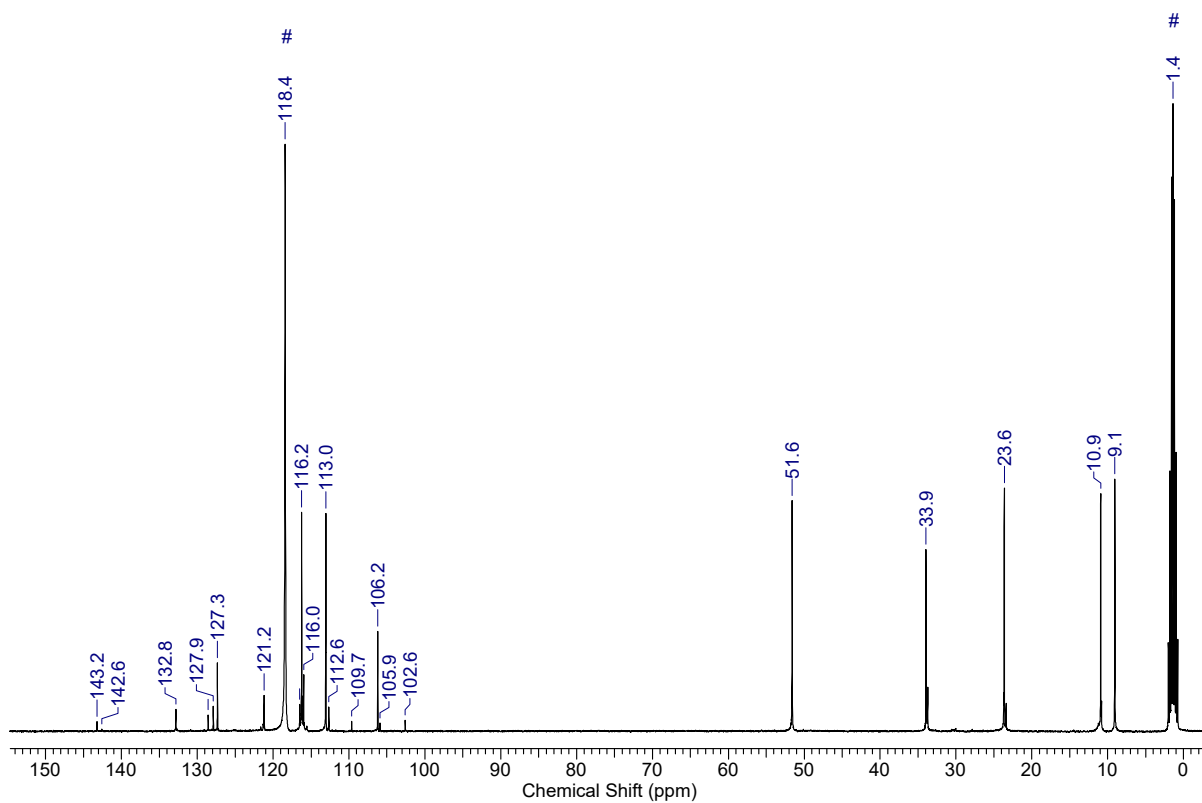


Figure S41. ^{13}C NMR spectrum (100 MHz, CD_3CN #) of **12-d₂** and **13-d₂**.

Spectra of **15**

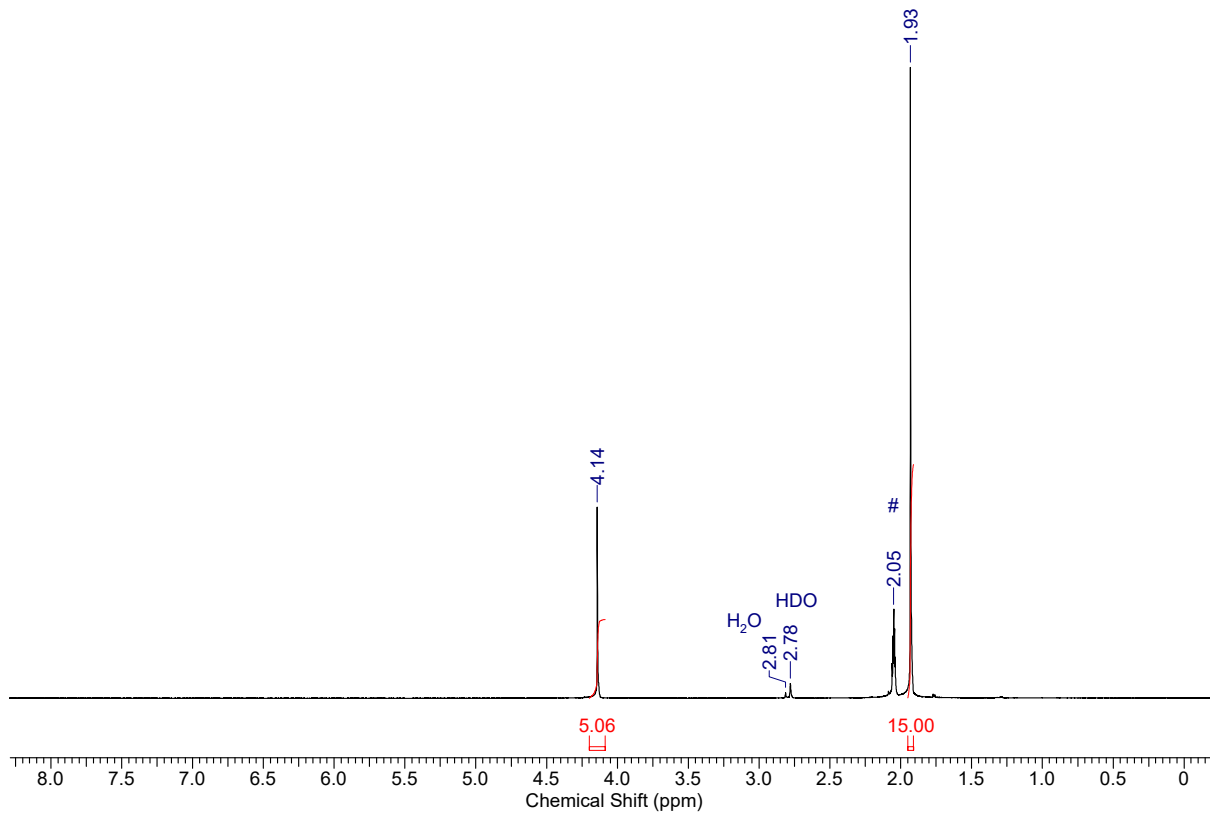


Figure S42: ^1H NMR spectrum (400 MHz, acetone- d_6 #) of **15**.

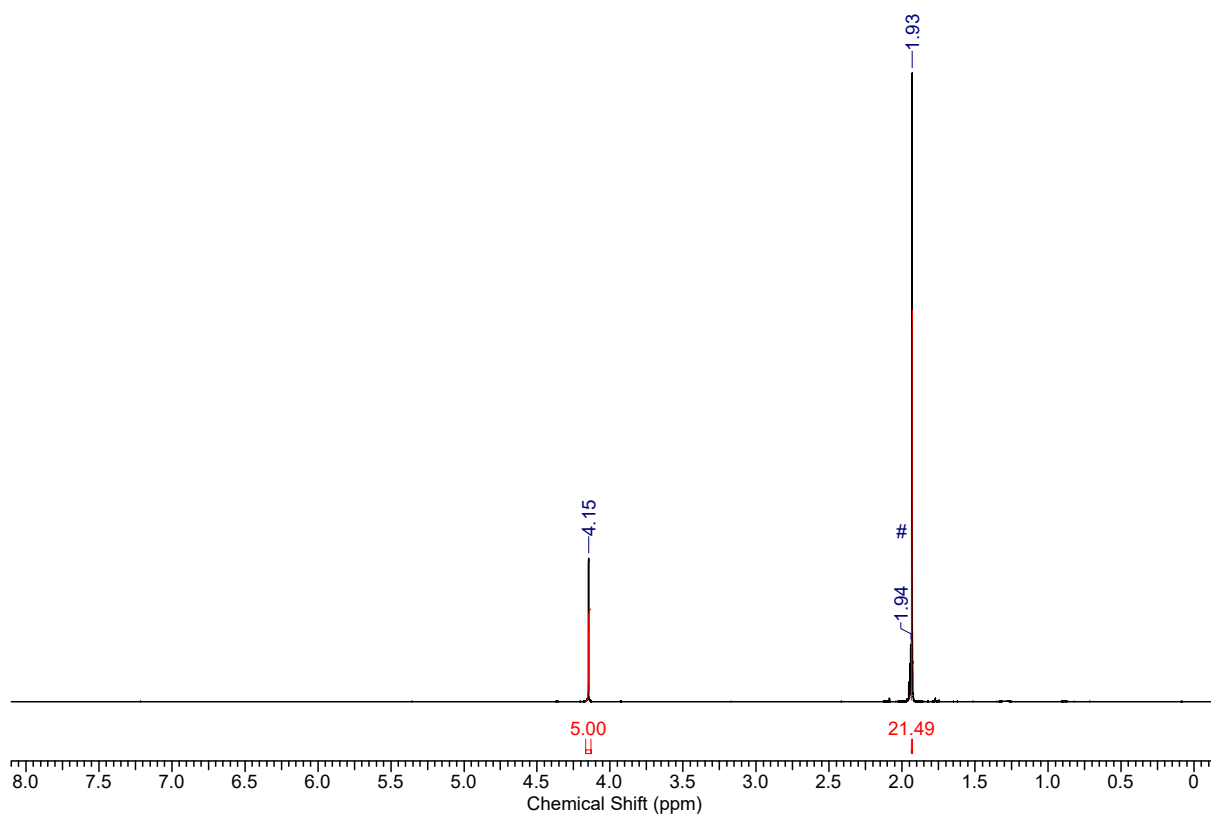


Figure S43: ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #) of **15**.

Spectra of **16**

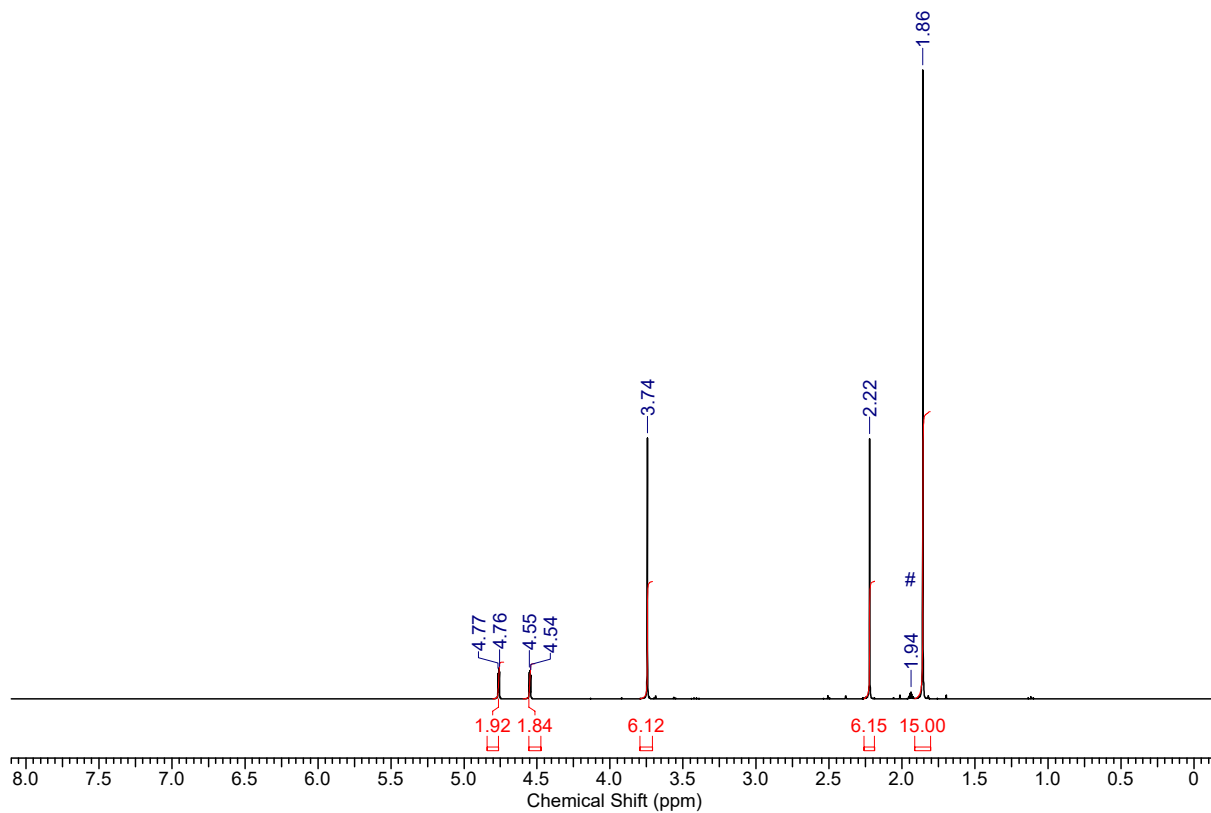


Figure S44: ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #) of **16**.

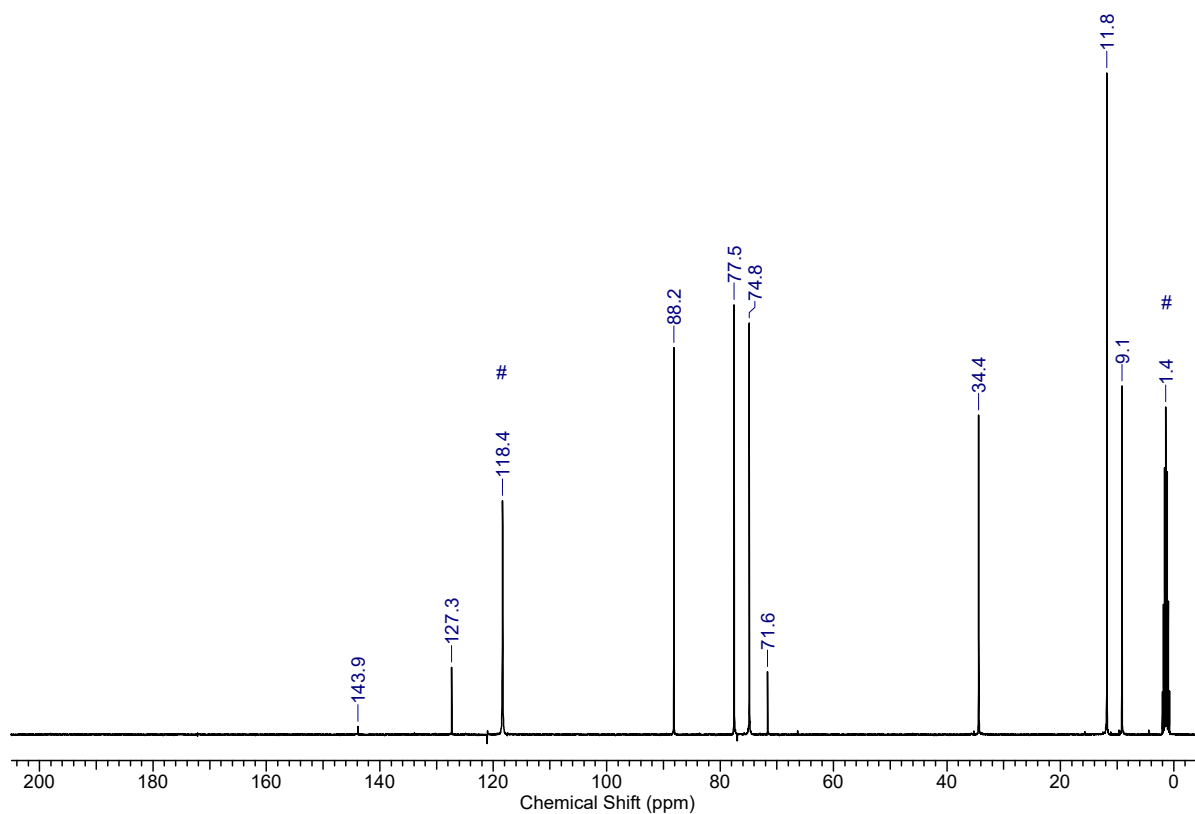


Figure S45: ^{13}C NMR spectrum (100 MHz, CD_3CN #) of **16**.

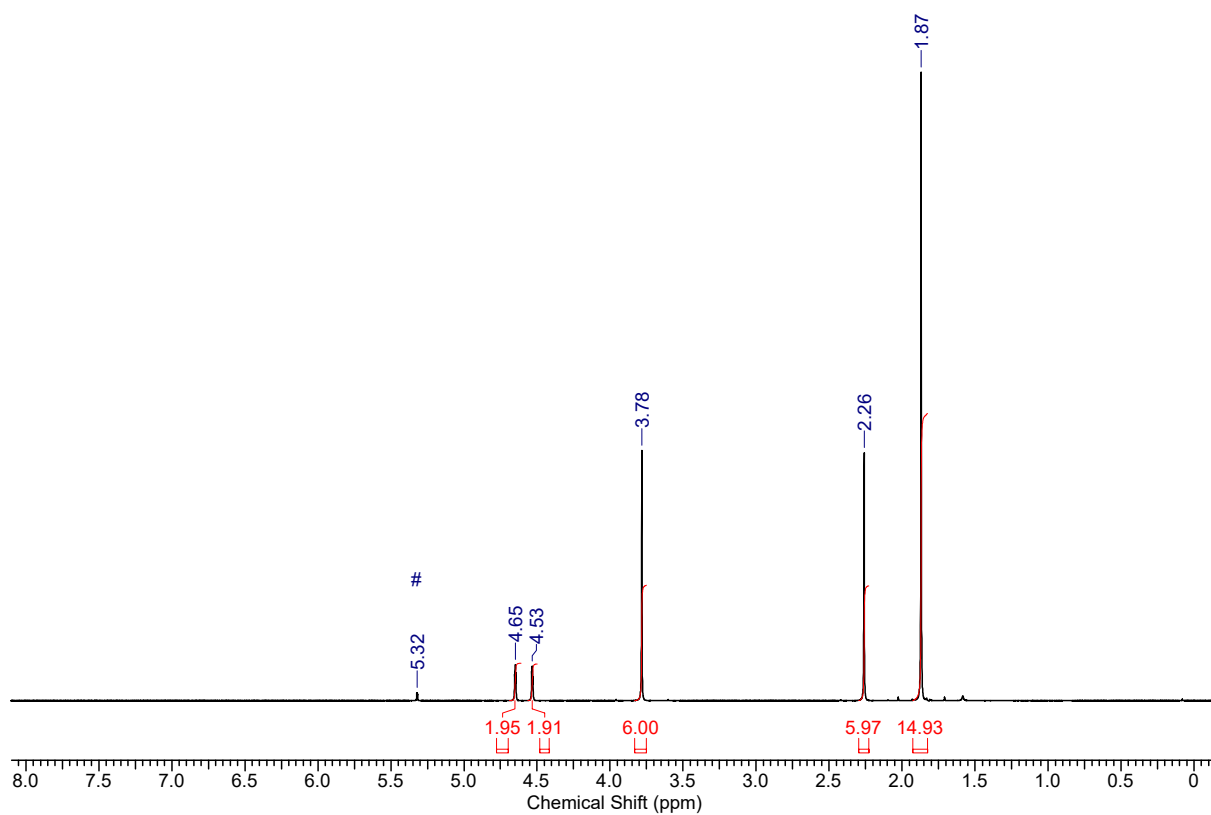


Figure S46: ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) of **16**.

Spectra of 17

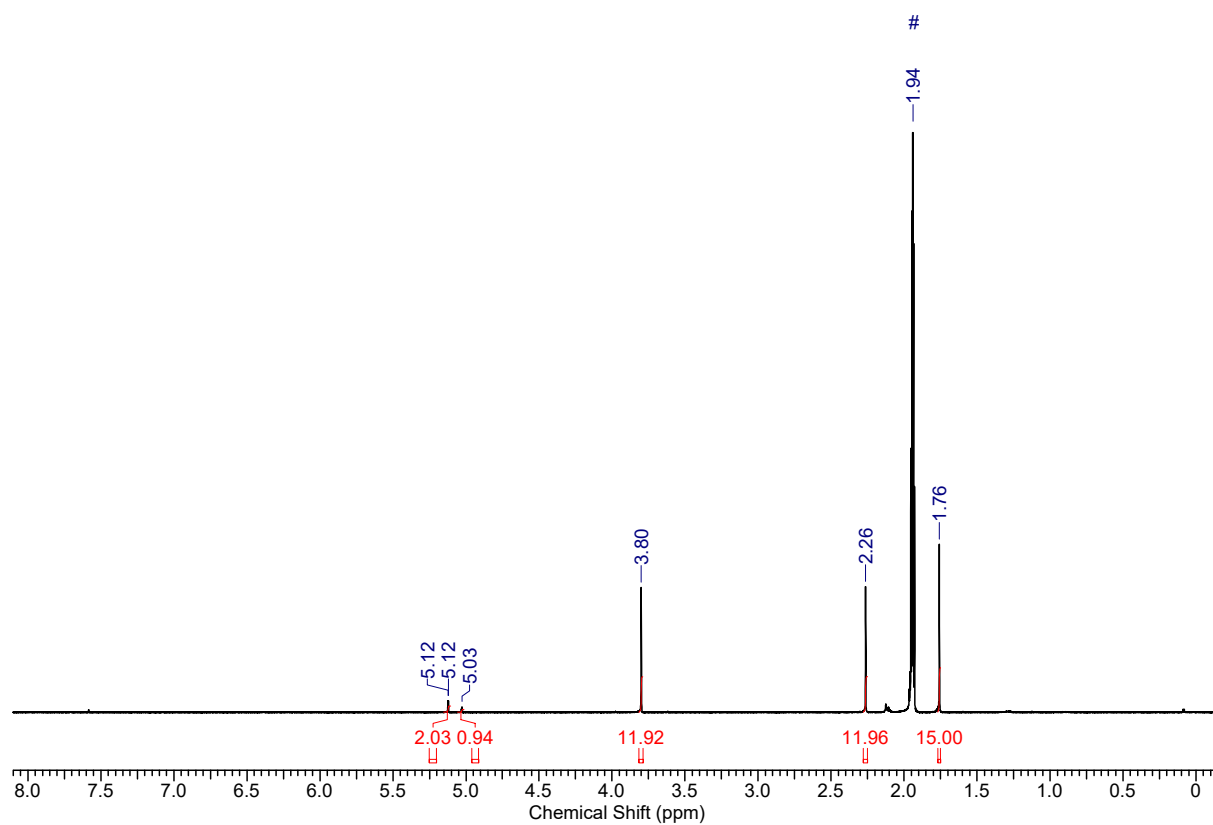


Figure S47: ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #) of **17**.

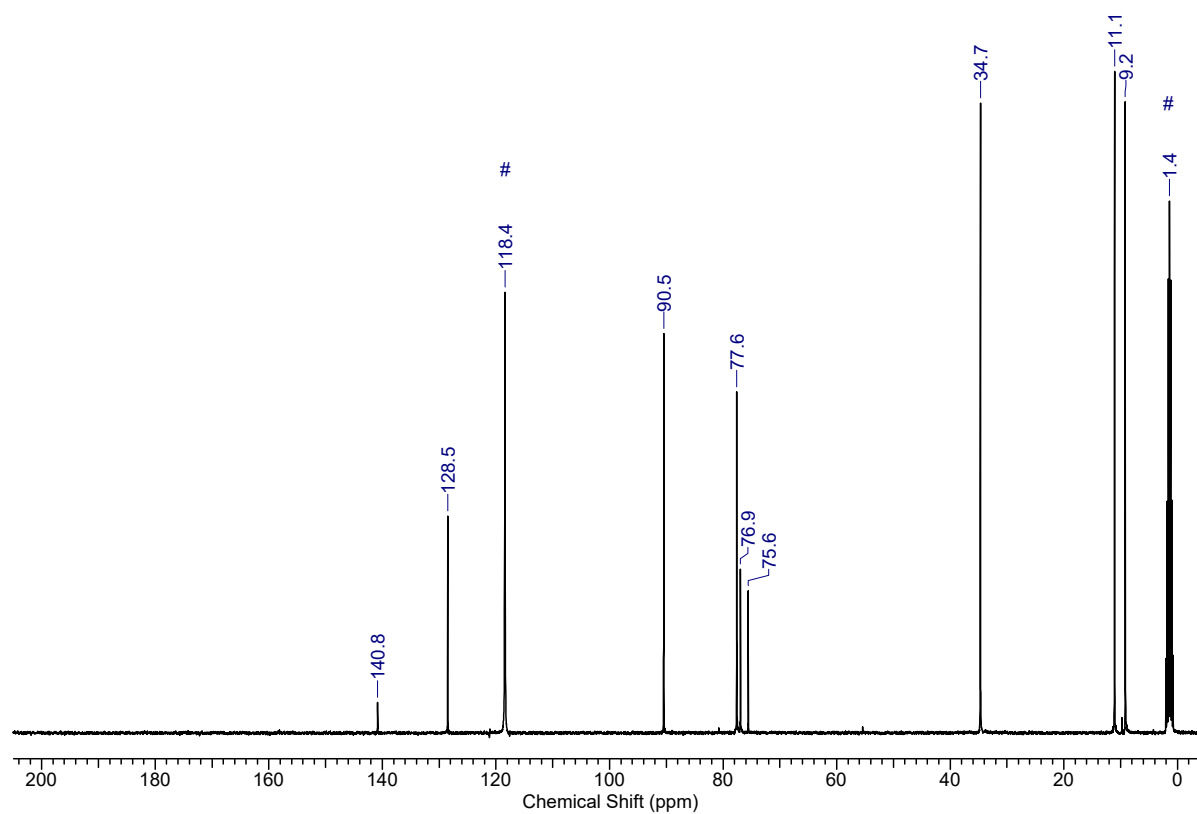


Figure S48: ^{13}C NMR spectrum (100 MHz, CD_3CN #) of **17**.

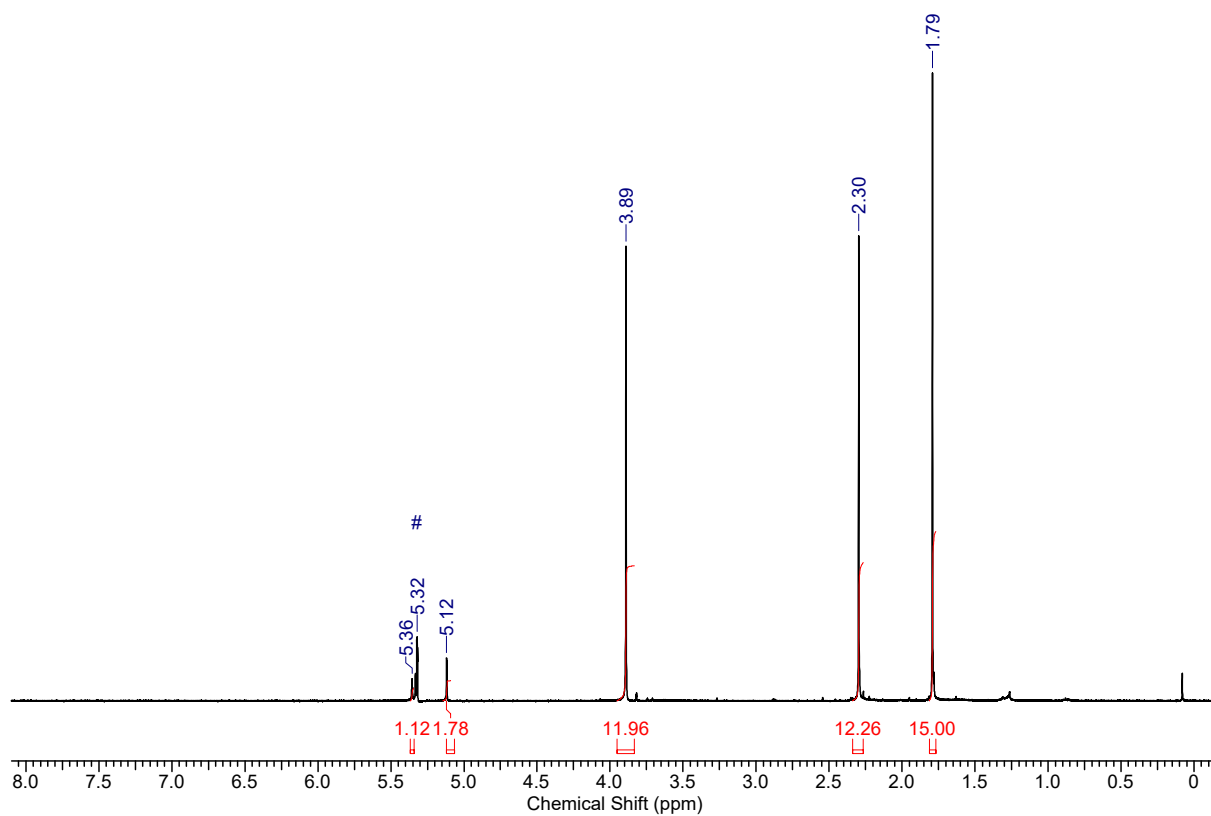


Figure S49: ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) of **17**.

Spectra of **18**

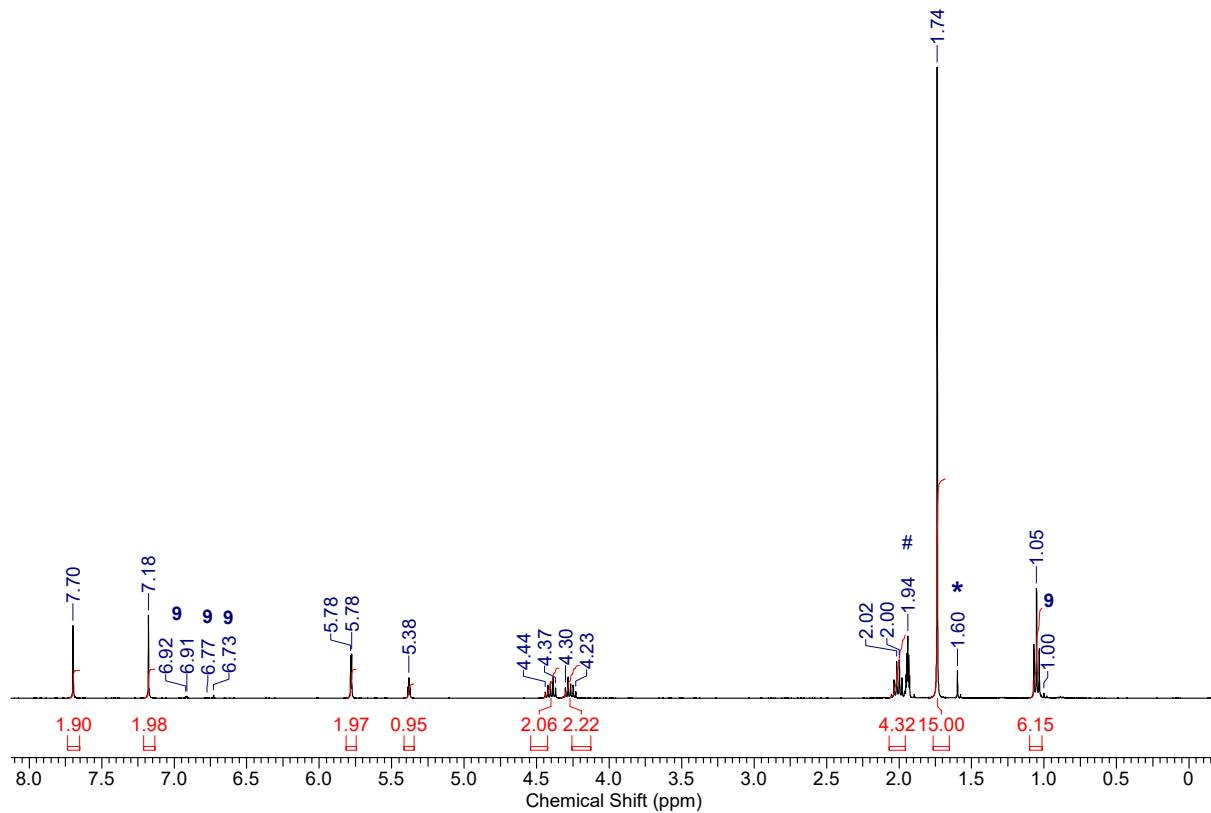


Figure S50. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #) of **18** and formed **9** and $[\text{RuCp}^*(\text{CD}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)^-$.

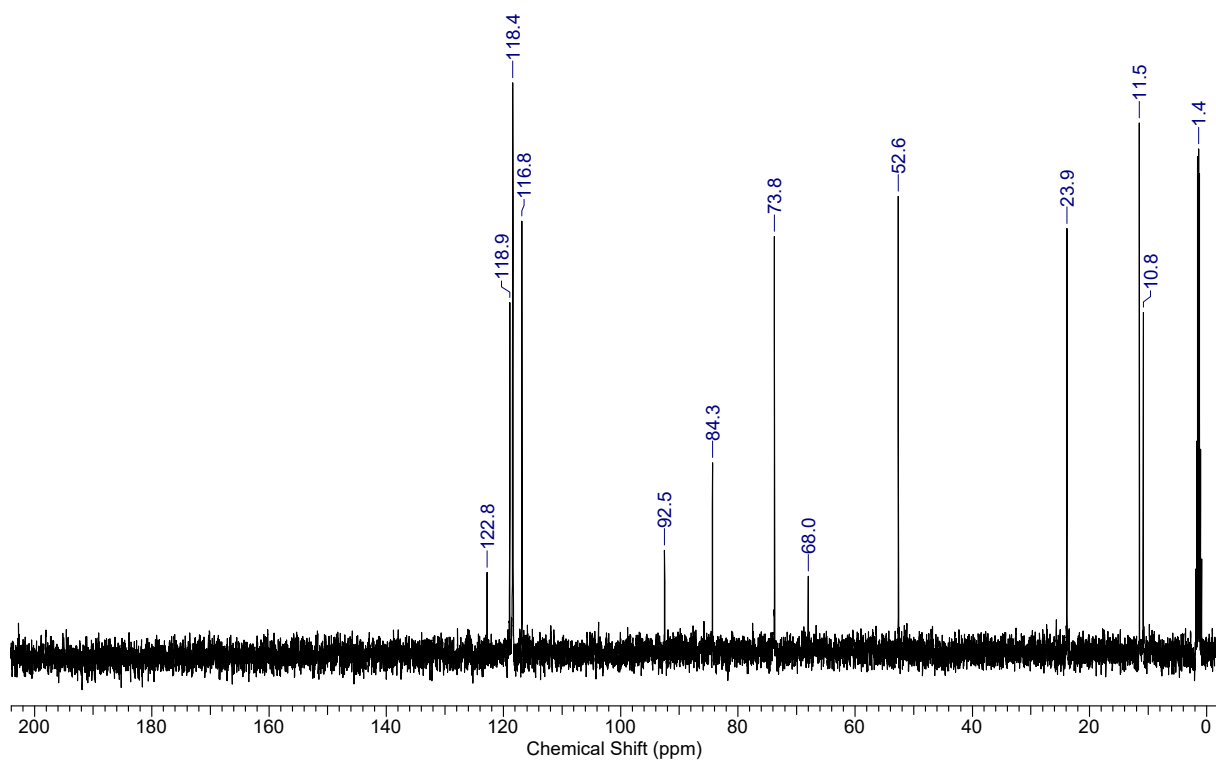


Figure S51. ^{13}C NMR spectrum (100 MHz, CD_3CN #) of **18**.

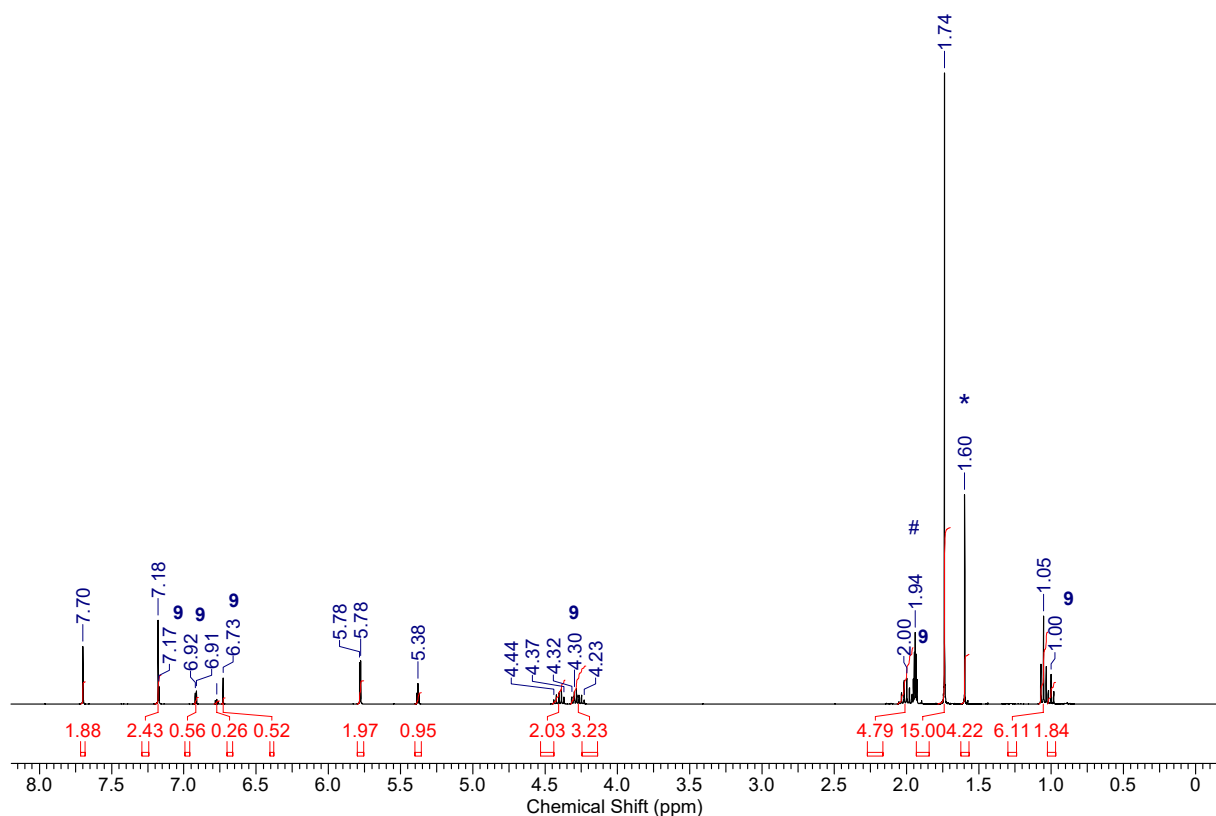


Figure S52. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #) of the chemical equilibrium of **18** and **9** and $[\text{RuCp}^*(\text{CD}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)^*$.

Spectra of 19

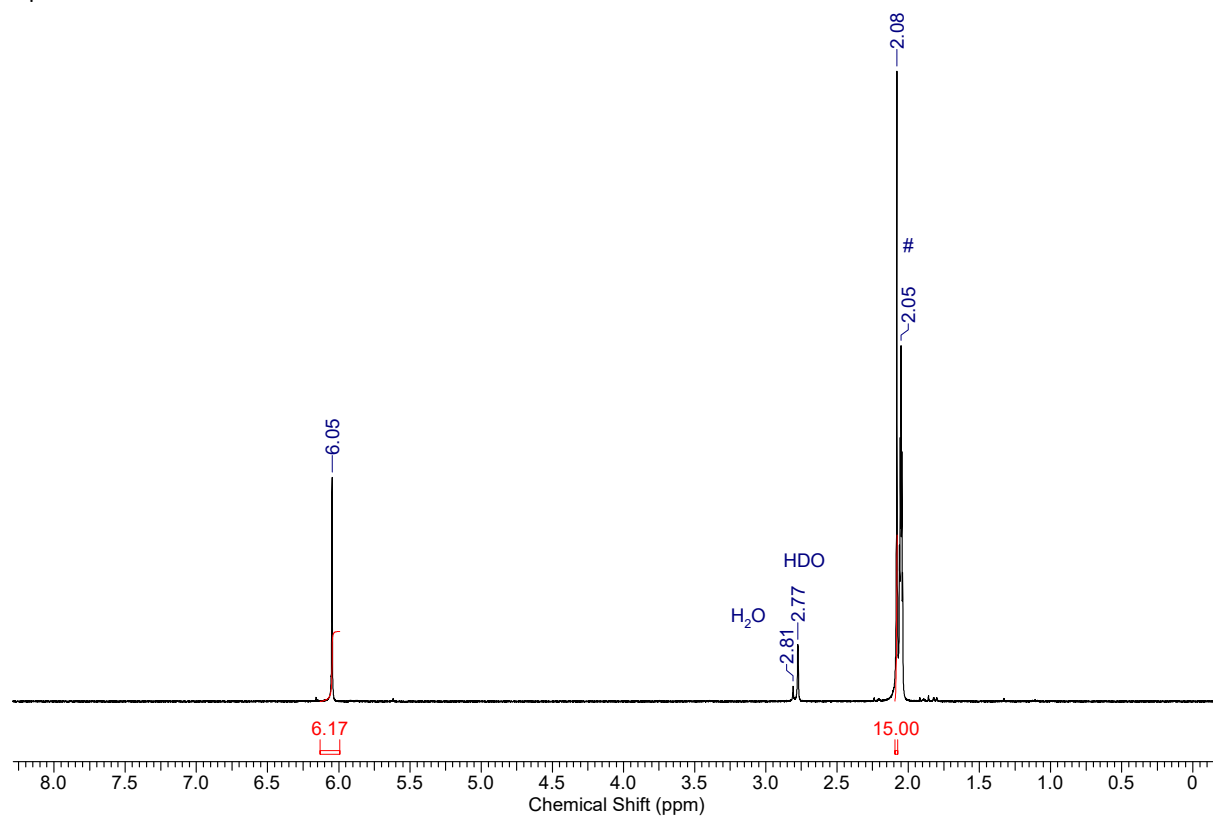


Figure S53. ^1H NMR spectrum (400 MHz, acetone- d_6 #) of 19.

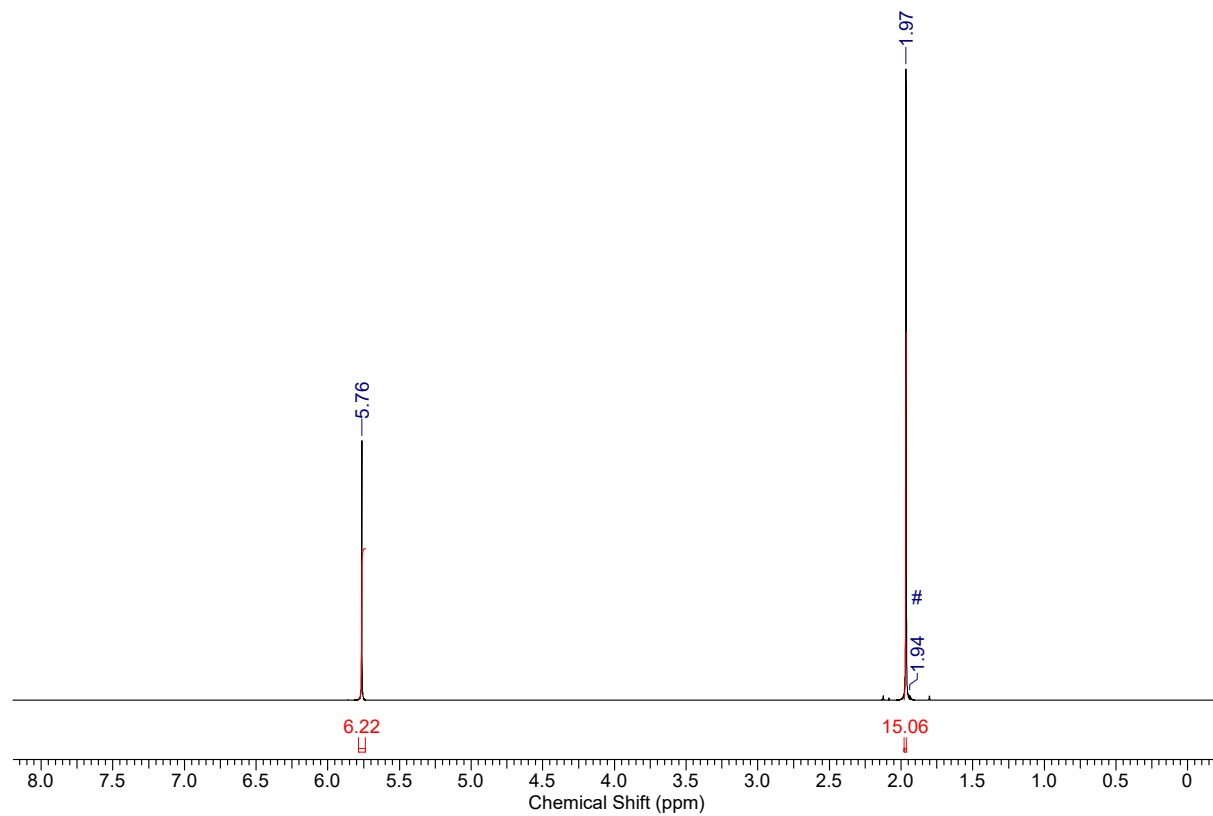


Figure S54. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #) of 19.

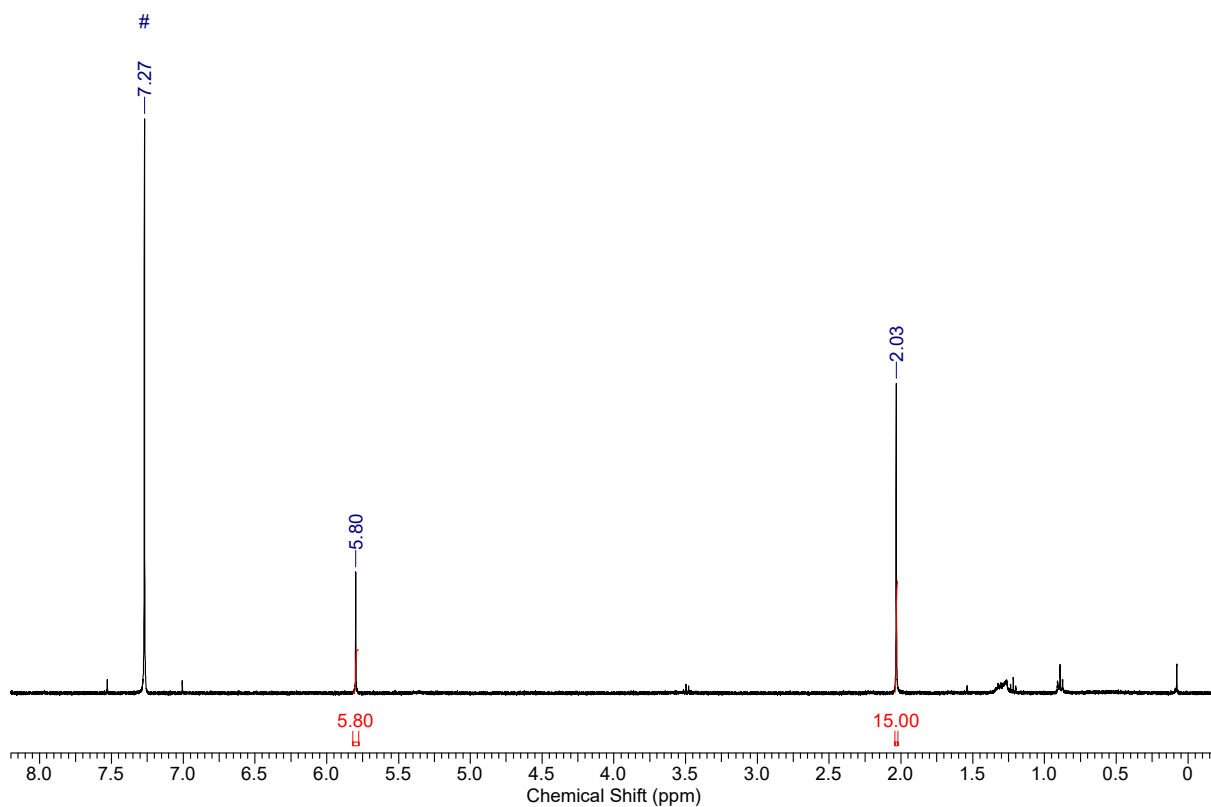


Figure S55. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3 #) of **19**.

Spectra of **20**

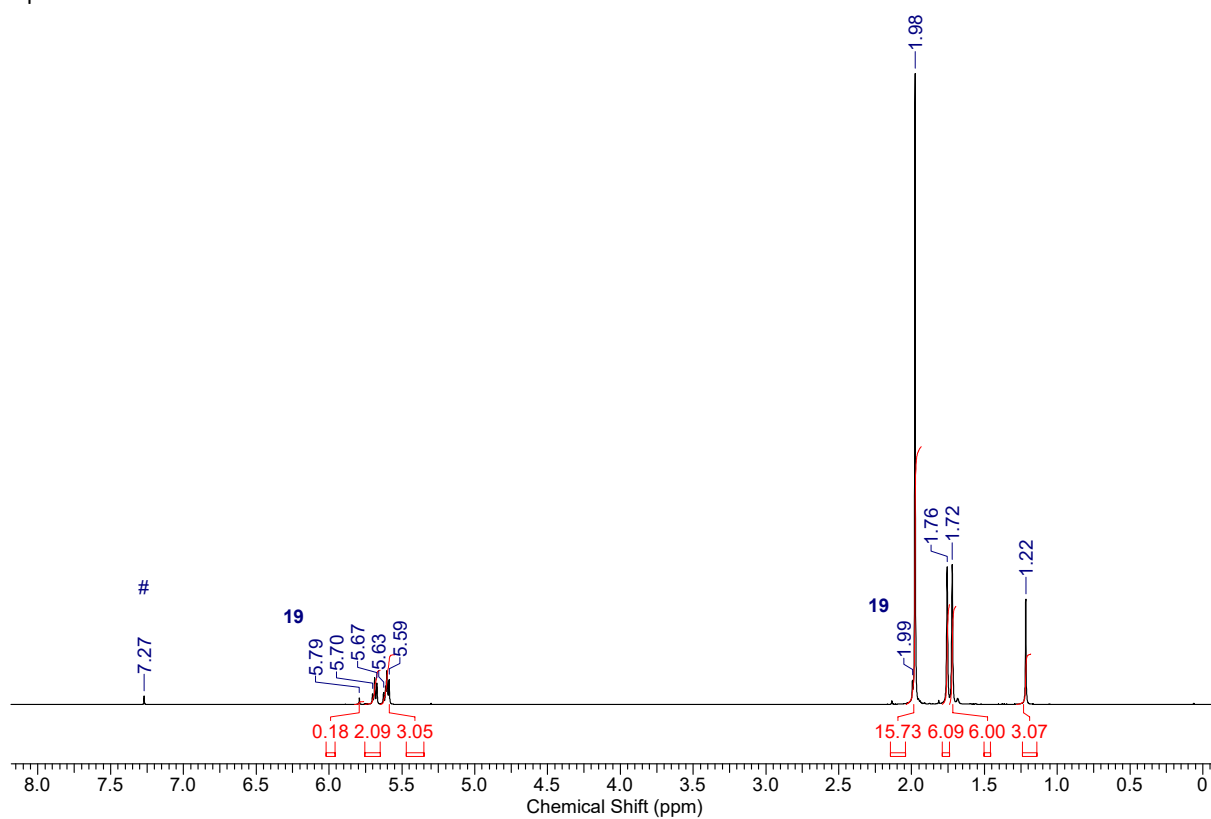


Figure S56. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3 #) of **20** with small amount of **19**.

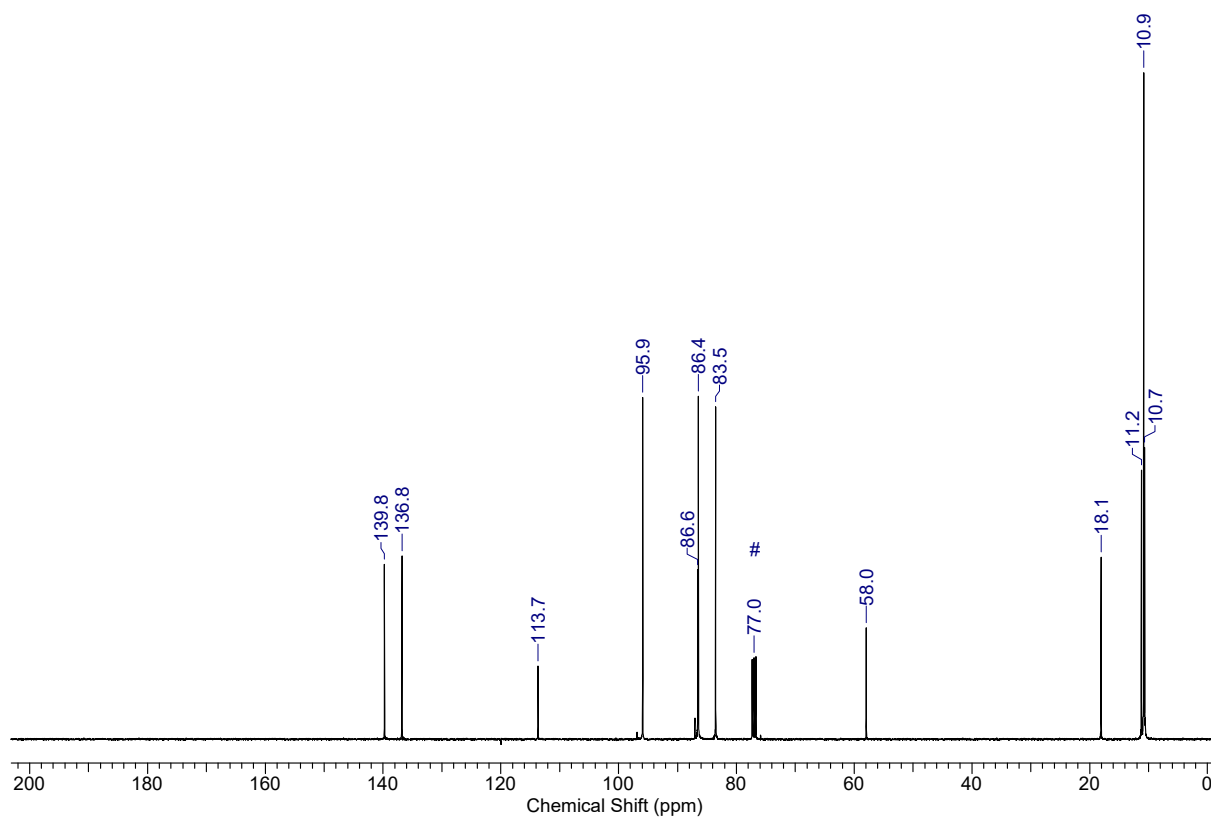


Figure S57. ^{13}C NMR spectrum (100 MHz, CDCl_3 #) **20**.

3. IR spectra

Spectrum of 5

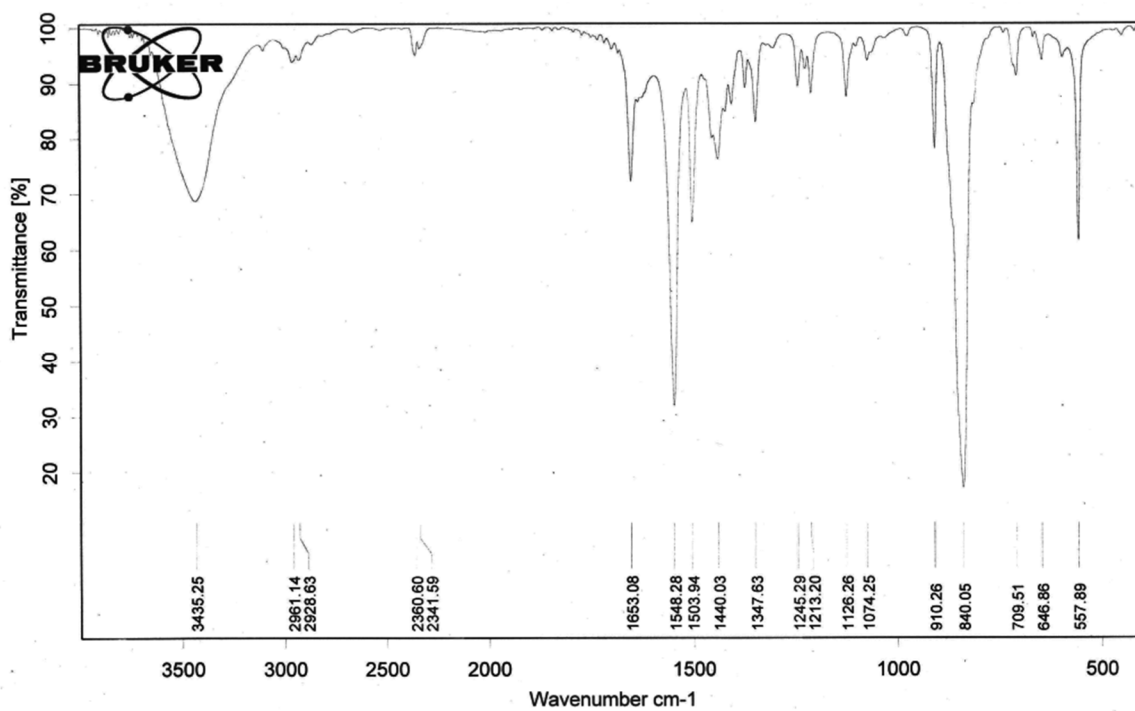


Figure S58. IR spectrum (KBr) of 5.

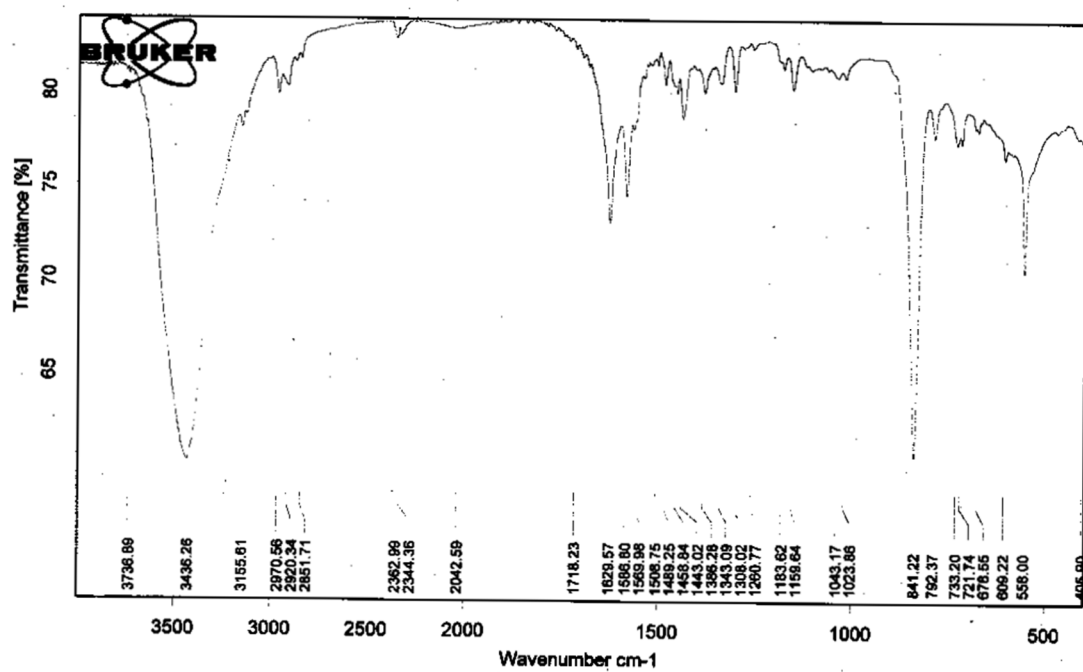


Figure S59. IR spectrum (KBr) of 9.

Spectrum of 16

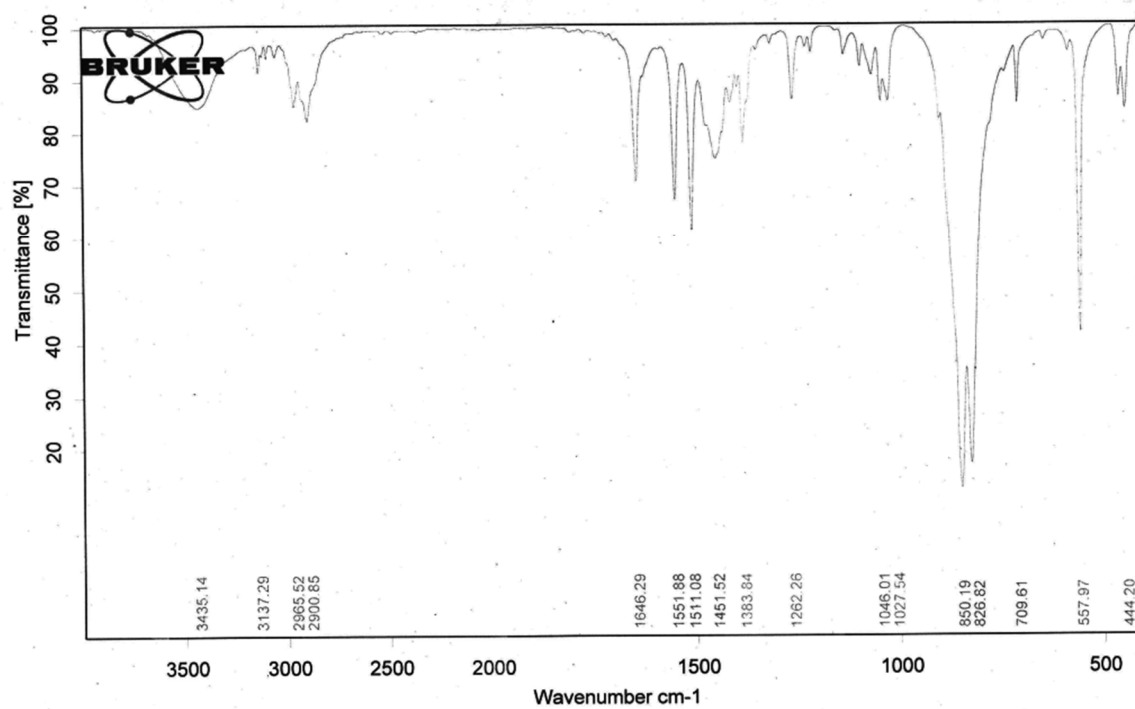


Figure S60. IR spectrum (KBr) of 16.

Spectrum of 17

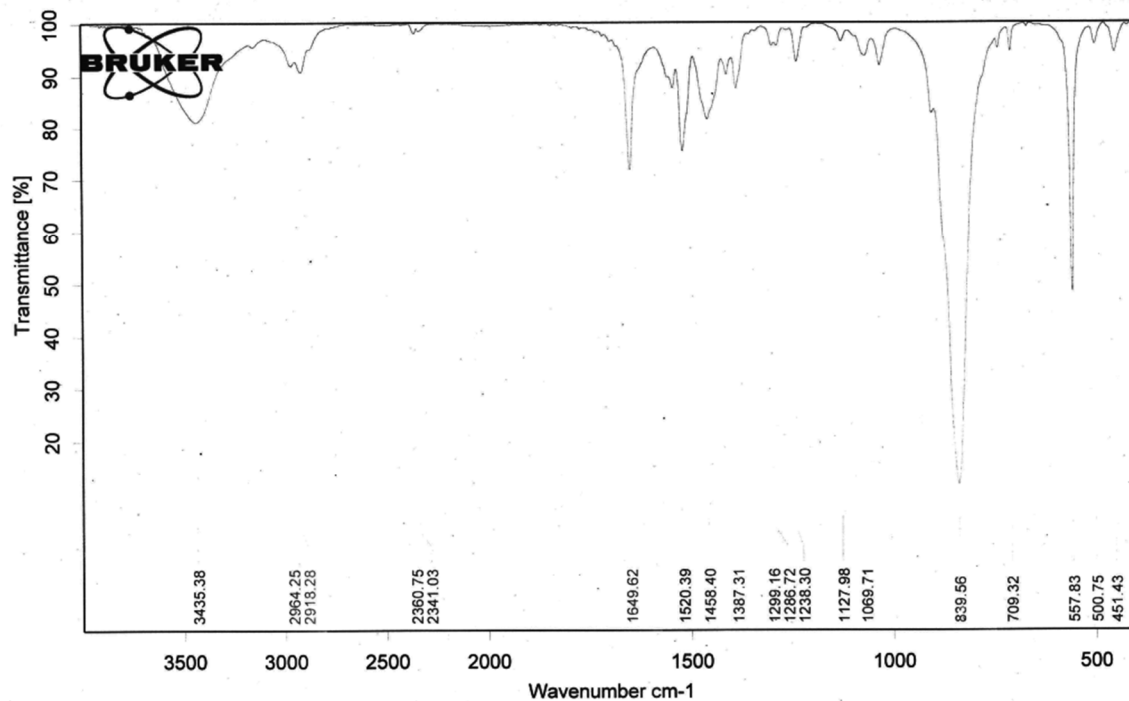


Figure S61. IR spectrum (KBr) of 17.

4. UV/VIS spectra

Spectra of 2

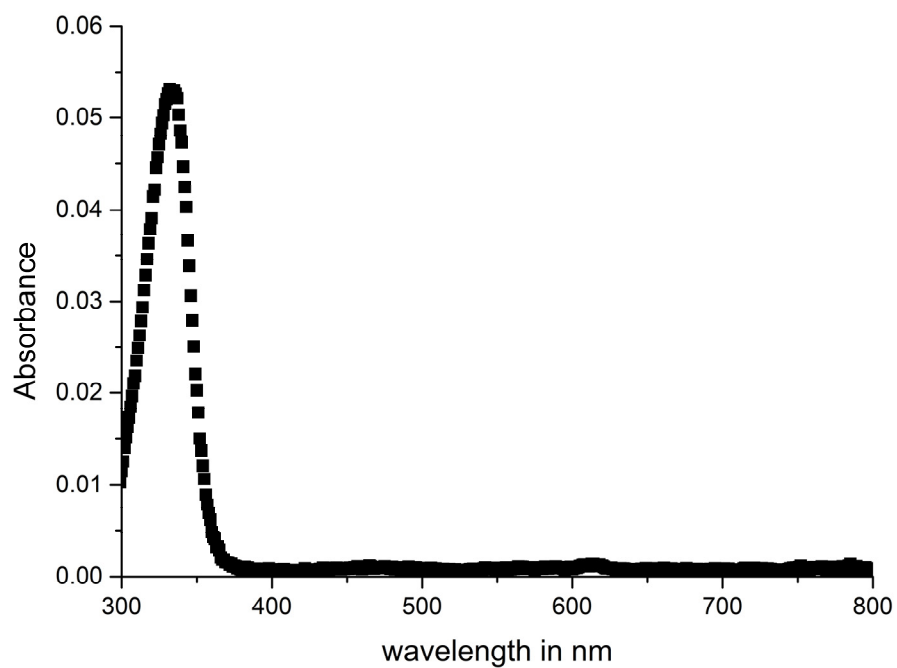


Figure S62. UV/VIS spectrum of **2** (MeCN, $d = 1.0$ cm, $c = 2.1 \cdot 10^{-6}$ mol/L).

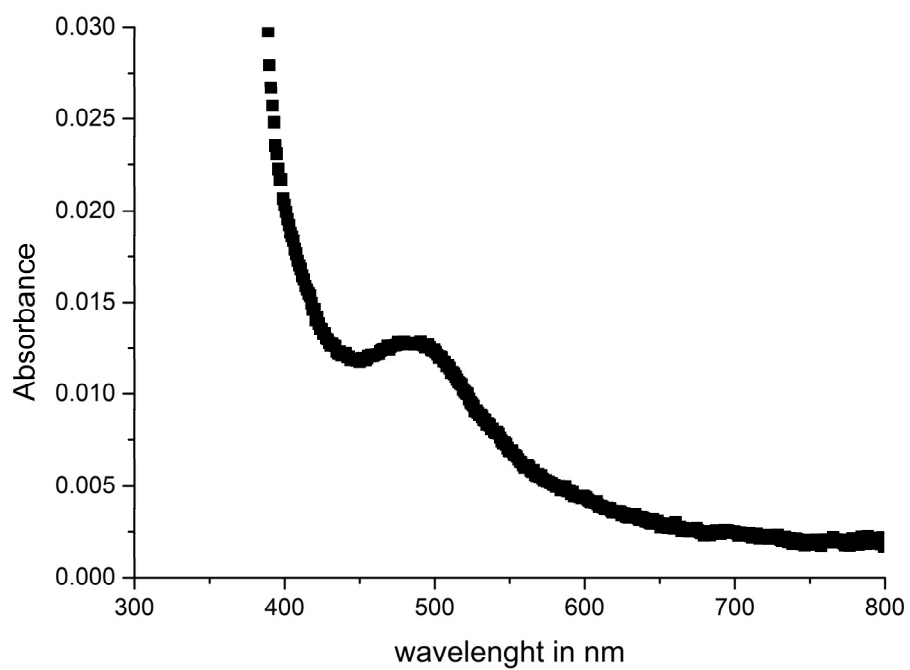


Figure S63. UV/VIS spectrum of **2** (MeCN, $d = 1.0$ cm, $c = 9.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L).

Spectra of 5

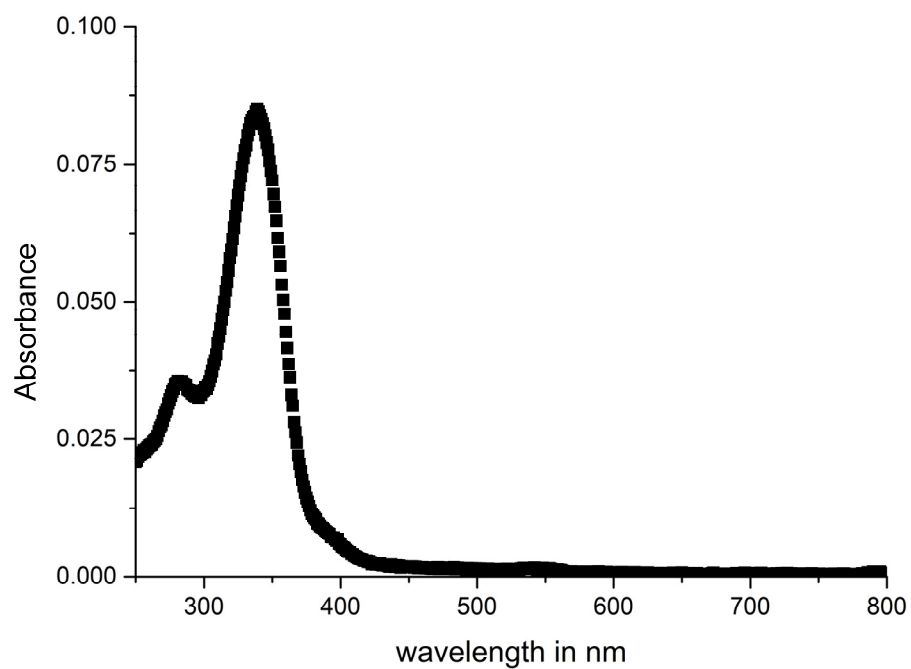


Figure S64. UV/VIS spectrum of **5** (DCM, $d = 1.0$ cm, $c = 1.2 \cdot 10^{-5}$ mol/L).

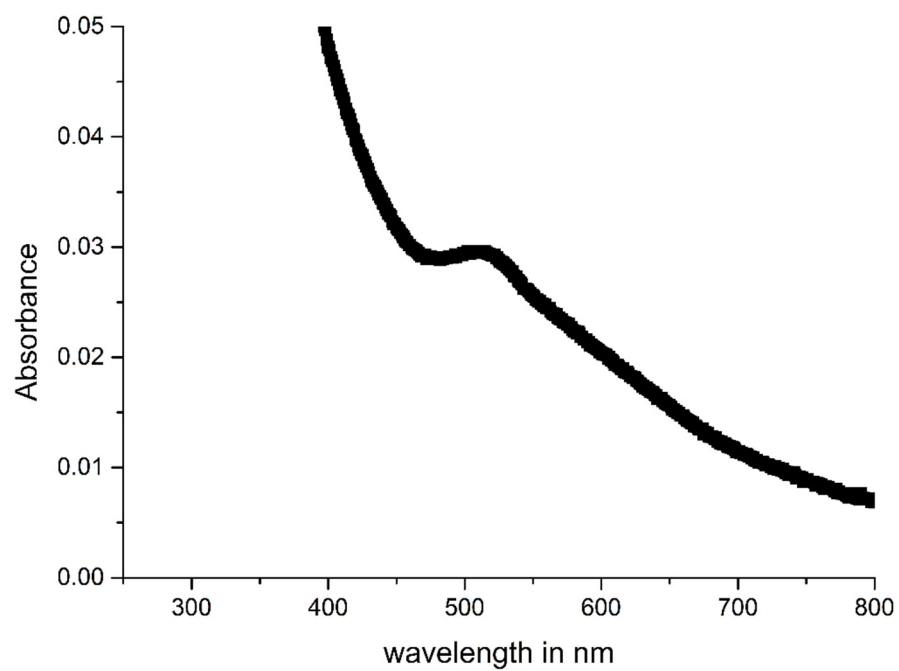


Figure S65. UV/VIS spectrum of **5** (DCM, $d = 1.0$ cm, $c = 6.1 \cdot 10^{-4}$ mol/L).

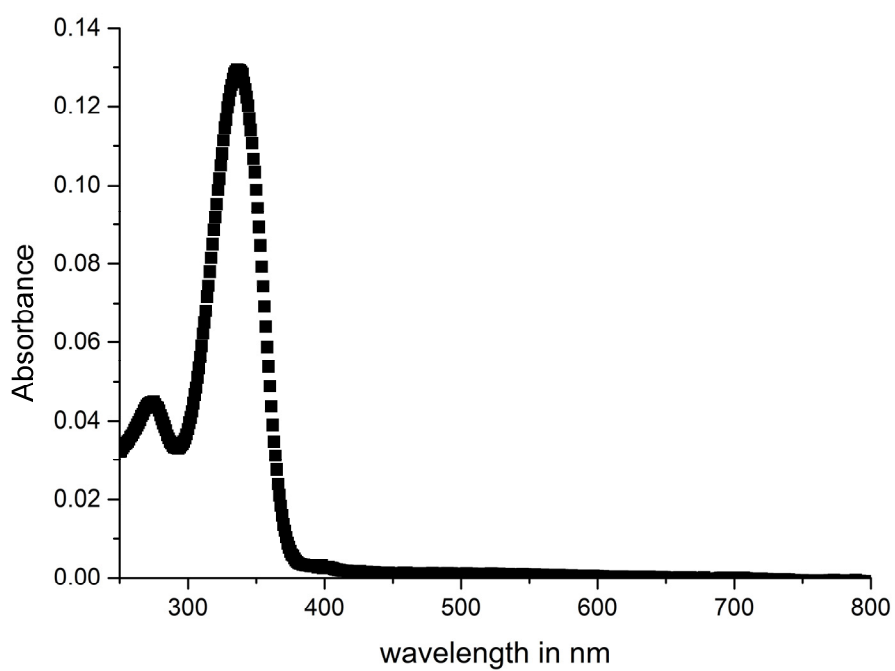


Figure S66. UV/VIS spectrum of 5 (MeCN, d = 1.0 cm, c = 1.3 · 10⁻³ mol/L).

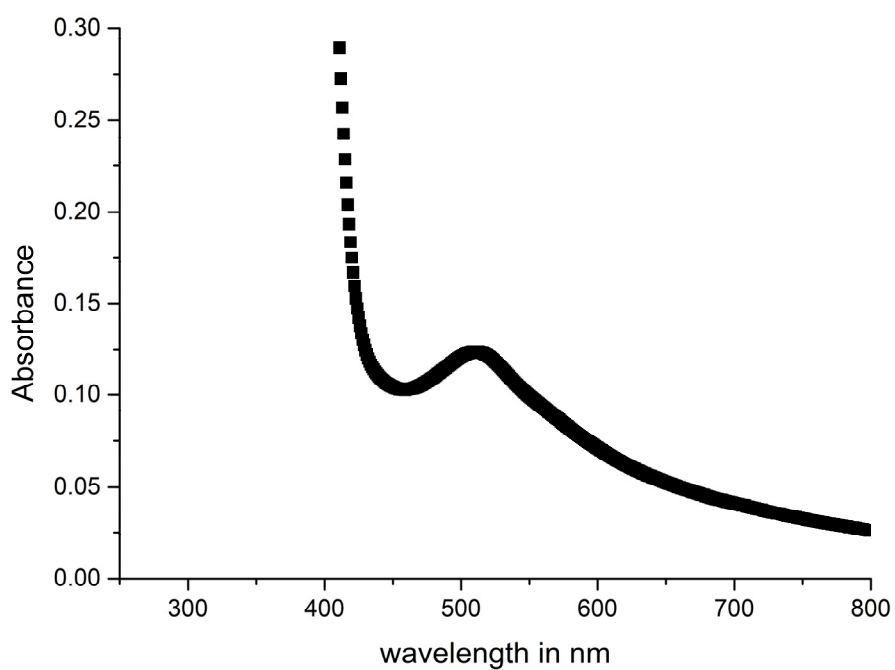


Figure S67. UV/VIS spectrum of 5 (MeCN, d = 1.0 cm, c = 3.7 · 10⁻⁶ mol/L).

Spectra of 9

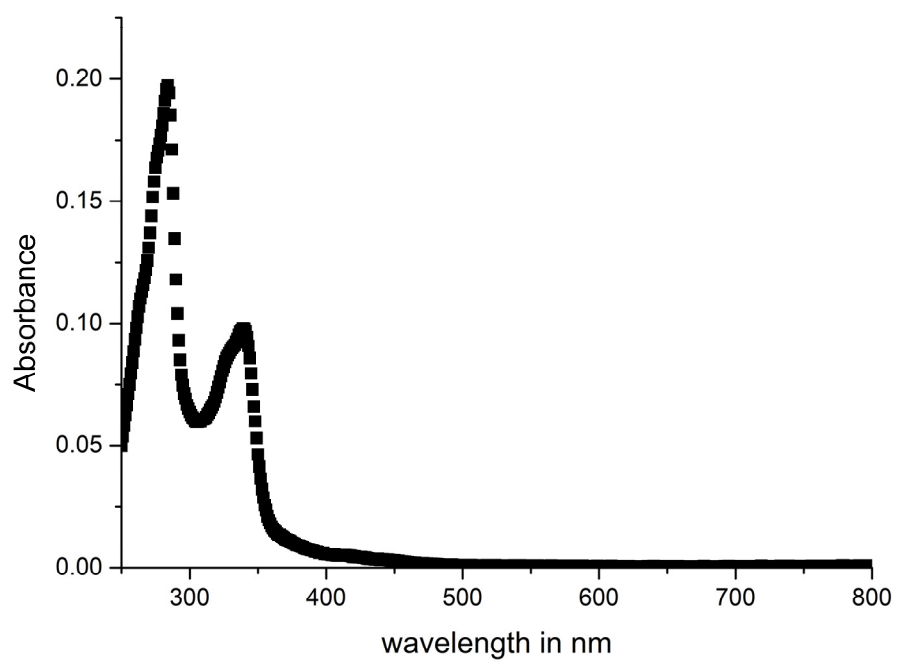


Figure S68. UV/VIS spectrum of **9** (MeCN, $d = 1.0$ cm, $c = 9.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L).

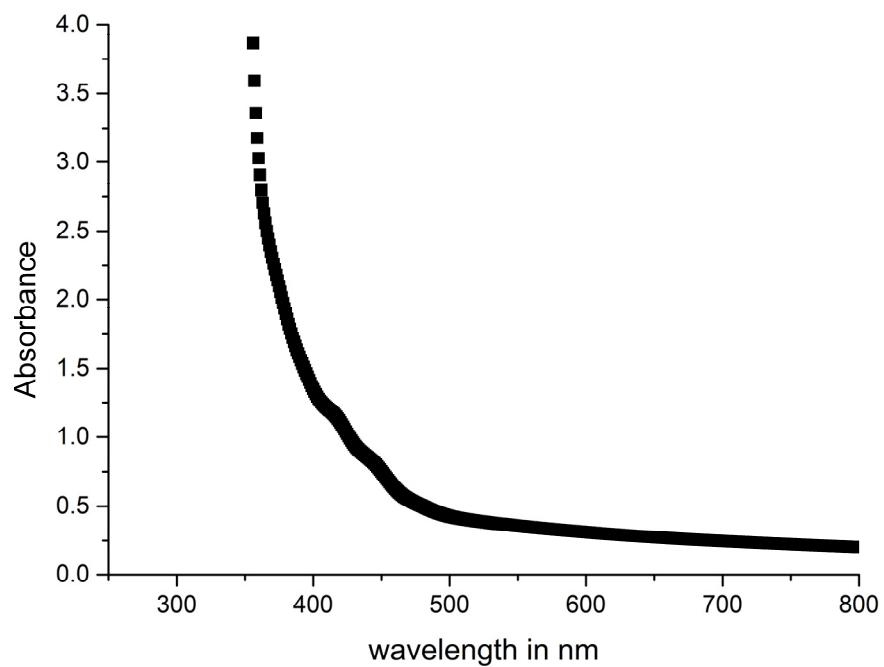


Figure S69. UV/VIS spectrum of **9** (MeCN, $d = 1.0$ cm, $c = 9.7 \cdot 10^{-4}$ mol/L).

Spectrum of 16

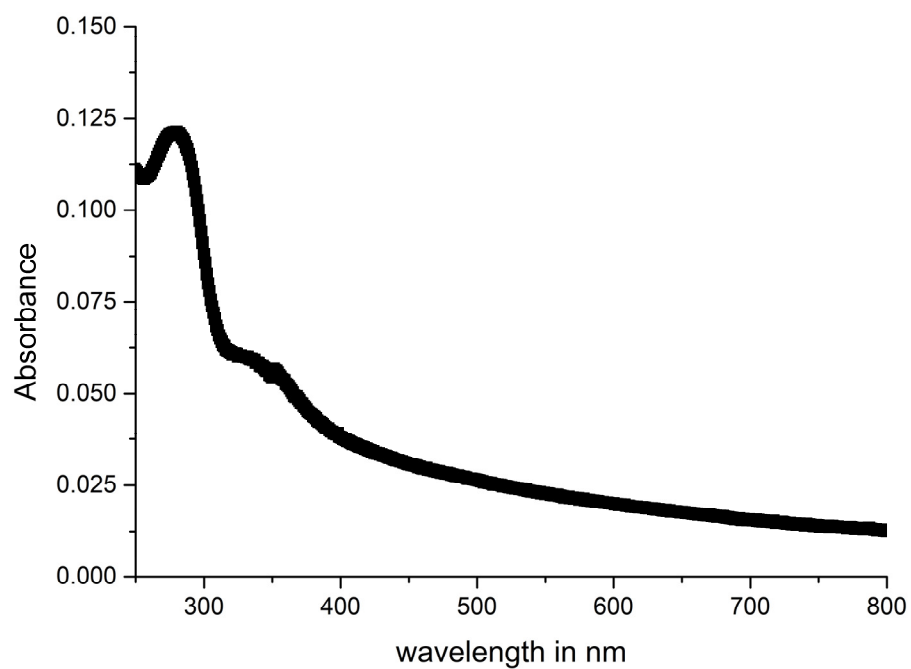


Figure S70. UV/VIS spectrum of **16** (MeCN, $d = 1.0$ cm, $c = 3.5 \cdot 10^{-6}$ mol/L).

Spectrum of 17

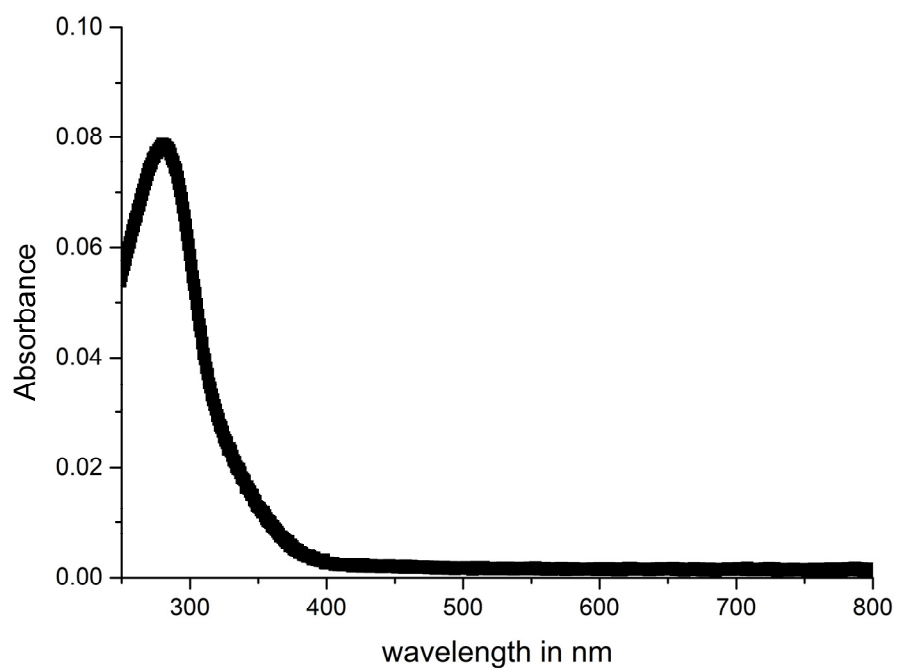


Figure S71. UV/VIS spectrum of **17** (MeCN, $d = 1.0$ cm, $c = 3.6 \cdot 10^{-6}$ mol/L).

5. Cyclic voltammograms of the reductive potential region

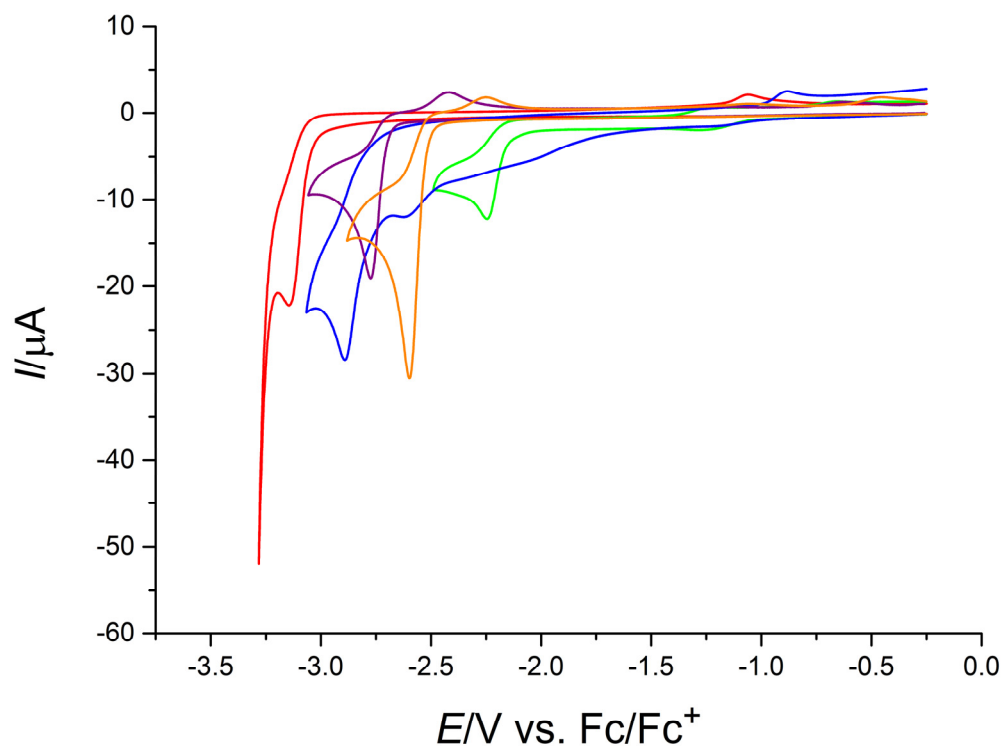


Figure S72. Cyclic voltammograms of **5** (red, 0.25 mM), **9** (green, 0.20 mM), **16** (blue, 0.34 mM), **17** (purple, 0.20 mM) and **19** (orange, 0.48 mM); reductive potential region in MeCN/0.1 M NBu₄PF₆ at a glassy carbon disk electrode; $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$; the pre-peak in the cyclic voltammogram of **16** is an artifact of the background current.

6. Additional X-ray structure analyses

In addition to the X-ray structure analyses of new compounds presented and discussed in the manuscript, we provide here the molecular structures of starting materials or side products. The general remarks referring to the X-ray structure analysis from the experimental part of the manuscript apply here as well.

CCDC 2001145 (**1**), 2001141 (**7**) and 2001144 (**20**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk.

Molecular structure of **1**

We observe four independent molecules of **1** in the asymmetric unit with Cl-Cl distances ranging from 3.038(1) to 3.298(1) Å, which are below the sum of the van der Waals radii (3.50 Å for Cl-Cl interactions^[1]) indicating intermolecular halogen interactions. The C1-Cl1-Cl2 angles range from 169.0(1)° to 174.4(1)° and are close to a linear arrangement. The N1-C1-N2 angles range from 109.3° to 109.7° and the C1-Cl1 distances from 1.690(1) to 1.685(1) Å.

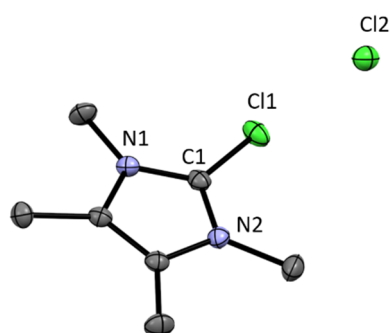


Figure 73. ORTEP plot of the molecular structure of **1** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms, two acetonitrile molecules and three molecules of **1** are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Cl1-Cl2 3.066(1), C1-Cl1 1.686(1), C1-Cl1-Cl2 171.9(1), N1-C1-N2 109.3(1).

Molecular structure of **7**

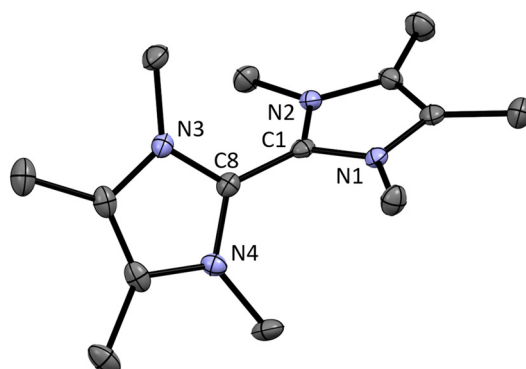


Figure S74. ORTEP plot of the molecular structure of **7** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms, the PF_6^- anions and second molecules of **7** are omitted for clarity. Selected bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$]: C1-C8 1.448(3), N1-C1-N2 107.8(2), N3-C8-N4 107.9(2). The values of the second molecule are within the standard deviation.

Molecular structure of **20**

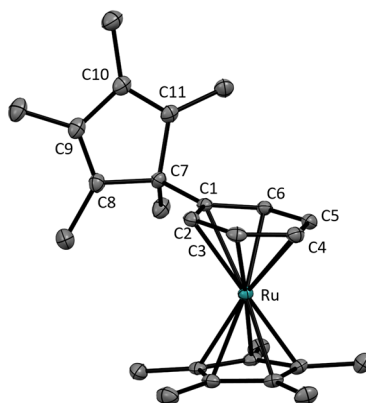


Figure S75. ORTEP plot of the molecular structure of **20** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms and the PF_6^- anion are omitted for clarity. Selected bond lengths [\AA]: C1-C7 1.534(2), C1-C2 1.421(3), C2-C3 1.417(3), C3-C4 1.409(3), C4-C5 1.413(3), C5-C6 1.418(2), C6-C1 1.423(2), C7-C8 1.524(3), C8-C9 1.344(3), C9-C10 1.473(3), C10-C11 1.346(3), C11-C7 1.536(3), Ru1-C1 2.296(2), Ru1-C2 2.265(2), Ru1-C3 2.223(2), Ru1-C4 2.213(2), Ru1-C5 2.200(2), Ru1-C6 2.209(2).

7. Frontier orbitals of the free ligands

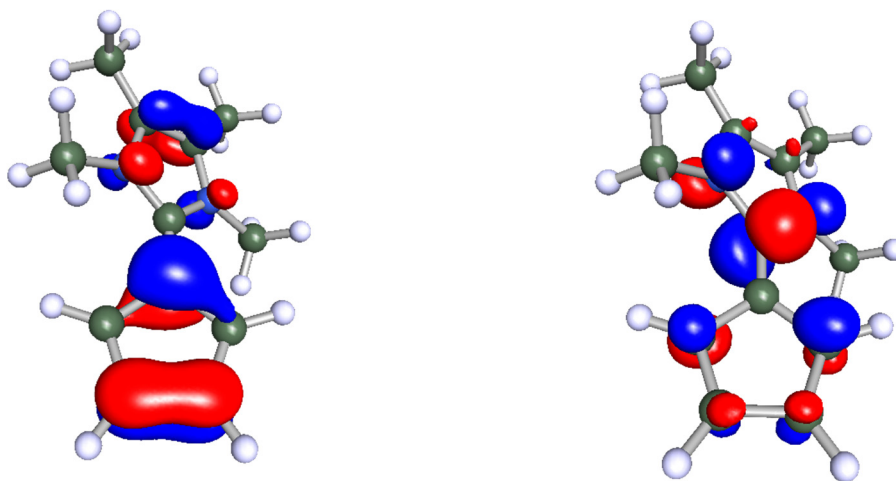


Figure S76. HOMO (left, $E = -0.1608$ Hartree) and LUMO (right, $E = -0.0410$ Hartree) of **2**.

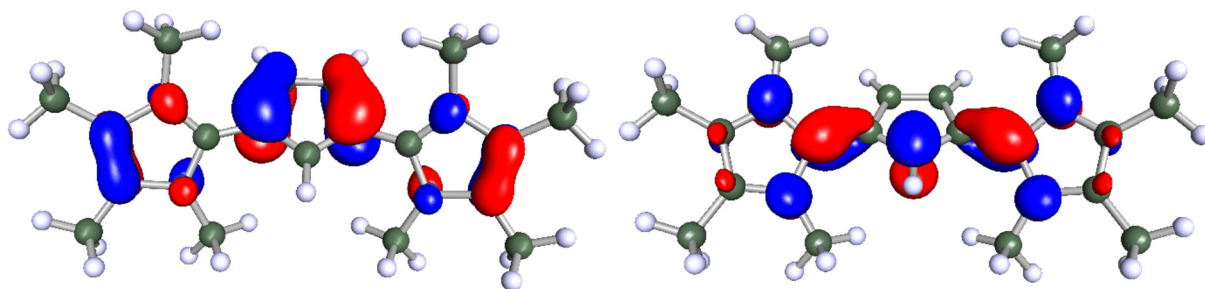


Figure S77. HOMO (left, $E = -0.1761$ Hartree) and LUMO (right, $E = -0.0656$ Hartree) of **5**.

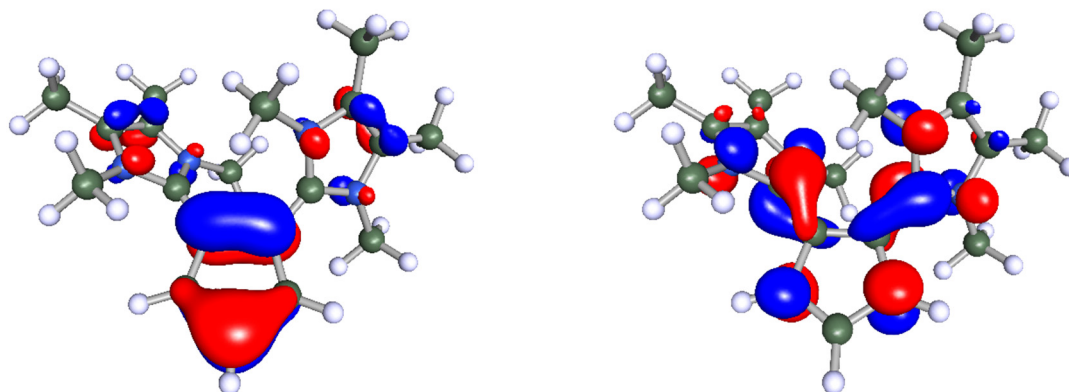


Figure S78. HOMO (left, $E = -0.1825$ Hartree) and LUMO (right, $E = -0.0682$ Hartree) of **14**.

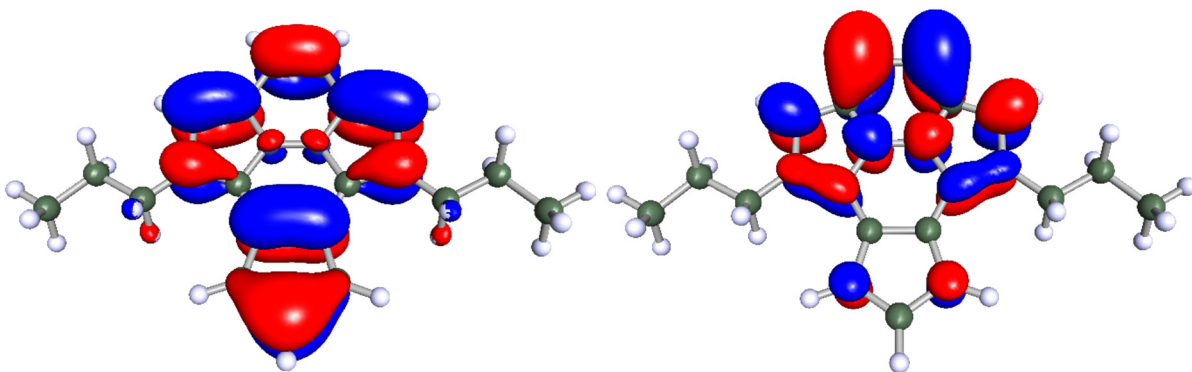


Figure S79. HOMO (left, $E = -0.1871$ Hartree) and LUMO (right, $E = -0.1058$ Hartree) of **9**.

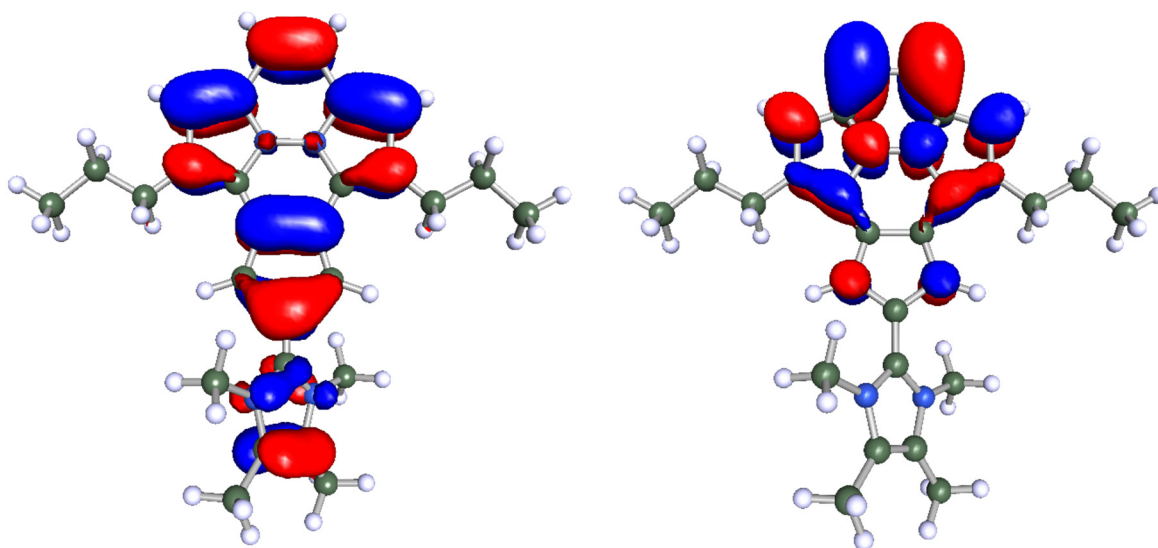


Figure S80. HOMO (left, $E = -0.1967$ Hartree) and LUMO (right, $E = -0.1136$ Hartree) of **12**.

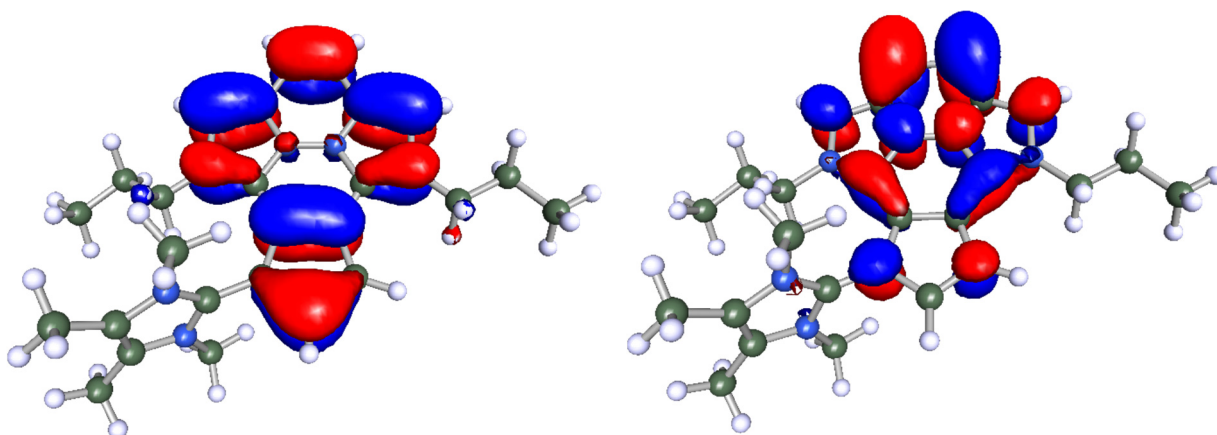


Figure S81. HOMO (left, $E = -0.1996$ Hartree) and LUMO (right, $E = -0.1152$ Hartree) of **13**.

8. Reference

- [1] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, 7384–7391.

Group 6 Carbonyl Complexes of C-Ylidic Cp Ligands

Fabio Mazzotta, Karl W. Törnroos, and Doris Kunz*

Cite This: *Organometallics* 2020, 39, 3590–3601

Read Online

ACCESS |



Metrics & More

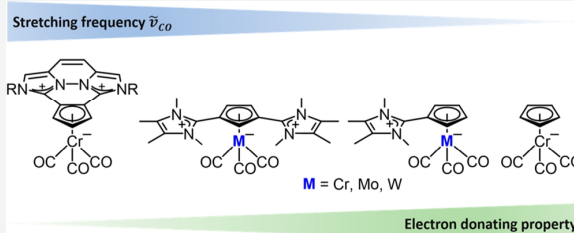


Article Recommendations



Supporting Information

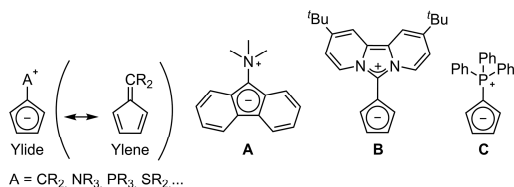
ABSTRACT: The synthesis and the analytical features of group 6 carbonyl complexes of electron-poor mono(imidazolium)- and bis(imidazolium)-substituted Cp ylides are presented. With the neutral ylidic imidazolium Cp and the monocationic 1,3-bis(imidazolium) Cp ligand all of the group 6 carbonyl complexes were prepared, while in the case of the 1,2-disubstituted Cp ylide only the chromium Cp complex was accessible. The donor properties of the ligands were elucidated experimentally by means of the CO stretching frequencies of their group 6 metal complexes and theoretically by DFT calculations. Every imidazolium substituent and the planar conjugated π system of the imidazolium moieties annelated to the Cp ring increase the average CO stretching frequencies by about 20 cm^{-1} . Overall, the donor properties of the C-ylidic Cp ligands are still stronger than those of the benzene ligand. Additionally, the protonation of the Cp ligands was investigated, and the basicity correlates qualitatively with the electron-donor character of the ylidic Cp ligands.



INTRODUCTION

The first example of an α -cationic substituent on the Cp moiety was that of trimethylammonium fluorenylide (**A**) in 1929.^{1,2} Several other examples of Cp ylides with phosphonium and sulfonium substituents followed soon after.³ Generally, the α -cationic substituent leads to lower electron density in the Cp ring, resulting in weaker donor properties in comparison to the unsubstituted Cp and consequently in weaker metal–Cp bonds. Apart from the ylidic form, an ylenic resonance structure has to be taken into account in case of carbenium substituents (Scheme 1), as is the case in fulvenes

Scheme 1. Ylidic and Ylenic Resonance Structures of Cyclopentadienylides: Selected Cyclopentadienylides



and fulvalenes.^{4–6} Their reduced zwitterionic character leads to coordination modes that can be different from the typical η^5 coordination mode of a Cp ligand: e.g., η^2 , η^4 , or η^6 .

After the discovery of ferrocene in 1951,^{8,9} metal complexes of various Cp ylides were also reported.^{3,10–12} The group 6 tricarbonyl Cp complexes of fulvenes,¹³ pyridinium cyclopentadienylides,¹⁴ phosphonium cyclopentadienylides,^{15–17} and sulfonium cyclopentadienylides^{18,19} as well as of arenes²⁰

and cyclopentadienide^{21,22} are generally prepared from the hexacarbonyl or tris(acetonitrile) tricarbonyl precursor and the respective ligand in refluxing alkanes or ethers. We reported on the first imidazolium Cp carbonyl complex, which was synthesized from ylide **B** and tungsten hexacarbonyl in tetrahydrofuran under irradiation with UV light.²³

A practical method to compare the donor properties of ligands of comparable binding modes is the comparison of the CO stretching frequencies of their metal carbonyl complexes.²⁴ This is caused exclusively by changes in the π -electron density resulting from the combination of π back-donation and an electrostatic effect of the metal–ligand fragment.²⁵ Especially for arenes²⁶ and Cp ligands²⁷ a group 6 tricarbonyl fragment is suitable.

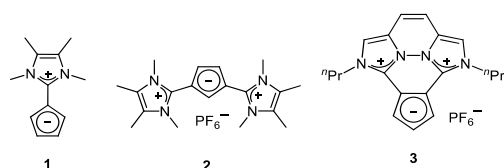
Apart from our first report on ligand **1**,²⁸ we recently introduced the electron-poor cationic Cp ylides **2** and **3** (Scheme 2) and synthesized their ruthenocenes.²⁹ The donor properties of these ligands were elucidated on the basis of their reactivity as well as from electrochemical investigations of these ligands and their ruthenocenes. In the following, we report on the synthesis of group 6 metal carbonyl complexes with ligands **1–3**, to compare their CO stretching frequencies and gain more insight into the donor properties of these

Received: August 21, 2020

Published: September 25, 2020



Scheme 2. Imidazolium Cyclopentadienylide Ligands in This Work



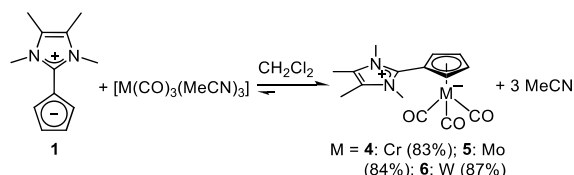
ligands. Furthermore, we investigated the protonation of the free ligands 1–3.

RESULTS AND DISCUSSION

For the synthesis of group 6 carbonyl complexes of the cationic Cp ylides 2 and 3 we had to change the reaction conditions for several reasons. As their donor properties are significantly lower in comparison to the anionic Cp or neutral Cp ylides such as 1, we used the more reactive tris(acetonitrile) tricarbonyl complexes as starting materials instead of the less reactive hexacarbonyl complexes. This gave us the advantage to run the reactions at room temperature and without irradiation. As the compounds 2 and 3 are salts, we had to change the solvent to the polar, weakly coordinating dichloromethane due to the low solubility of these salts in alkanes or ethers. Conversely, the reduced donor properties could lead to a stability problem if more strongly donating solvents were used. On balance these relatively small changes provided the opportunity to monitor the reactions by NMR spectroscopy, as no gas is formed in the sealed tube, the reaction times are shorter, dichloromethane- d_2 is readily available, and the starting materials and products are more soluble.

Synthesis of Group 6 Carbonyl Complexes with Ligand 1. On monitoring the synthesis of chromium complex 4 in acetonitrile (Scheme 3), we noticed long reaction times.

Scheme 3. Synthesis of Group 6 Metal Tricarbonyl Complexes with Ligand 1



Changing the solvent to dichloromethane solved this problem also in the case of the molybdenum and tungsten complexes 5 and 6. The solubilities of complexes 4–6 differ significantly: while complex 4 is readily soluble, 5 and 6 crystallize from the reaction mixture. All three complexes could be isolated in good yields and high purity. The synthesis of molybdenum complex 5 can also be performed using tricarbonyltris(pyridine)-molybdenum(0) as a precursor.

After isolation, complexes 4–6 are stable in acetonitrile, as the presence of the free ligand could not be observed after 24 h via NMR spectroscopy. Notably, the ^1H NMR chemical shifts of the Cp signals of the complexes are shifted to high field in comparison to the free ligand²⁹ due to the coordination to the metal center. The strongest high-field shift is observed for chromium (Figure 1), whereas the chemical shifts of the molybdenum and tungsten complexes are similar and less

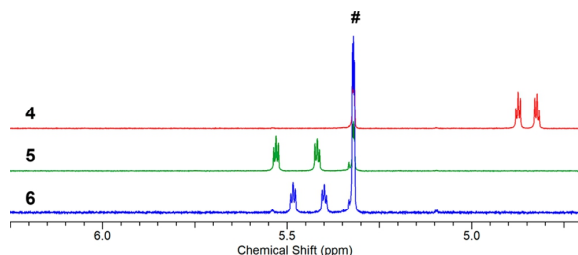


Figure 1. ^1H NMR signals of the Cp rings of 4 (red), 5 (green) and 6 (blue) in dichloromethane- d_2 (#).

strongly shifted to high field. The same trend was observed for the regular Cp complexes $\text{Na}[\text{CpM}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).²²

The molecular structures of complexes 4–6 were determined by X-ray structure analysis. The complexes are isostructural and, in the case of the molybdenum and tungsten complexes, isomorphous. They confirm the η^5 coordination of the Cp ring. Only the molecular structure of the chromium complex 4 is depicted in Figure 2. Those of 5 and 6 can be found in the Supporting Information.

In comparison to the free ligand 1 (C1–C6 1.430(3) Å)²⁸ the exocyclic imidazolium (imi) Cp bonds in the complexes (4, C1–C6 1.453(2) Å; 5, C1–C6 1.454(2) Å; 6, C1–C6 1.453(5) Å) are about 0.023 Å longer. This is due to a reduced Coulombic attraction between the rings after coordination to

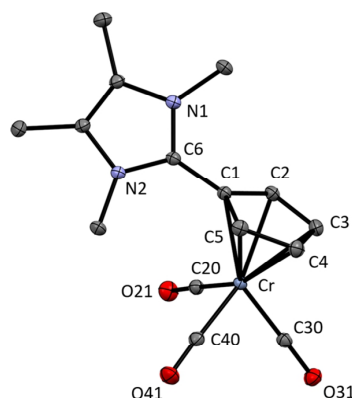


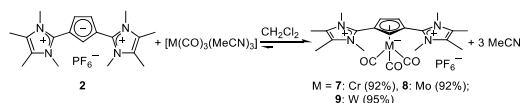
Figure 2. ORTEP-style plot of the molecular structure of 4 (anisotropic atomic displacement parameters at the 50% probability level). Hydrogen atoms and one acetonitrile molecule are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): for 4, C1–C6 1.453(2), C1–C2 1.436(1), C2–C3 1.407(2), C3–C4 1.424(2), C4–C5 1.413(2), C1–C5 1.432(1), Cr1–C1 2.227(1), Cr1–C2 2.221(1), Cr1–C3 2.210(1), Cr1–C4 2.217(1) Å, Cr1–C5 2.211(1), C20–O21 1.169(1), C30–O31 1.173(1), C40–O41 1.170(1), N1–C6–N2 106.9(1), N1–C6–C1–C2 41.6; for 5, C1–C6 1.454(2), C1–C2 1.441(3), C2–C3 1.411(3), C3–C4 1.427(3), C4–C5 1.411(3), C1–C5 1.436(2), Mo1–C1 2.398(2), Mo1–C2 2.379(2), Mo1–C3 2.392(2), Mo1–C4 2.408(2), Mo1–C5 2.401(2), C20–O21 1.169(3), C30–O31 1.168(3), C40–O41 1.171(3), N1–C6–N2 106.7(2), N1–C6–C1–C2 35.6; for 6, C1–C6 1.453(5), C1–C2 1.449(5), C2–C3 1.405(5), C3–C4 1.427(6), C4–C5 1.416(5), C1–C5 1.432(5), W1–C1 2.389(3), W1–C2 2.365(3), W1–C3 2.377(4), W1–C4 2.392(4), W1–C5 2.387(3), C20–O21 1.169(5), C30–O31 1.171(5), C40–O41 1.172(5), N1–C6–N2 106.6(3), N1–C6–C1–C2 35.8.

the metal fragment and in addition by a slightly reduced *s* character in the $C_{\text{imi}}-\text{Cp}$ bond, which can be derived from the increasing angle of the imidazolium moiety toward that of tetramethylimidazolium chloride (TMI-Cl) (N1–C6–N2 (1) $105.2(2)^{\circ}$ ²⁸ vs 4 $106.9(1)^{\circ}$, 5 $106.7(2)^{\circ}$, 6 $106.6(3)^{\circ}$, TMI-Cl 108.4° ^{30,31}). The C–O bond lengths of complexes 4–6 (1.168–1.173 Å) are about 0.04 Å longer than in free CO (1.128 Å) due to π back-donation and polarization with the metal fragment.²⁵ Even though the ligand 1 is neutral, the metal fragment should still become negatively polarized upon complexation due to the good stabilization of the positive charge in the imidazolium moiety. In $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]^+$, the CO bond lengths (1.169(3)–1.183(4) Å)³² are slightly longer than in 4–6, which fits the stronger donor property of the Cp ligand.

Interestingly, the chromium complex 4 can be observed in the ESI spectrum in its oxidized form $[(1)\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ at m/z 324.1. This is not the case for the molybdenum and tungsten complexes 5 and 6 under the same conditions (Experimental Section). In all cases, the protonated ligand 1 can be observed as a decomposition product at m/z 189.0.

Synthesis of Group 6 Carbonyl Complexes with Ligand 2. The influence of the second imidazolium substituent on the reactivity can be noticed already during the syntheses of the complexes (Scheme 4). With ligand 2 and

Scheme 4. Synthesis of the Group 6 Metal Tricarbonyl Complexes with Ligand 2



the precursor $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (M = Cr, Mo, W) an equilibrium between the starting material and the complex is observed even in dichloromethane. Removing the dissociated acetonitrile from the equilibrium by evaporation several times was necessary to reach full conversion. Complexes 7–9 could all be isolated in good yield and high purity. The tricarbonyltris(pyridine)molybdenum precursor was not suitable for the synthesis, as the pyridine ligands are too tightly bound.

The stability trend of complexes 7–9 can be monitored by dissolving them in acetonitrile. In the ^1H NMR spectrum of the chromium complex 7, 10% of the free ligand was observed after 24 h at room temperature. After 18 days the spectrum showed 56% free ligand and after 45 days 7 was fully dissociated into the free ligand and, consequently, $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CD}_3\text{CN})_3]$. In contrast, solvolysis of the molybdenum and tungsten complexes 8 and 9 is much faster. Upon dissolution of the complexes in acetonitrile- d_3 , after a few minutes only the signals of the free ligand 2 were observed in the ^1H NMR spectrum. The trend of the chemical shifts observed for the Cp signals of 4–6 can also be confirmed for complexes 7–9 (Figure 3). The signals of the chromium complex 7 are shifted more strongly to high field in comparison to those of complexes 8 and 9.

The molecular structures of all group 6 complexes 7–9 could be determined and the η^5 coordination mode of the Cp ring confirmed. The complexes are isostructural and, in the case of molybdenum and tungsten, isomorphous. Again, only the structure of the chromium complex 7 is depicted here

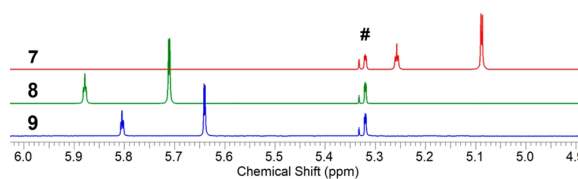


Figure 3. ^1H NMR signals of the Cp rings of 7 (red), 8 (green), and 9 (blue) in dichloromethane- d_2 (#).

(Figure 4); those of 8 and 9 can be found in the Supporting Information.

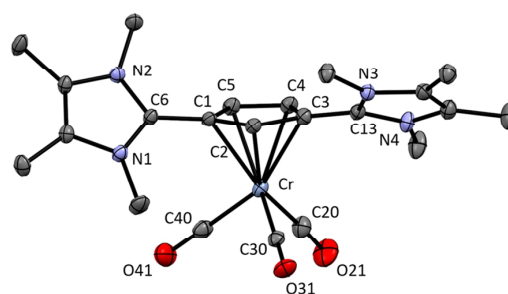


Figure 4. ORTEP-style plot of the molecular structure of 7 (anisotropic atomic displacement parameters at the 50% probability level). Hydrogen atoms, one dichloromethane molecule, and the PF_6^- anion are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): for 7, C1–C6 1.464(3), C3–C13 1.452(3), C1–C2 1.411(3), C2–C3 1.432(4), C3–C4 1.440(4), C4–C5 1.406(4), C1–C5 1.433(4), Cr1–C1 2.203(2), Cr1–C2 2.188(3), Cr1–C3 2.218(3), Cr1–C4 2.209(3), Cr1–C5 2.209(2), C20–O21 1.166(4), C30–O31 1.165(3), C40–O41 1.164(4), N1–C6–N2 106.7(2), N3–C13–N4 106.6(2), N1–C6–C1–C2 55.6, N3–C13–C3–C2 55.6; for 8, C1–C6 1.449(3), C3–C13 1.463(3), C1–C2 1.423(3), C2–C3 1.419(3), C3–C4 1.435(3), C4–C5 1.403(3), C1–C5 1.443(3), Mo1–C1 2.401(2), Mo1–C2 2.419(2), Mo1–C3 2.426(2), Mo1–C4 2.388(2), Mo1–C5 2.374(2), C20–O21 1.166(3), C30–C31 1.166(3), C40–O41 1.164(3), N1–C6–N2 106.9(2), N3–C13–N4 107.1(2), N1–C6–C1–C2 43.9, N3–C13–C3–C2 59.9; for 9, C1–C6 1.462(2), C3–C13 1.455(2), C1–C2 1.427(2), C2–C3 1.428(2), C3–C4 1.441(2), C4–C5 1.409(2), C1–C5 1.440(2), W1–C1 2.410(2), W1–C2 2.401(2), W1–C3 2.387(2), W1–C4 2.363(2), W1–C5 2.372(2), C20–O21 1.167(2), C30–C31 1.171(2), C40–O41 1.174(2), N1–C6–N2 107.1(1), N3–C13–N4 107.1(1), N1–C6–C1–C2 59.7, N3–C13–C3–C2 44.3.

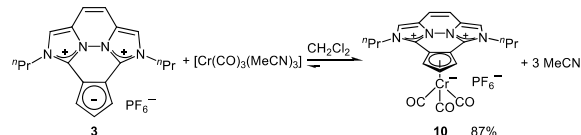
The exocyclic bonds C1–C6 and C3–C13 of the ligand in 7–9 (between 1.449(3) and 1.464(3) Å; average 1.458 Å (7–9)) are about 0.018 Å longer than in the free ligand 2 (1.440(3) and 1.439(3) Å, respectively).²⁹ The CO bond lengths of the chromium and molybdenum complexes 7 and 8 are slightly shorter than those of complexes 4 and 5 bearing the Cp ligand 1 with only one imidazolium moiety. This is in accordance with the weaker donor property of 2 in comparison to 1. For the tungsten complexes 6 and 9, the bond lengths are identical within the error.

In the ESI spectrum, we can observe the chromium complex 7 at m/z 447.2 in addition to the signal for the free ligand 2 at m/z 311.3 from a freshly prepared solution in acetonitrile.

Synthesis of Group 6 Carbonyl Complexes with Ligand 3. We also tried to synthesize the corresponding group 6 metal complexes with ligand 3 under conditions identical with those applied for ligand 2. After the dissociated

acetonitrile was removed several times in the synthesis, the product complex **10** could be isolated as a red crystalline solid in good yield from dichloromethane, in which it is virtually insoluble (Scheme 5). Purification of the compound is

Scheme 5. Synthesis of a Chromium Tricarbonyl Complex with Ligand 3



hindered due to the poor solubility in noncoordinating organic solvents and ligand dissociation in coordinating solvents. As ligand **3** has markedly weaker donor properties in comparison to ligand **2** (but stronger than those of benzene), it is not strong enough to replace the acetonitrile ligands in the case of molybdenum and tungsten under these conditions. In general, Cp and arene chromium carbonyl complexes are kinetically more stable than the respective molybdenum complexes,³³ whereas thermochemical studies showed an increase in the arene–M bond strength within the group 6 tricarbonyl complexes.³⁴ Despite all group 6 tricarbonyl complexes of the more weakly donating benzene ligand being known,²⁶ we refrained from further efforts to synthesize the Mo and W complexes with ligand **3** due to both their expected lability and foreseeable solubility problems.

Nevertheless, complex **10** can be dissolved for a short time in acetonitrile to carry out NMR spectroscopic analyses. After 30 min the spectrum revealed 19% of the free ligand **3** and 56% after 3 h. After 24 h only the signals of **3** could be detected in the ¹H NMR spectrum.

The molecular structure of **10** could be determined by X-ray structure analysis, which confirms the η^5 coordination of the Cp ring (Figure 5). As described for complexes **4**–**9**, the imi–Cp bonds of the metal complex **10** (average for both independent molecules 1.432 Å) are also longer (about 0.016 Å) than those of the free ligand **3** (C13–C14 1.414(3) Å and C18–C19 1.418(3) Å).²⁹ The CO bond lengths are comparable with those of **4** within error.

From a freshly prepared solution in acetonitrile the signal of complex **10** could be detected in the ESI spectrum (m/z 441.1) along with the signal for the free ligand **3** (m/z 305.1).

Recently, we reported on the synthesis and reactivity of the two dicationic trisimidazolium salts **D** and **E** (as a 5:1 mixture) (Scheme 6), which could not be coordinated to the [Cp*⁺Ru]⁺ fragment.²⁹ Under the conditions applied for complex **10**, we did not get any hint of a coordination of **D** or **E** to the Cr(CO)₃ fragment. Addition of stoichiometric amounts of tris(pentafluorophenyl)borane was also not beneficial to observe the desired complex either by ¹H NMR or by IR (ATR) spectroscopy. An alternative route to synthesize the group 6 complexes could start from the respective benzene instead of the tris(acetonitrile) complexes, as benzene is a weaker ligand than our ylides (*vide infra*).

IR Stretching Frequencies of the Chromium Complexes. The large differences among the donor properties of the ligands **1**–**3** were elucidated previously by electrochemical methods²⁹ and can now be investigated independently by measuring the CO stretching frequencies of the corresponding carbonyl complexes. A higher electron density in the Cp ring

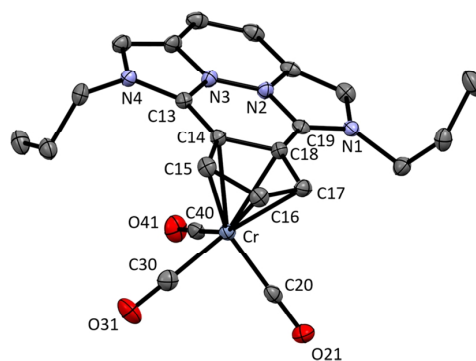
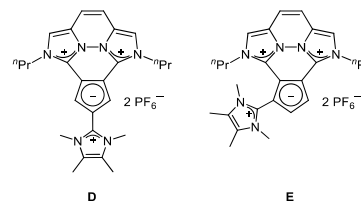


Figure 5. ORTEP-style plot of the molecular structure of **10** (anisotropic atomic displacement parameters at the 50% probability level). Hydrogen atoms, a second molecule of **10**, and the PF₆[−] anion are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): of the first independent molecule, C13–C14 1.426(3), C18–C19 1.429(3), C14–C15 1.416(3), C15–C16 1.418(3), C16–C17 1.411(3), C17–C18 1.421(3), C14–C18 1.469(3), Cr1–C14 2.181(2), Cr1–C15 2.214(2), Cr1–C16 2.239(2), Cr1–C17 2.214(2), Cr1–C18 2.188(2), C20–O21 1.167(3), C30–C31 1.165(3), C40–O41 1.168(3), N1–C19–N2 104.4(2), N3–C13–N4 104.2(2), N1–C19–C18–C17 0.2, N4–C13–C14–C15 0.7; of the second independent molecule, C13–C14 1.434(3), C18–C19 1.440(3), C14–C15 1.416(3), C15–C16 1.417(3), C16–C17 1.414(3), C17–C18 1.415(3), C14–C18 1.468(3), Cr1–C14 2.181(2), Cr1–C15 2.211(2), Cr1–C16 2.237(2), Cr1–C17 2.219(2), Cr1–C18 2.192(2), C20–O21 1.168(3), C30–C31 1.167(3), C40–O41 1.168(3), N1–C19–N2 104.7(2), N3–C13–N4 104.2(2), N1–C19–C18–C17 0.6, N4–C13–C14–C15 1.7.

Scheme 6. Dicationic Tris(imidazolium) Cyclopentadienides **D** and **E**



will provide higher electron density at the metal carbonyl fragment and thus lead to a lower wavenumber of the CO stretching frequency due to increased π back-donation.

The experimentally determined and calculated CO stretching frequencies of the known chromium complexes [LCr(CO)₃] (L = Cp (**11**), benzene (**12**), C) and the newly synthesized complexes **4**, **7**, and **10** as well as the calculated values of the hypothetical complexes with L = **B**, **D**, **E** are shown in Table 1. As the Cp ring is freely rotating around the Cp–M axis, we observe two bands (one for the symmetric stretching mode and the second for two overlaying asymmetric stretching modes) in solution. From the solid-state spectrum, the two most intense bands were chosen.

To compare the data of our complexes **4**–**10** with those in the literature, we measured the CO stretching frequencies in different solvents (depending on the solubility) and as a solid (ATR). Between Cp complex **11** and the imidazolium substituted Cp complex **4** we note an increase of 14 cm^{−1} for the symmetric and 27 cm^{−1} for the asymmetric stretching band (THF). A second imidazolium substituent leads to a

Table 1. Experimental and Theoretical CO Stretching Frequencies $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) of the Chromium Complexes and the Average (CO_{av}) in the Order of Decreasing Wavenumbers

solvent/ method	$[(\text{benzene})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (12)	$[(\text{E})\text{Cr}(\text{CO})_3]$	$[(\text{D})\text{Cr}(\text{CO})_3]$	$[(3)\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$ (10)	$[(2)\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$ (7)	$[(\text{C})\text{Cr}(\text{CO})_3]$	$[(1)\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$ (4)	$[(\text{B})\text{Cr}(\text{CO})_3]$	$[(\text{Cp})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ $[(\text{CoCp}_2)]$ (11)
THF							1914, 1809 (CO_{av} : 1861.5)		1900, 1782 ³⁵ (CO_{av} : 1841)
DCM	1971, 1892 ²⁶ (CO_{av} : 1831.5)			1926, 1826 (CO_{av} : 1876)	1913, 1806 (CO_{av} : 1859.5)		1910, 1799 (CO_{av} : 1854.5)		
ATR				1934, 1812 (CO_{av} : 1873)	1911, 1794 (CO_{av} : 1852)		1890, 1766 (CO_{av} : 1828)		
DFT		1929, 1885, 1870 (CO_{av} : 1895)	1925, 1878, 1873 (CO_{av} : 1892)	1913, 1860, 1852 (CO_{av} : 1875)	1896, 1837, 1834 (CO_{av} : 1856)	1890, 1827, 1820 (CO_{av} : 1846)	1887, 1822, 1814 (CO_{av} : 1841)	1881, 1819, 1808 (CO_{av} : 1836)	1873, 1789, 1788 (CO_{av} : 1817)

similar effect: the differences between 7 and 4 are 16 cm^{-1} for the symmetric and 27 cm^{-1} for the asymmetric stretching band (dichloromethane). Notably, the increase in the stretching bands of complex 10 in comparison to 7 (23 and 18 cm^{-1} ; ATR) almost equals the effect of an additional freely rotating imidazolium substituent.

Due to the free rotation around the Cp–Imi bond the interactions of the two π systems is negligible and the electron-withdrawing character can be attributed to an inductive effect. Previous DFT calculations revealed no influence of the substitution pattern of such imidazolium moieties (1,2 vs 1,3) on the electron density in the Cp ring.²⁹ However, in the case of the fixed planar 1,2-substituted ligand 3 the Cp and the imidazolium p orbitals contribute to the HOMO of π symmetry. Thus, the more weakly donating properties of ligand 3 can be explained by a pronounced π -electron-withdrawing effect of the fixed bis(imidazolium) moiety.

We performed DFT calculations on complexes 4, 7, and 10–12 to confirm this substitution effect theoretically. Furthermore, we calculated the IR spectra of the tricarbonyl chromium complexes B–E. The calculated values are consistently smaller than the experimental values, but the general trend is very well reflected; especially, the difference between the two dicationic complexes 7 and 10 is confirmed.

As the positive charge of ligand B is even better stabilized than in 1 due to the larger aromatic π system, the ylidic character should be slightly larger and result in somewhat stronger donor properties. However, the experimental CO stretching frequencies of the tungsten complex of B ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 1896, 1768 cm^{-1} , ATR)²³ indicate the contrary, as they lie at wavenumbers higher than those of tungsten complex 6 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 1890, 1762 cm^{-1} , ATR). In contrast, the calculated stretching frequencies (DFT) of the chromium complex of B ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 1881, 1819, 1808 cm^{-1}) reveal lower wavenumbers in comparison to chromium complex 4 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 1887, 1822, 1814 cm^{-1}).

Another interesting ligand for comparison is the Ramirez ylide C (Scheme 1).³⁰ Its tricarbonyl chromium complex ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 1913, 1806 cm^{-1} , dichloromethane)¹⁶ shows stretching frequencies slightly higher than those of 4 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 1913, 1800 cm^{-1} ; dichloromethane). Thus, the donor properties of ligand 1 are somewhat stronger.

As expected, the CO stretching frequencies of the hypothetical chromium complexes with ligands E and D (Scheme 6) lie on average about 20 cm^{-1} higher than those of complex 10 and are still 15 cm^{-1} lower than those of the benzene complex.

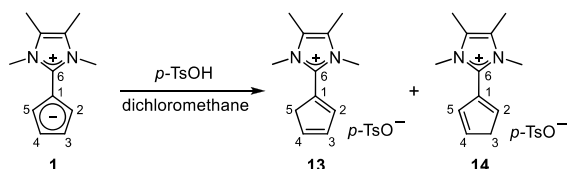
In summary, the donor abilities of ligands 1–3 obtained from the IR spectroscopic analysis are in accordance not only with the observed reactivities but also with recent DFT calculations and electrochemical investigations.²⁹ From all analytical results it is evident that the donor strength of the zwitterionic ligands 1–3 is clearly inferior to that of the unsubstituted Cp ligand. As a rule of thumb, the average CO stretching frequencies are reduced by 20 cm^{-1} with each imidazolium moiety or planarization of the ylidic π system.

Recycling of the Air-Stable Ligand 3. We were previously able to recycle ligand 3 from a decomposed ruthenocene²⁹ and found that this method is also applicable to the air-sensitive complex 10. By dissolution of complex 10 in acetone in the air, it is possible to recover the free ligand once the complex is decomposed. The precipitate formed can be filtered off, and the ligand can be isolated from the filtrate in crystalline form using the same workup procedure as described

in the synthesis of ligand 3. It is primarily important to reduce the use of thallium salts in the synthesis.

Protonation of Ligands 1–3. Earlier works from our group reported on the protonation of 1.²⁸ However, water is not acidic enough for this purpose. Although fast H/D exchange at the Cp ring was observed with D₂O at room temperature, the equilibrium lies on the side of the nonprotonated 1. If salts such as NaBF₄ were present in solution, the formation of two out of three possible isomers was observed in a 1:1 ratio in tetrahydrofuran. Protonation at the *ipso* carbon (C1) did not occur. Therefore, we investigated the protonation of ligands 1–3 to get more information about their properties and reactivity. Reaction of 1 with 2 equiv of *p*-toluenesulfonic acid leads to the isomers C5 (13) and C3 (14) in a 1.4:1 ratio in dichloromethane (Scheme 7). To avoid

Scheme 7. Protonation of 1 Leading to Isomers 13 and 14



understoichiometric protonation, which results in broad signals due to fast exchange with the nonprotonated starting material, we routinely added 2 equiv of acid. The sharp ¹H NMR signals indicate no proton exchange of the isomers with the acid anion on the NMR time scale. As expected, the signals of the newly formed CH₂ groups are detected at higher field and those of the CH groups at lower field in comparison to 1.

From an independent reaction between 1 and Li[B(C₆F₅)₄].2.5Et₂O crystals of the protonated species 1-HB(C₆F₅)₄ were obtained as a side product when a solution of dichloromethane was overlaid with pentane (Supporting Information). The protonation can be rationalized by an increased Lewis acidity of Li⁺ that leads to the reaction with traces of water. As the diene moiety is disordered and residual electron density indicates partial protonation of all diene C atoms except for C-1, the assignments of the diene hydrogen atoms are on an arbitrary basis. Therefore, bond lengths and angles of the diene moiety are not discussed further.

As compounds 2 and 3 bear two imidazolium substituents, the electron density at the Cp ring is significantly reduced and protonation of the Cp ring proved to be harder. Combining 2 equiv of *p*-toluenesulfonic acid and the pale heather compound 2, we obtained a yellow solution in dichloromethane-*d*₂ as well as in acetonitrile-*d*₃. In both cases, the ¹H NMR spectra show

broad signals of the two isomers 15-TsO and 16-TsO (Scheme 8 and the Supporting Information). This indicates a dynamic system, which is probably a fast protonation–deprotonation equilibrium. To avoid such a fast equilibrium, we used 2 equiv of the stronger Brookhart acid ([H(Et₂O)₂]⁺BAR₄^F₄[−]; BAR₄^F₄[−] = tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate)^{37,38} to protonate 2 in benzene-*d*₆. After removal of the volatiles *in vacuo* (i.e., also free Et₂O), the isomers were characterized by ¹H NMR spectroscopy in dichloromethane-*d*₂. The two isomers 15 and 16 can be observed along with 2 equiv of the BAR₄^F₄[−] anion (Scheme 8) in the ratio 1:2.3 as well as 1 equiv of [H(Et₂O)₂]⁺. As with ligand 1, protonation at the *ipso* carbon (C1/C3) is not observed and the sharp signals indicate no fast protonation–deprotonation equilibrium. The ESI spectrum shows a small signal at *m/z* 156.1 for the dicationic compounds 15 and 16 along with an intense signal for the deprotonated species 2 at *m/z* 311.2: however, under not fully inert conditions. Attempts to crystallize the isomers led to a light yellow oil from which only ligand 2 crystallized as the BAR₄^F₄ salt (Supporting Information). From an independent experiment, in which 2 was reacted with 1 equiv of tris(pentafluorophenyl)borane, the protonated species was observed in the ¹H NMR spectrum as a side product and colorless crystals were obtained by overlaying a solution of dichloromethane with pentane. The crystals were identified as 2·HPF₆, the protonated species of 2 with PF₆[−] as the counterion (Figure 6). The hydrogen atoms were assigned

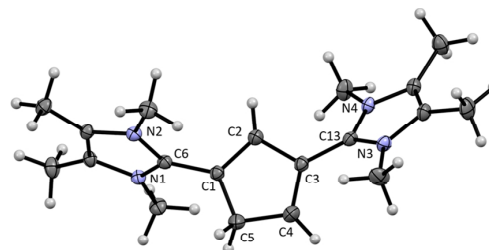
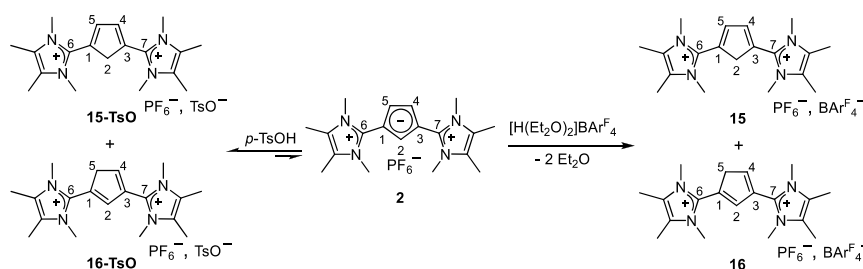


Figure 6. ORTEP-style plot of the molecular structure of 2·HPF₆ (anisotropic atomic displacement parameters at the 50% probability level). Two PF₆[−] anions are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): C1–C6 1.458(1), C3–C13 1.460(1), N1–C6–N2 107.5(1), N3–C13–N4 107.4(1), N1–C6–C1–C2 65.5, N4–C13–C3–C2 44.6.

via the observed electron density, indicating partial protonation of 2 at C-2 and C-4, although the bond lengths and angles of the resulting cyclopentadiene moiety differ from the expected alternating bond lengths of a conjugated diene. Therefore, the

Scheme 8. Protonation of 2 with 2 equiv of *p*-TsOH or [H(Et₂O)₂]⁺BAR₄^F₄[−] Leading to Isomers 15 and 16

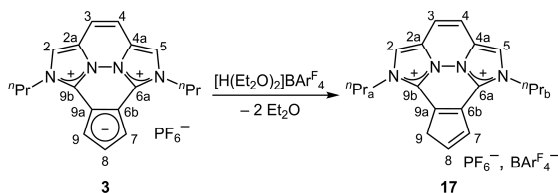


bond lengths and angles of the resulting cyclopentadiene moiety are not discussed further.

The yellow ligand **3** forms an orange solid with *p*-toluenesulfonic acid in dichloromethane-*d*₂, which indicates the formation of a protonated species. ¹H NMR spectroscopic investigations of the supernatant solution (Supporting Information) revealed broad signals that can be assigned neither to the starting material **3** nor to the protonated species **17** (*vide infra*) and might indicate a fast equilibrium between these two species. At 0 °C the broad peaks start to split into those of the protonated species, which are at their low-temperature limit at -60 °C (Supporting Information). Evaporating the solvent and dissolving the orange residue in acetonitrile-*d*₃ led immediately to a yellow solution. The ¹H NMR spectrum shows broad signals for all Cp and imidazolium protons consistent with the nonprotonated ligand **3**. To shift the equilibrium toward the protonated species in solution, we treated **3** with 2 equiv of Brookhart's acid in benzene-*d*₆.

After removal of the volatiles *in vacuo* (i.e., also free Et₂O), the product was characterized by ¹H NMR spectroscopy in dichloromethane-*d*₂. The sharp signal set of only one out of three possible isomers can be observed (Scheme 9), which is

Scheme 9. Protonation of **3** Leading to the Single Isomer **17**



similar to the signal set observed with *p*-TsOH in dichloromethane. As the protonation lowers the symmetry of the molecule in comparison to **3** (AB spin system of the vicinal backbone protons ($J_{AB} = 10.7$ Hz) and three signals for the Cp-H protons in a 1:1:2 ratio), it can be identified as isomer **17**.

When the synthesis was carried out in benzene, **17** crystallized in form of thin orange plates (Figure 7). As the cation is rotationally disordered over an inversion center, a discussion of the bond lengths is not meaningful.

The protonation of ligands **1**–**3** qualitatively reflects the basicity and thus the electron density of the Cp ring. The most basic compound, **1**, can be easily protonated to the dienes **13** and **14** with *p*-toluenesulfonic acid, while protonation of **2** leads to a dynamic system in which the protonated species are

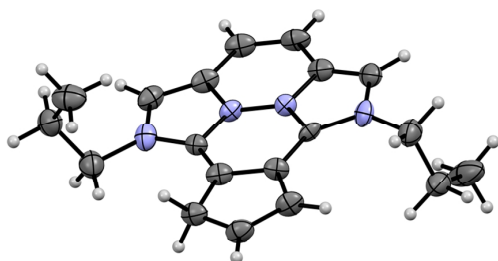


Figure 7. ORTEP-style plot of the molecular structure of **17** (anisotropic atomic displacement parameters at the 50% probability level). Two BARF_4^- anions are omitted for clarity.

dominant. The fast protonation–deprotonation equilibrium can be avoided by using the stronger Brookhart acid. Compound **3** and *p*-toluenesulfonic acid form an orange precipitate in dichloromethane-*d*₂, which is probably the protonated species **17**. The equilibrium is shifted to the nonprotonated species **3** in acetonitrile, which is not the case for **2**. Compound **3** forms with Brookhart's acid only the single isomer **17** in solution.

CONCLUSION

We have succeeded in synthesizing group 6 tricarbonyl complexes of neutral and weakly coordinating monocationic, C-ylidic cyclopentadienide ligands upon reaction of the ylides with $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in dichloromethane, except for the Mo and W complexes of the most electron deficient ligand, **3**. X-ray analysis confirmed the η^5 coordination mode of the C-ylidic Cp ligands. The large differences of the CO stretching frequencies of about 20 cm^{-1} per imidazolium moiety, as well as for an anellated bis(imidazolium) moiety, confirm the reduced donor properties in comparison to an unsubstituted Cp ligand as well as stronger donor properties in comparison to the benzene ligand. With Brookhart's acid we were able to fully protonate the only weakly basic cationic Cp ylides **2** and **3**.

EXPERIMENTAL SECTION

General Remarks. All experiments, if not otherwise noted, were performed under an inert argon atmosphere using standard Schlenk techniques or a glove box. Solvents were dried and degassed using an SPS Solvent Purification System from MBraun. Deuterated solvents were dried by standard purification methods and degassed.³⁹ The NMR spectra were recorded at 26 °C with Bruker AVII+400, Bruker AVII+500, Bruker AVII HDX 600, and Bruker Avance III HDX 700 spectrometers. ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra were referenced to the respective solvent signal as the internal standard. For ¹⁹F{¹H} NMR pure CFCl_3 and for ³¹P{¹H} NMR 85% aqueous H_3PO_4 were used as external standards. Signals were assigned using 2D NMR (COSY, NOESY, HSQC, HMBC) experiments and are reported in ppm. A slight deviation of the integrals of the Cp protons in comparison to the methyl groups can be observed in the ¹H NMR spectra of the ligands. This is not due to H/D exchange with deuterated solvents but to the different relaxation times of the protons. The IR spectra were collected with a Bruker Vertex 70 or a ReactIR 15 instrument with an DST Series 6.3 mm AgX FiberCodium probe sensor with a silicon window (from 2200 to 1600 cm^{-1}). The elemental analyses were determined using a varioMICRO cube by the elemental analysis section of the Institut für Anorganische Chemie at the University of Tübingen, and mass spectra were recorded using a Bruker Esquire 3000 Plus or an Aligent MSD 5977 instrument with direct inlet probe by the mass spectrometry section of the Institut für Organische Chemie at the University of Tübingen. Solutions for the ESI method were prepared with dried and degassed solvents under argon and were only exposed to air immediately before the measurement. Melting points were measured using a Büchi Melting Point M-560 apparatus. **1**,²⁹ **2**,²⁹ **3**,²⁹ tris(acetonitrile)tricarbonylchromium,^{40,41} tris(acetonitrile)tricarbonylmolybdenum,^{40,41} tris(acetonitrile)pyridine)molybdenum,⁴² and tris(acetonitrile)tricarbonylchromium^{40,41} were synthesized from the hexacarbonyl complexes according to the published procedures as well as Brookhart's acid $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BARF}_4]$.^{37,38} The hexacarbonyl complexes of chromium, molybdenum, and tungsten were purchased from commercial suppliers (Fluka) and used without further purification.

Synthesis of Tricarbonyl(1,3,4,5-tetramethylimidazolium- η^5 -cyclopentadienyl)chromium(0) ((1)Cr(CO)₃; **4).** Ligand **1** (50.0 mg, 266 μmol , 1.0 equiv) and $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (82.6 mg, 319 μmol , 1.2 equiv) were dissolved in 2.5 mL of dichloromethane

and stirred at rt for 30 min. Then the solvent was removed *in vacuo* and the residue was dissolved in 2.5 mL of dichloromethane. A dark brown solid was filtered off, and the residue was extracted twice with 1 mL of dichloromethane. The solvent was removed *in vacuo*, and the residue was dissolved in 0.75 mL of acetonitrile. To the solution were added 0.75 mL of pentane and 0.75 mL of diethyl ether to form a suspension with a single organic phase. After 1.5 h at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, the solid was filtered off, washed twice with 0.5 mL of diethyl ether, and dried *in vacuo* to give the product as a yellow crystalline solid (71.6 mg, 221 μmol , 83%). Single crystals suitable for X-ray structure analysis were obtained by overlaying a solution of **4** in acetonitrile with diethyl ether. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 4.96–4.95 (m, 2H, 2/5-H), 4.76–4.75 (m, 2H, 3/4-H), 3.79 (s, 6H, NCH_3), 2.21 (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_3CN): δ 244.0 (CO), 144.0 (C6), 126.8 (CCH_3), 86.9 (C2/5), 85.1 (C3/4), 80.0 (C1), 34.2 (NCH_3), 9.1 (CCH_3). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 4.88–4.87 (m, 2H, 2/5-H), 4.83–4.82 (m, 2H, 3/4-H), 3.84 (s, 6H, NCH_3), 2.23 (s, 6H, CCH_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_3$: C, 55.55; H, 4.97; N, 8.64. Found: C, 55.53; H, 5.06; N, 8.44. Mp: $173\text{ }^{\circ}\text{C}$ dec. MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z 189.0 $[\text{M} - \text{Cr}(\text{CO})_3]^+$, 324.1 $[\text{M}]^+$. IR (THF): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] 1914, 1816, 1804. IR (DCM): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] 1910, 1799. IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] 1913, 1800. IR (ATR): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] 1890, 1766.

Synthesis of Tricarbonyl(1,3,4,5-tetramethylimidazolium- η^5 -cyclopentadienyl)molybdenum(0) ((1)Mo(CO) $_3$; **5).** Ligand **1** (50.0 mg, 266 μmol , 1.0 equiv) and $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (88.5 mg, 292 μmol , 1.1 equiv) were dissolved in 1 mL of dichloromethane and stirred at rt for 1 h. Then the mixture was kept for 18 h at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to form crystals that were filtered off and suspended in 0.5 mL of dichloromethane and 0.5 mL of diethyl ether. The solid was filtered off, washed with 0.5 mL of diethyl ether, and dried *in vacuo* to give the product as a tawny crystalline solid (82.7 mg, 225 μmol , 84%). Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by repeating the synthesis of **5** in dichloromethane without stirring. ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN): δ 5.62–5.61 (m, 2H, 2/5-H), 5.37–5.36 (m, 2H, 3/4-H), 3.75 (s, 6H, NCH_3), 2.21 (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_3CN): δ 233.4 (CO), 143.0 (from HMBC, C6), 126.9 (CCH_3), 92.4 (C2/5), 89.3 (C3/4), 83.9 (C1), 34.6 (NCH_3), 9.2 (CCH_3). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.54–5.52 (m, 2H, 2/5-H), 5.42–5.41 (m, 2H, 3/4-H), 3.80 (s, 6H, NCH_3), 2.23 (s, 6H, CCH_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{MoN}_2\text{O}_3$: C, 48.92; H, 4.38; N, 7.61. Found: C, 48.68; H, 4.41; N, 7.46. Mp: $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ dec. MS (ESI^+): m/z 188.1 $[\text{M} - \text{Mo}(\text{CO})_3]^+$, 341.9 $[\text{M} - \text{CO}]^+$, 369.9 $[\text{M}]^+$. IR (DCM): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] 1916, 1801.

Synthesis of Tricarbonyl(1,3,4,5-tetramethylimidazolium- η^5 -cyclopentadienyl)molybdenum(0) ((1)Mo(CO) $_3$; **5) from $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$.** Ligand **1** (120 mg, 637 μmol , 1.0 equiv) and $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$ (266 mg, 637 μmol , 1.0 equiv) were dissolved in 6 mL of dichloromethane, and the solution was stored for 18 h at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. To the formed suspension was added 4 mL of pentane. The solid was filtered off, washed with 5 mL of pentane, and dried *in vacuo*. The product was obtained as a tawny crystalline solid (171 mg, 464 μmol , 73%). Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{MoN}_2\text{O}_3$: C, 48.92; H, 4.38; N, 7.61. Found: C, 48.69; H, 4.35; N, 7.53.

Synthesis of Tricarbonyl(1,3,4,5-tetramethylimidazolium- η^5 -cyclopentadienyl)tungsten(0) ((1)W(CO) $_3$; **6).** Ligand **1** (50.0 mg, 266 μmol , 1.0 equiv) and $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (125 mg, 320 μmol , 1.2 equiv) were dissolved in 1 mL of dichloromethane and stirred at rt for 30 min. Then the solvent was removed *in vacuo* and the formed crystalline solid was suspended in 0.5 mL of acetonitrile and 0.5 mL of diethyl ether. The solid was filtered off and suspended again in 0.25 mL of acetonitrile and 0.5 mL of diethyl ether. The solid was filtered off, washed with 0.5 mL of diethyl ether, and dried *in vacuo*. The product **6** was obtained as a tawny crystalline solid (106 mg, 232 μmol , 87%). Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by overlaying a dichloromethane solution of **6** with pentane. ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN): δ 5.60–5.59 (m, 2H, 2/5-H), 5.36–5.35 (m, 2H, 3/4-H), 3.73 (s, 6H, NCH_3), 2.21 (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_3CN): δ 233.6 (s + sat, $^1J_{\text{WC}} = 197.8\text{ Hz}$, CO), 142.3 (from HMBC, C6), 127.2 (CCH_3), 89.9 (C2/5),

87.2 (C3/4), 82.1 (C1), 34.9 (NCH_3), 9.2 (CCH_3). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.49–5.48 (m, 2H, 2/5-H), 5.40–5.39 (m, 2H, 3/4-H), 3.78 (s, 6H, NCH_3), 2.24 (s, 6H, CCH_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{WN}_2\text{O}_3$: C, 39.50; H, 3.54; N, 6.14. Found: C, 39.63; H, 3.41; N, 6.08. Mp: $184\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec.) MS (EI^+): m/z 188.1 $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_3]^+$, 455.9 $[\text{M}]^+$. IR (DCM): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] 1909, 1796. IR (ATR): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] 1890, 1762.

Synthesis of Tricarbonyl(1,3-bis(1,3,4,5-tetramethylimidazolium- η^5 -cyclopentadienyl)chromium(0) Hexafluorophosphate ((2)Cr(CO) $_3$ (PF $_6$); **7).** Ligand **2** (50.0 mg, 110 μmol , 1.0 equiv) and $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (42.6 mg, 164 μmol , 1.5 equiv) were dissolved in 2 mL of dichloromethane. The solution was stirred at rt for 30 min and the solvent removed *in vacuo*. A 2 mL portion of dichloromethane was added to the residue, the mixture was stirred for 30 min, and the solvent was then removed again. This procedure was performed another two times. Then, the residue was suspended in 3 mL of dichloromethane and the suspension stirred overnight. A dark brown solid was filtered off, and the residue was extracted with 1 mL of dichloromethane. With stirring 20 mL of diethyl ether was added. After 30 min the formed solid was filtered off, washed two times with 3 mL of diethyl ether and once with 3 mL of pentane, and dried *in vacuo*. The product was obtained as a yellow crystalline solid (60.0 mg, 101 μmol , 92%). Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by overlaying a dichloromethane solution of **7** with pentane. ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$, 1H, 2-H), 5.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$, 2H, 4/5-H), 3.86 (s, 12H, NCH_3), 2.26 (s, 12H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ 240.1 (CO), 141.4 (C6/7), 127.2 (CCH_3), 90.0 (C2), 86.0 (C4/5), 80.9 (C1/3), 34.1 (NCH_3), 9.4 (CCH_3). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CD_2Cl_2): δ -73.9 (d, $^1J_{\text{PF}} = 711\text{ Hz}$, PF $_6$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ -144.8 (spt, $^1J_{\text{PF}} = 711\text{ Hz}$, PF $_6$). ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 5.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.8\text{ Hz}$, 1H, 2-H), 5.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8\text{ Hz}$, 2H, 4/5-H), 3.81 (s, 12H, NCH_3), 2.24 (s, 12H, CCH_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{CrF}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$: C, 44.60; H, 4.59; N, 9.46. Found: C, 44.84; H, 4.64; N, 9.67. Mp: $224\text{ }^{\circ}\text{C}$ dec. MS (ESI^+ , CH_3CN): m/z 311.3 $[\text{M} - \text{Cr}(\text{CO})_3]^+$, 447.2 $[\text{M}]^+$. MS (ESI^- , CH_3CN): m/z 144.9 $[\text{PF}_6]^-$. IR (DCM): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] 1926, 1826. IR (ATR): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] 1911, 1794.

Synthesis of Tricarbonyl(1,3-bis(1,3,4,5-tetramethylimidazolium- η^5 -cyclopentadienyl)molybdenum(0) Hexafluorophosphate ((2)Mo(CO) $_3$ (PF $_6$); **8).** Ligand **2** (50.0 mg, 110 μmol , 1.0 equiv) and $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (36.5 mg, 121 μmol , 1.1 equiv) were dissolved in 2 mL of dichloromethane. After the mixture was stirred at rt for 30 min, the solvent was removed *in vacuo*. A 2 mL portion of dichloromethane was added to the residue, the mixture was stirred for 30 min, and the solvent was removed again. This procedure was performed another two times. Then, the residue was suspended in 5 mL of dichloromethane and stirred overnight. A dark brown solid was filtered off, and the residue was extracted with 1 mL of dichloromethane. With stirring 20 mL of diethyl ether were added. After 30 min the formed solid was filtered off, washed two times with 3 mL of diethyl ether and once with 3 mL of pentane, and dried *in vacuo*. The product was obtained as a yellow crystalline solid (64.4 mg, 101 μmol , 92%). Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by overlaying a dichloromethane solution of **8** with pentane. ^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.9\text{ Hz}$, 1H, 2-H), 5.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9\text{ Hz}$, 2H, 4/5-H), 3.82 (s, 12H, NCH_3), 2.26 (s, 12H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CD_2Cl_2): δ 229.3 (CO), 140.5 (C6/7), 127.2 (CCH_3), 95.8 (C2), 90.8 (C4/5), 85.1 (C1/3), 34.5 (NCH_3), 9.5 (CCH_3). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CD_2Cl_2): δ -73.9 (d, $^1J_{\text{PF}} = 711\text{ Hz}$, PF $_6$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ -144.8 (spt, $^1J_{\text{PF}} = 711\text{ Hz}$, PF $_6$). Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{MoF}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$: C, 41.52; H, 4.28; N, 8.80. Found: C, 41.64; H, 4.13; N, 8.96. Mp: $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ dec. IR (DCM): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] 1929, 1824.

Synthesis of Tricarbonyl(1,3-bis(1,3,4,5-tetramethylimidazolium- η^5 -cyclopentadienyl)tungsten(0) Hexafluorophosphate ((2)W(CO) $_3$ (PF $_6$); **9).** Ligand **2** (50.0 mg, 110 μmol , 1.0 equiv) and $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (47.3 mg, 121 μmol , 1.1 equiv) were dissolved in 2 mL of dichloromethane. The solution was stirred at rt for 30 min and the solvent removed *in vacuo*. A 2 mL portion of dichloromethane was added to the residue, the mixture was stirred for

30 min and, the solvent was removed again. This procedure was performed another two times. Then, the residue was suspended in 10 mL of dichloromethane and stirred overnight. A dark brown solid was filtered off, and the residue was extracted with 1 mL of dichloromethane. With stirring 30 mL of diethyl ether was added. After 30 min the formed solid was filtered off, washed two times with 3 mL of diethyl ether and once with 3 mL of pentane, and dried *in vacuo*. The product was obtained as a yellow crystalline solid (75.4 mg, 104 μmol , 95%). Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by overlaying a dichloromethane solution of **9** with pentane. ^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, 2-H), 5.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, 4/5-H), 3.81 (s, 12H, NCH_3), 2.26 (s, 12H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CD_2Cl_2): δ 219.2 (s + sat, $^1J_{\text{WC}} = 197.7$ Hz, CO), 140.0 (C6/7), 127.4 (CCH₃), 92.2 (C2), 87.8 (C4/5), 82.6 (C1/3), 34.8 (NCH₃), 9.5 (CCH₃). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CD_2Cl_2): δ -73.9 (d, $^1J_{\text{PF}} = 711$ Hz, PF_6^-). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ -144.8 (spt, $^1J_{\text{PF}} = 711$ Hz, PF_6^-). Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{WF}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$: C, 36.48; H, 3.76; N, 7.74. Found: C, 36.18; H, 4.06; N, 7.46. Mp: 214 $^\circ\text{C}$ dec. IR (DCM): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] 1923, 1820.

Synthesis of $[(3)\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{PF}_6)$ (10**).** Ligand **3** (40.0 mg, 88.8 μmol , 1.0 equiv) and $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (34.5 mg, 133 μmol , 1.5 equiv) were suspended in 1 mL of dichloromethane and stirred at rt for 30 min. The solution turned red, and a red solid precipitated. The solvent was removed *in vacuo*. A 1 mL portion of dichloromethane was added to the residue, the mixture was stirred for 30 min, and the solvent was removed again. This procedure was repeated a second time. Then, 3 mL of dichloromethane were added to the residue and the mixture was stirred for 18 h. The solid was filtered off, washed twice with 1 mL of dichloromethane, and dried *in vacuo* to give the product as a red crystalline solid (45.2 mg, 77.1 μmol , 87%). Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by repeating the synthesis of **10** without stirring. ^1H NMR (700 MHz, CD_3CN): δ 7.56 (s, 2H, H-2/5), 7.07 (s, 2H, H-3/4), 5.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, 2H, H-7/9), 5.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, 1H, H-8), 4.36–4.32 (m, 2H, NCH_2), 4.29–4.25 (m, 2H, NCH_2), 2.06–2.01 (ps sxt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, 4H, CH_2), 1.04 (ps t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CD_3CN): δ 240.6 (CO), 135.5 (C6a/9b), 121.9 (C2a/4a), 117.9 (C2/5), 116.3 (C3/4), 91.6 (C8), 83.8 (C7/9), 76.0 (C6b/9a), 52.4 (NCH₂), 23.6 (CH₂), 10.9 (CH₃). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CD_3CN): δ -72.9 (d, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6^-). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_3CN): δ -144.6 (spt, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6^-). Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{CrF}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$: C, 45.06; H, 3.61; N, 9.55. Found: C, 43.33; H, 3.37; N, 9.21. Deviations to lower values indicate an impurity that was not detectable by NMR spectroscopy. Further purification of the material failed due to its low solubility and instability. MS (ESI⁺, CD_3CN): m/z 305.1 [$\text{M} - \text{Cr}(\text{CO})_3$]⁺, 441.1 [M]⁺. IR (ATR): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] 1934, 1812.

Protonation of Compound 1. 1 (15.0 mg, 80 μmol , 1.0 equiv) and *p*-toluenesulfonic acid (27.4 mg, 159 μmol , 2.0 equiv) were dissolved in 0.4 mL of CD_2Cl_2 . A mixture of the two isomers **13** and **14** in a 1.4:1 ratio was obtained as a light yellow solution. Data for isomer **13** are as follows. ^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.13–7.12 (m, 1H, 2-H), 6.87–6.86 (m, 1H, 4-H), 6.73–6.72 (m, 1H, 3-H), 3.54 (s, 6H, NCH_3), 3.49–3.48 (m, 2H, 5-H), 2.18 (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ 144.0 (C2), 140.6 (C6), 140.2 (C4), 132.6 (C3), 127.4 (CCH₃), 125.7 (C1), 45.0 (C5), 33.5 (NCH₃), 9.1 (CCH₃). Data for isomer **14** are as follows. ^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.06–7.05 (m, 1H, 2-H), 6.75–6.74 (m, 1H, 4-H), 6.65–6.64 (m, 1H, 5-H), 3.56 (s, 6H, NCH_3), 3.49–3.48 (m, 2H, 3-H), 2.20 (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ 144.0 (C2), 141.2 (C6), 137.4 (C4), 131.2 (C5), 128.1 (C1), 127.5 (CCH₃), 44.2 (C2), 33.4 (NCH₃), 9.0 (CCH₃). One signal set for the remaining acid and the counterion (2 equiv relative to the cationic part of isomers **13** + **14**) is as follows. ^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ 13.6 (br s, 0.5H, OH), 7.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, 2/6-H), 7.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, 3/5-H), 2.36 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ 141.7 (C4), 140.8 (C1), 129.3 (C3/5), 126.6 (C2/6), 21.6 (CH₃). NMR shifts are slightly dependent on the concentration of the sample. MS (ESI⁺, CH_3CN): m/z 189.0 [M]⁺.

Protonation of Compound 2. 2 (5.0 mg, 11 μmol , 1.0 equiv) and $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (22 mg, 21 μmol , 2.0 equiv) were suspended for 3 h in 0.4 mL of benzene. The solvent was removed *in vacuo*, and the residue was dissolved in 0.4 mL of CD_2Cl_2 . A mixture of the isomers **15** and **16** in a 1:2.3 ratio was obtained as a colorless solution. Data for isomer **15** are as follows. ^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.21 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, 4/5-H), 3.81 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, 2-H), 3.58 or 3.564 or 3.561 (s, 12H, NCH_3), 2.25 or 2.24 (s, 12H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CD_2Cl_2): δ 143.2 (C4/5), 138.1 or 138.0 (C6/7), 130.3 (C1/3), 129.5 (CCH₃), 46.4 (C2), 33.9 or 33.8 or 33.7 (NCH₃), 9.2 or 9.2 or 9.1 (CCH₃). Data for isomer **16** are as follows. ^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.35–7.34 (m, 1H, 4-H), 7.03–7.02 (m, 1H, 2-H), 3.87–3.86 (m, 2H, 5-H), 3.58 or 3.56 or 3.56 (s, 12H, NCH_3), 2.25 or 2.24 (s, 12H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CD_2Cl_2): δ 149.1 (C4), 140.6 (C2), 138.1 or 138.0 (C6), 137.5 (C7), 129.7 (C1 or C3), 129.5 (CCH₃), 127.7 (C1 or C3), 46.7 (C5), 33.9 or 33.8 or 33.7 (NCH₃), 9.2 or 9.2 or 9.1 (CCH₃). One signal set for the remaining acid and the counterion (2 equiv relative to the cationic part of isomers **15** + **16**) is as follows. ^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ 10.74 (br s, 0.5H, H(Et₂O)), 7.72–7.71 (m, 8H, 2/6-H), 7.56 (br s, 4H, 4-H), 3.51 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, Et₂O), 1.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 6H, Et₂O). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CD_2Cl_2): δ 162.3 (q + sept, $^1J_{\text{IBC}} = 50.0$ Hz, $^4J_{\text{OBC}} = 16.6$ Hz, C1), 135.4 (br s, C2/6), 129.4 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 2.7$ Hz, C3/5), 125.1 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.5$ Hz, CF₃), 118.1 (sept, $^3J_{\text{CF}} = 3.9$ Hz, C4), 66.7 (CH₂), 15.3 (CH₃). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CD_2Cl_2): δ -62.9 (s, BAR^{F}_4), -73.6 (d, $^1J_{\text{PF}} = 711$ Hz, PF_6^-). MS (ESI⁺, CH_3CN): m/z 156.1 [M]²⁺, 311.2 [$\text{M} - \text{H}^+$]⁺.

Protonation of Compound 3. 3 (5.0 mg, 11 μmol , 1.0 equiv) and $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (22 mg, 21 μmol , 2.0 equiv) were suspended for 3 h in 0.4 mL of benzene. The yellow solid turned orange and formed crystals. The solvent was removed *in vacuo*, and the residue was dissolved in 0.4 mL of CD_2Cl_2 to give an orange solution of product **17**. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.53 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1H, 8-H), 7.39 (s, 1H, 5-H), 7.34 (s, 1H, 2-H), 7.15 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1H, 7-H), 6.75 (ABq, $\Delta\delta_{\text{AB}} = 0.02$, $^3J_{\text{AB}} = 10.7$ Hz, 2H, 3-H and 4-H), 4.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, NCH_2^{a}), 4.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, NCH_2^{b}), 4.09 (br s, 2H, 9-H), 2.02–1.97 (m, 4H, CH_2^{a} and CH_2^{b}), 1.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3^{\text{aorb}}$), 1.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3^{\text{borb}}$). One signal set for the remaining acid and the counterion (2 equiv relative to the cationic part of **17**) is as follows. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72–7.71 (m, 8H, 2/6-H), 7.56 (br s, 4H, 4-H), 3.94 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H, Et₂O), 1.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, Et₂O). The acidic proton was not detected. The solution turned from orange to green within 1 day, and compound **3** was formed. Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained during the synthesis or by overlaying a dichloromethane solution of **17** with pentane.

Crystal Structure Analyses. X-ray diffraction data were collected on a Bruker APEX II DUO instrument equipped with an $I\mu\text{S}$ microfocus sealed tube and QUAZAR optics for Mo K α ($\lambda = 0.71073$ Å) and Cu K α ($\lambda = 1.54178$ Å) radiation. Corrections for absorption effects were applied using SADABS Version 2016.⁴³ All structures were solved by direct methods using the SHELXTL⁴⁴ software for structure solution and SHELXL⁴⁵ within the shelXle⁴⁶ interface for refinement. In some cases, especially for the PF_6^- anions and CF_3 groups, the Disordered Structure Refinement (DSR) tool was used for disordered fragments.^{47,48}

DFT Calculations. The calculations were performed on the basis of density functional theory at the BP86/def2-TZVP^{49–54} level for the chromium complexes as implemented in Turbomole.^{55–64} The RI approximation^{65–70} was used all over. Geometry optimizations were performed using the conductor-like screening model (COSMO)^{71,72} with the permittivity of dichloromethane ($\epsilon = 9.14$). Minimum structures were verified at the BP86/def2-TZVP level and by calculating the Hessian matrix and ensuring that it has no imaginary frequency. Despite numerous attempts, e.g. including the Grimme dispersion correction,^{73,74} to optimize the geometry of **10** and the chromium complexes of **D** and **E**, negative frequencies of -8.89 cm^{-1} for **10**, -11.72 cm^{-1} for the complex of **D**, and -30.39 and -1.67

cm^{-1} for the complex of E remained. The negative vibrational modes involve the rotation of the N–R bonds. Therefore, we calculated the complexes with methyl groups instead of *n*-propyl groups and found almost identical CO stretching frequencies (10^{Me} , 1913, 1861, and 1853 cm^{-1} ; D^{Me} , 1925, 1879, and 1874 cm^{-1} ; E^{Me} , 1928, 1886, and 1870 cm^{-1}). As the overall electronic donating properties do not change significantly by changing the *N*-alkyl substituents, the negative frequencies can be neglected. The Cartesian coordinates of the geometry-optimized structures are available in the [Supporting Information](#).

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.0c00556>.

NMR spectra of all new compounds and additional X-ray structures (PDF)

Cartesian coordinates for the calculated structures (XYZ)

Accession Codes

CCDC 2021894–2021904 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Doris Kunz – *Institut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Germany*;
● orcid.org/0000-0002-4388-6804; Email: Doris.Kunz@uni-tuebingen.de

Authors

Fabio Mazzotta – *Institut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Germany*
Karl W. Törnroos – *Department of Chemistry, University of Bergen, 5007 Bergen, Norway*; ● orcid.org/0000-0001-6140-5915

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.organomet.0c00556>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank Kim S. Flaig, Ronja Jordan, and Theo Maulbetsch for mounting of the crystals and Cäcilia Maichle-Mössmer for help with the structure analyses. We acknowledge Felix Gauder, Taulant Dema, Victoria Graf, and Mike Kordan for contributing to the synthesis of some of the compounds and Max Widemann for providing a sample of Brookhart's acid.

■ REFERENCES

(1) Ingold, C. K.; Jessop, J. A. CCCVIII.—Influence of poles and polar linkings on the course pursued by elimination reactions. Part VI. 1:1-Elimination in the degradation of quaternary ammonium hydroxides. *J. Chem. Soc.* **1929**, 2357–2361.
(2) Wittig, G.; Felleitschin, G. Über Fluorenylide und die Stevensche Umlagerung. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1944**, 555, 133–145.

(3) Kunz, D.; Mazzotta, F. Ylidic Cp-Ligands: Properties and New Developments. In *Advances in Organometallic Chemistry*; Pérez, P. J., Ed.; Elsevier: 2018; pp 181–231.

(4) Yates, P. Fulvenes. In *Advances in Alicyclic Chemistry*; Hart, H., Karabatsos, G. J., Eds.; Elsevier Science: 1968; Vol. 2, pp 59–184.

(5) Preethalayam, P.; Krishnan, K. S.; Thulasi, S.; Chand, S. S.; Joseph, J.; Nair, V.; Jaroschik, F.; Radhakrishnan, K. V. Recent Advances in the Chemistry of Pentafulvenes. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3930–3989.

(6) Araki, S.; Butsugan, Y. Meso-ionic fulvalene; synthesis and properties of anhydro-5-cyclopentadienyl-1,3-diphenyl-1,2,3,4-tetra-zolium hydroxide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 789–790.

(7) Kerber, R. C.; Ehntholt, D. J. Transition Metal Complexes of Fulvenes. *Synthesis* **1970**, 449–465.

(8) Kealy, T. J.; Pauson, P. L. A New Type of Organo-Iron Compound. *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.

(9) Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. 114. Dicyclopentadienyliron. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.

(10) Brownie, J.; Baird, M. Coordination complexes of aryl- and alkylphosphonium cyclopentadienylides (cyclopentadienyli-dene ylides), $\text{C}_5\text{R}_4\text{PR}'\text{R}''\text{R}'''$ (R = H, alkyl, aryl; R', R'', R''' = alkyl, aryl). *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1734–1754.

(11) Nomura, K.; Nagai, G.; Nasr, A.; Tsutsumi, K.; Kawamoto, Y.; Koide, K.; Tamm, M. Synthesis of Half-Titanocenes Containing Anionic N-Heterocyclic Carbenes That Contain a Weakly Coordinating Borate Moiety, Cp'TiX₂ (WCA-NHC), and Their Use as Catalysts for Ethylene (Co)polymerization. *Organometallics* **2019**, *38*, 3233–3244.

(12) Zdanovich, V. I.; Seitembetova, A. Z.; Setkina, V. N. Transition Metal Complexes of Cyclopentadienylides and Pentafulvenes. *Russ. Chem. Rev.* **1982**, *51*, 659–669.

(13) Lubke, B.; Edelmann, F.; Behrens, U. Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XXI. Synthese und Struktur von (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 11–26.

(14) Zhakaeva, A. Z.; Orlova, T. Y.; Zdanovich, V. I.; Setkina, V. N.; Kursanov, D. N. Complexes of pyridinium cyclopentadienylide with chromium and molybdenum carbonyls. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1977**, *26*, 202–203.

(15) Abel, E.; Singh, A.; Wilkinson, G. Triphenylphosphonium cyclopentadienylide metal complexes. *Chem. Ind.* **1959**, 1067.

(16) Kotz, J. C.; Pedrotty, D. G. The Lewis basicity of transition metals. Reactions of the group VIb triphenylphosphonium (tricarbonylmetal)cyclopentadienylides with trifluoroacetic acid and boron trifluoride. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 425–438.

(17) Brownie, J. H.; Baird, M. C.; Schmider, H. New Complexes of Methyltriphenylphosphonium Cyclopentadienylide, Representative of a Class of Ligands Heretofore Much Neglected. *Organometallics* **2007**, *26*, 1433–1443.

(18) Setkina, V. N.; Zdanovich, V. I.; Zhakaeva, A. Z.; Nekrasov, Y. S.; Vasyukova, N. I.; Kursanova, D. N. Complexes of dimethylsulfo-niumcyclopentadienylide with carbonyls of Group VIB metals. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1974**, *219*, 1137–1139.

(19) Zdanovitch, V. I.; Zhakaeva, A. Z.; Setkina, V. N.; Kursanov, D. N. Dimethylsulfoniumcyclopentadienyli-demolybdenum tricarbonyl. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C25–C26.

(20) Nicholls, B.; Whiting, M. C. 113. The organic chemistry of the transition elements. Part I. Tricarbonylchromium derivatives of aromatic compounds. *J. Chem. Soc.* **1959**, 551.

(21) Bender, R.; Braunstein, P.; Jud, J. M.; Dusa-soy, Y. Organometallic complexes with metal-metal bonds. 18. Syntheses of tetrametallic planar, triangulated mixed-metal palladium clusters. X-ray crystal structures of $\text{Pd}_2\text{M}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu^3\text{-CO})_2(\mu^2\text{-CO})_4(\text{PEt}_3)_2$ with M = Cr, Mo, and W. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3394–3407.

(22) Behrens, U.; Edelmann, F. Eine verbesserte Synthese der Tricarbonyl(cyclopentadienyl)metallat-Anionen des Chroms, Molybdäns und Wolframs. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 179–182.

(23) Schmid, D.; Seyboldt, A.; Kunz, D. Reaction of Iron- and Tungsten Carbonyls with a Zwitterionic Fulvalene. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2228–2232.

- (24) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; Wiley: 2014.
- (25) Bistoni, G.; Rampino, S.; Scafuri, N.; Ciancaleoni, G.; Zuccaccia, D.; Belpassi, L.; Tarantelli, F. How π back-donation quantitatively controls the CO stretching response in classical and non-classical metal carbonyl complexes. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1174–1184.
- (26) Brown, D. A.; Hughes, F. J. π -Bonding effects in tricarbonylarenemetals from infrared solvent studies and intensities. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1519–1523.
- (27) Darenbourg, M. Y.; Jimenez, P.; Sackett, J. R.; Hanckel, J. M.; Kump, R. L. Interactions of $\text{CpM}(\text{CO})_3^-$ ($M = \text{chromium, molybdenum, or tungsten}$) with cations: effects on CO exchange and RX addition reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1521–1530.
- (28) Kunz, D.; Johnsen, E. Ø.; Monsler, B.; Rominger, F. Highly ylidic imidazoline-based fulvenes as suitable precursors for the synthesis of imidazolium-substituted metallocenes. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 10909–10914.
- (29) Mazzotta, F.; Zitzer, G.; Speiser, B.; Kunz, D. Electron-deficient Imidazolium Substituted Cp Ligands and their Ru Complexes. *Chem. - Eur. J.* **2020**, in print.
- (30) Kuhn, N.; Fahl, J.; Fawzi, R.; Maichle-Mößner, C.; Steimann, M. Stabile Carben-Addukte des Chlors/Stable Carbene Adducts of Chlorine. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1998**, *53*, 720–726.
- (31) Thomsen, M. K.; Gatti, C.; Overgaard, J. Probing Cyclic π -Electron Delocalization in an Imidazol-2-ylidene and a Corresponding Imidazolium Salt. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 4973–4981.
- (32) Shin, R. Y. C.; Ng, V. W. L.; Koh, L. L.; Tan, G. K.; Goh, L. Y.; Webster, R. D. First Examples of a Dithiolato Bridge in ($\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$) $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{0,II,III}}$ Complexes. Synthetic, Single-Crystal X-ray Diffraction, and Electrochemical Studies. *Organometallics* **2007**, *26*, 4555–4561.
- (33) Kündig, E. P.; Fabritius, C.-H.; Grossheimann, G.; Romanens, P.; Butenschön, H.; Wey, H. G. Synthesis of Substituted Arene Molybdenum Complexes by Arene Exchange. *Organometallics* **2004**, *23*, 3741–3744.
- (34) Mukerjee, S. L.; Lang, R. F.; Ju, T.; Kiss, G.; Hoff, C. D. Heats of the reactions of tricarbonyl(naphthalene)chromium, tricarbonyl(cycloheptatriene)chromium, tricarbonyl(cycloheptatriene)tungsten, and tricarbonyltris(ethylcyanide)tungsten with pyridine, phosphines, phosphites, and other ligands. Comparative thermochemical study of $\text{L}_3\text{M}(\text{CO})_3$ complexes ($M = \text{Cr, Mo, W}$). *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4885–4889.
- (35) Rohrmann, J.; Herrmann, W. A.; Herdtweck, E.; Riede, J.; Ziegler, M.; Sergeson, G. Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, XXVII. Redox-Reaktionen an Chrom — Selen-Dreifachbindungen. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3544–3557.
- (36) Ramirez, F.; Levy, S. Communications - Triphenylphosphonium-cyclopentadienyliide. *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 488–489.
- (37) Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F. $[(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}]\text{-}[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$: a convenient reagent for generation and stabilization of cationic, highly electrophilic organometallic complexes. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- (38) Jutzi, P.; Müller, C.; Stämmler, A.; Stämmler, H.-G. Synthesis, Crystal Structure, and Application of the Oxonium Acid $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. *Organometallics* **2000**, *19*, 1442–1444.
- (39) Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*, 6th ed.; Elsevier/BH: 2009.
- (40) Edelmann, F.; Behrens, P.; Behrens, S.; Behrens, U. Übergangsmetall-fulven-komplexe. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 333–355.
- (41) Stoddart, M. W.; Brownie, J. H.; Baird, M. C.; Schmider, H. L. On the coordination chemistry of corannulene, the smallest “buckybowl”. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3440–3450.
- (42) Pearson, A. J.; Schoffers, E. Tricarbonyltris(pyridine)-molybdenum: A Convenient Reagent for the Preparation of (π -Allyl)molybdenum Complexes. *Organometallics* **1997**, *16*, 5365–5367.
- (43) Krause, L.; Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3–10.
- (44) Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- (45) Sheldrick, G. M. Recent developments in SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2013**, *69*, s74.
- (46) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3–8.
- (47) Kratzert, D.; Holstein, J. J.; Krossing, I. DSR: enhanced modelling and refinement of disordered structures with SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 933–938.
- (48) Kratzert, D.; Krossing, I. Recent improvements in DSR. *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 928–934.
- (49) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.
- (50) Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8822–8824.
- (51) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- (52) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- (53) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (54) Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- (55) Steffen, C.; Thomas, K.; Huniar, U.; Hellweg, A.; Rubner, O.; Schroer, A. TmoleX—a graphical user interface for TURBOMOLE. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2967–2970.
- (56) TURBOMOLE V6.3.1; 2011.
- (57) Treutler, O.; Ahlrichs, R. Efficient molecular numerical integration schemes. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- (58) van Wüllen, C. Shared-memory parallelization of the TURBOMOLE programs AOFORCE, ESCF, and EGRAD: how to quickly parallelize legacy code. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1195–1201.
- (59) Von Arnim, M.; Ahlrichs, R. Performance of parallel TURBOMOLE for density functional calculations. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757.
- (60) Deglmann, P.; Furche, F.; Ahlrichs, R. An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518.
- (61) Deglmann, P.; Furche, F. Efficient characterization of stationary points on potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538.
- (62) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- (63) Armbruster, M. K.; Weigend, F.; van Wüllen, C.; Klopper, W. Self-consistent treatment of spin-orbit interactions with efficient Hartree-Fock and density functional methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1748–1756.
- (64) Peng, D.; Middendorf, N.; Weigend, F.; Reiher, M. An efficient implementation of two-component relativistic exact-decoupling methods for large molecules. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 184105.
- (65) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290.
- (66) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials (Chem. Phys. Letters 240 (1995) 283–290). *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.

(67) Deglmann, P.; May, K.; Furche, F.; Ahlrichs, R. Nuclear second analytical derivative calculations using auxiliary basis set expansions. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.

(68) Weigend, F. A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimized auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285–4291.

(69) Sierka, M.; Hogekamp, A.; Ahlrichs, R. Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.

(70) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.

(71) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.

(72) Klamt, A.; Jonas, V. Treatment of the outlying charge in continuum solvation models. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972–9981.

(73) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

(74) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.

Supporting Information

Group 6 Carbonyl Complexes of C-Ylidic Cp Ligands

Fabio Mazzotta^a, Karl W. Törnroos^b, and Doris Kunz^{a*}

^aInstitut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany. ^bDepartment of Chemistry, University of Bergen, Allégaten 41, 5007 Bergen, Norway.

Table of contents

1. NMR spectra	S2
2. IR spectra	S16
3. Additional X-ray structure analyses	S22
4. DFT	S25

1. NMR spectra

Spectra of complex **4**

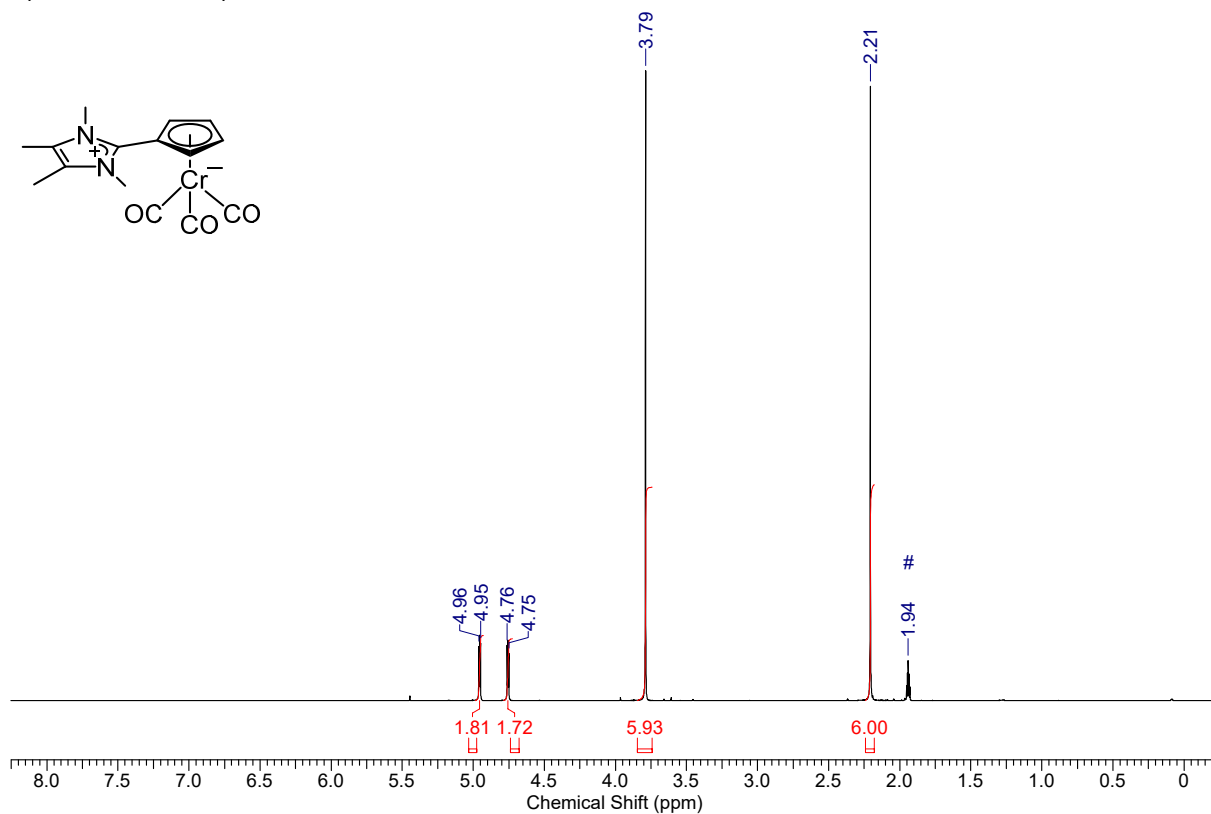


Figure S1. ¹H NMR spectrum (400 MHz, CD₃CN #) of complex **4**.

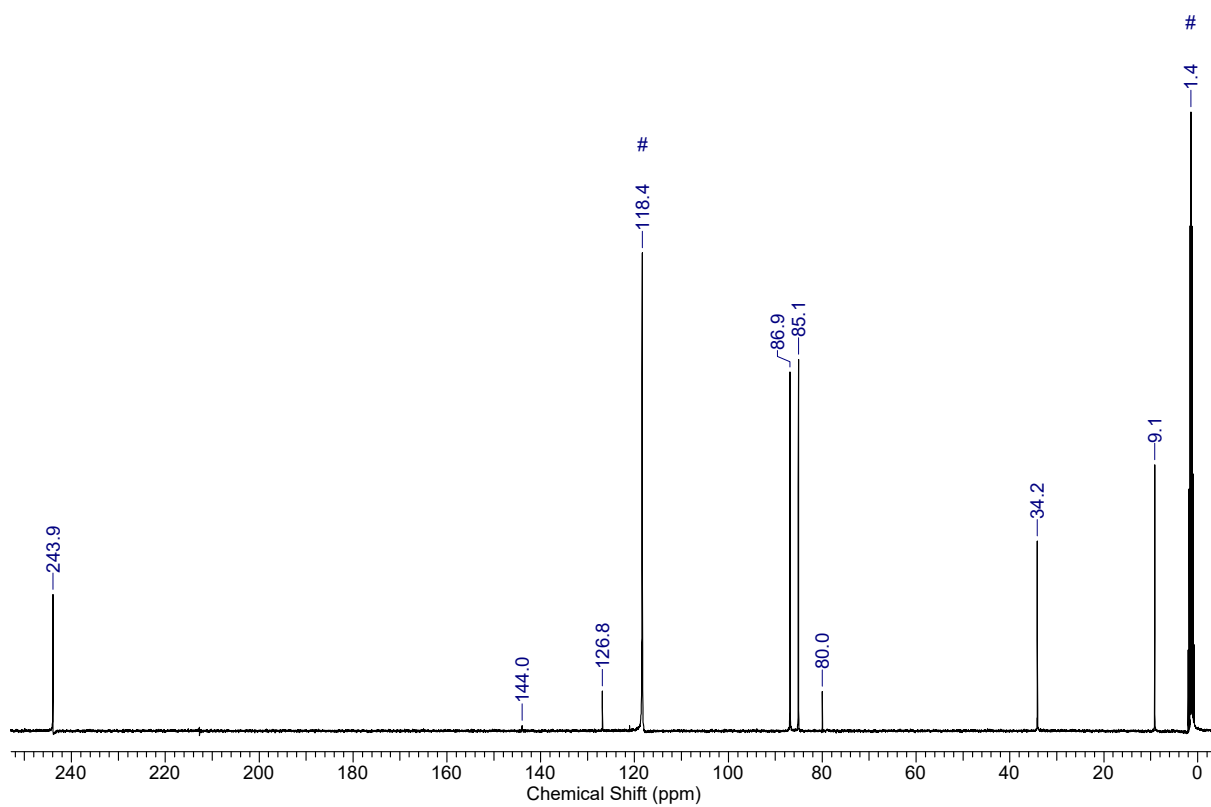


Figure S2. ¹³C NMR spectrum (101 MHz, CD₃CN #) of complex **4**.

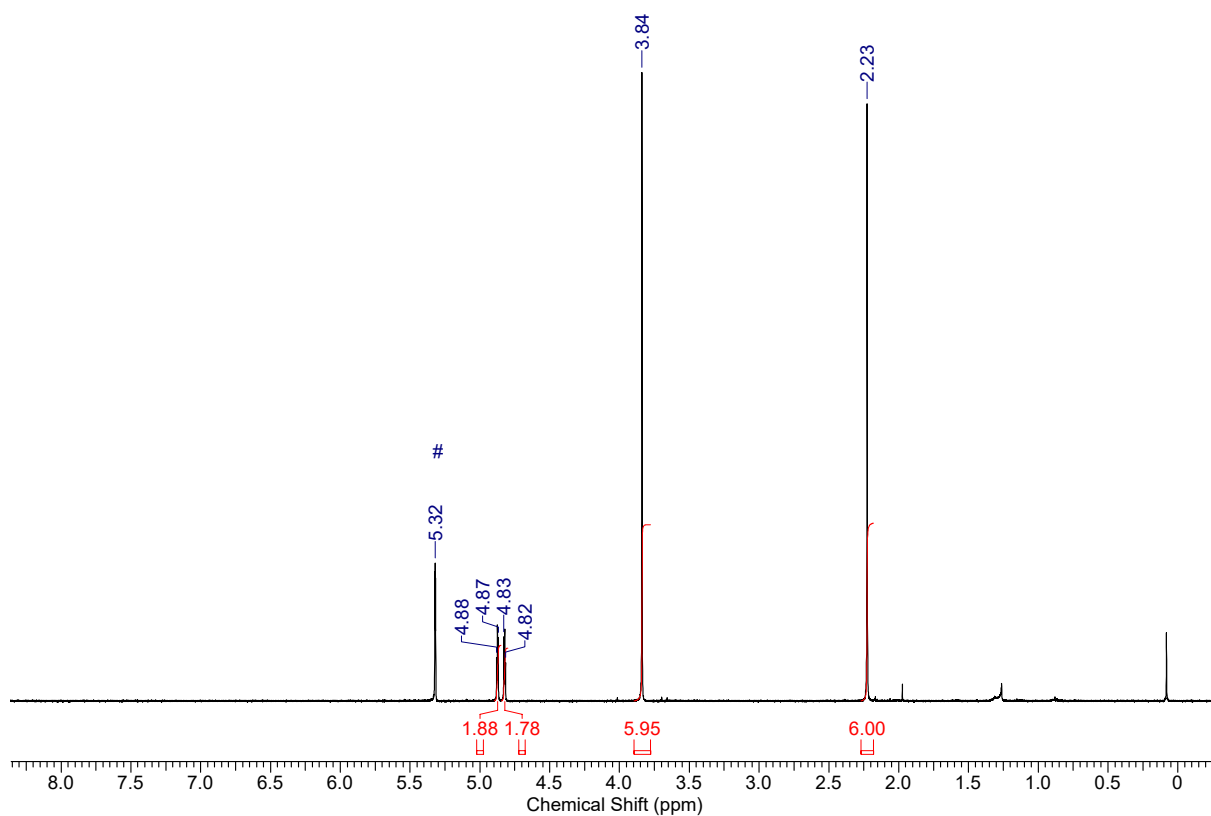


Figure S3. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) of complex **4**.

Spectra of complex **5**

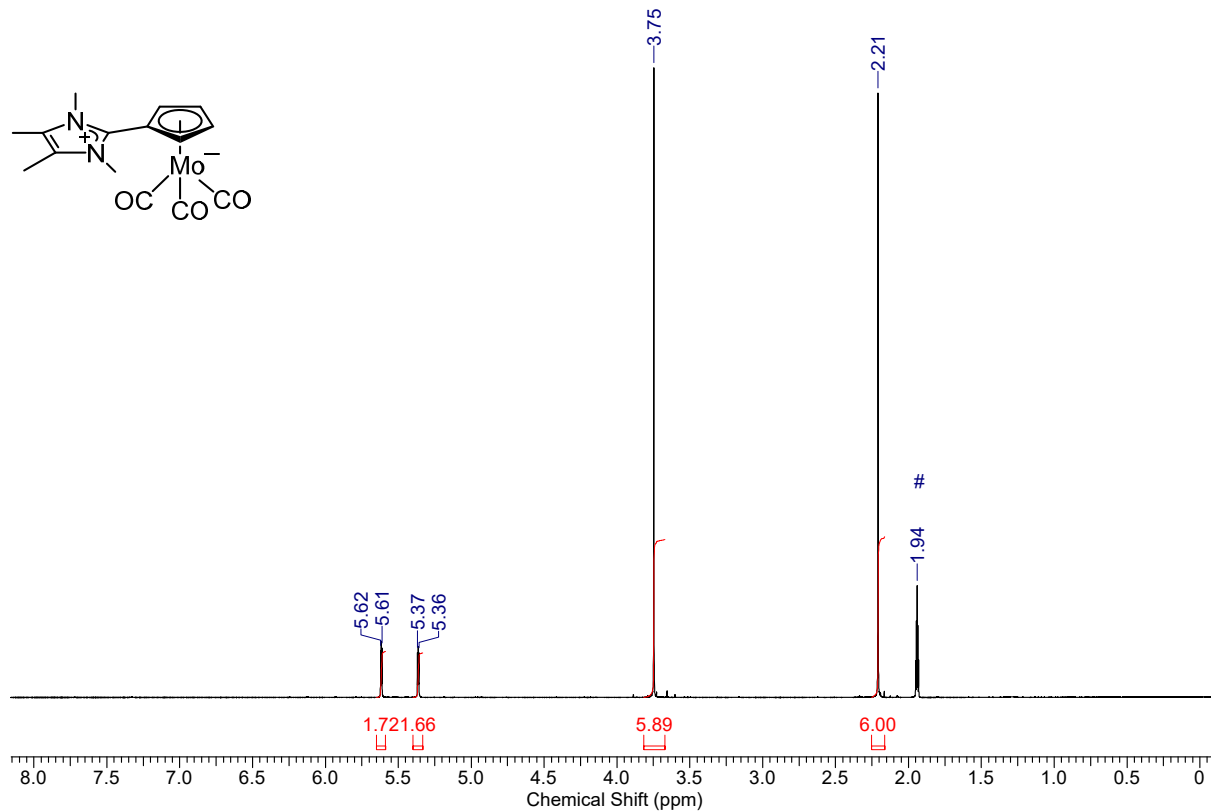


Figure S4. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_3CN #) of complex **5**.

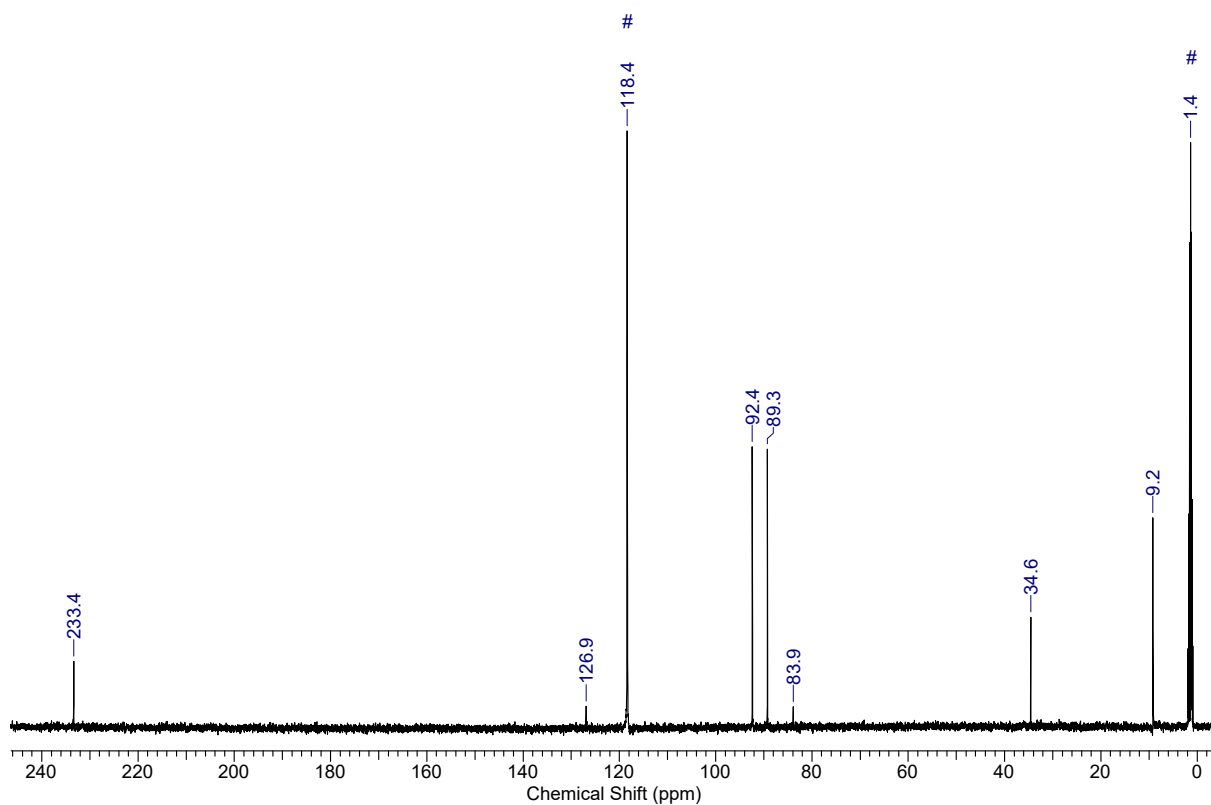


Figure S5. ¹³C NMR spectrum (126 MHz, CD₃CN #) of complex 5.

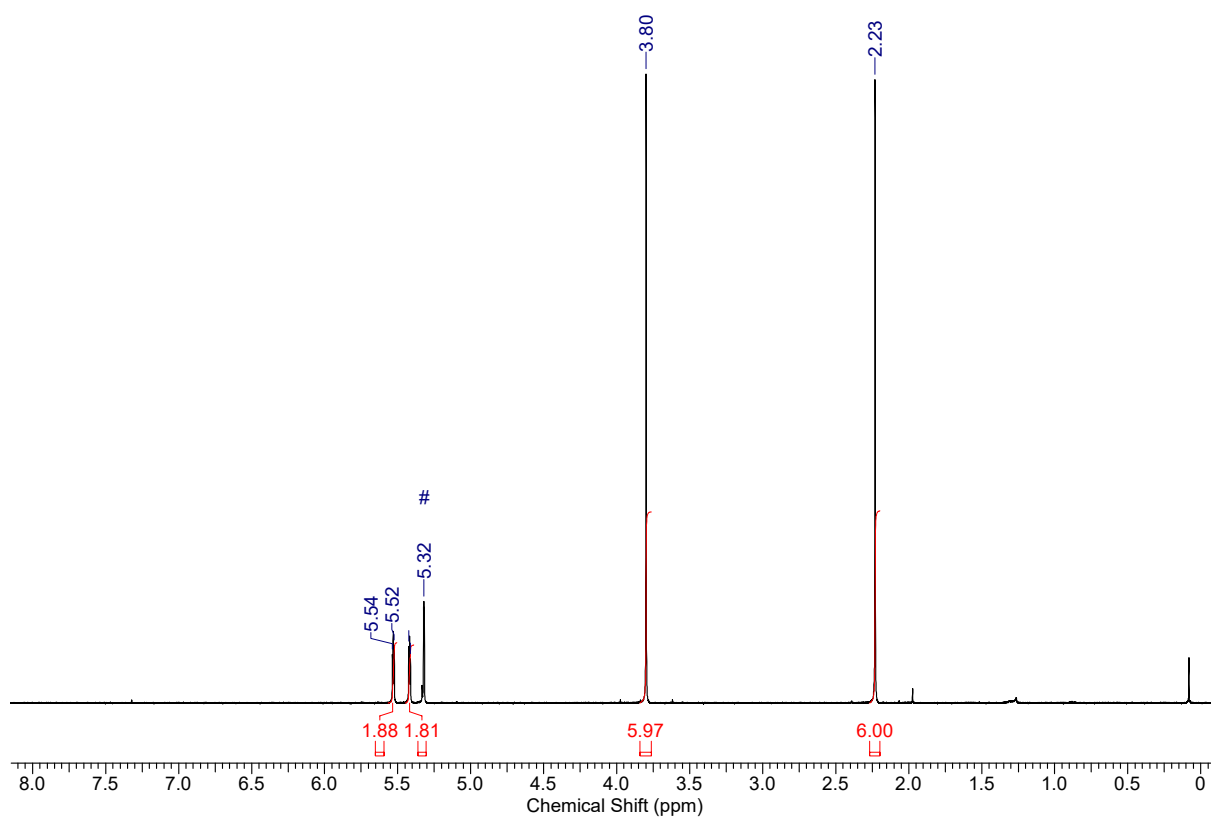


Figure S6. ¹H NMR spectrum (400 MHz, CD₂Cl₂ #) of complex 5.

Spectra of complex 6

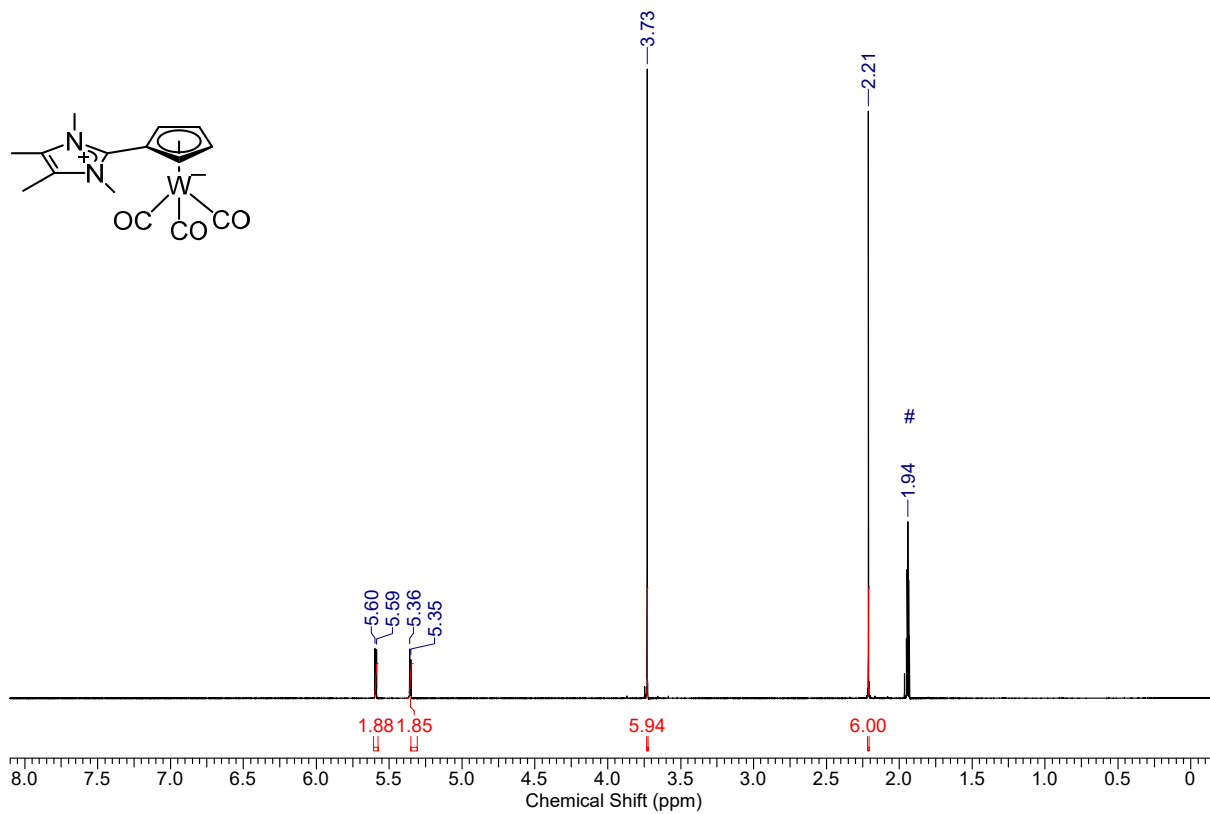


Figure S7. ¹H NMR spectrum (500 MHz, CD₃CN #) of complex 6.

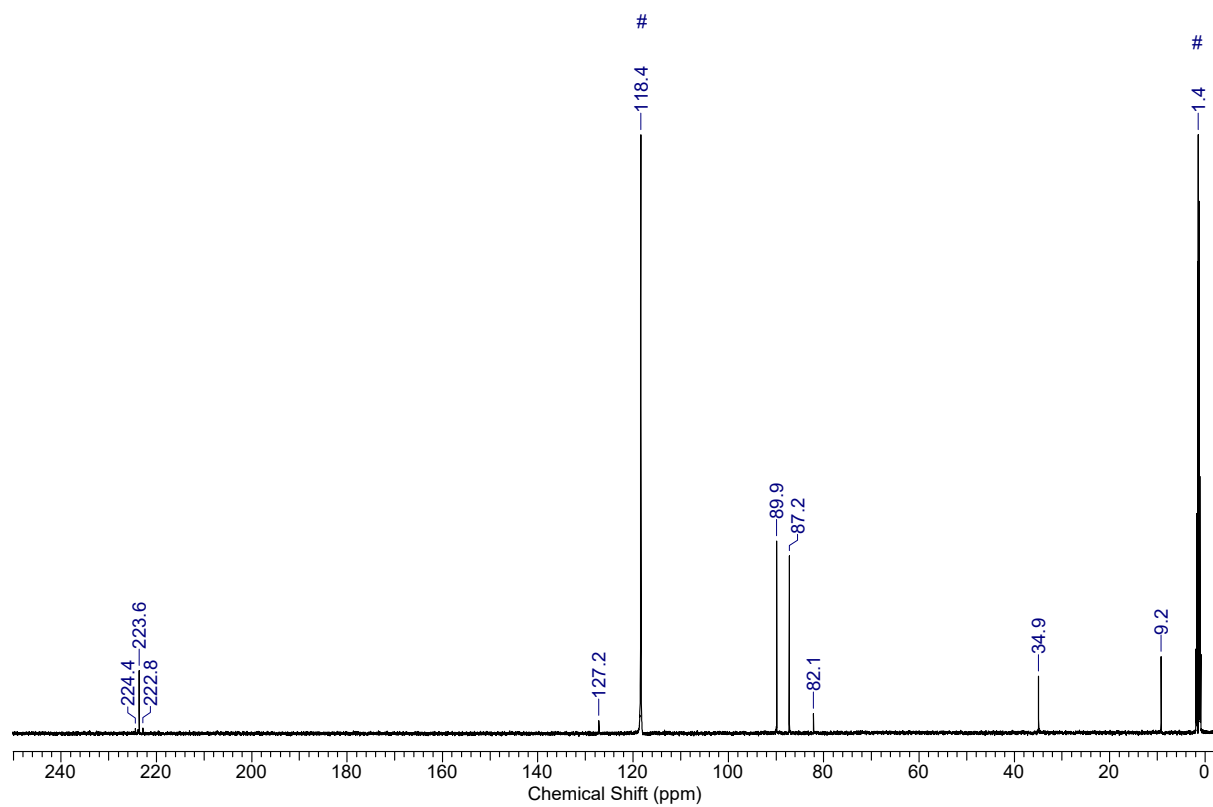


Figure S8. ¹³C NMR spectrum (126 MHz, CD₃CN #) of complex 6.

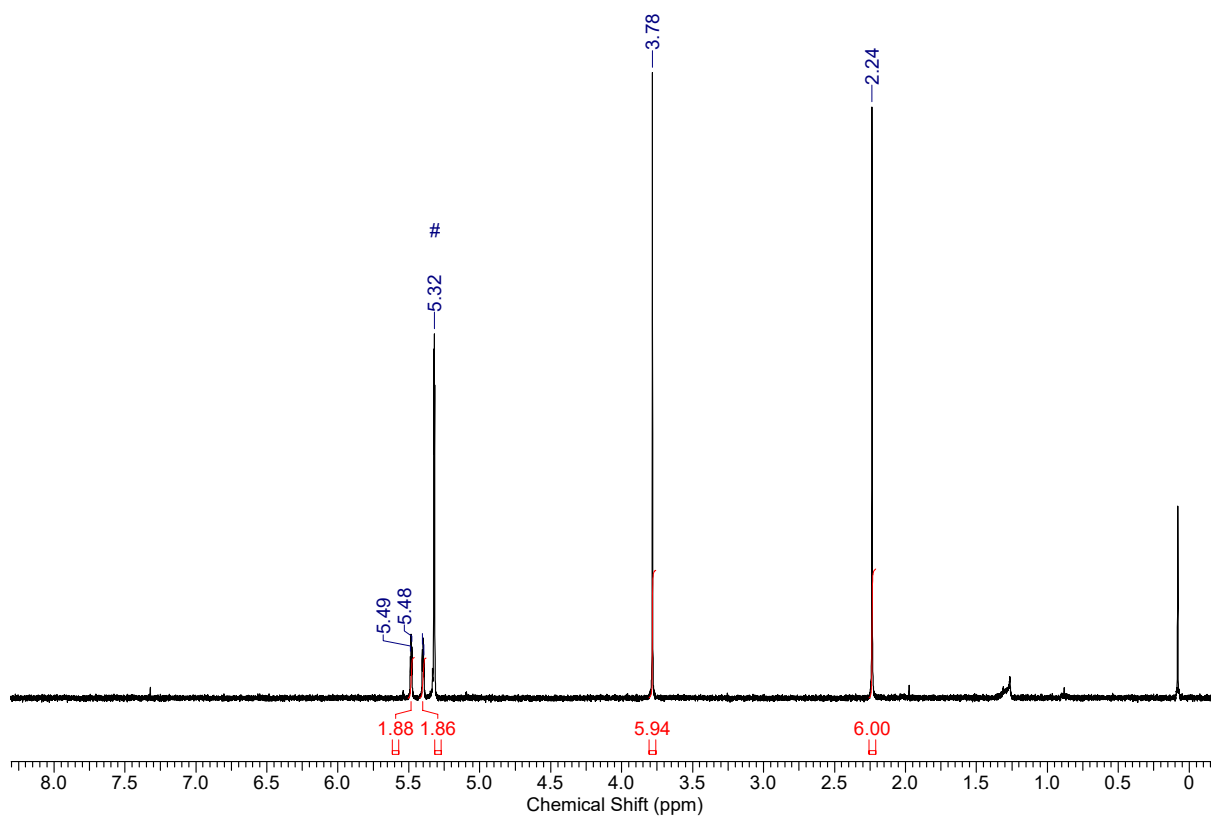


Figure S9. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) of complex **6**.

Spectra of complex **7**

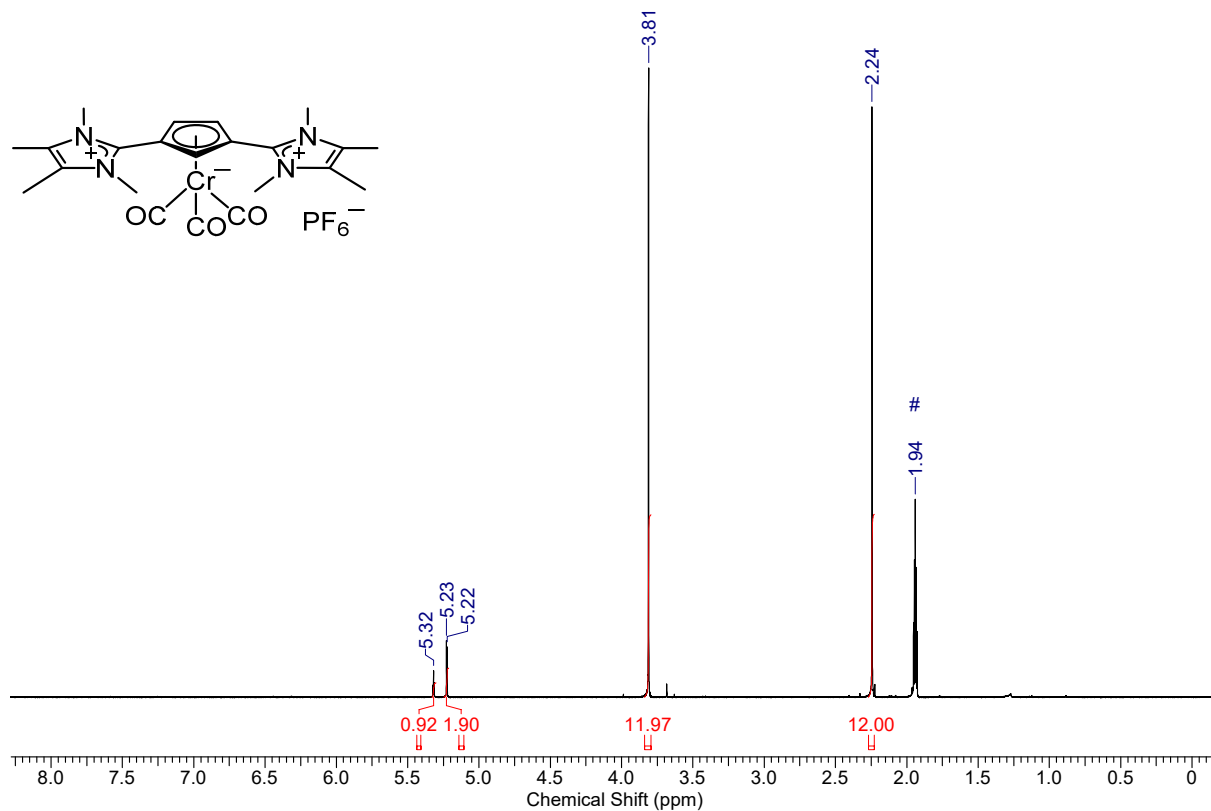


Figure S10. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #) of complex **7**.

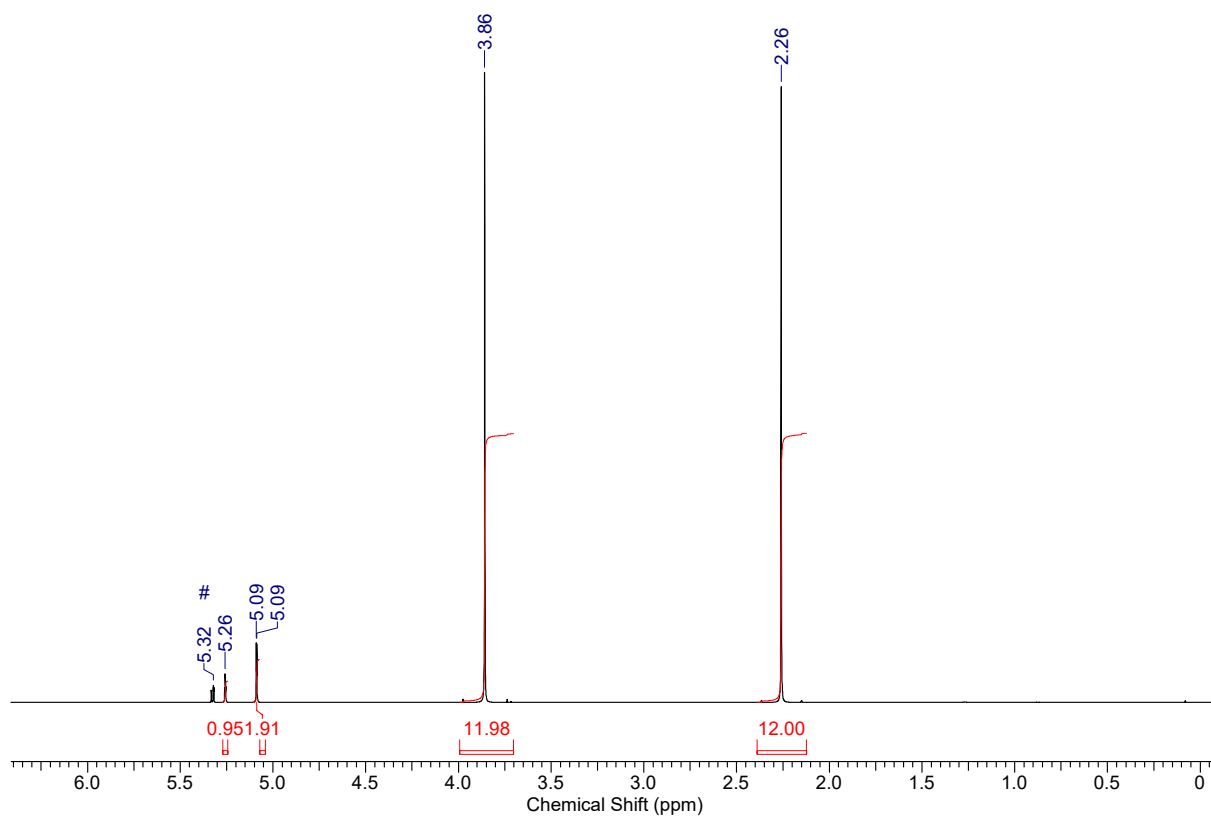


Figure S11. ^1H NMR spectrum (600 MHz, CD_2Cl_2 #) of complex 7.

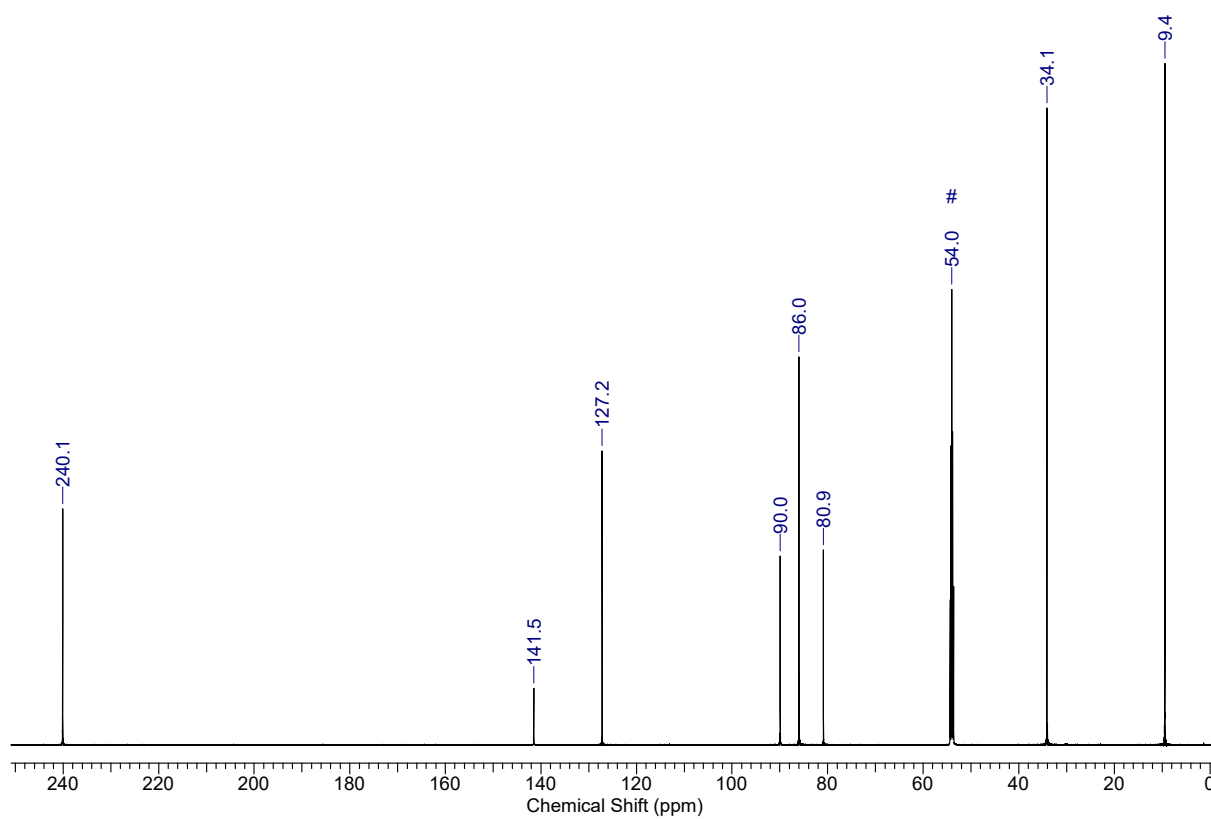


Figure S12. ^{13}C NMR spectrum (151 MHz, CD_2Cl_2 #) of complex 7.

Spectra of complex **8**

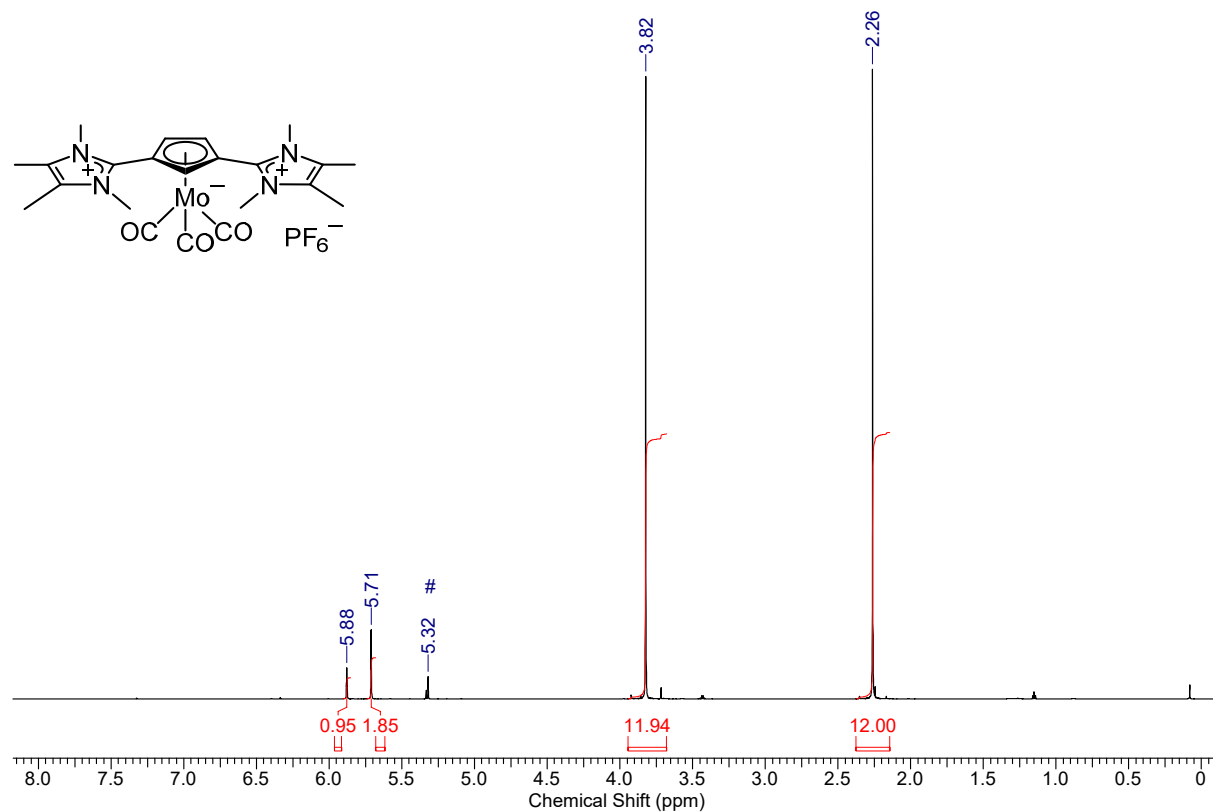


Figure S13: ¹H NMR spectrum (700 MHz, CD₂Cl₂ #) of complex **8**.

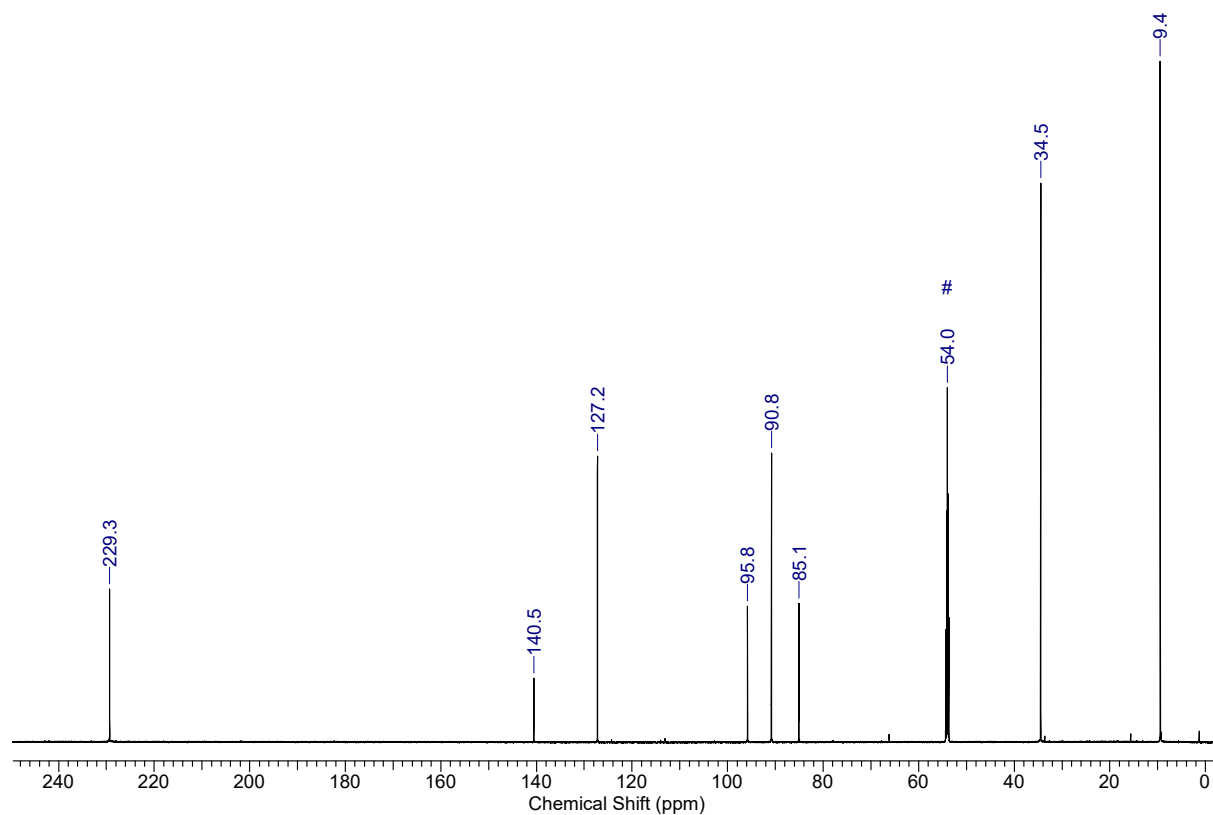


Figure S14: ¹³C NMR spectrum (176 MHz, CD₂Cl₂ #) of complex **8**.

Spectra of complex 9

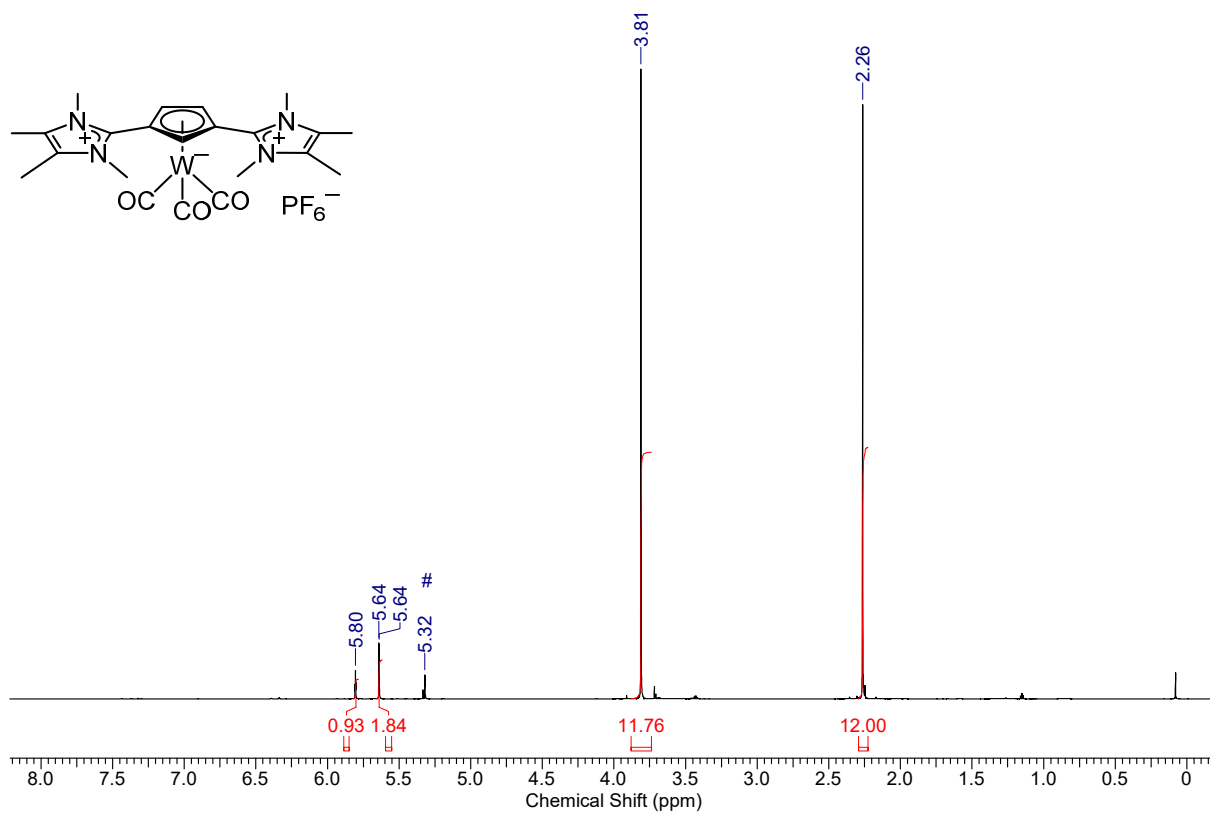


Figure S15. ¹H NMR spectrum (700 MHz, CD₂Cl₂ #) of complex 9.

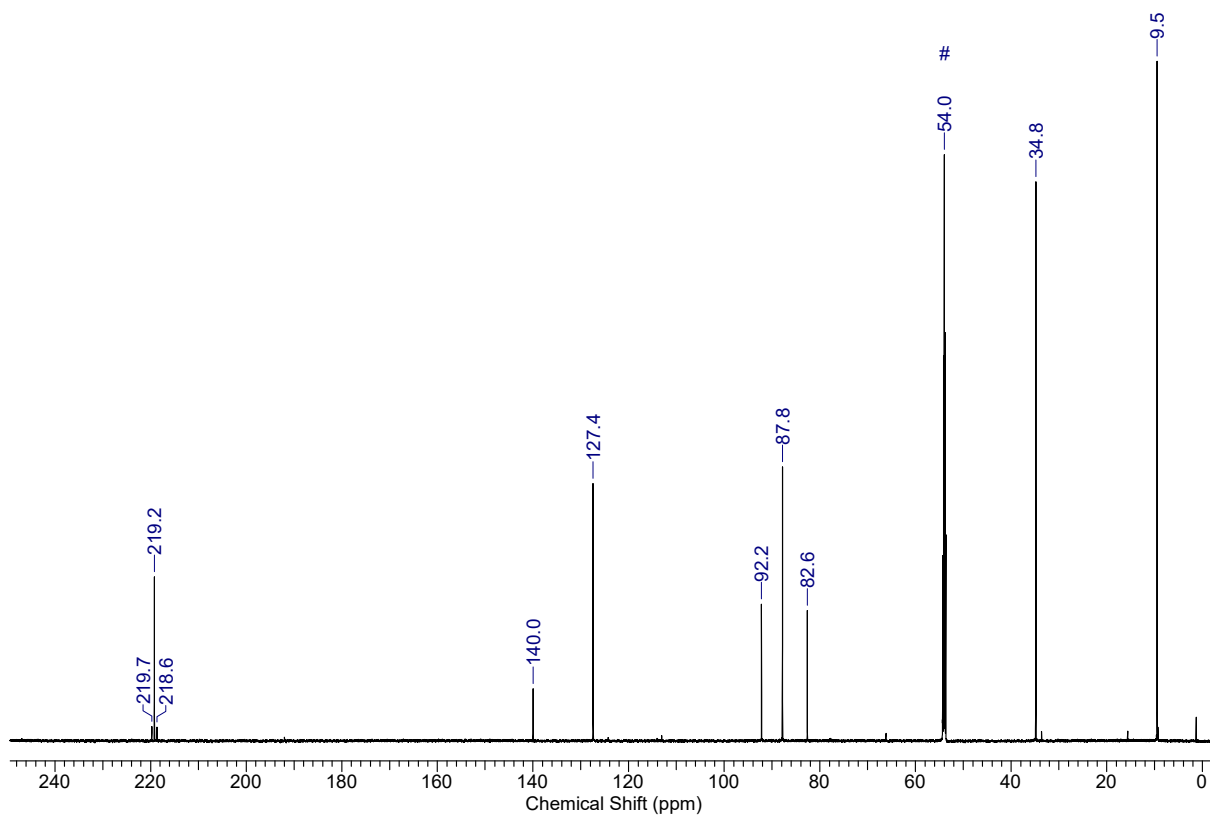


Figure S16. ¹³C NMR spectrum (176 MHz, CD₂Cl₂ #) of complex 9.

Spectra of complex 10

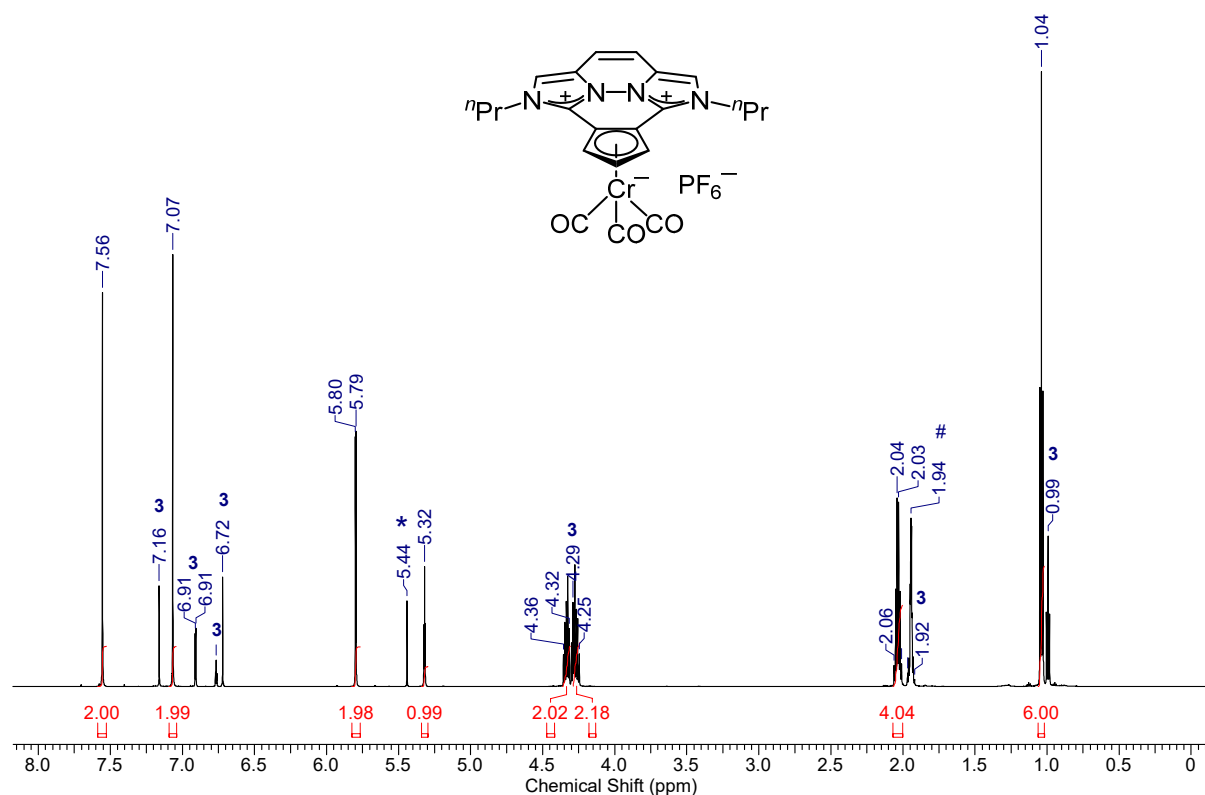


Figure S17. ^1H NMR spectrum (700 MHz, CD_3CN #) of complex 10. Solvolysis leads to free ligand 3 (dichloromethane *).

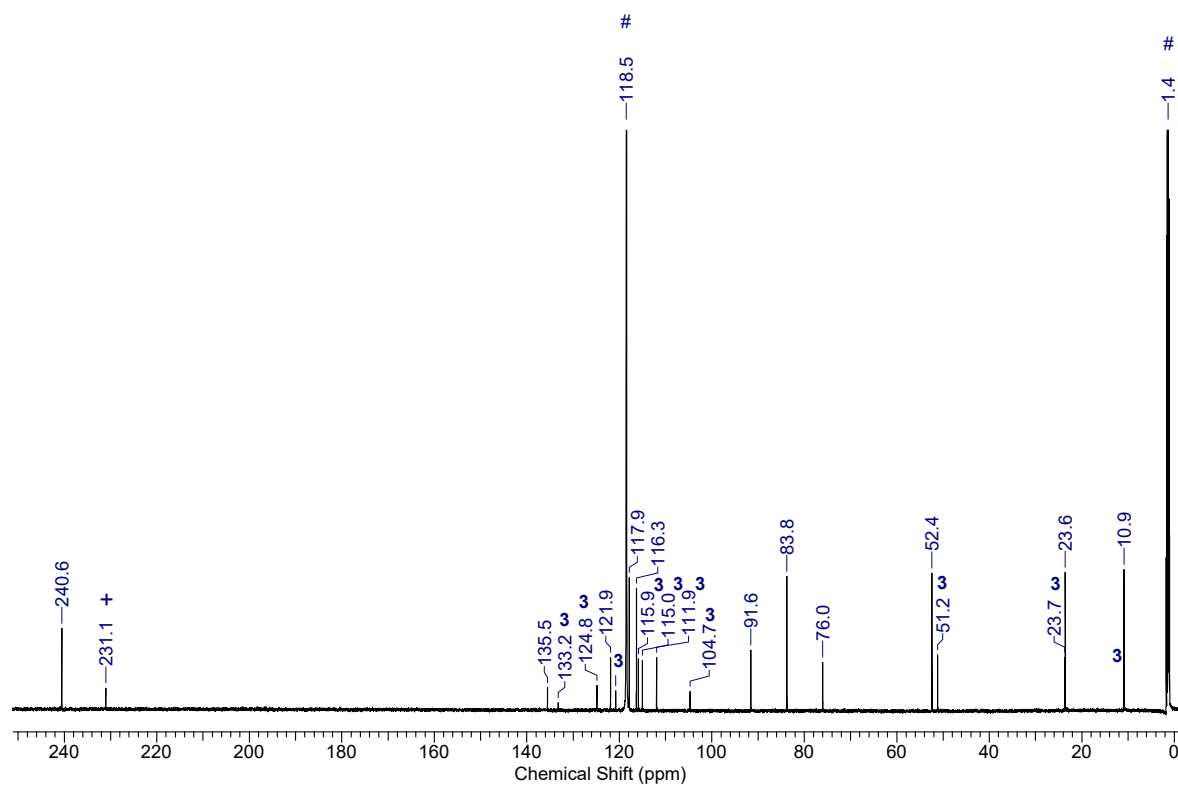


Figure S18. ^{13}C NMR spectrum (700 MHz, CD_3CN #) of complex 10. Solvolysis leads to free ligand 3 and $[\text{Cr}(\text{CD}_3\text{CN})(\text{CO})_3]^+$.

Spectra of the mixture of the isomers **13** and **14**

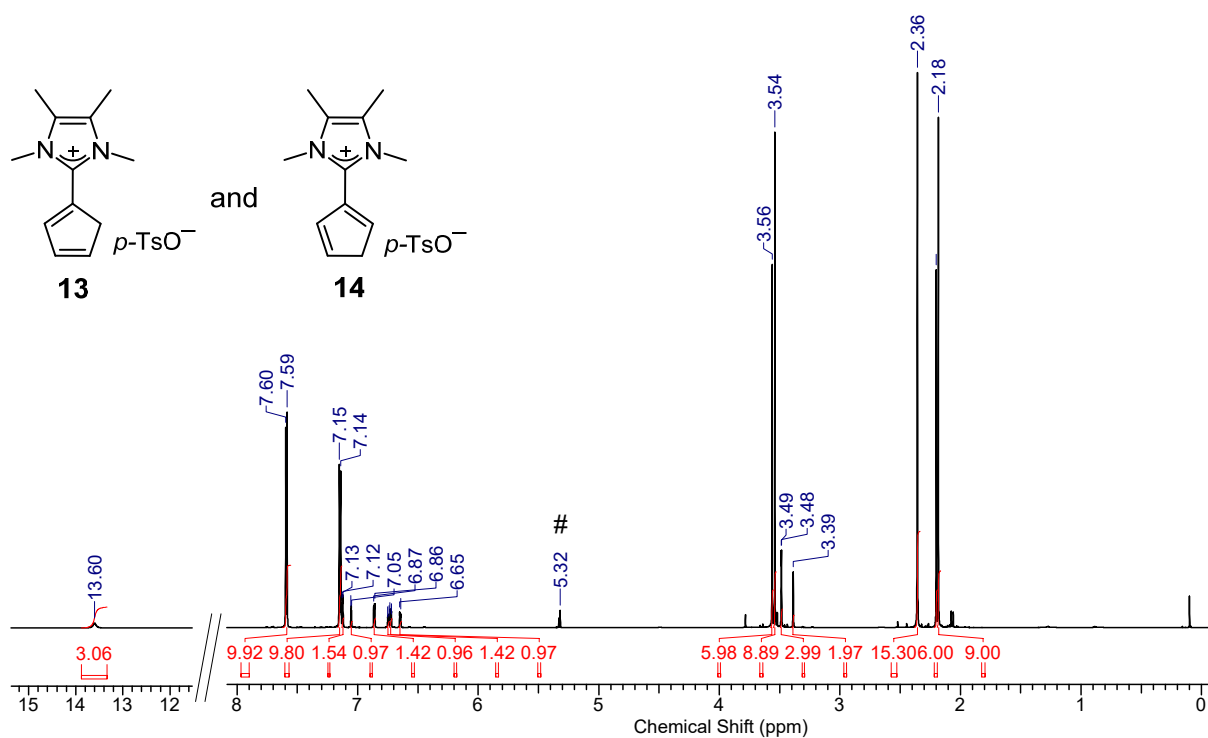


Figure S19. ¹H NMR spectrum (700 MHz, CD₂Cl₂ #) of the mixture of the isomers **13** and **14**.

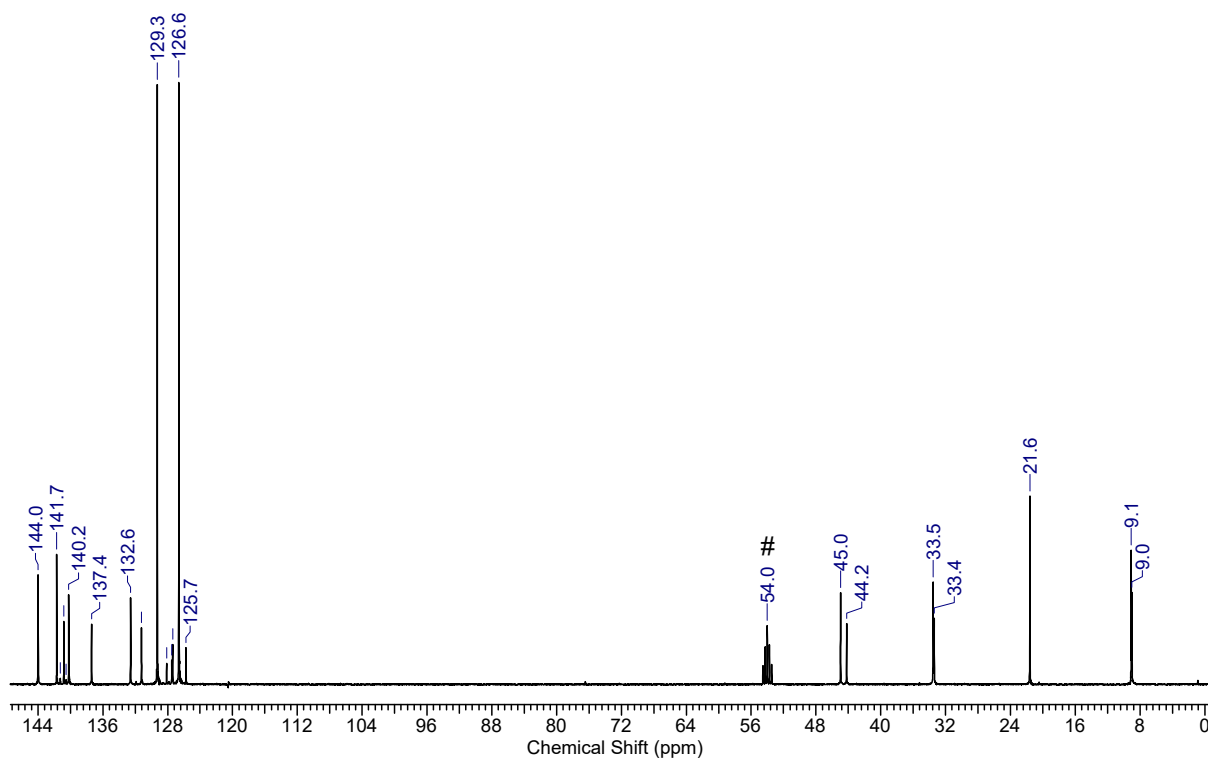


Figure S20. ¹³C NMR spectrum (176 MHz, CD₂Cl₂ #) of the mixture of the isomers **13** and **14**.

Spectra of the mixture of the isomers **15** and **16**

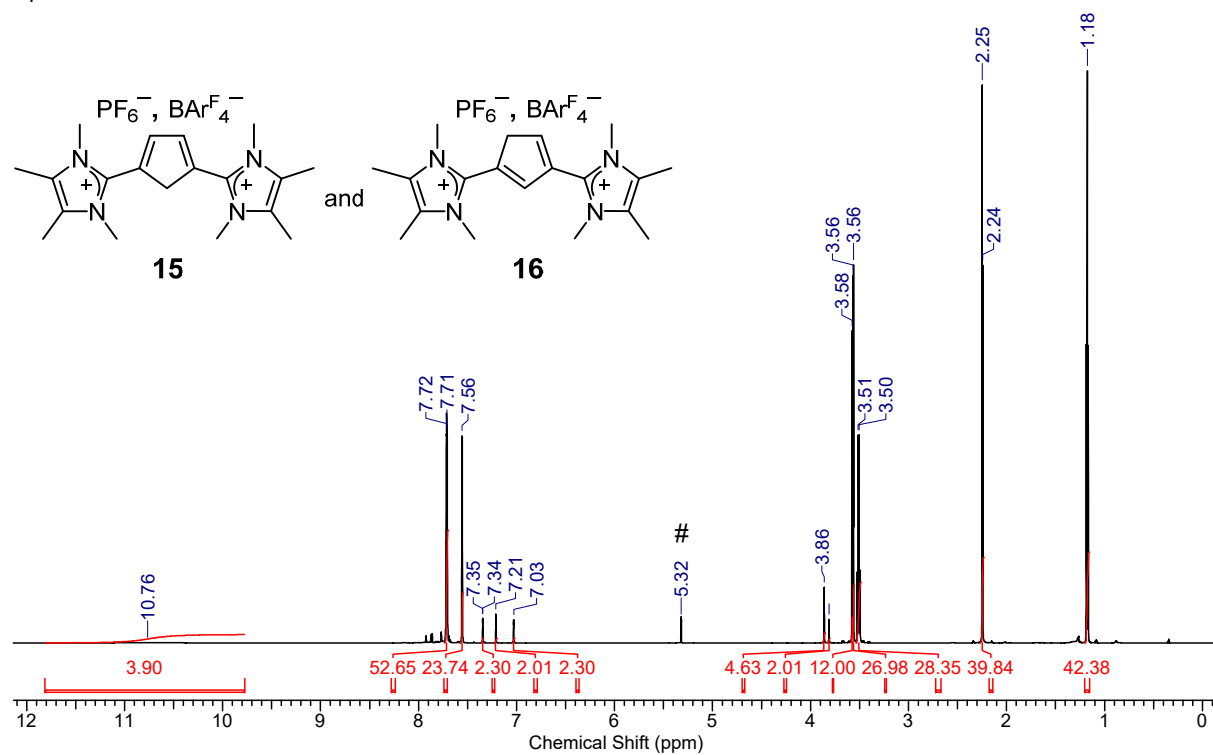


Figure S21. ^1H NMR spectrum (700 MHz, CD_2Cl_2 #) of the mixture of the isomers **15** and **16**.

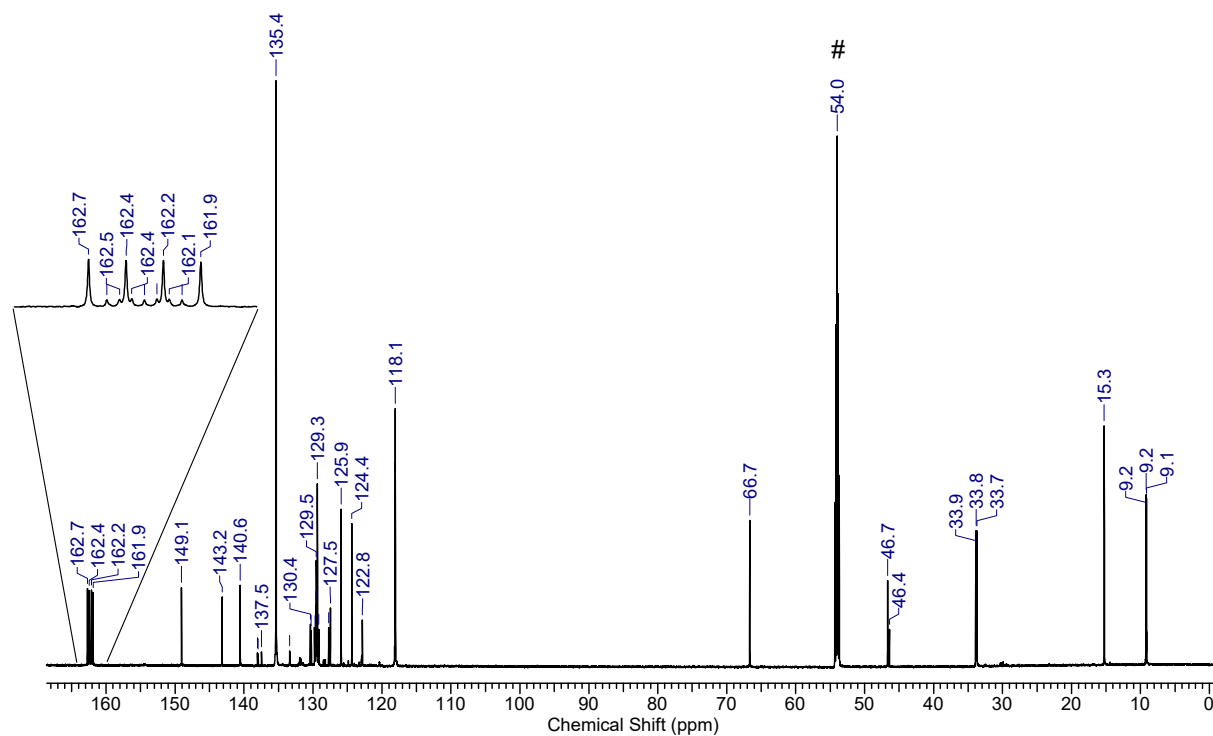


Figure S22. ^{13}C NMR spectrum (176 MHz, CD_2Cl_2 #) of the mixture of the isomers **15** and **16**.

Spectra of compound **2** with 2 equiv. of *p*-TsOH

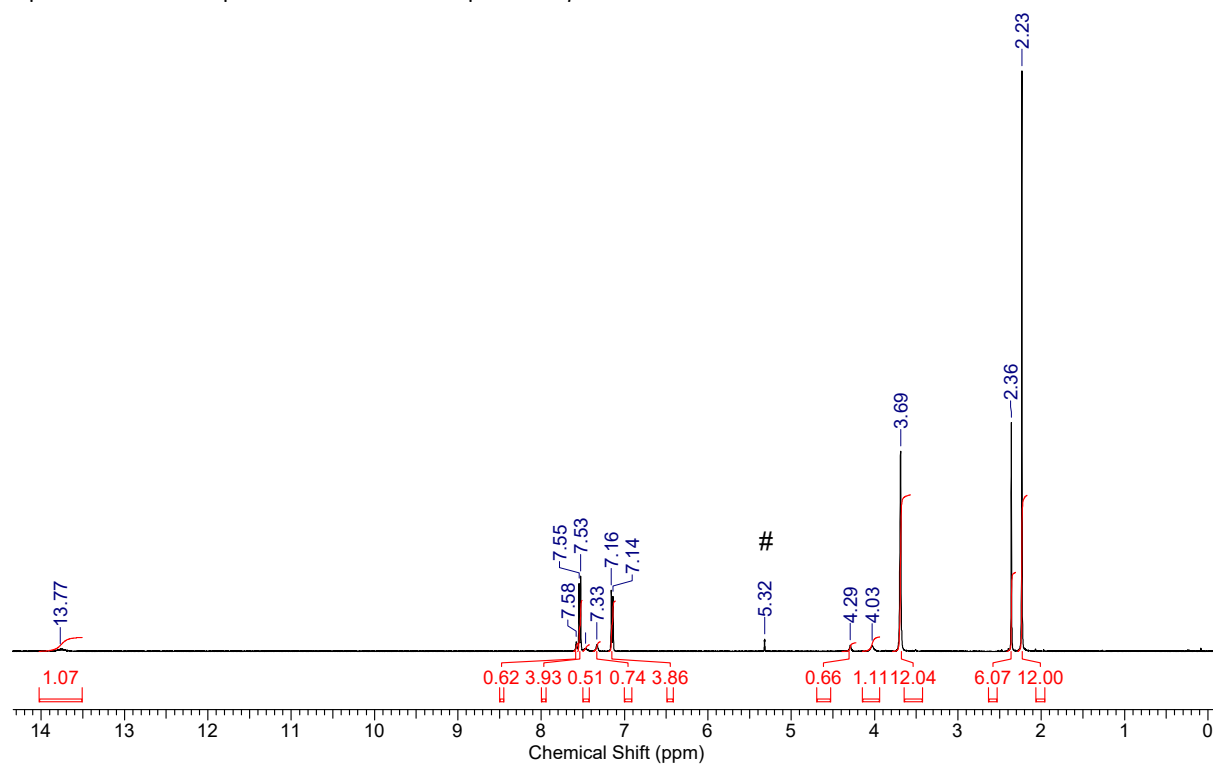


Figure S23. ¹H NMR spectrum (400 MHz, CD₂Cl₂ #) of compound **2** with 2 equiv. of *p*-TsOH.

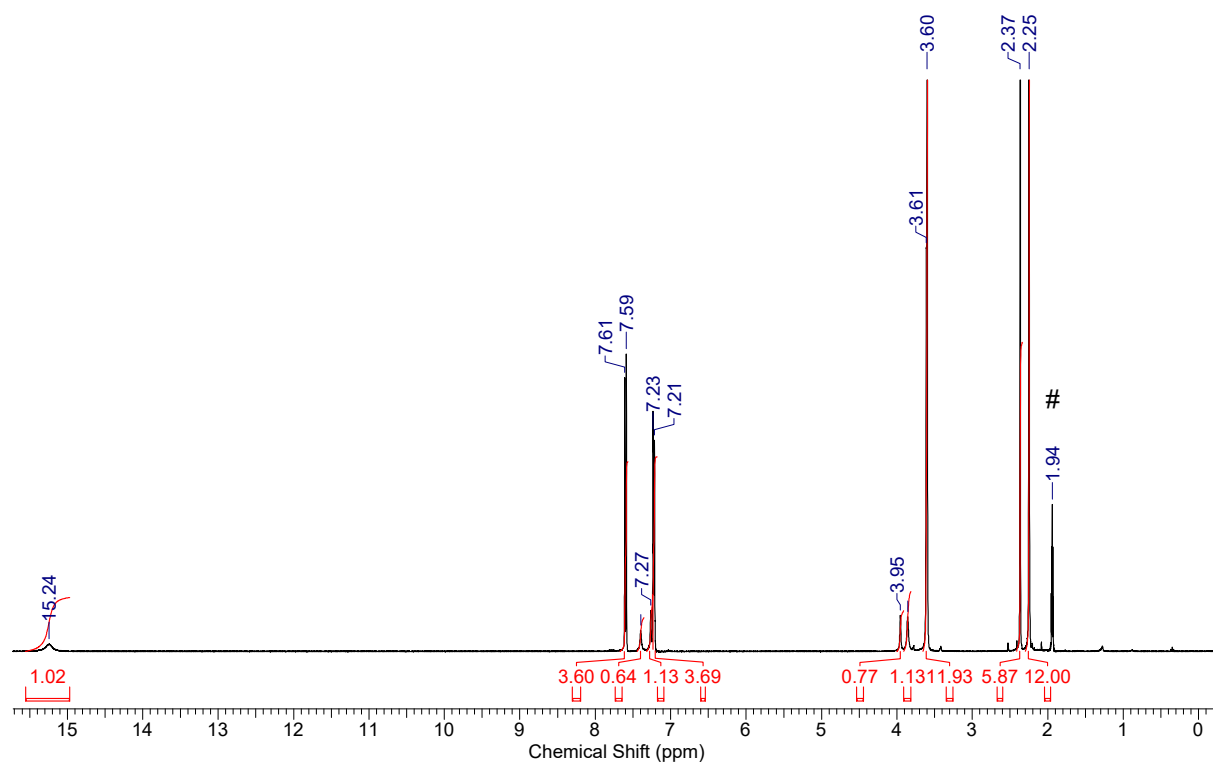


Figure S24. ¹H NMR spectrum (400 MHz, CD₃CN #) of compound **2** with 2 equiv. of *p*-TsOH.

Spectrum of compound 17

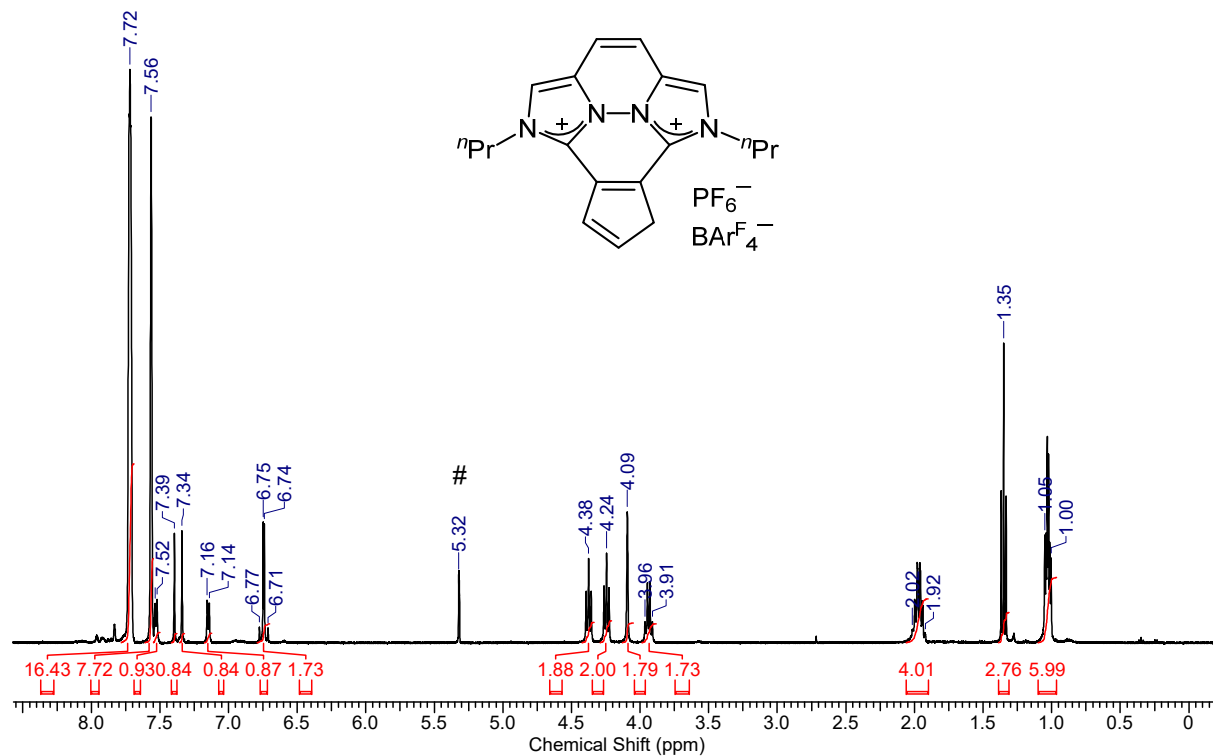


Figure S25. ¹H NMR spectrum (400 MHz, CD₂Cl₂ #) of compound 17.

Spectra of compound 3 with 2 equiv. of *p*-TsOH

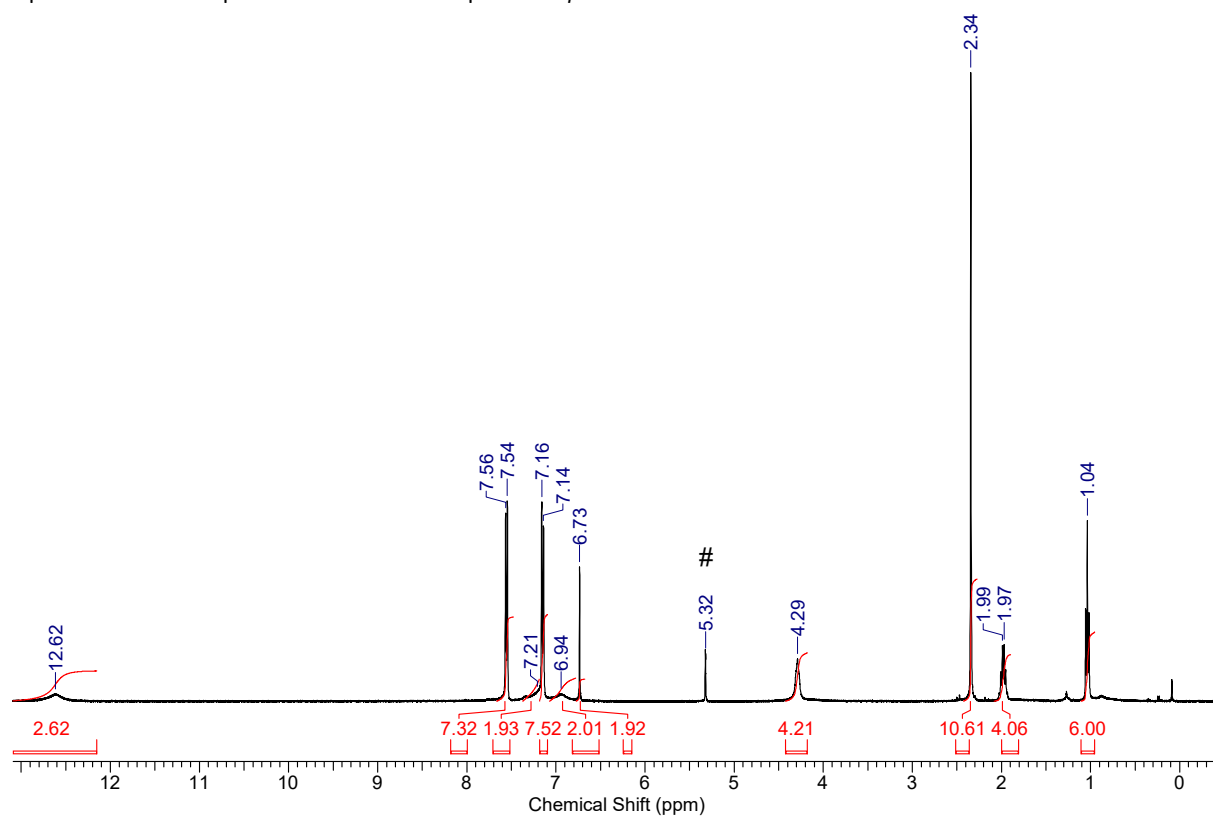


Figure S26. ¹H NMR spectrum (400 MHz, CD₂Cl₂ #) of compound 3 with 2 equiv. of *p*-TsOH.

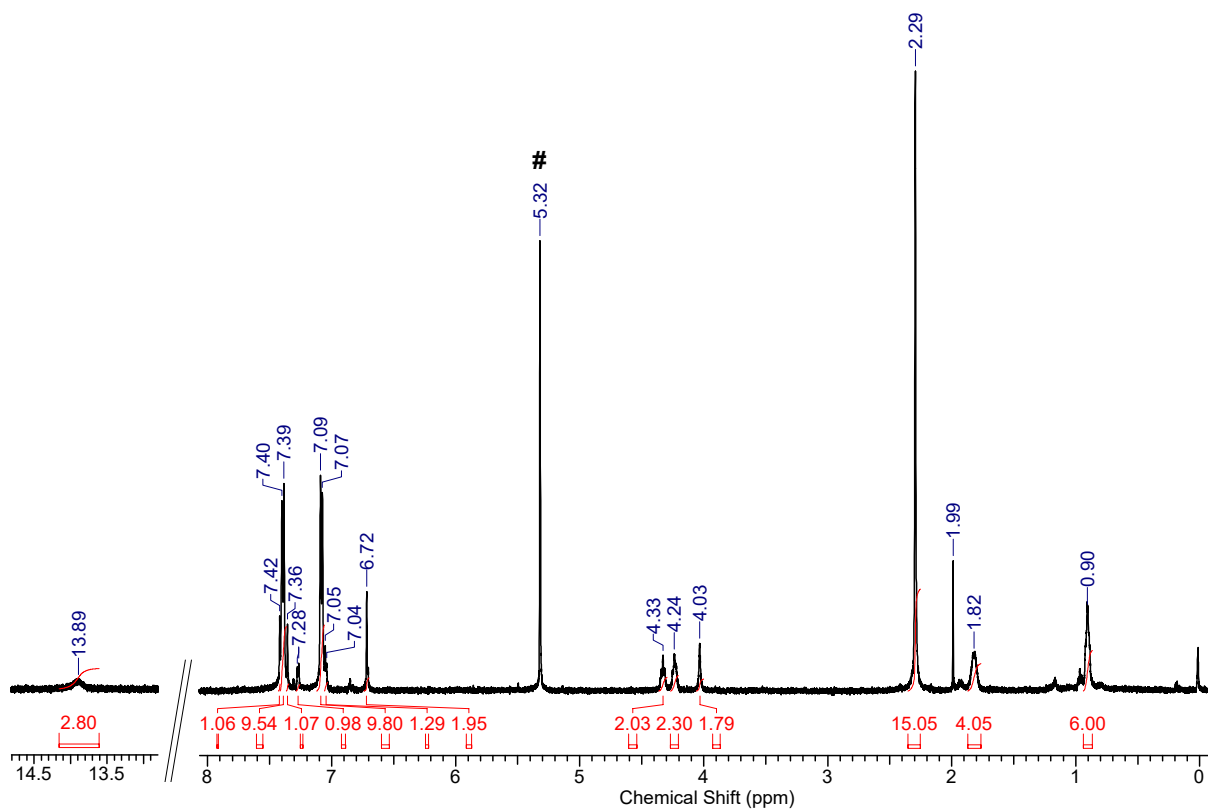


Figure S27. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) of compound **3** with 2 equiv. of *p*-TsOH at -60 °C.

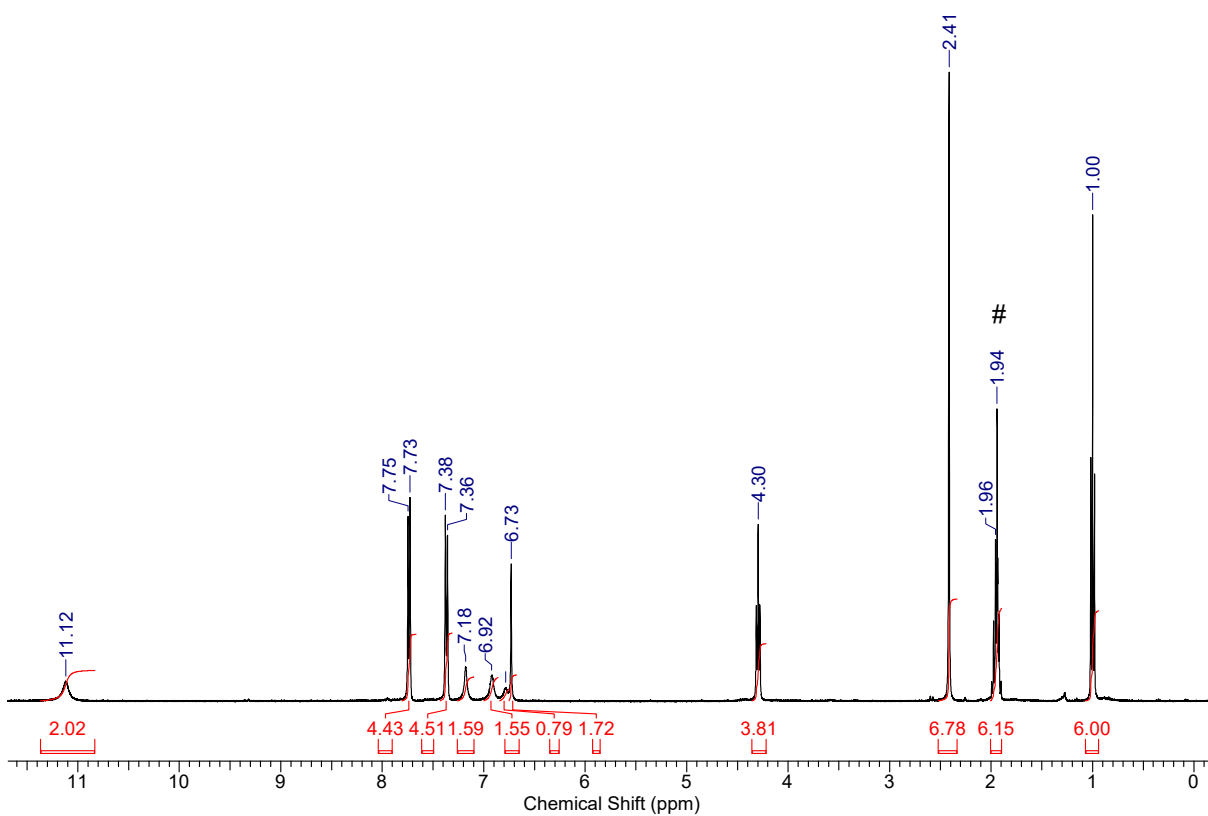


Figure S28. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN #) of compound **3** with 2 equiv. of *p*-TsOH.

2. IR spectra

Due to removal of the company logo, the ATR spectra are cut off above 3200 cm^{-1} .

Spectra of complex 4

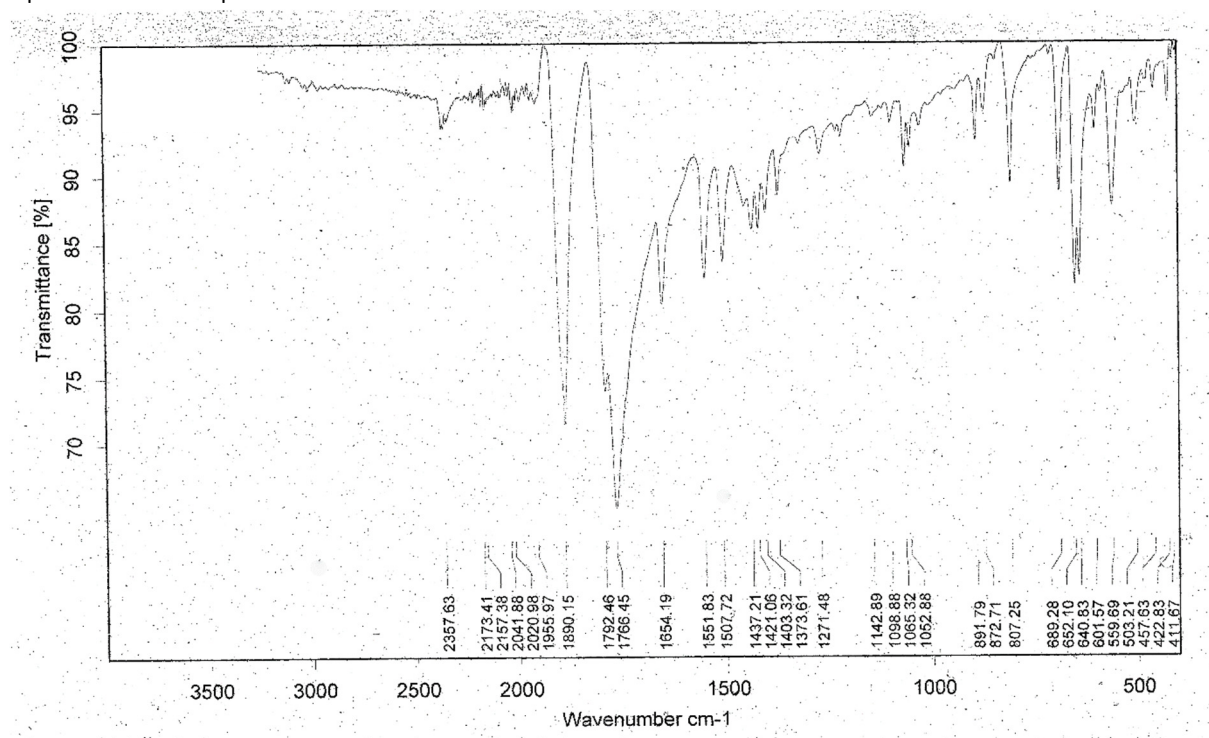


Figure S29. IR spectrum (ATR) of complex 4.

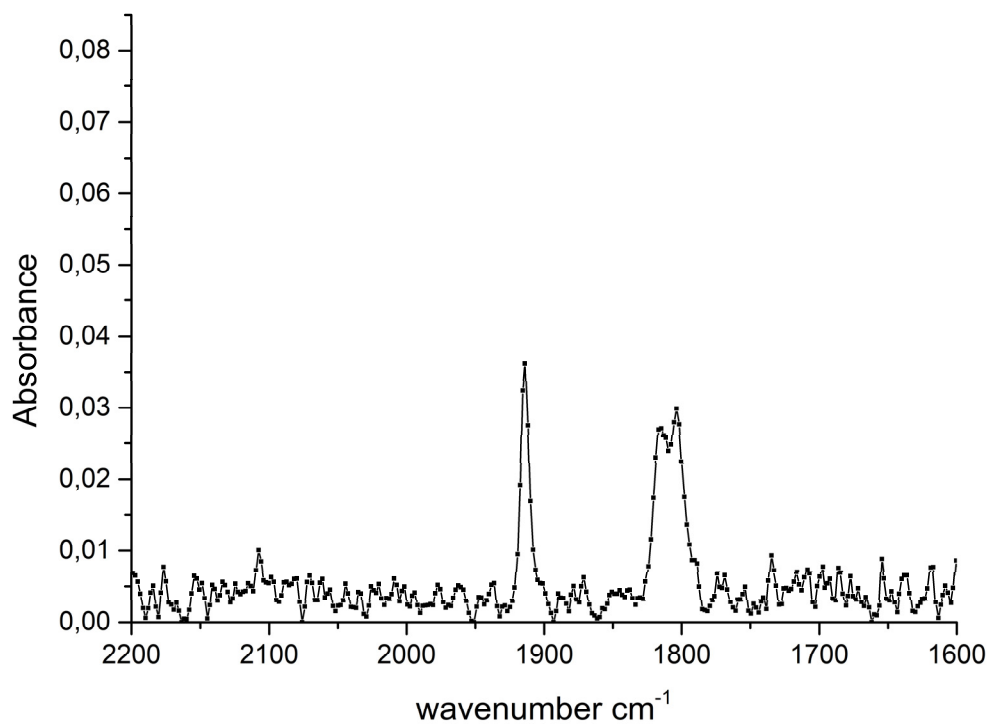


Figure S30. IR spectrum (tetrahydrofuran) of complex 4.

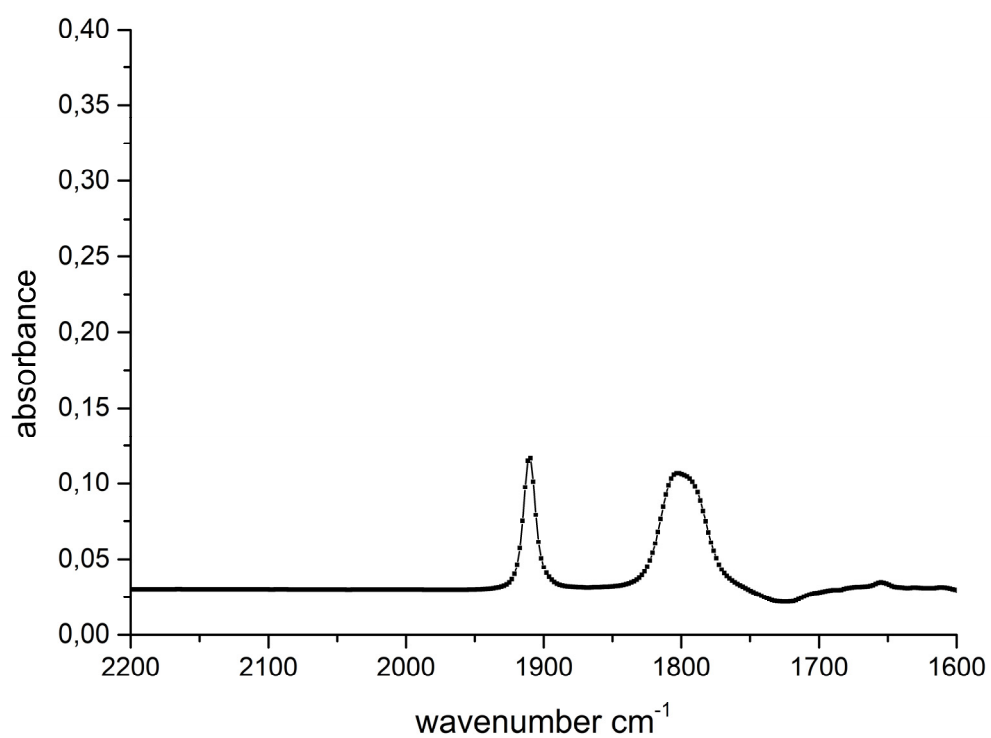


Figure S31. IR spectrum (dichloromethane) of complex **4**.

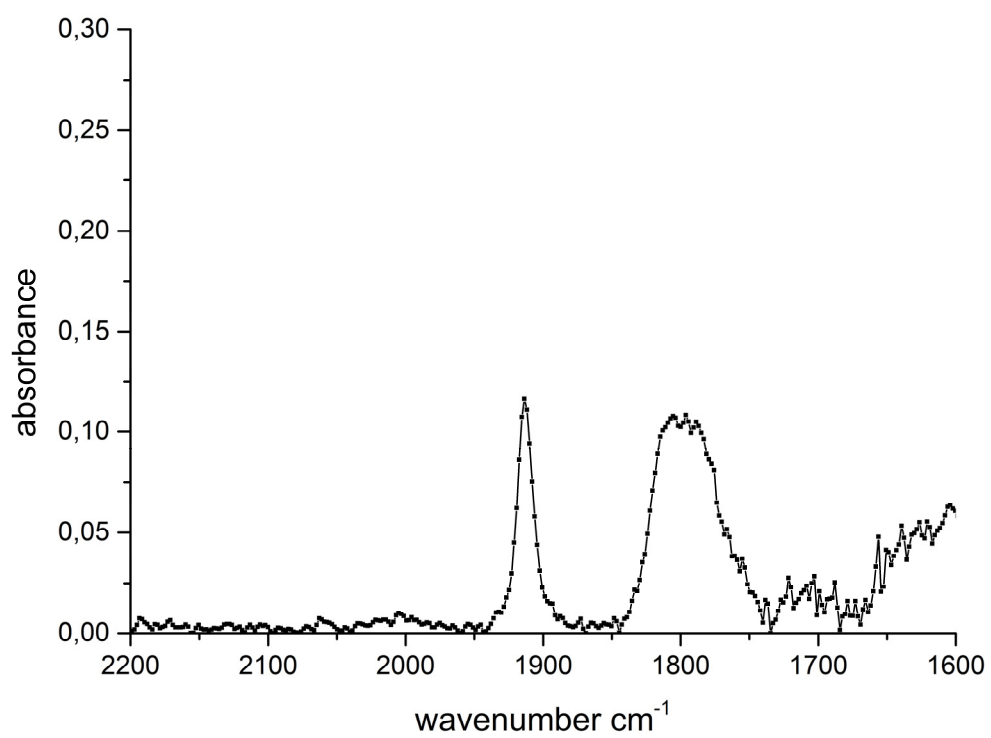


Figure S32. IR spectrum (chloroform) of complex **4**.

Spectrum of complex 5

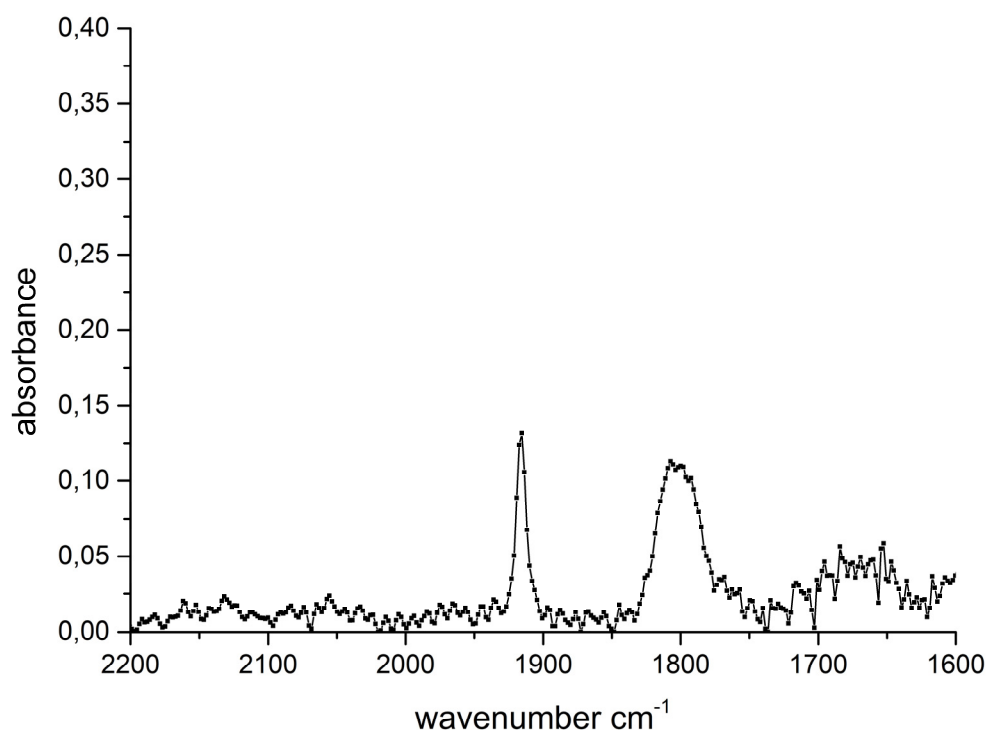


Figure S33. IR spectrum (dichloromethane) of complex 5.

Spectra of complex 6

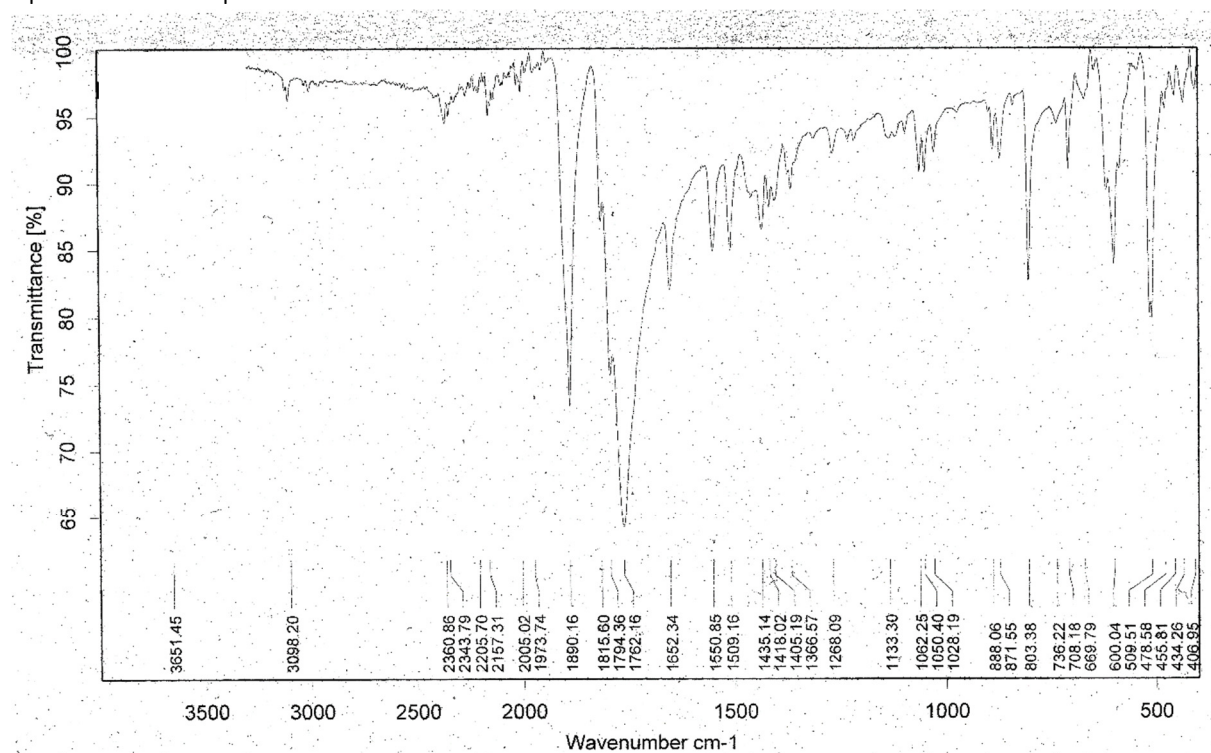


Figure S34. IR spectrum (ATR) of complex 6.

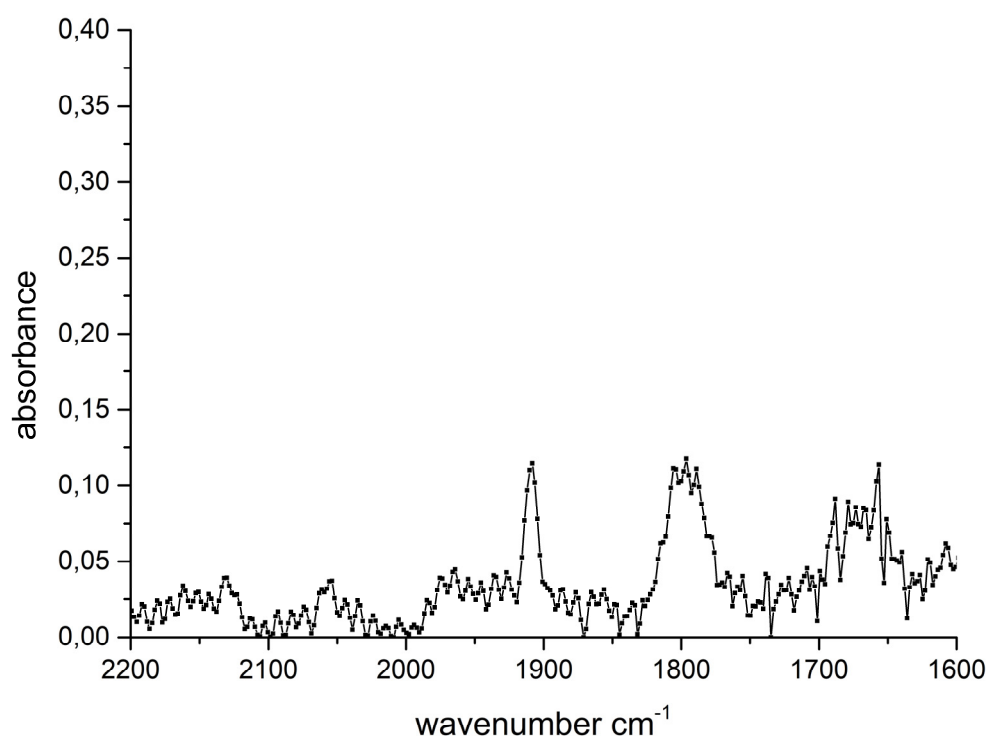


Figure S35. IR spectrum (dichloromethane) of complex 6.

Spectra of complex 7

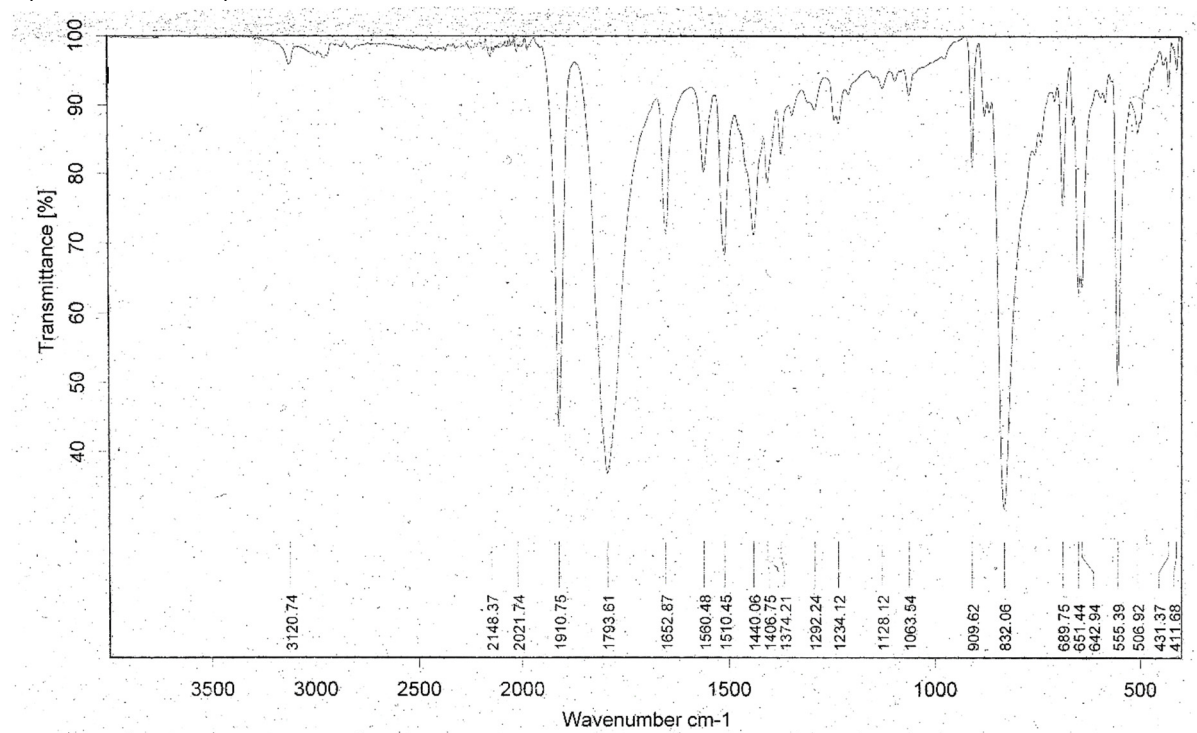


Figure S36. IR spectrum (ATR) of complex 7.

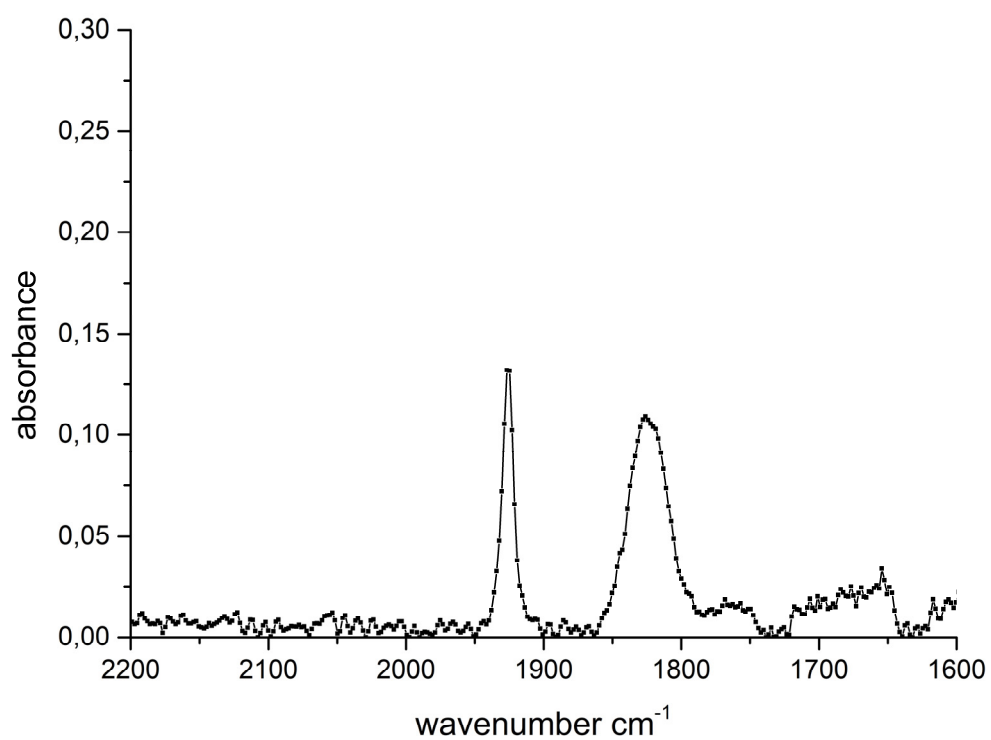


Figure S37. IR spectrum (dichloromethane) of complex **7**.

Spectrum of complex **8**

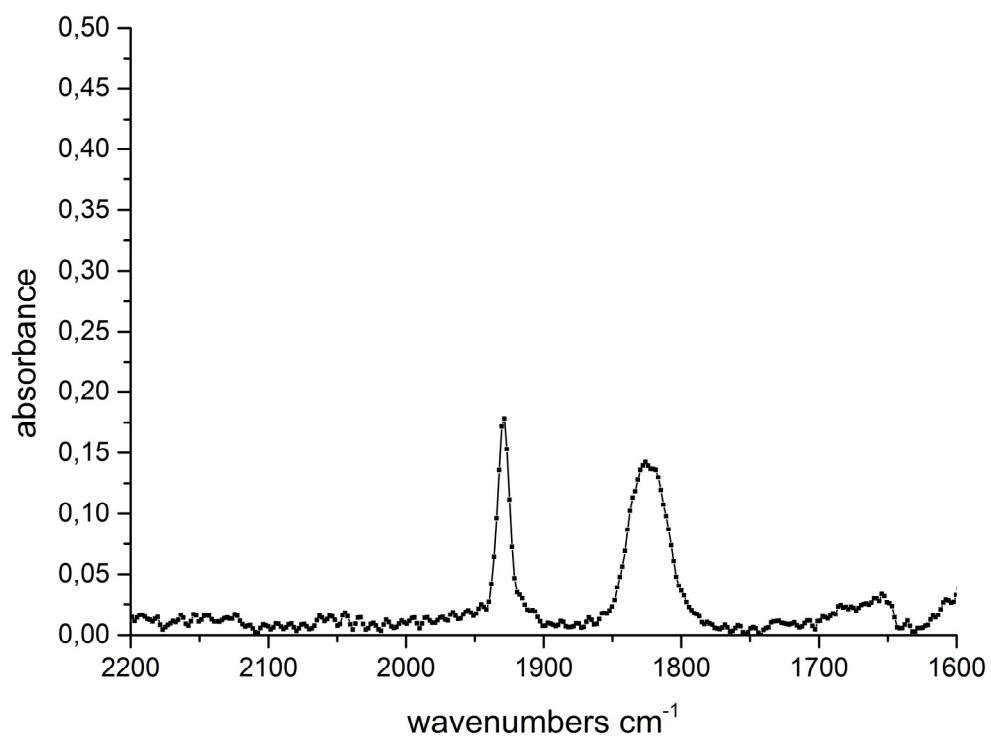


Figure S38. IR spectrum (dichloromethane) of complex **8**.

Spectrum of complex 9

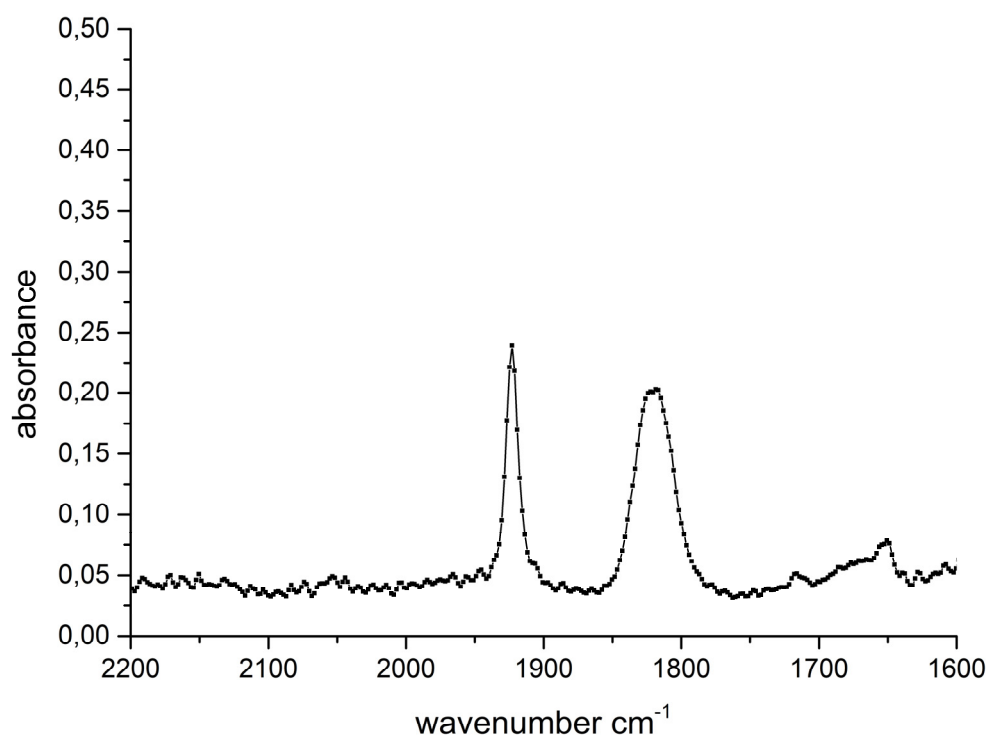


Figure S39. IR spectrum (dichloromethane) of complex 9.

Spectrum of complex 10

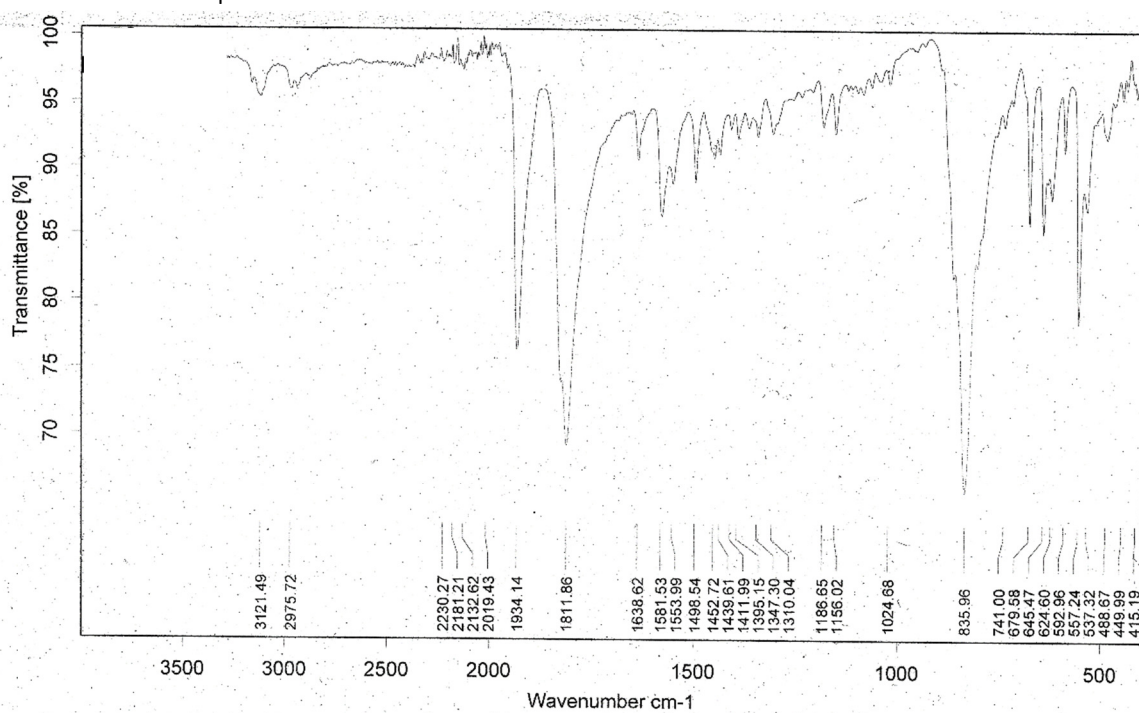


Figure S40. IR spectrum (ATR) of complex 10.

3. Additional X-ray structure analyses

In addition to the X-ray structure analyses of new compounds presented and discussed in the manuscript, we provide here the molecular structures of the isostructural molybdenum and tungsten complexes, starting materials or side products. The general remarks referring to the X-ray structure analysis given in the experimental part of the manuscript apply here as well. Characteristic bond lengths and angles of the molybdenum and tungsten complexes are provided in the manuscript.

CCDC 2021894 (**1**·**HB(C₆F₅)₄**), 2021895 (**2BAr^F₄**), 2021898 (**5**), 2021899 (**6**), 2021901 (**8**), and 2021902 (**9**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk.

Molecular structure of complex **5**

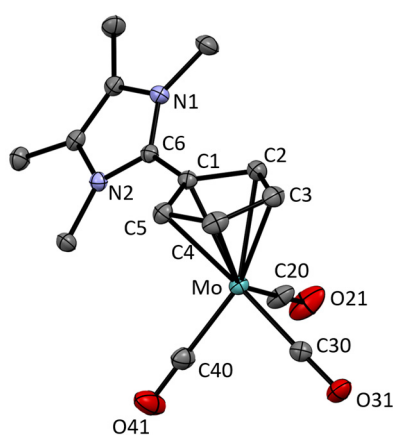


Figure S41. ORTEP-style plot of the molecular structure of complex **5** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Molecular structure of complex **6**

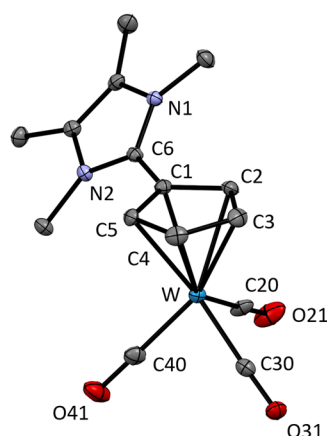


Figure S42. ORTEP-style plot of the molecular structure of complex **6** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Molecular structure of complex **8**

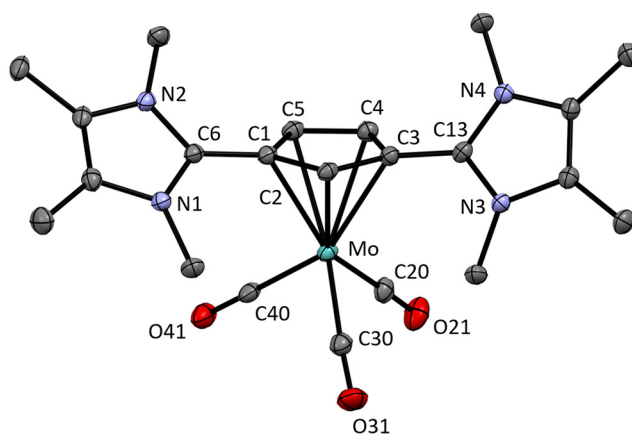


Figure S43. ORTEP-style plot of the molecular structure of complex **8** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms and the PF_6^- anion are omitted for clarity.

Molecular structure of complex **9**

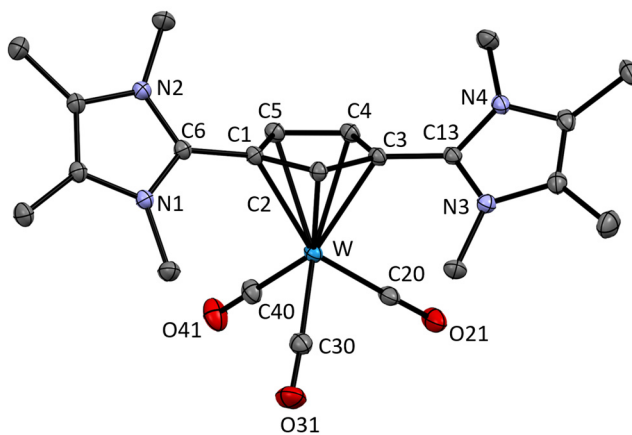


Figure S44. ORTEP-style plot of the molecular structure of complex **9** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms and the PF_6^- anion are omitted for clarity.

Molecular structure of the protonated compound $1 \cdot \text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$

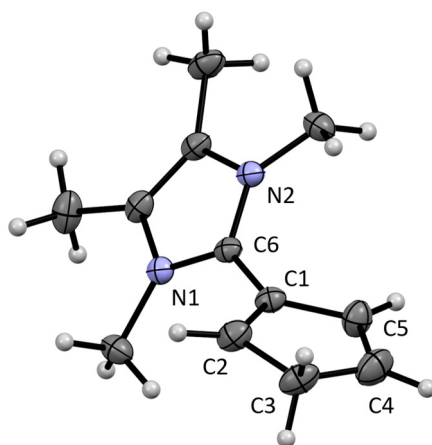


Figure S45. ORTEP-style plot of the molecular structure of the protonated compound **1** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). The $[\text{B}(\text{C}_5\text{F}_6)_4]^-$ counterion is omitted for clarity. Selected bond length [Å] and angle [°]: C1-C6 1.453(2), N1-C6-N2 107.1(1), N1-C6-C1-C2 53.8.

Molecular structure of compound $2 \cdot \text{BAr}_4^{\text{F}}$

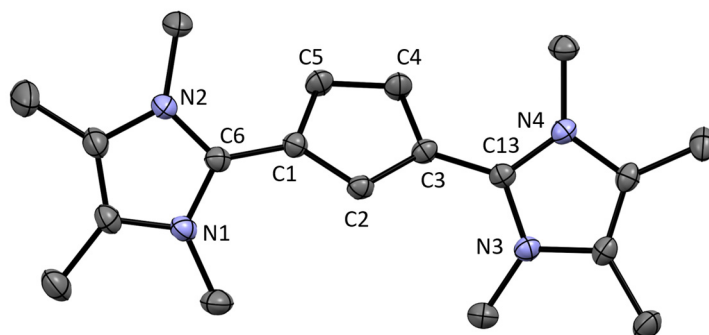


Figure S46. ORTEP-style plot of the molecular structure of compound **2** as BAr_4^{F} salt (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability). Hydrogen atoms and the BAr_4^{F} anion are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C1-C6 1.436(2), C3-C13 1.439(2), C1-C2 1.406(2), C2-C3 1.406(2), C3-C4 1.426(2), C4-C5 1.383(2), C1-C5 1.424(2), N1-C6-N2 106.0(1), N3-C13-N4 106.2(1), C2-C1-C5 107.9(1), C1-C2-C3 107.7(1), C2-C3-C4 108.1(1), C3-C4-C5 107.9(1), C1-C5-C4 108.4(1), N1-C6-C1-C2 38.7, N3-C13-C3-C2 40.5.

4. DFT

The supplemental file XYZ-coordinates.xyz contains the computed Cartesian coordinates of all of the molecules reported in this study. The file may be opened as a text file to read the coordinates, or opened directly by a molecular modeling program such as Mercury (version 3.3 or later, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx>) for visualization and analysis.

An Ylidic Cp Ligand and its Scandium Complexes in Equilibrium

F. Mazzotta^a, D. Kunz^{a*}

^aInstitut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany.

Supporting Information Placeholder

ABSTRACT: The first scandium complexes with a C-ylidic, electron-deficient Cp ligand are presented starting from [ScCl₃(thf)₃]. As no salt metathesis is necessary, coordination of the Cp ligand is observed by untypical substitution of the thf ligands. In acetonitrile an equilibrium between the free ligand, the half-sandwich complex, the cationic metallocene and its tetrachloroscandate counterion is observed via NMR spectroscopy. The chemical exchange was fully confirmed by ¹H and ⁴⁵Sc EXSY experiments. In absence of coordinating solvents, the selective formation of all compounds in equilibrium can be achieved, and the structures were confirmed by NMR spectroscopy and X-ray structure analysis. Especially the ⁴⁵Sc NMR reveals characteristic chemical shifts between the half-sandwich complex and the metallocene. With scandium triflate the corresponding scandocene is also accessible.

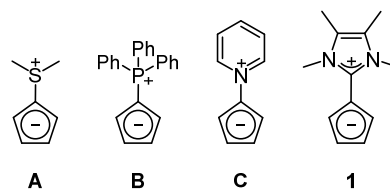
INTRODUCTION

The cyclopentadienyl ligand is one of the best-established ligands in organometallic chemistry and thus also in the field of scandium chemistry.¹⁻³ A large number of half-sandwich complexes, metallocenes as well as ScCp₃⁴ are known. In general, ligands with bulky substituents or with chelating properties were introduced into scandium chemistry to increase the steric demand and to reduce the flexibility of the system.⁵ Therefore, the Cp ligands used are often modified with alkyl or silyl groups. However, in almost every case, the electron density of the Cp ligand is increased compared to the unsubstituted Cp. This results in stronger Sc-Cp bond and to more stable complexes and further manipulation of the system is easier to achieve. Typically, these compounds are synthesized by salt metathesis for which ScCl₃ in form of its soluble tetrahydrofuran adduct [ScCl₃(thf)₃] is a suitable precursor.

Except for a constrained geometry complex with a cyclopentadienylphosphazene ligand,⁶ scandium Cp complexes with electron withdrawing substituents at the Cp moiety are unknown so far. The coordination chemistry of such electron poor Cp ligands is in general a rather unexplored field. In this respect, cyclopentadienylides⁷, e.g. **A-C**⁸⁻¹⁰ and **1**¹¹ (Scheme 1) are a very interesting class of electron poor Cp ligands. With at least one cationic substituent directly attached to the Cp moiety, the donor strength is reduced compared to unsubstituted Cp.^{12,13} This can lead to stability problems in coordinating solvents as the metal-Cp bond strength decreases. In the past, we introduced several C-ylidic Cp ligands and used the imidazolium moiety to stabilize the cationic charge attached to the Cp, for example in ligand **1**.¹³ Furthermore, the Cp-like reactivity was confirmed, and the donor properties were elucidated. The coordination of the Cp ligand can be achieved either by simple addition to the metal center or by substitution of a neutral of anionic ligand. The latter forms the counter ion of the imidazolium moiety. In contrast to a typical salt metathesis route, precipitation of a metal salt is not possible and thus cannot serve as a driving force for the reaction.

We are especially interested in the synthesis of the first scandium Cp complexes with non-chelating ylidic Cp ligands and in the investigation of the influence of the cationic moiety to the

formation and stability of those early transition metal complexes.

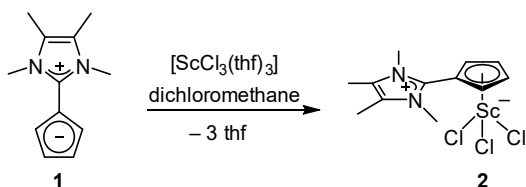


Scheme 1. The literature known sulfonium (**A**), phosphonium (**B**), pyridinium (**C**) and carbenium cyclopentadienylides (**1**).

RESULTS AND DISCUSSION

Our recent results on the coordination chemistry of the ylidic Cp ligand **1** showed that it is beneficial to use dichloromethane as a polar and weakly coordinating solvent to deal with expected stability problems of the Cp-ylide complexes in donor solvents. Therefore, the first experiments (NMR scale) to form scandium complexes of **1** were performed in dichloromethane using [ScCl₃(thf)₃] as precursor. Regardless of whether 1 or 2 equiv. of ligand **1** were used, we obtain a product mixture. The ¹H NMR spectrum shows signal sets of the free ligand **1** and two potential scandium Cp-ylide complexes (Supporting Information). The ⁴⁵Sc NMR spectrum indicates at least three different scandium nuclei. The observed spectra match with those recorded in deuterated acetonitrile (*vide infra*).

The broad tetrahydrofuran signals in the ¹H NMR spectrum are indicative for a dynamic system. Therefore, we removed the tetrahydrofuran by evaporation to preclude any competition with our ligand. Indeed, only one signal set out of the three was then detected, which was assigned to the half-sandwich complex **2** (Scheme 2), which was confirmed by X-ray structure analysis (*vide infra*). In the ¹H NMR spectrum the signals of the Cp protons are detected as one characteristic multiplet from 6.80-6.78 ppm and the ⁴⁵Sc NMR spectrum shows a singlet at 233.4 ppm. As an impurity the protonated ligand **1·HX** was detected in every sample up to 10 %, despite thorough drying of the solvents. Due to its similar solubility as well as the instability of complex **2** towards donor solvents, a complete removal was not effective.



Scheme 2. Selective formation of the neutral half-sandwich complex **2** in dichloromethane by substitution of the tetrahydrofuran ligands.

Colorless crystals were obtained from the isolated product by overlaying a solution of **2** in dichloromethane with pentane. The molecular structure (Figure 1) reveals a piano-stool geometry of the complex with an η^5 coordination of the neutral Cp ligand and three chlorido ligands. As the imidazolium substituent is bent away from the metal fragment, the Sc-C_{Cp} bond lengths for both independent molecules are ranging from 2.460(2) Å to 2.532(2) Å with an average Sc-C_{Cp} bond of 2.483 Å and 2.493 Å. The distances between Sc and the center of the Cp ring measure 2.173 Å and 2.182 Å. The Sc-Cl bond lengths are ranging from 2.399(1) Å to 2.370(1) Å with an average of 2.383 Å and 2.376 Å. The only comparable scandium piano stool complex with chlorido ligands (albeit a structure of limited quality) was obtained by substitution of the thf ligands of [ScCl₃(thf)₃] with Li(CpMe₄Ar); Li(thf)₄ serves as counterion.¹⁴

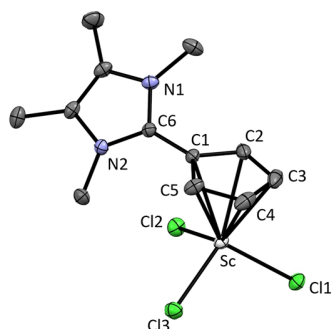
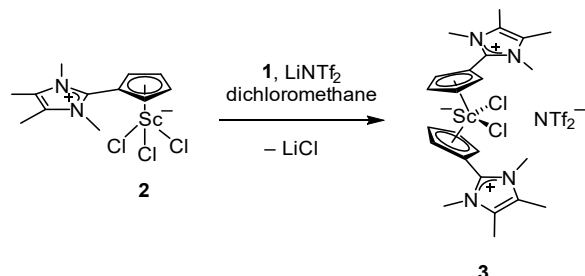


Figure 1. ORTEP plot of the molecular structure of **2** (anisotropic atomic displacement parameters at the 50% probability level). Hydrogen atoms and a second independent molecule of **2** are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Sc-Cl1 2.373(1), Sc-Cl2 2.376(1), Sc-Cl3 2.399(1), C1-C6 1.454(2), C1-C2 1.434(2), C2-C3 1.400(3), C3-C4 1.409(3), C4-C5 1.410(2), C1-C5 1.416(2), Sc-C1 2.508(1), Sc-C2 2.470(2), Sc-C3 2.460(2), Sc-C4 2.468(2) Å, Sc-C5 2.508(2), Sc-Cp_{av} 2.483, Sc-Cp_{centroid} 2.173, N1-C6-N2 106.9(1). For the second independent molecule: Sc-Cl1 2.372(1), Sc-Cl2 2.370(1), Sc-Cl3 2.387(1), C1-C6 1.455(2), C1-C2 1.420(2), C2-C3 1.414(2), C3-C4 1.414(2), C4-C5 1.405(2), C1-C5 1.433(2), Sc-C1 2.517(1), Sc-C2 2.531(2), Sc-C3 2.486(2), Sc-C4 2.461(2) Å, Sc-C5 2.470(1), Sc-Cp_{av} 2.493, Sc-Cp_{centroid} 2.182, N1-C6-N2 106.8(1).

To confirm the hypothesis that the second compound observed in the initial NMR spectrum is indeed the metallocene **3**, we added one equiv. LiNTf₂ to the 2:1 mixture to push the equilibrium to the product side by precipitation of LiCl. The NMR spectrum shows an increase of the second signal set and the tetrahydrofuran signals are less broaden compared to the mixture without added LiNTf₂. (Supporting Information). The Cp protons are detected as two characteristic multiplets from 6.56-6.55

ppm and 6.48-6.47 ppm and the ⁴⁵Sc NMR shows a strongly high field shifted singlet compared to **2** at 48.4 ppm.

The identical result was obtained by reaction of the isolated half-sandwich complex **2**, one equiv. of the free ligand **1** and one equiv. of LiNTf₂ (Scheme 3). Isolation of the metallocene **3** failed until now due to its low stability. All attempts to precipitate the metallocene **3** with pentane resulted in the formation of the half-sandwich complex..



Scheme 3. Selective formation of the scandocene **3** in dichloromethane by precipitation of LiCl.

Nevertheless, the scandocene **3** could be crystallized from dichloromethane by overlaying with pentane. The molecular structure is shown in Figure 2. Both Cp ligands are η^5 -coordinated and the imidazolium substituents are bent away from the tetrahedrally coordinated metal fragment. The Sc-C_{Cp} bond lengths are ranging from 2.495(2) Å to 2.604(2) Å at an average Sc-C_{Cp} distance of 2.548 Å. Compared to the piano stool complex **2** the bond lengths are on average 0.06 Å longer. Consequently, the distances of the Sc atom to the center of the Cp rings of 2.246 Å and 2.261 Å are about 0.15 Å longer compared to **2**. The Sc-Cl bond lengths of 2.437(1) Å to 2.432(1) Å are about 0.055 Å longer than in **2**. Although the overall complex is positively charged, it contains a formally anionic scandocene dichloride moiety, which is an unknown structural motif so far that is isoelectronic to zirconocene dichloride. A comparable motif is obtained with a dimethyl silyl bridged *ansa*-scandocene, in which lithium chloride is coordinated to the scandium center,¹⁵ or in the dimeric [ScCp₂Cl]₂¹⁶.

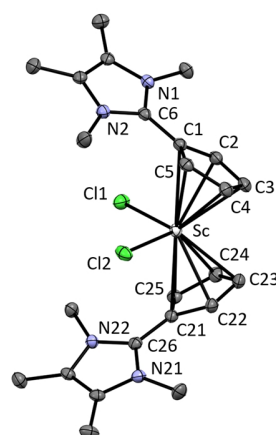
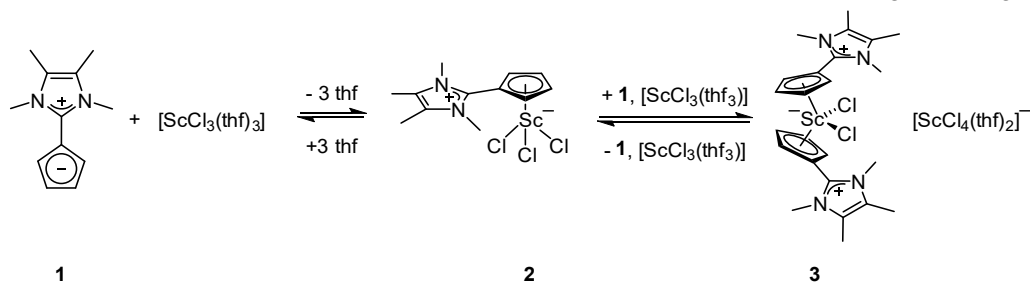


Figure 2. ORTEP plot of the molecular structure of **3** (anisotropic atomic displacement parameters at the 50% probability level). Hydrogen atoms and the NTf₂⁻ anion are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Sc-Cl1 2.437(1), Sc-Cl2 2.432(1),

C1-C6 1.457(2), C1-C2 1.435(2), C2-C3 1.404(3), C3-C4 1.409(3), C4-C5 1.409(2), C1-C5 1.418(2), Sc-C1 2.604(2), Sc-C2 2.525(2), Sc-C3 2.495(2), Sc-C4 2.518(2) Å, Sc-C5 2.598(2), C21-C26 1.457(2), C21-C22 1.429(2), C22-C23 1.406(3), C23-C24 1.415(3), C24-C25 1.409(3), C21-C25 1.421(2), Sc-C21 2.623(2), Sc-C22 2.532(2), Sc-C23 2.510(2), Sc-C24 2.532(2) Å, Sc-C25 2.611(2), Sc-Cp_{Centroid1} 2.246, Sc-Cp_{Centroid2} 2.261, N1-C6-N2 106.7(1), N21-C26-N22 106.6(1).

In the obtained product mixture in dichloromethane with the half-sandwich complex **2** and the metallocene **3**, the first Cp ligand substitutes the coordinated thf ligands and forms the half-sandwich complex **2**. To form the metallocene **3** the



Scheme 4. Equilibrium of the free ligand **1**, the scandium precursor, the half-sandwich complex **2**, the metallocene **3** and the tetrachloroscandate.

The proton NMR spectrum shows comparable signal sets obtained in dichloromethane, but much more broadened, thus indicating a more dynamic system. The signals of the half-sandwich complex **2** are detected as two separated broad singlets at 6.73 ppm and 6.85 ppm as well as for the free ligand **1** at 5.93 ppm and 6.12 ppm. The signals for the metallocene **3** at 6.58–6.57 ppm and 6.46–6.45 ppm are still detected as sharp multiplets, indicating a slower exchange of the ligand compared to the other species. The dynamic nature of this system was confirmed by the ¹H EXSY NMR experiment (see Figure 3). All three compounds are in equilibrium as each signal of a signal set shows cross peaks to the respective signal of the other two signal sets.

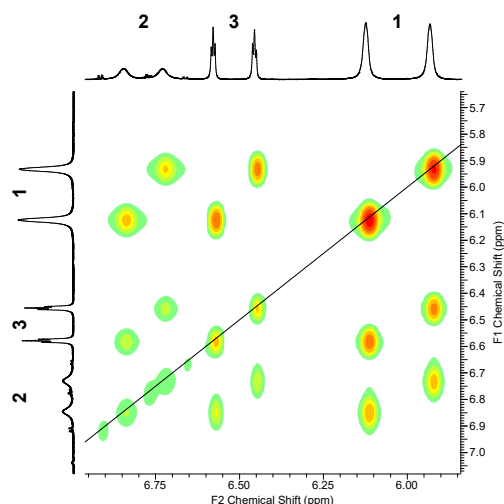


Figure 3. ¹H EXSY NMR spectrum of the mixture of 2 equiv. **1** and 1 equiv. [ScCl₃(thf)₃] in deuterated acetonitrile with the mixing time of 1 s.

dissociation of a chloride ligand is necessary. As no salt metathesis with **1** can promote the reaction, the scandium precursor itself under formation of the tetrachloroscandate have to lead to the coordination of the second ligand. Moreover, the dissociation of one chloride ligand under formation of the tetrachloroscandate is highly plausible as independent experiments in acetonitrile and thf confirmed the anion (*vide infra*).

As the reaction in dichloromethane and the small amounts of the formed tetrahydrofuran led to an interesting mixture of the free ligand **1**, the tetrachloroscandate anion, the half-sandwich complex **2** and the metallocene **3** (Scheme 4), we investigated the influence of acetonitrile, a stronger donating solvent.

In the ⁴⁵Sc NMR spectrum, we detect three signals at 45.1 ppm for **3**, at 224.8 ppm for the tetrachloroscandate and at 229.1 ppm for **2**. The signal for the tetrachloroscandate anion was proved independently by reaction of LiCl with the scandium precursor in acetonitrile (Supporting Information). Attempts to crystallize the compound from an acetonitrile solution resulted in an oil. Therefore, the formation was repeated in tetrahydrofuran. Crystallization was successful by diffusion of pentane into the solution at -30 °C. The molecular structure could be confirmed (Figure 4). The scandium is coordinated octahedrally with four chlorides in plane and two tetrahydrofuranes apically. The lithium ion is coordinated tetrahedrally with two chlorides of the tetrachloroscandate and with two additional molecules of thf.

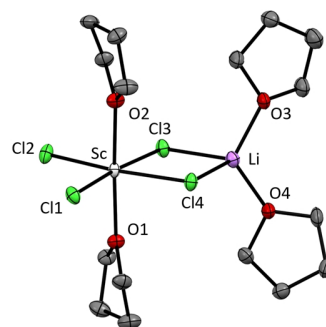


Figure 4. ORTEP plot of the molecular structure of lithium tetrachloroscandate (anisotropic atomic displacement parameters at the 50% probability level). Hydrogen atoms and an additional half equiv. of the molecule are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Sc-O1 2.167(1), Sc-O2 2.150(1), Sc-C11 2.421(1), Sc-Cl2 2.418(1), Sc-Cl3 2.511(1), Sc-Cl4 2.514(1), Li-Cl3 2.370(3), Li-Cl4 2.367(3), Li-O3 1.919(3), Li-O4 1.917(3), C11-Sc-Cl2 96.30(2), Cl2-Sc-Cl3 88.14(2), Cl3-Sc-Cl4 84.60(2), Cl4-Sc-Cl11 91.01(2).

Upon heating the 2:1 mixture in acetonitrile, the signals of the tetrachloroscandate and that of the half-sandwich complex **2** coincide and the equilibrium shifts away from the cationic metallocene **3** and the tetrachloroscandate counterion to **2** (Figure 5). Cooling the mixture shifts the equilibrium from **2** to the cationic metallocene **3** and the tetrachloroscandate counterion. The formation of additional signals at lower temperature is observed and can be assigned to the scandium precursor (Supporting Information). The multiple signals can also be explained by ligand scrambling of the solvent with tetrahydrofuran. The signals are also observed if only 1 or less equiv. of the ligand **1** are used.

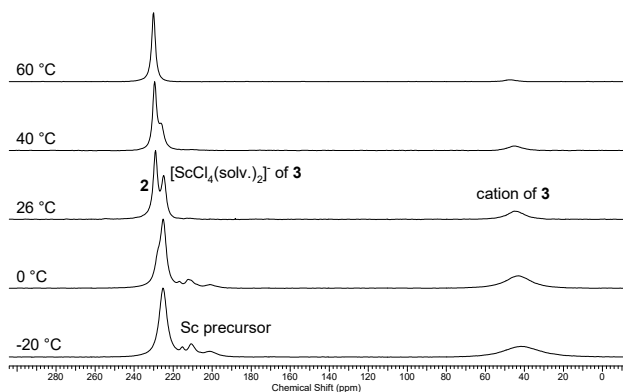


Figure 5. ^{45}Sc NMR spectrum of the mixture of 2 equiv. **1** and 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ in deuterated acetonitrile at $-20\text{ }^\circ\text{C}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$, rt, $40\text{ }^\circ\text{C}$ and $60\text{ }^\circ\text{C}$.

As the scandium nucleus has usually relaxations times of about few ms, until now, ^{45}Sc EXSY spectroscopy was only successfully performed in the solid state at higher temperatures.¹⁷ Nevertheless, we could detect a cross peak between the tetrachloroscandate and the half-sandwich complex **2** (see Figure 6). The exchange has to proceed in few ms as well, otherwise no signal could be detected. This might also explain why no cross peak was found to the metallocene **3**. Measurements of the relaxation time T_1 revealed values of about 2 ms for the tetrachloroscandate and the half-sandwich complex **2** and of only 0.3 ms for the cationic metallocene **3**. Most probably the exchange of the second ligand is too slow on the ^{45}Sc NMR time scale, even at $60\text{ }^\circ\text{C}$. This assumption is supported by the sharp signal for the metallocene **3** in the ^1H NMR spectrum of the mixture, indicating also a slower exchange than for **1** and **2**. With the ^{45}Sc EXSY and ^1H EXSY experiment we were able to prove the chemical exchange for the hole system, as the experiments are complementary.

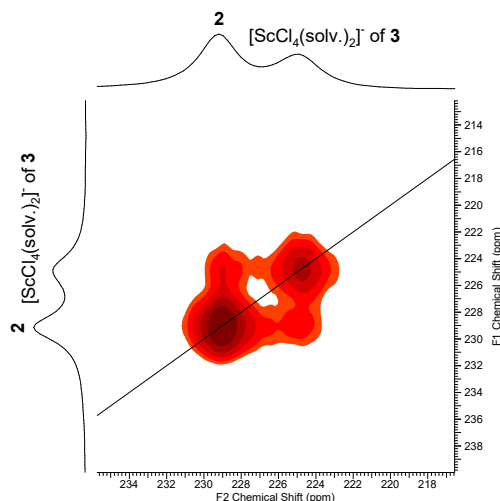


Figure 6. ^{45}Sc EXSY NMR spectrum of the mixture of 2 equiv. **1** and 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ in deuterated acetonitrile with the mixing time of 5 ms.

Other solvents besides dichloromethane and acetonitrile are not suitable for the selective formation of these compounds as tetrahydrofuran shows in the ^1H NMR spectrum only the signals of the uncoordinated ligand in solution and therefore, a mixture of at least both starting materials has to be present. In toluene the solubility of the starting material and the products are poor so that only the signals of the free ligand and the dissociated thf is observed.

First attempts for a chloride abstraction at the scandocene **3** was attempted with AgBF_4 as LiNTf_2 and the precipitation of LiCl is not sufficient. After the addition of the silver salt to a solution of the selectively formed scandocene **3** in deuterated dichloromethane, the NMR spectrum shows no changes to the starting signals. After 24 h only the protonated diene of the ligand **1** can be observed. With one equiv. $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ a brown oil forms and the NMR spectrum shows again the signals of the protonated species besides broad peaks at 6.9, 6.7, 3.4 and 2.0 ppm. However, the product could not be identified.

As the triflate precursor $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$ is also readily available without any coordinated solvent, we tried to coordinate our ligand via simple addition to the metal center. The obtained data are not as straightforward as expected. The precursor itself is not soluble in dichloromethane and therefore, the signals obtained in solution have to correspond to a scandium complex of **1** as the solubility is enhanced by its coordination. With a 1:1 mixture of ligand **1** and the scandium precursor, a mixture is obtained again. The ^1H NMR spectrum reveals two sharp multiplets of the Cp protons at 6.80-6.79 ppm and 6.72-6.71 ppm and a very broad one for the Cp protons in the same region as well as several smaller signals that cannot be assigned. The ^{45}Sc NMR spectrum shows a sharp signal at -25.0 ppm and a broad signal at -36.5 ppm. Using a 2:1 ratio the broad signal set in the ^1H spectrum disappears, and the sharp signal set is the main product. In the scandium NMR the signal at -37.4 ppm corresponds to the main product. In both cases, attempts to crystallize the compounds led to an oil. As an impurity, the protonated ligand $\mathbf{1}\cdot\text{H}^+$ as the tetratrilatoscandate salt $\mathbf{1}\cdot\text{H}[\text{Sc}(\text{OTf})_4]$ was obtained by slow diffusion of pentane into a solution of thf (Figure 7). The molecular structure shows an octahedrally coordinated

scandium with four triflate ligands in plane and the protonated ligand $1\cdot\text{H}^+$ as counter ion. We forego the discussion of the bond lengths and angles as the quality of the crystal was low and fragments, especially the diene fragment of $1\cdot\text{H}^+$, are strongly disordered.

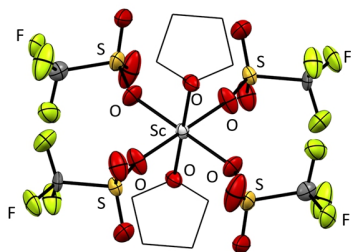
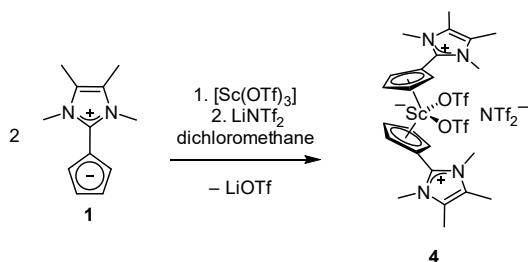


Figure 7. ORTEP plot of the molecular structure of the tetratriflate-scandate anion (anisotropic atomic displacement parameters at the 50% probability level). Hydrogen atoms and the disordered protonated ligand $1\cdot\text{H}^+$ are omitted and the coordinated tetrahydrofuranes are depicted in wireframe style for clarity.

By addition of 1 equiv. of LiNTf_2 to the 2:1 ($1:\text{Sc}$) mixture, it is possible to push the equilibrium ratio to the cleaner main product by precipitation of LiOTf . After crystallization, we could identify the product as the corresponding metallocene **4** (Scheme 5). The Li salt should be added in a second step, otherwise the reaction takes several days, possibly due to coordination of **1** to the lithium salt.



Scheme 5. Formation of the metallocene **4** in dichloromethane.

The complex **4** could be crystallized from a solution in dichloromethane by overlaying with pentane. The molecular structure is shown in Figure 8. Also in this case, the η^5 -coordination mode of both Cp ligands is confirmed. As the imidazolium substituents are again bent away from the side of the metal fragment, the Sc- C_{Cp} bond lengths are ranging from 2.451(3) Å to 2.575(3) Å and the average Sc- C_{Cp} distance measure 2.511 Å. Compared to the metallocene **3** the bond lengths on average are about 0.04 Å shorter. The bond distances of the Sc atom to the center of the Cp rings mount to 2.191 Å and 2.219 Å and are about 0.10 Å shorter compared with **3**. The structural motif of a scandocene ditriflate is unknown so far.

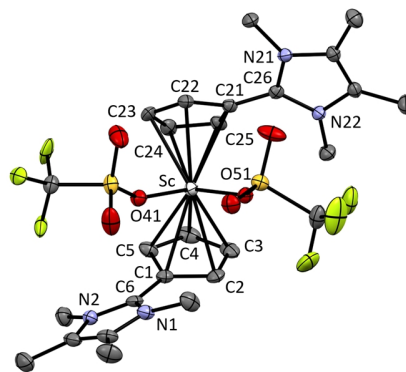


Figure 6. ORTEP plot of the molecular structure of **4** (anisotropic atomic displacement parameters at the 50% probability level). Hydrogen atoms and the NTf_2^- anion are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Sc-O41 2.087(2), Sc-O51 2.114(2), C1-C6 1.460(4), C1-C2 1.420(4), C2-C3 1.402(4), C3-C4 1.399(5), C4-C5 1.401(4), C1-C5 1.431(4), Sc-C1 2.575(3), Sc-C2 2.551(3), Sc-C3 2.493(3), Sc-C4 2.489(3) Å, Sc-C5 2.505(3), C21-C26 1.453(4), C21-C22 1.421(4), C22-C23 1.407(4), C23-C24 1.407(4), C24-C25 1.406(4), C21-C25 1.427(4), Sc-C21 2.570(3), Sc-C22 2.499(3), Sc-C23 2.451(3), Sc-C24 2.457(3) Å, Sc-C25 2.520(3), Sc-Cp_{Centroid1} 2.219, Sc-Cp_{Centroid2} 2.191, N1-C6-N2 106.9(2), N21-C26-N22 106.6(2).

In acetonitrile, we obtained only one product from a 1:1 ratio of **1** and $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$ as indicated by NMR measurements. The signals in the ^1H NMR spectrum are very sharp and the chemical shift of the ^{45}Sc signal does not match with that of the precursor. Addition of more ligand led to the detection of the free ligand **1** and to broad signals in the ^1H NMR spectrum along with the signals of several other species that are in equilibrium with each other but cannot be assigned. Attempts to crystallize the compounds from a acetonitrile solution by overlaying with diethyl ether led to an oil.

In addition, we carried out DFT calculations of the scandium complexes **2**, **3** and **4**. As the ^{45}Sc NMR chemical shift seem to be characteristic, we calculated them using $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ as reference (Table 1). The calculated chemical shifts are in line with the experimentally obtained ones, even though no dynamic has been taken in account.

Table 1. Experimental and calculated ^{45}Sc chemical shifts of the complexes **2**, **3** and **4**.

Solvent/method	$[\text{Sc}(\mathbf{1})\text{Cl}_3]$ (2)	$[\text{Sc}(\mathbf{1})_2\text{Cl}_2]^+$ of 3	$[\text{Sc}(\mathbf{1})_2(\text{OTf})_2]^+$ of 4
DCM	233.4 ppm	48.4 ppm	-37.4 ppm
DFT	274.5 ppm	48.7 ppm	-54.4 ppm

CONCLUSION

With the neutral imidazolium cyclopentadienylide **1** we could confirm the formation of the half-sandwich complex and the metallocene with scandium chloride as precursor in dichloromethane by NMR spectroscopy and X-ray analysis. The weaker donor property of the ligand compared to unsubstituted

Cp is expressed by the presence of an equilibrium mixture of those complexes with the free ligand, the scandium precursor and the tetrachloroscandate as counterion for the cationic scandocene caused by donor ligands such as tetrahydrofuran or acetonitrile. The mixture was fully elucidated by selective synthesis of the compounds and by ^1H and ^{45}Sc EXSY experiments. With scandium triflate only the metallocene was identified, but most probably a similar system can be assumed as the tetratrilatoscandate was obtained as side product. DFT calculations of the ^{45}Sc NMR chemical shifts is confirming the trend of the experimentally obtained chemical shift.

EXPERIMENTAL SECTION

General remarks. All experiments, if not other otherwise noted, were performed under inert argon atmosphere using standard Schlenk technique or a glove box. Solvents were dried and degassed using an SPS Solvent Purification System from MBraun. Deuterated solvents were dried with standard purification methods and degassed.^{18,19} The NMR spectra were recorded at 26 °C with a Bruker AVII+400 spectrometer and a Bruker AVII+500 including VT measurements. T1 measurements of the scandium complexes were performed by inversion-recovery. ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were referenced to the respective solvent signal as the internal standard. The $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ and ^{45}Sc NMR shifts are referenced using the ^2H solvent resonance frequency and the reported frequency ratio Ξ of an external reference.²⁰ Signals were assigned using 2D NMR (COSY, NOESY, HSQC, HMBC) experiments and are reported in ppm. The ^{45}Sc EXSY was measured with the noesyph pulse program. A slight deviation of the integrals of the Cp protons compared to the methyl groups can be observed in the ^1H NMR spectrum of the ligands. This is not due to H/D exchange with deuterated solvents, but to the different relaxation times of the protons. The elemental analysis was determined using a varioMICRO cube by the elemental analysis section of the Institut für Anorganische Chemie at the University of Tübingen. **1**¹³ and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ ²¹ were synthesized according to the published procedure. $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$ was purchased and dried for 48 h at 150 °C and 10^{-5} mbar.

NMR experiments in CD_2Cl_2 with $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ varying the ratio between the ligand **1 and the Sc precursor.** The ratio is based on the ^1H NMR signals of the Cp protons. The amount of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ is not accessible as the signals of the compound can not be distinguished from the formed $[\text{ScCl}_4(\text{thf})_2]^-$ in solution.

1:1 ratio of ligand **1 and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.** Ligand **1** (5.0 mg, 27 μmol , 1 eq) and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (9.8 mg, 27 μmol , 1.0 eq) were dissolved in 0.4 mL CD_2Cl_2 . The compounds **1:2:3** are observed in 1:6.9:4.3 ratio.

2:1 ratio of ligand **1 and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.** Ligand **1** (10.0 mg, 53 μmol , 2.0 eq) and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (9.8 mg, 27 μmol , 1 eq) were dissolved in 0.4 mL CD_2Cl_2 . The compounds **1:2:3** are observed in 1:0.55:0.33 ratio.

2:1 ratio of ligand **1 and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ with an additional equivalent of LiNTf_2 .** Ligand **1** (10.0 mg, 53 μmol , 2.0 eq) and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (9.8 mg, 27 μmol , 1 eq) were dissolved in 0.4 mL CD_2Cl_2 and LiNTf_2 (7.6 mg, 27 μmol , 1.0 eq) is added afterwards. The compounds **1:2:3** are observed in 1:1.4:1.1 ratio.

Selective formation of the half-sandwich complex **2**.

Ligand **1** (50.0 mg, 266 μmol , 1 eq) and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (103 mg, 279 μmol , 1.05 eq) were dissolved in 2.5 mL dichloromethane. After 20 min stirring at rt, the solvent is removed in vacuo and the residue is again dissolved in 2.5 mL dichloromethane. To the solution 5 mL pentane were added and the formed solid is filtered off. The residue was extracted with 3 mL dichloromethane and again 4 mL pentane were added. The solid is filtered off and dried in vacuo. As crude product, a flesh-colored solid is obtained (82.6 mg, 244 μmol , 92%). Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by overlaying a dichloromethane solution of **2** with pentane. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ

6.80-6.78 (m, 4H, 2/5-H and 3/4-H), 3.85 (s, 6H, NCH_3), 2.29 (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 141.9 (C-6, from HMBC), 127.0 ($\underline{\text{CCH}_3}$), 117.0 (C-2/5 or C-3/4), 116.3 (C-2/5 or C-3/4), 108.2 (C-1), 34.9 (NCH_3), 9.6 (CCH_3). ^{45}Sc NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ 233.4 (s). Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Sc}$: C 42.44, H 4.75, N 8.25. Found C 42.07, H 4.89, N 7.72. The expected deviations can result from the impurity (the protonated ligand **1** with Cl^- or $[\text{ScCl}_4(\text{thf})_2]^-$ as possible counterion) observed *via* NMR-spectroscopy. Further purification failed due to the same solubility and stability of **2** in other solvents. The amount of the protonated species increases with increasing work up steps.

Selective formation of the metallocene **3**.

Ligand **1** (6.6 mg, 35 μmol , 1 eq), the half-sandwich complex **2** (11.4 mg, 35 μmol , 1.0 eq) and LiNTf_2 (10.6 mg, 37 μmol , 1.1 eq) were dissolved in 0.4 mL CD_2Cl_2 . Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by overlaying a dichloromethane solution of **3** with pentane. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.56-6.55 (m, 2H, 2/5-H), 6.48-6.47 (m, 2H, 3/4-H), 3.83 (s, 6H, NCH_3), 2.24 (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 142.2 (C-6), 126.5 ($\underline{\text{CCH}_3}$), 117.0 (C-2/5), 116.3 (C-3/4), 110.8 (C-1), 34.9 (NCH_3), 9.5 (CCH_3). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376 MHz, CD_2Cl_2): δ -79.6 (s, NTf_2). ^{45}Sc NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ 48.4 (s). Attempts to isolate the compound by precipitation with pentane led to the formation of a mixture with the half sandwich complex **2**.

Selective formation of the tetrachloroscandate anion.

To a solution of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (5.0 mg, 14 μmol , 1 eq) in 0.4 mL CD_3CN anhydrous LiCl (2.3 mg, 54 μmol , 3.9 eq) was added as solid. The solution was heated for 3 d at 60 °C. ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN): δ 3.76-3.73 (br m, 4H, thf), 1.85-1.78 (br m, 4H, thf). $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ NMR (194 MHz, CD_3CN): δ -1.86 (s). ^{45}Sc NMR (121 MHz, CD_3CN): δ 225.0 (s).

To a solution of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (5.0 mg, 14 μmol , 1 eq) in 0.4 mL thf anhydrous LiCl (2.3 mg, 54 μmol , 3.9 eq) was added as solid. The solid was stored for 18 h at rt to get a solution. Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by diffusion of pentane into the solution at -30 °C.

NMR experiments in CD_3CN with $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ varying the ratio between the ligand **1 and the Sc precursor.** The ratio is based on the ^1H NMR signals of the Cp protons. The amount of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ is not accessible as the deuterated acetonitrile partly substituted the thf ligand and no separated signal is detected.

0.5:1 ratio of ligand **1 and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.** Ligand **1** (2.5 mg, 13 μmol , 0.50 eq) and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (9.8 mg, 27 μmol , 1 eq) were dissolved in 0.4 mL CD_3CN . The compounds **1:2:3** are observed in 1:5.7:7.5 ratio.

1:1 ratio of ligand **1 and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.** Ligand **1** (5.0 mg, 27 μmol , 1 eq) and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (9.8 mg, 27 μmol , 1.0 eq) were dissolved in 0.4 mL CD_3CN . The compounds **1:2:3** are observed in 1:1.5:2.2 ratio.

2:1 ratio of ligand **1 and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.** Ligand **1** (10.0 mg, 53 μmol , 2.0 eq) and $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (9.8 mg, 27 μmol , 1 eq) were dissolved in 0.4 mL CD_3CN . The compounds **1:2:3** are observed in 1:0.38:0.46 ratio.

NMR experiments in CD_2Cl_2 with $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$ varying the ratio between the ligand **1 and the Sc precursor.**

1:1 ratio of ligand **1 and $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$.** Ligand **1** (7.5 mg, 40 μmol , 1 eq) and $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$ (20 mg, 40 μmol , 1 eq) were dissolved in 0.4 mL CD_2Cl_2 . A product mixture with the scandocene and most likely triflate as counter ion is observed as main product. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.80-6.79 (m, 2H, CpH), 6.72-6.71 (m, 2H, CpH), 3.72 (s, 6H, NCH_3), 2.24 (s, 6H, CCH_3). ^{45}Sc NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ -36.5 (s).

2:1 ratio of ligand **1** and [Sc(OTf)₃]. Ligand **1** (10.0 mg, 53.1 μmol, 2.0 eq) and [Sc(OTf)₃] (13.1 mg, 26.6 μmol, 1 eq) were dissolved in 0.4 mL CD₂Cl₂. A product mixture with the scandocene and most likely triflate as counter ion is observed as main product. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.84–6.82 (m, 2H, CpH), 6.76–6.75 (m, 2H, CpH), 3.73 (s, 6H, NCH₃), 2.26 (s, 6H, CCH₃). ⁴⁵Sc NMR (121 MHz, CD₂Cl₂): δ -37.4 (s).

Selective formation of the metallocene 4. 2:1 ratio of ligand **1** and [Sc(OTf)₃] with an additional equivalent of LiNTf₂. Ligand **1** (10.0 mg, 53 μmol, 2.0 eq) and [Sc(OTf)₃] (13.1 mg, 27 μmol, 1 eq) were dissolved in 0.4 mL CD₂Cl₂ and LiNTf₂ (7.6 mg, 27 μmol, 1 eq) is added afterwards. Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by overlaying a dichloromethane solution of **4** with pentane. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.79–6.78 (m, 2H, 2/5-H or 3/4-H), 6.67–6.65 (m, 2H, 2/5-H or 3/4-H), 3.71 (s, 6H, NCH₃), 2.25 (s, 6H, CCH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ 139.9 (C-6), 127.4 (CCH₃), 117.0 (C-2/5 or C-3/4), 116.1 (C-2/5 or C-3/4), 112.1 (C-1), 34.3 (NCH₃), 9.4 (CCH₃). ⁴⁵Sc NMR (121 MHz, CD₂Cl₂): δ -36.5 (s).

*NMR experiments in CD₃CN with [Sc(OTf)₃] varying the ratio between the ligand **1** and the Sc precursor.*

1:1 ratio of ligand **1** and [Sc(OTf)₃]. Ligand **1** (7.5 mg, 40 μmol, 1 eq) and [Sc(OTf)₃] (20 mg, 40 μmol, 1 eq) were dissolved in 0.4 mL CD₃CN. The selective formation of one product is observed. ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ 6.82–6.81 (m, 2H, CpH), 6.58–6.57 (m, 2H, CpH), 3.72 (s, 6H, NCH₃), 2.24 (s, 6H, CCH₃). ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₃CN): δ 140.8 (C-6), 127.6 (CCH₃), 118.0 (C-2/5), 117.4 (C-3/4), 112.1 (C-1), 34.7 (NCH₃), 9.2 (CCH₃). ¹⁹F{¹H} NMR (376 MHz, CD₃CN): δ -79.0 (s, OTf). ⁴⁵Sc NMR (121 MHz, CD₃CN): δ -58.5 (s).

2:1 ratio of ligand **1** and [Sc(OTf)₃]. Ligand **1** (10.0 mg, 53.1 μmol, 1 eq) and [Sc(OTf)₃] (13.1 mg, 26.6 μmol, 1 eq) were dissolved in 0.4 mL CD₃CN. The formation of a dynamic product mixture involving the free ligand **1** and two species with the coordinated ligand is observed.

Crystal structure analyses. X-ray diffraction data were collected on a Bruker APEX II DUO instrument equipped with an I μ S microfocussed sealed tube and QUAZAR optics for MoK α (λ = 0.71073 Å) radiation. Corrections for absorption effects were applied using SADABS or TWINABS. All structures were solved by direct methods using the SHELXTL²² software for structure solution and SHELXL²³ within the shelXle²⁴ interface for refinement. In some cases, especially for the CF₃ groups and tetrahydrofurans, the Disordered Structure Refinement (DSR) tool was used for disordered fragments.^{25,26}

DFT calculations. Performed based on density functional theory at the BP86/def2-TZVP^{27–30} level for the scandium complexes as implemented in ORCA.^{31–33} The RI-J-approximation^{34,35} was used all over. The obtained structures from the X-ray analyses were taken as starting geometries. Geometry optimization, frequency and NMR calculations were performed using the conductor-like polarizable continuum model (CPCM, surfacetype = vdw_gaussian) with the permittivity of dichloromethane (ϵ = 9.08) and the Grimme dispersion correction D3BJ^{36,37}. The calculation of the NMR shifts was performed from the def2-TZVP-optimized structures with the def2-QZVPP basis set. Convergence criteria for minimum energy change of all calculations were set to 10⁻⁹ Hartree for the SCF part and to 10⁻⁷ Hartree for the geometry optimization. Minimum structures were verified calculating the Hessian matrix numerically and ensuring that it has no imaginary frequency. Deviation of less than 1 ppm are noted if the structures were further optimized in geometry with the def2-QZVPP basis set and NMR calculations were repeated with the same basis set. The cartesian coordinates of the geometry optimized structures are available as xyz-file in the Supporting Information.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

A pdf-file of the NMR spectra of all new compounds as well as an xyz-file with the Cartesian coordinates. The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website.

Accession Codes

CCDC 2059190 (**2**), 2059191 (**3**), 2059192 (Li(thf)₂[ScCl₄(thf)₂]), 2059193 (**4**) and 2059194 (**1**·H[Sc(OTf)₄]), contain the supplementary crystallographic data. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre at www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

* E-mail for D. K.: Doris.Kunz@uni-tuebingen.de

ORCID

Doris Kunz: 0000-0002-4388-6804

Notes

The authors declare no competing financial interest.

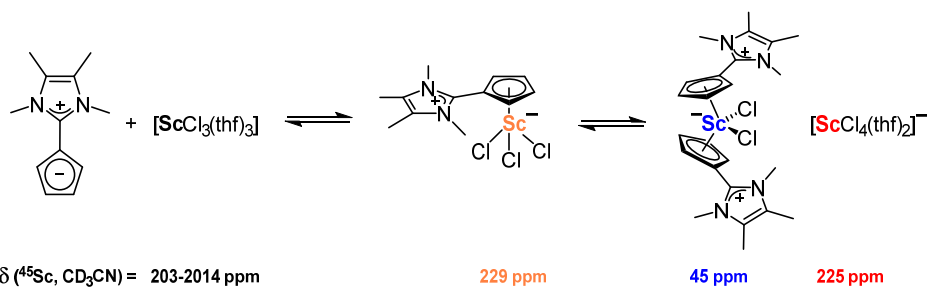
ACKNOWLEDGMENT

We thank Klaus Eichele for the T1 measurements and for the implementation of the Sc EXSY experiment on our spectrometer, Ronja Jordan and Theo Maulbetsch for mounting of the crystals and we acknowledge Nicole Schuster for contributing to the synthesis of some of the compounds as well as Alexandros Mortis for providing a sample of pure [ScCl₃(thf)₃].

REFERENCES

- (1) Cui, P. Complexes of Scandium. In *Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering*; Reedijk, J., Ed.; Elsevier, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-08-102688-5.00003-9.
- (2) Jutzi, P.; Burford, N. Structurally Diverse π -Cyclopentadienyl Complexes of the Main Group Elements. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (4), 969–990. DOI: 10.1021/cr941099t.
- (3) Zeimentz, P. M.; Arndt, S.; Elvidge, B. R.; Okuda, J. Cationic organometallic complexes of scandium, yttrium, and the lanthanoids. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (6), 2404–2433. DOI: 10.1021/cr050574s.
- (4) Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. CYCLOPENTADIENYL COMPOUNDS OF Sc, Y, La, Ce AND SOME LANTHANIDE ELEMENTS. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (23), 6210. DOI: 10.1021/ja01652a114.
- (5) Mountford, P.; Ward, B. D. Recent developments in the non-cyclopentadienyl organometallic and related chemistry of scandium. *Chem. Commun.* **2003** (15), 1797–1803. DOI: 10.1039/B212813F.
- (6) Hangaly, N. K.; Petrov, A. R.; Rufanov, K. A.; Harms, K.; Elfferding, M.; Sundermeyer, J. Cyclopentadienylphosphazene (CpPN) Complexes of Rare-Earth Metals: Synthesis, Structural Characterization, and Hydroamination Catalysis. *Organometallics* **2011**, *30* (17), 4544–4554. DOI: 10.1021/om200264n.
- (7) Kunz, D.; Mazzotta, F. Chapter Three - Ylidic Cp-Ligands: Properties and New Developments. In *Advances in Organometallic Chemistry*; Pérez, P. J., Stone, F. G. A., West, R., Eds.; Academic Press, 2018; pp 181–231. DOI: 10.1016/bs.adomc.2018.09.001.
- (8) Lloyd, D.; Sneezum, J. S. Preparation of a cyclopentadienylylide. *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1221.
- (9) Ramirez, F.; Levy, S. Communications - Triphenylphosphonium-cyclopentadienylylide. *J. Org. Chem.* **1956**, *21* (4), 488–489. DOI: 10.1021/jo01110a614.
- (10) Behringer, H.; Scheidl, F. Neue stabile schwefel-ylide (sulfurane). *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6* (22), 1757–1760. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)90123-0.

- (11) Kunz, D.; Johnsen, E. Ø.; Monsler, B.; Rominger, F. Highly ylidic imidazolium-based fulvenes as suitable precursors for the synthesis of imidazolium-substituted metallocenes. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (35), 10909–10914. DOI: 10.1002/chem.200801956.
- (12) Mazzotta, F.; Törnroos, K. W.; Kunz, D. Group 6 Carbonyl Complexes of C-Ylidic Cp Ligands. *Organometallics* **2020**, *39* (19), 3590–3601. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00556.
- (13) Mazzotta, F.; Zitzer, G.; Speiser, B.; Kunz, D. Electron-Deficient Imidazolium Substituted Cp Ligands and their Ru Complexes. *Chem. Eur. J.* **2020** (26), 16291–16305. DOI: 10.1002/chem.202002801.
- (14) Tao, X.; Gao, W.; Huo, H.; Mu, Y. Achiral Cs-Symmetric Half-Sandwich Scandium(III) Complexes with Imine-Cyclopentadienyl Ligands Catalyze Isotactic Polymerization of 1-Hexene. *Organometallics* **2013**, *32* (5), 1287–1294. DOI: 10.1021/om301026e.
- (15) Yoder, J. C.; Day, M. W.; Bercaw, J. E. Racemic-Meso Interconversion for ansa Scandocene and ansa-Yttrocene Derivatives. Molecular Structures of rac- $\{Me_2Si[\eta^5-C_5H_2-2,4-(CHMe)_2]_2\}ScCl \cdot LiCl(THF)_2$, [meso- $\{Me_2Si[\eta^5-C_5H_2-2,4-(CHMe)_2]_2\}Y(\mu^2-Cl)_2$], and meso- $\{Me_2Si[\eta^5-C_5H_2-2,4-(CHMe)_2]_2\}Zr(NMe_2)_2$. *Organometallics* **1998**, *17* (23), 4946–4958. DOI: 10.1021/om980349j.
- (16) Atwood, J. L.; Smith, K. D. Crystal structure of di- μ -chloro-bis[di- η -cyclopentadienylscandium(III)]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973** (22), 2487–2490. DOI: 10.1039/DT9730002487.
- (17) Pöder, R.; Subbi, J.; Kooskora, H.; Heinmaa, I. Vacancy association energy in scandium doped ceria: 45Sc MAS NMR and 2D exchange spectroscopy study. *Solid State Ionics* **2014**, *267*, 49–53. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.09.010.
- (18) Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*, 6th ed.; Elsevier/BH, 2009.
- (19) Williams, D. B. G.; Lawton, M. Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (24), 8351–8354. DOI: 10.1021/jo101589h.
- (20) Harris, R. K.; Becker, E. D.; Cabral de Menezes, S. M.; Goodfellow, R.; Granger, P. NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC Recommendations 2001). *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73* (11), 1795–1818. DOI: 10.1351/pac200173111795.
- (21) Atwood, J. L.; Smith, K. D. Crystal and molecular structure of trichlorotris(tetrahydrofuran)scandium(III). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974** (9), 921–923. DOI: 10.1039/dt9740000921.
- (22) Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (Pt 6), 1281–1284. DOI: 10.1107/S0021889811043202.
- (23) Sheldrick, G. M. Recent developments in SHELX. *Acta Cryst.* **2013**, *A69* (a1), 74. DOI: 10.1107/S0108767313099364.
- (24) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**, *C71* (Pt 1), 3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
- (25) Kratzert, D.; Holstein, J. J.; Krossing, I. DSR: enhanced modelling and refinement of disordered structures with SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48* (Pt 3), 933–938. DOI: 10.1107/S1600576715005580.
- (26) Kratzert, D.; Krossing, I. Recent improvements in DSR. *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51* (3), 928–934. DOI: 10.1107/S1600576718004508.
- (27) A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100. DOI: 10.1103/physreva.38.3098.
- (28) J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **1986**, *33* (12), 8822–8824. DOI: 10.1103/physrevb.33.8822.
- (29) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305. DOI: 10.1039/b508541a.
- (30) Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (9), 1057–1065. DOI: 10.1039/b515623h.
- (31) Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8* (1). DOI: 10.1002/wcms.1327.
- (32) Neese, F. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (1), 73–78. DOI: 10.1002/wcms.81.
- (33) Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (22), 224108. DOI: 10.1063/5.0004608.
- (34) Weigend, F. A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimized auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency. *PCCP* **2002**, *4* (18), 4285–4291. DOI: 10.1039/b204199p.
- (35) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theor. Chem. Acta* **1997**, *97* (1-4), 119–124. DOI: 10.1007/s002140050244.
- (36) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104. DOI: 10.1063/1.3382344.
- (37) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (7), 1456–1465. DOI: 10.1002/jcc.21759.



Supporting Information

An Ylidic Cp Ligand and its Scandium Complexes in Equilibrium

Fabio Mazzotta^a and Doris Kunz^{a*}

^aInstitut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany.

1. NMR spectra

Spectra of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ in dichloromethane

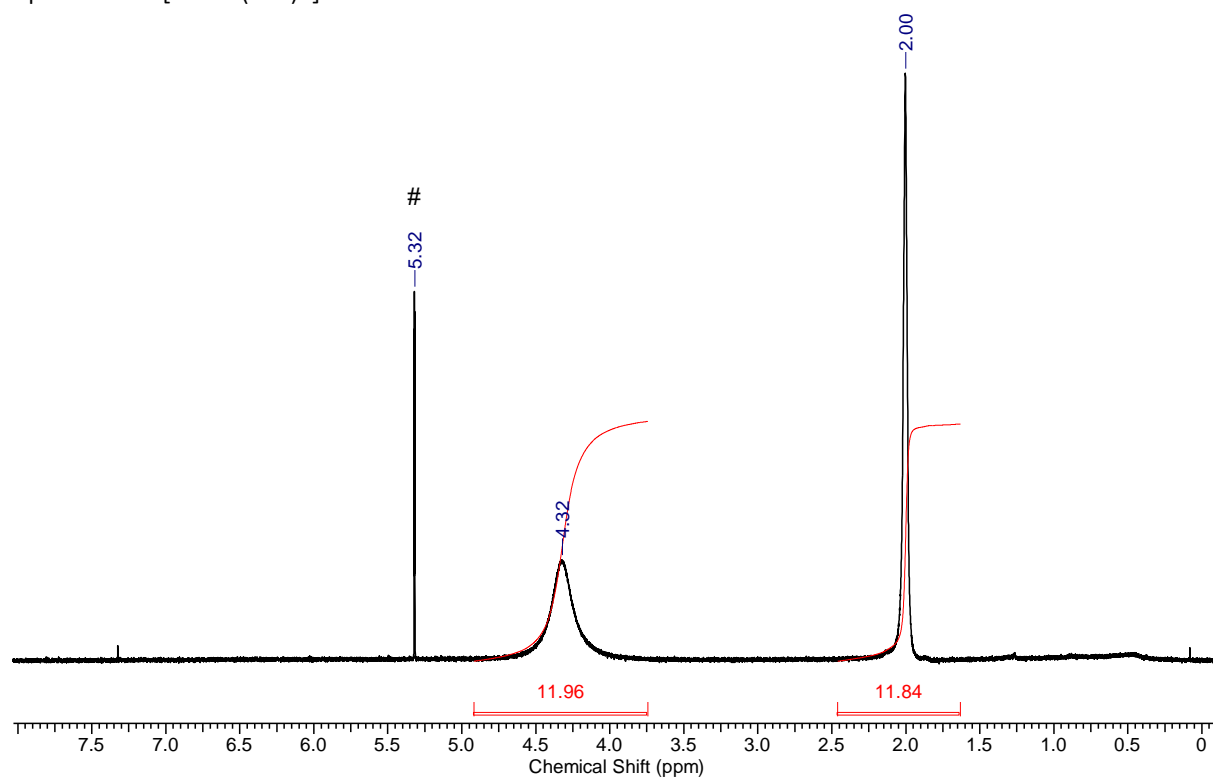


Figure S1. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.

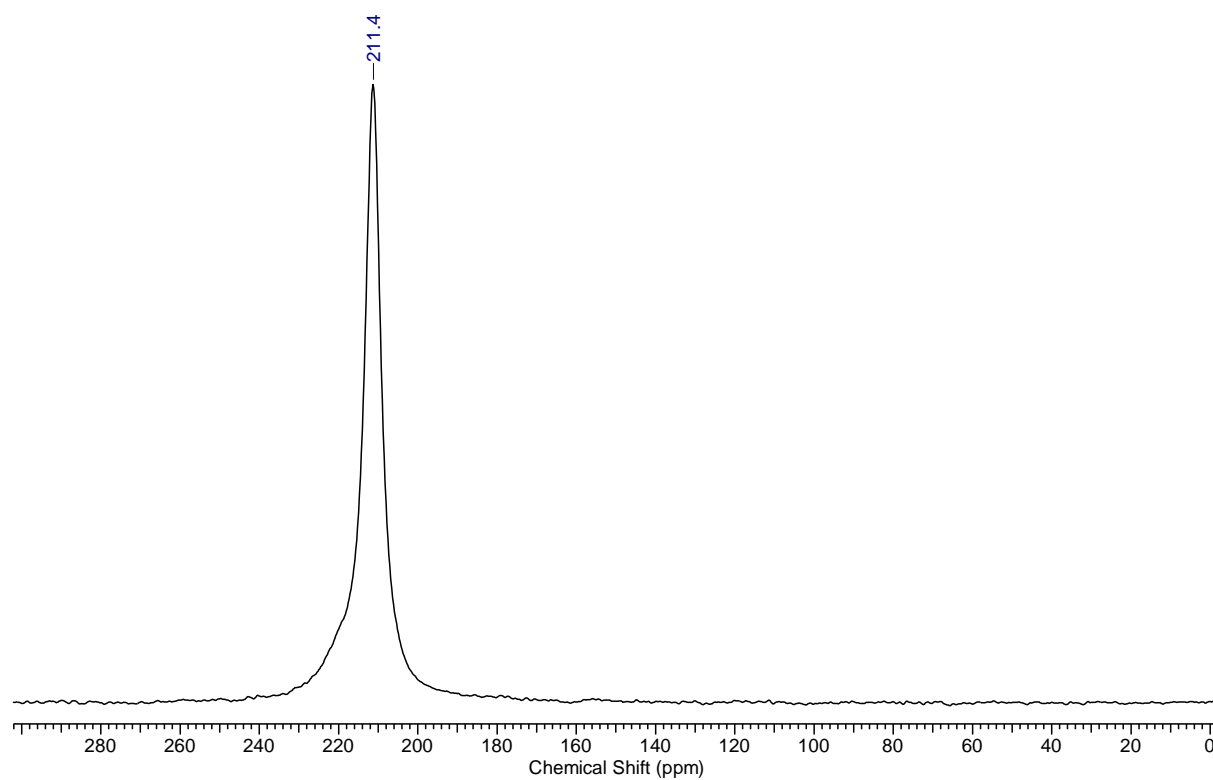


Figure S2. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_2Cl_2) of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.

Spectra of the equilibrium of 1 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ in dichloromethane

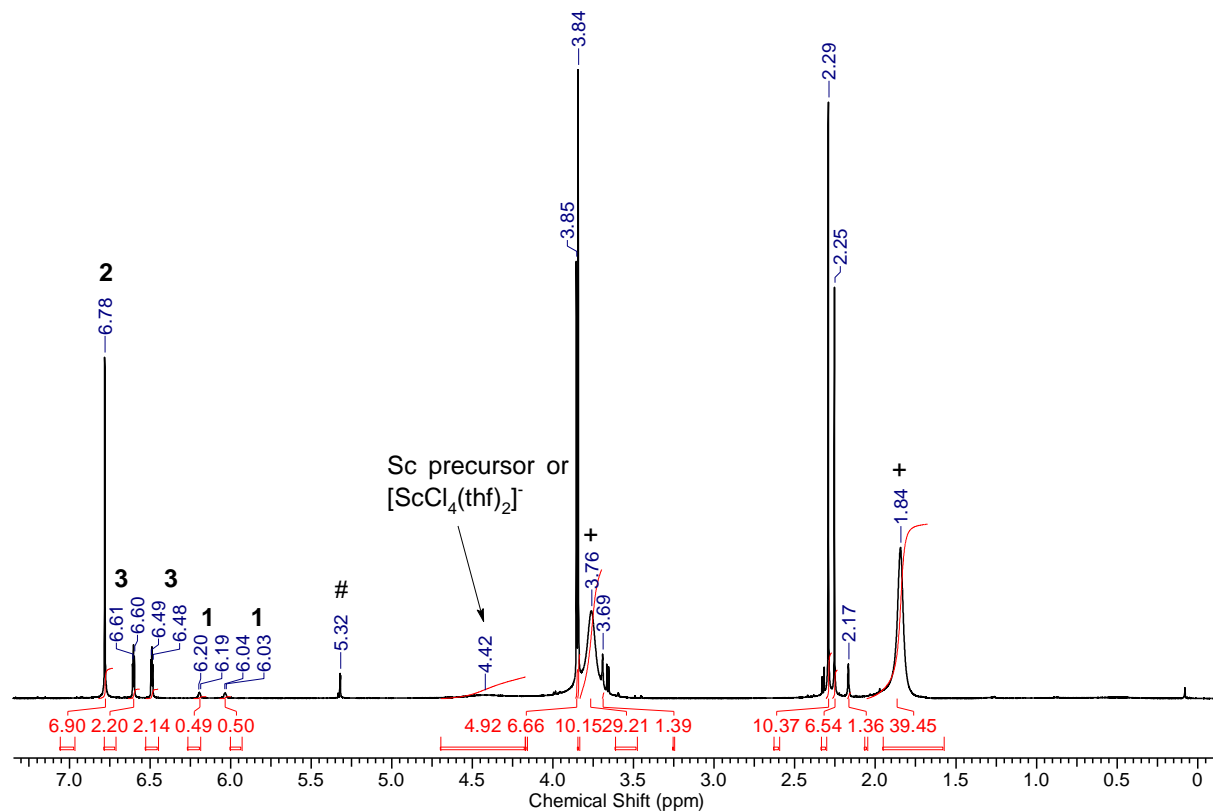


Figure S3. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) of 1 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$. Showing an equilibrium ratio of **1**:**2**:**3** of 1:6.9:4.3 and thf (+) from the starting material.

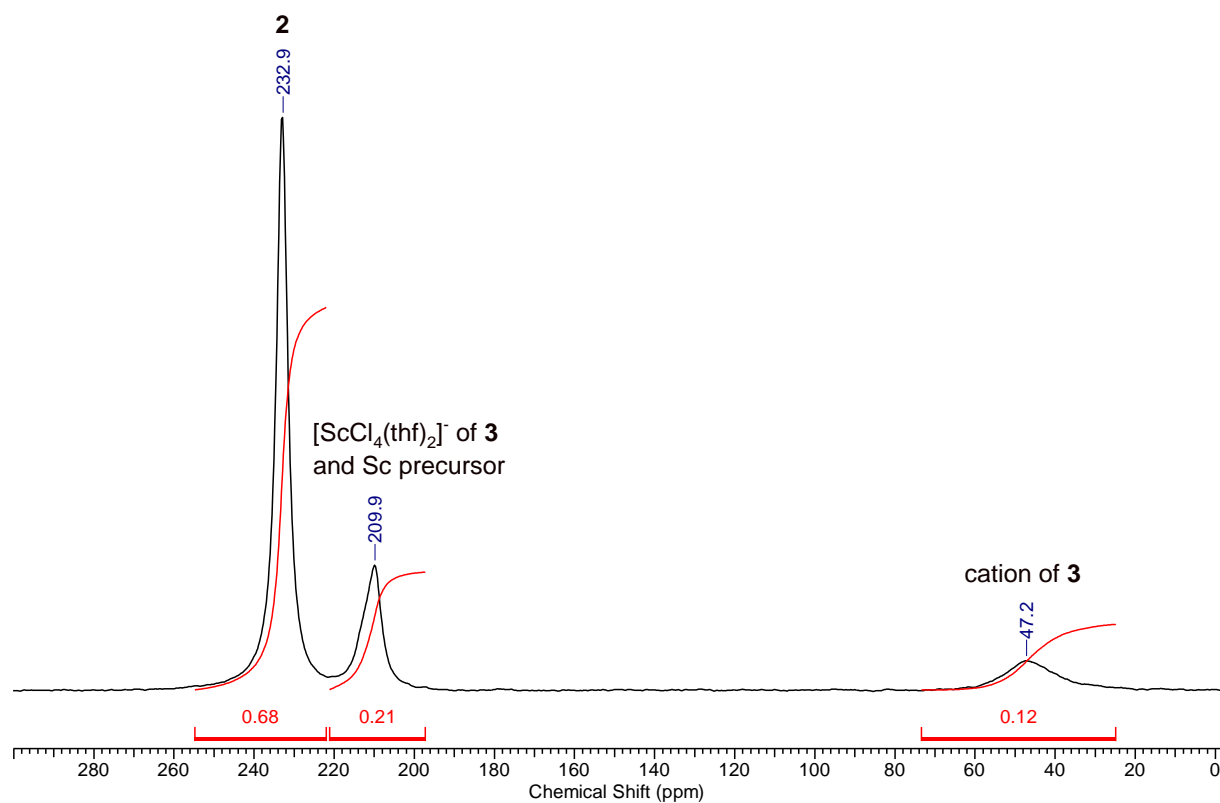


Figure S4. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_2Cl_2) of 1 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.

Spectra of the equilibrium of 2 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ in dichloromethane

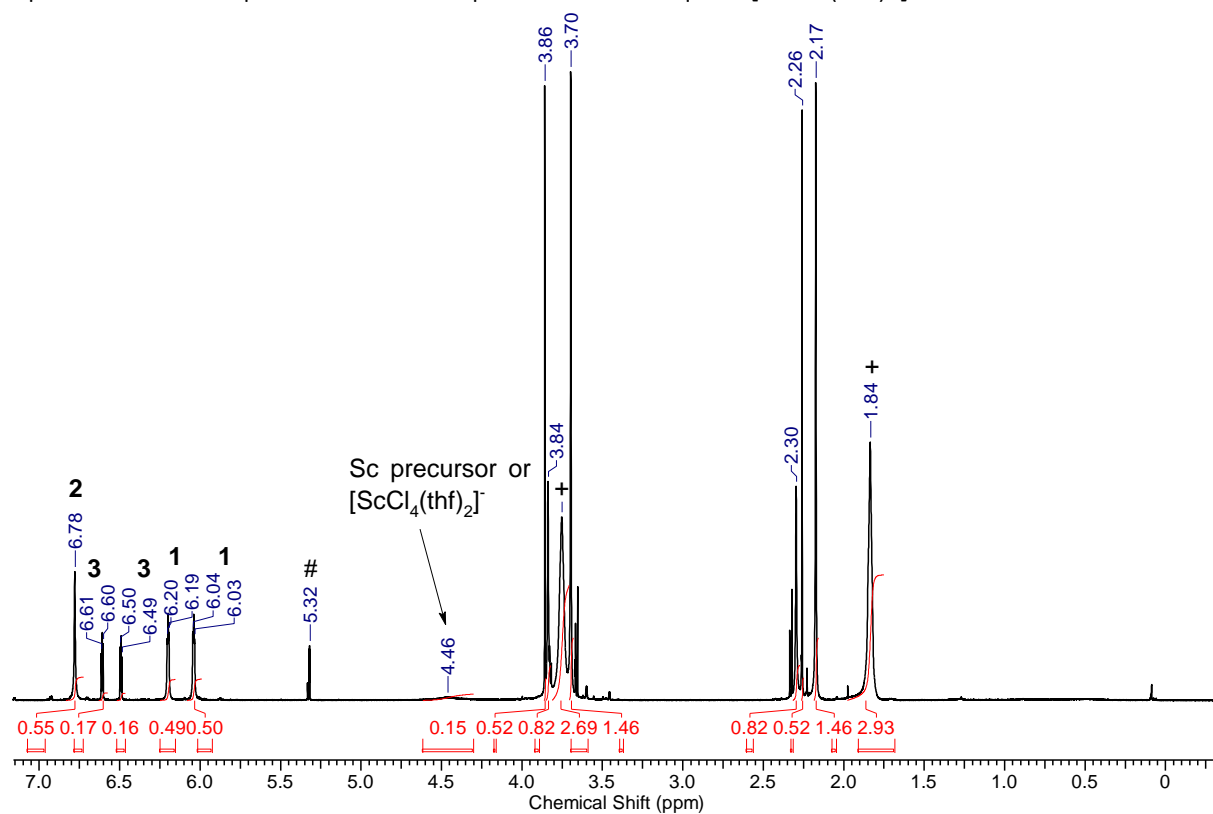


Figure S5. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) of 2 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$. Showing an equilibrium ratio of **1**:**2**:**3** of 1:0.55:0.33 and thf (+) from the starting material.

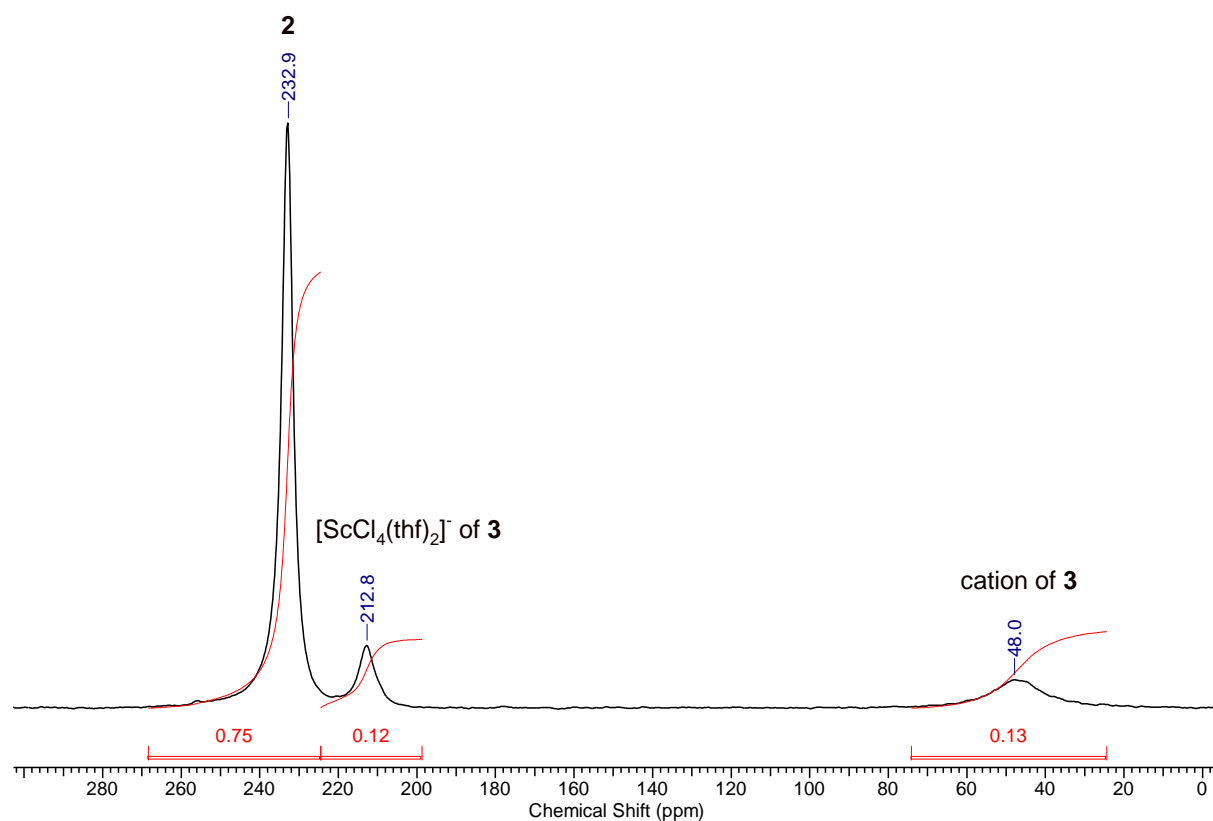


Figure S6. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_2Cl_2) of 2 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.

Spectra of the equilibrium of 2 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ and 1 equiv. LiNTf_2 in dichloromethane

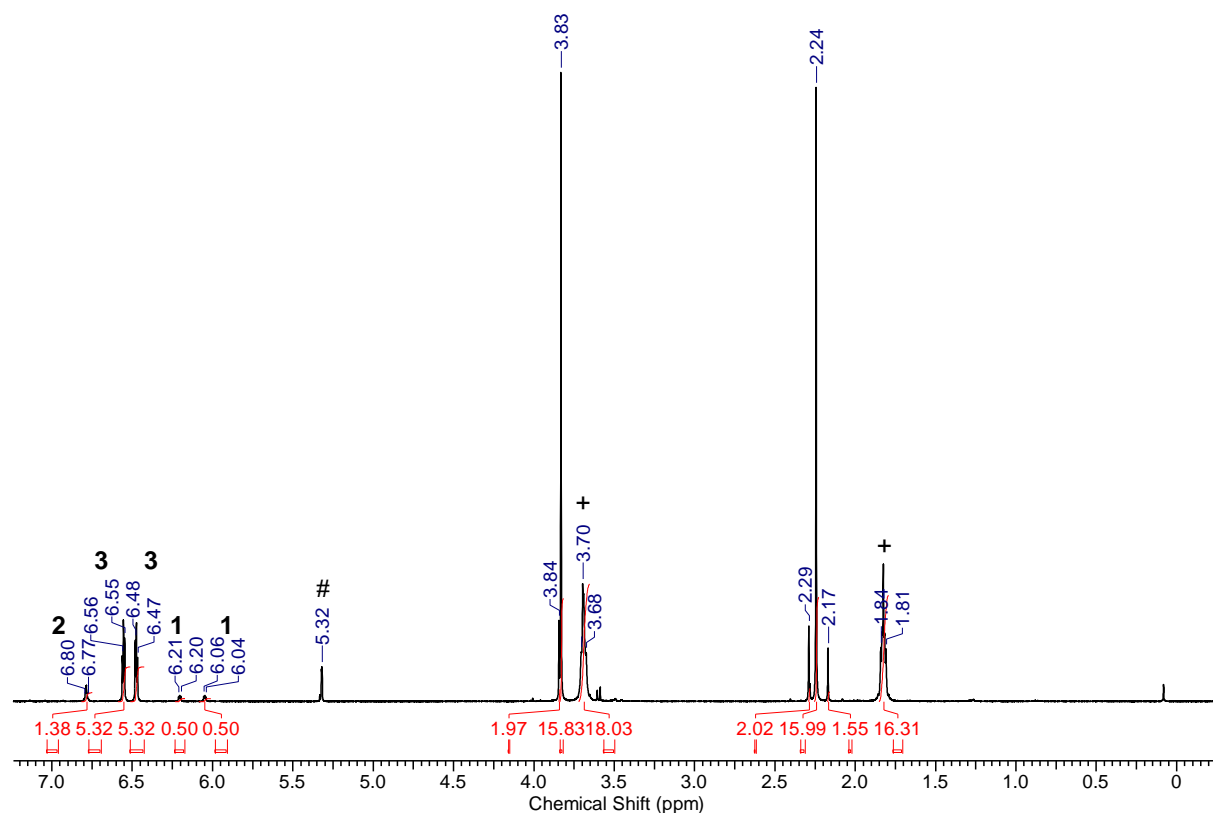


Figure S7. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2 #) of 1 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ and 1 equiv. LiNTf_2 . Showing an equilibrium ratio of **1**:**2**:**3** of 1:1.4:11 and thf (+) from the starting material.

Spectra of the half sandwich complex **2**

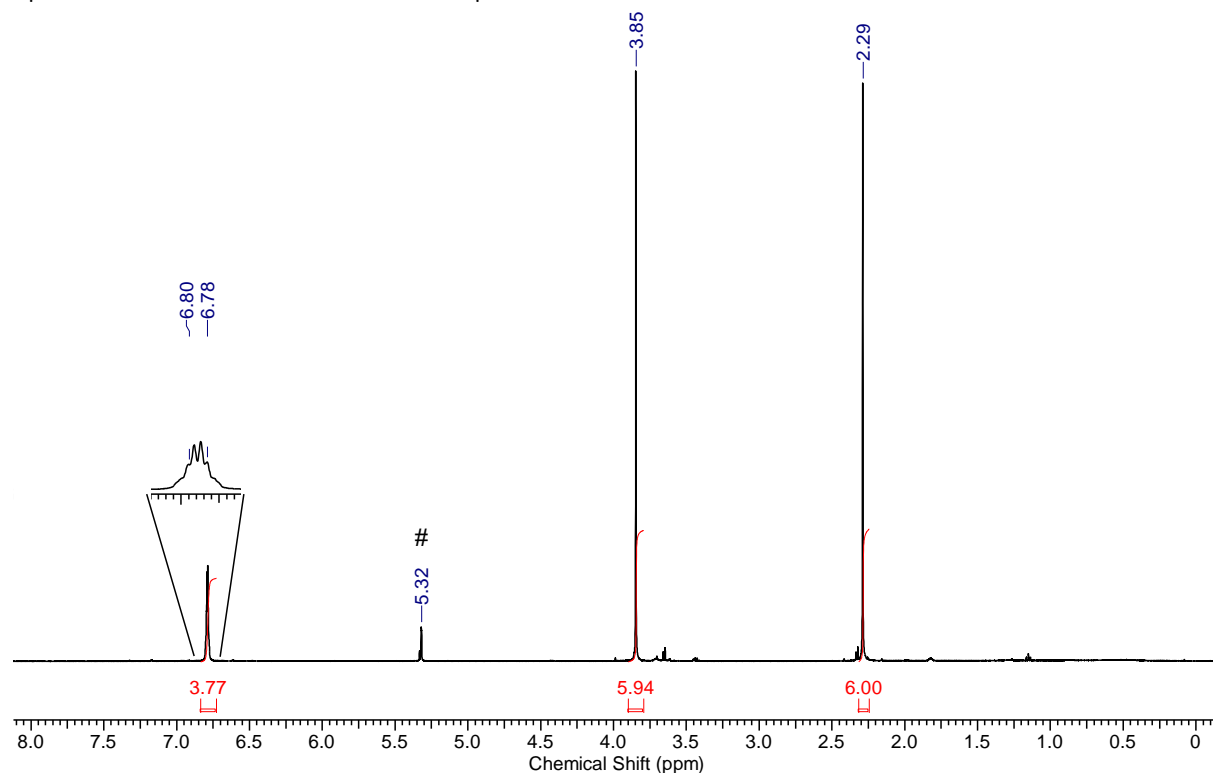


Figure S8. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) of the half sandwich complex **2**.

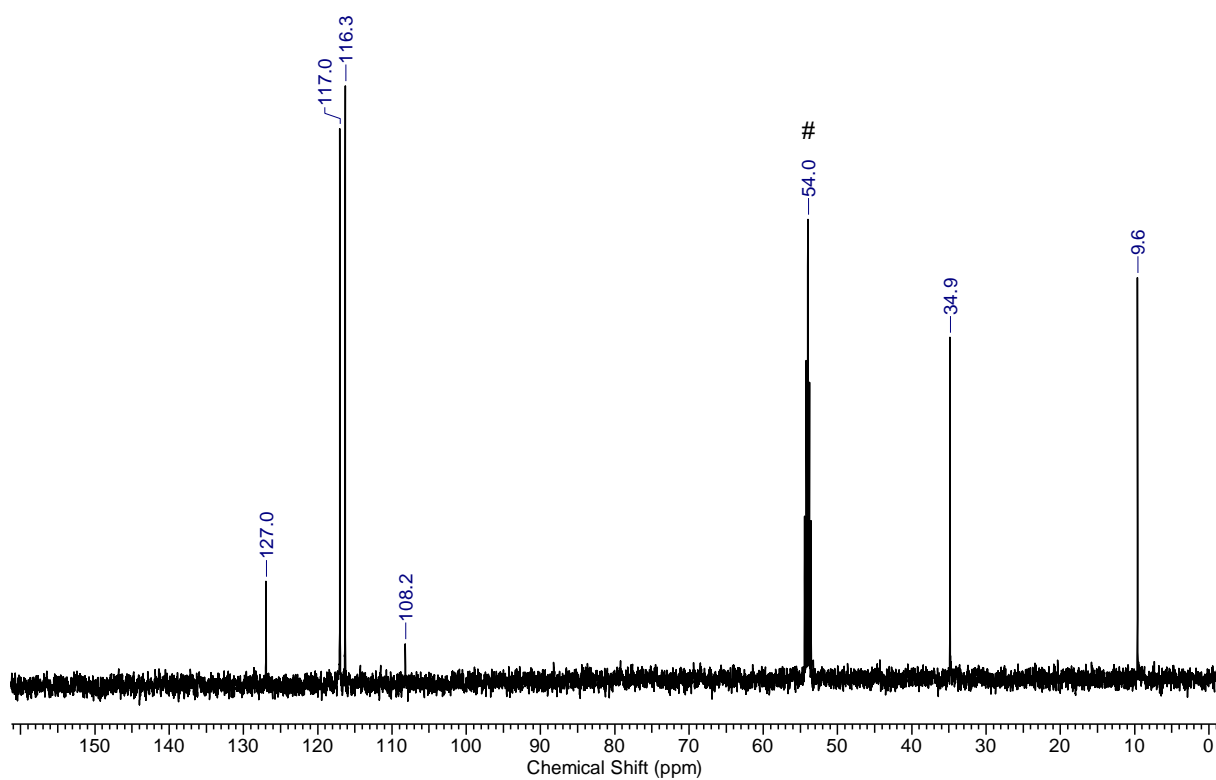


Figure S9. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (126 MHz, CD_2Cl_2 #) of the half sandwich complex **2**.

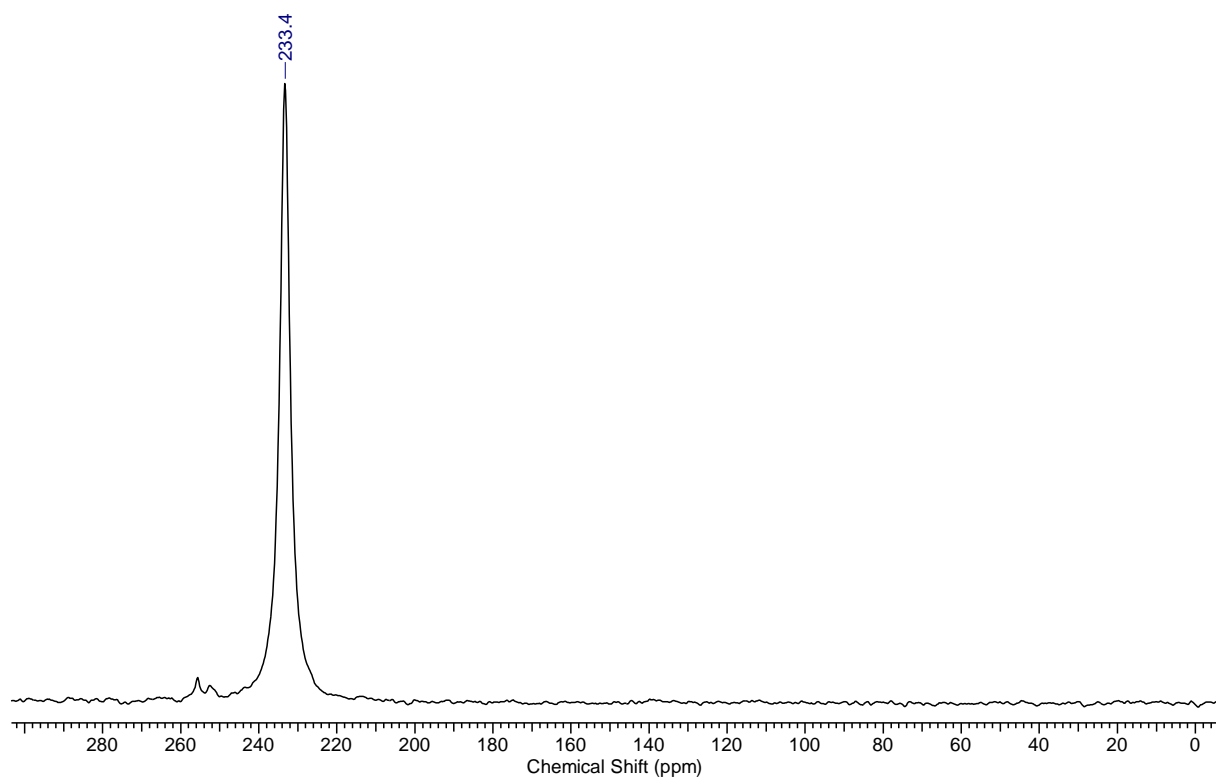


Figure S10. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_2Cl_2) of the half sandwich complex **2**.

Spectra of the metallocene **3**

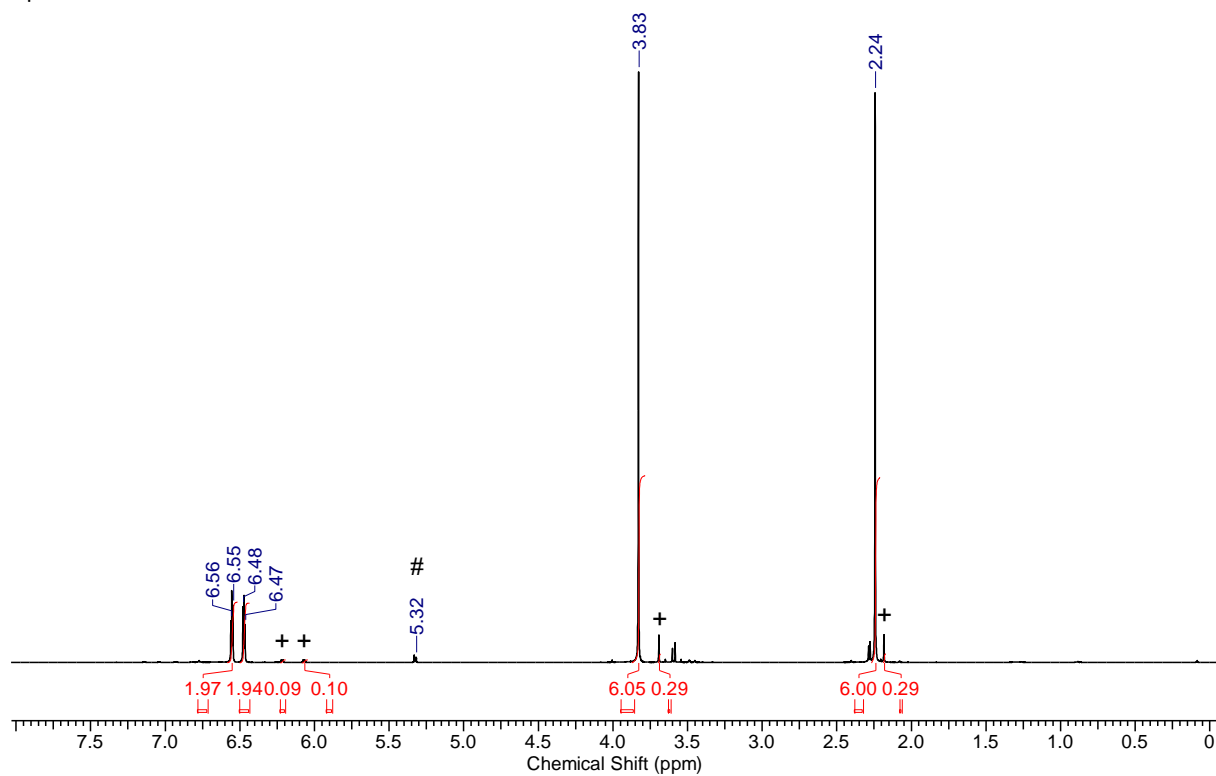


Figure S11. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) of the metallocene **3** and residual **1** (+).

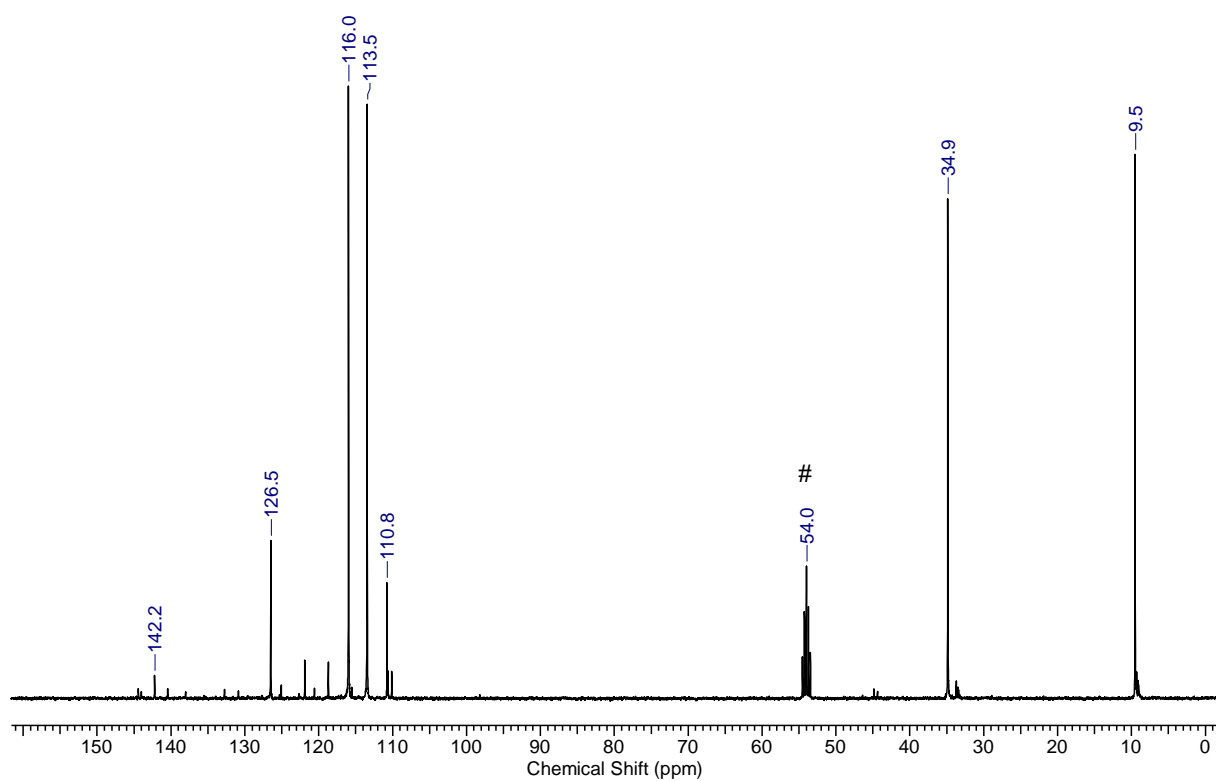


Figure S12. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (126 MHz, CD_2Cl_2 #) of the metallocene **3**.

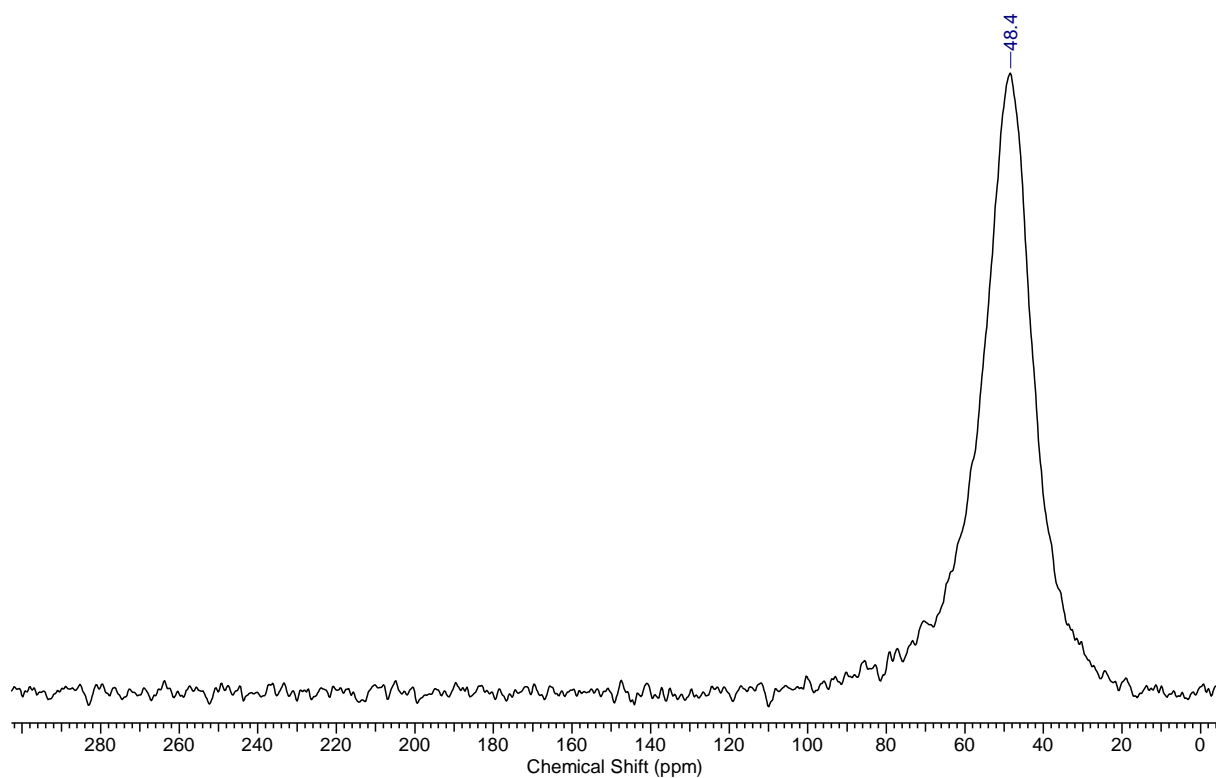


Figure S13. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_2Cl_2) of the half sandwich complex **2**.

Spectra of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ in acetonitrile

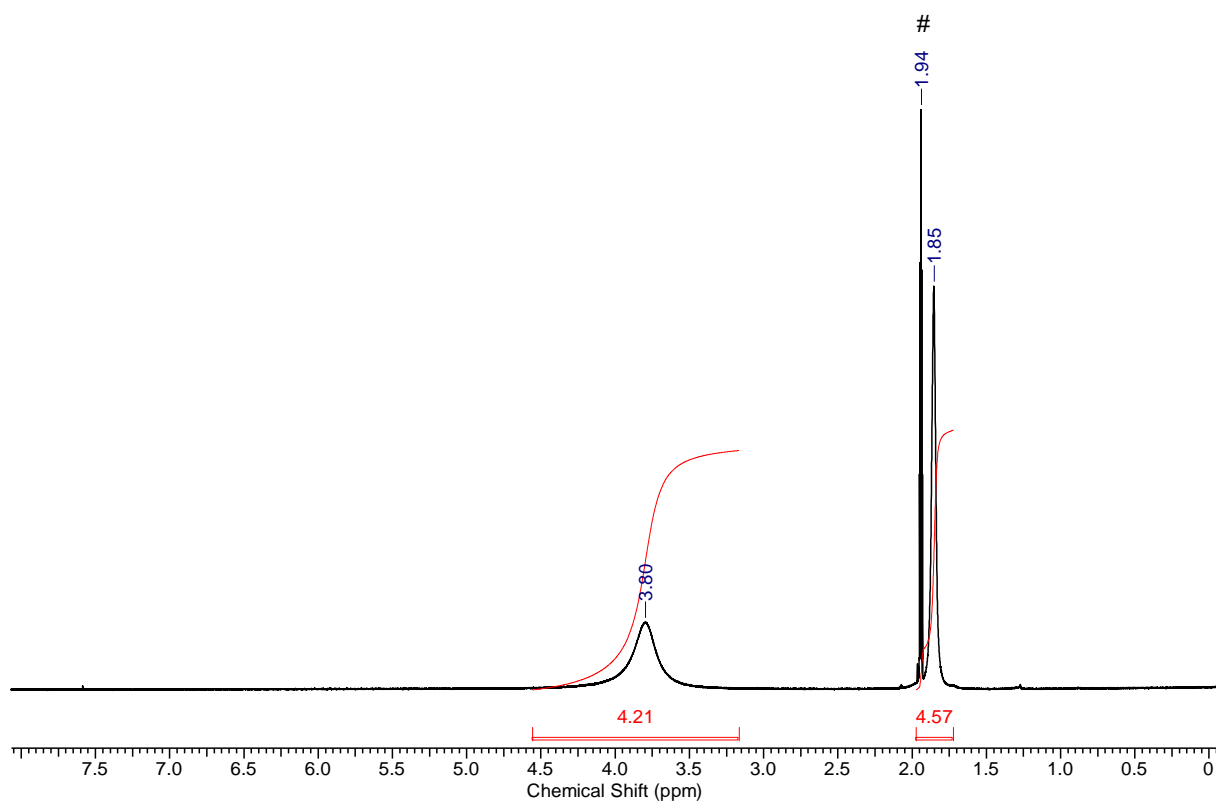


Figure S14. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_3CN #) of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.

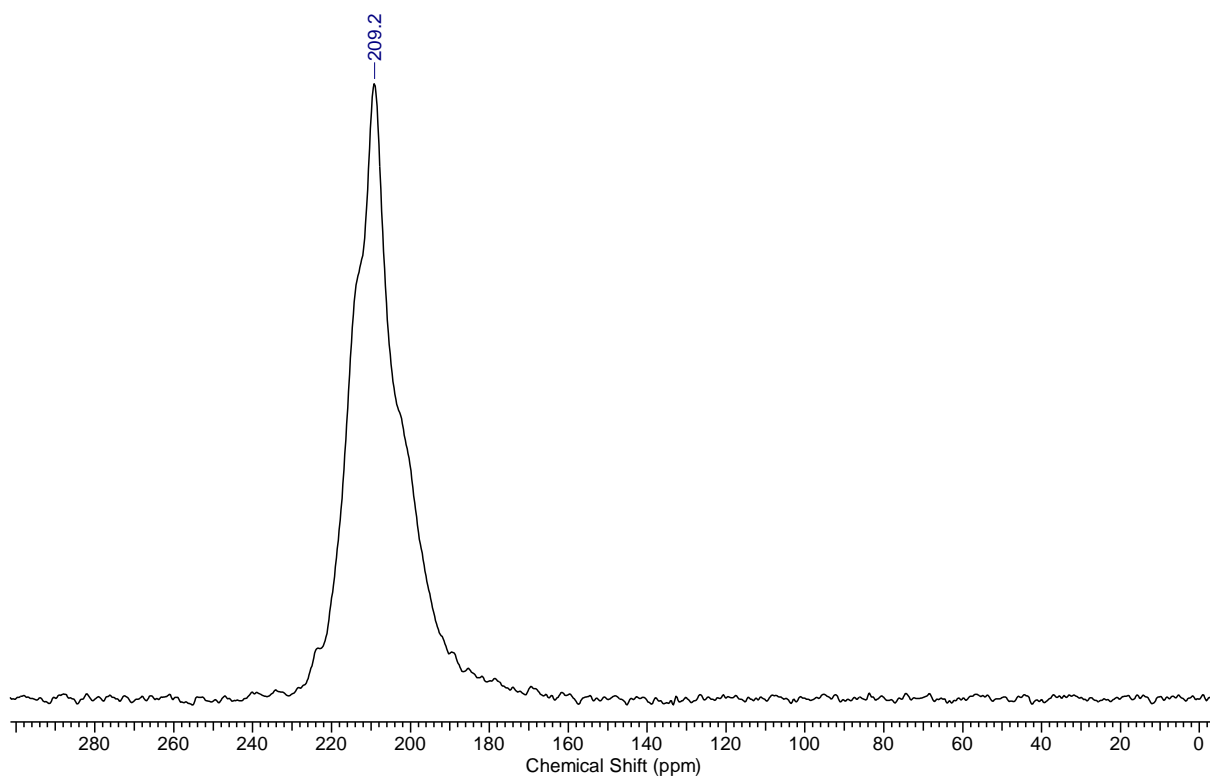


Figure S15. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_3CN) of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.

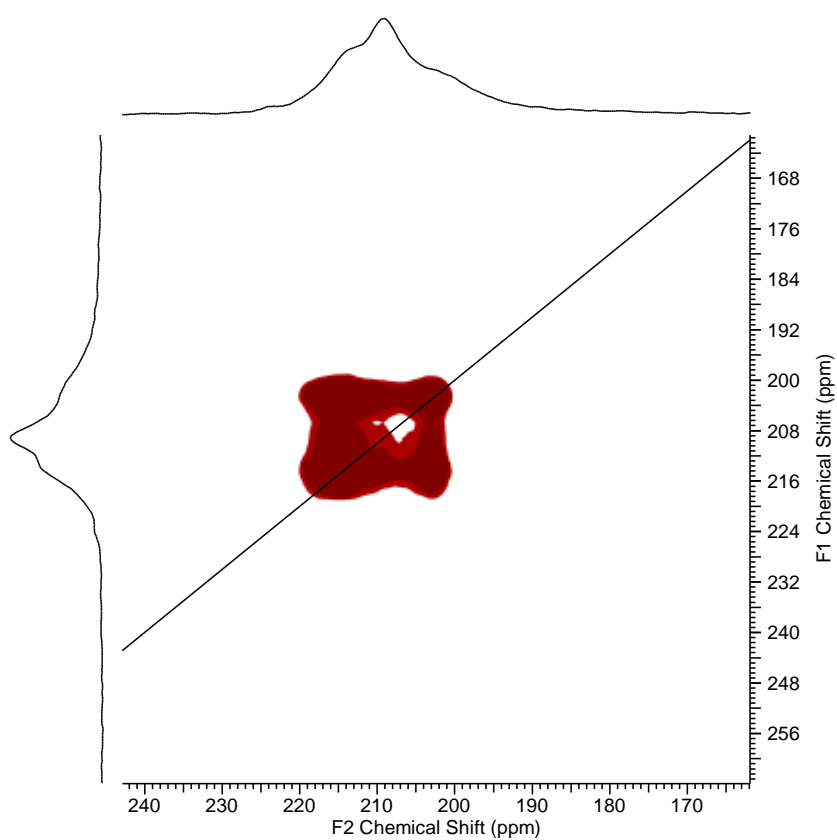


Figure S16. ^{45}Sc EXSY NMR spectrum (121 MHz, CD_3CN) of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ showing the exchange of the formed species with the mixing time of 2 ms.

Spectra of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ and LiCl in acetonitrile forming the lithium tetrachloroscandate

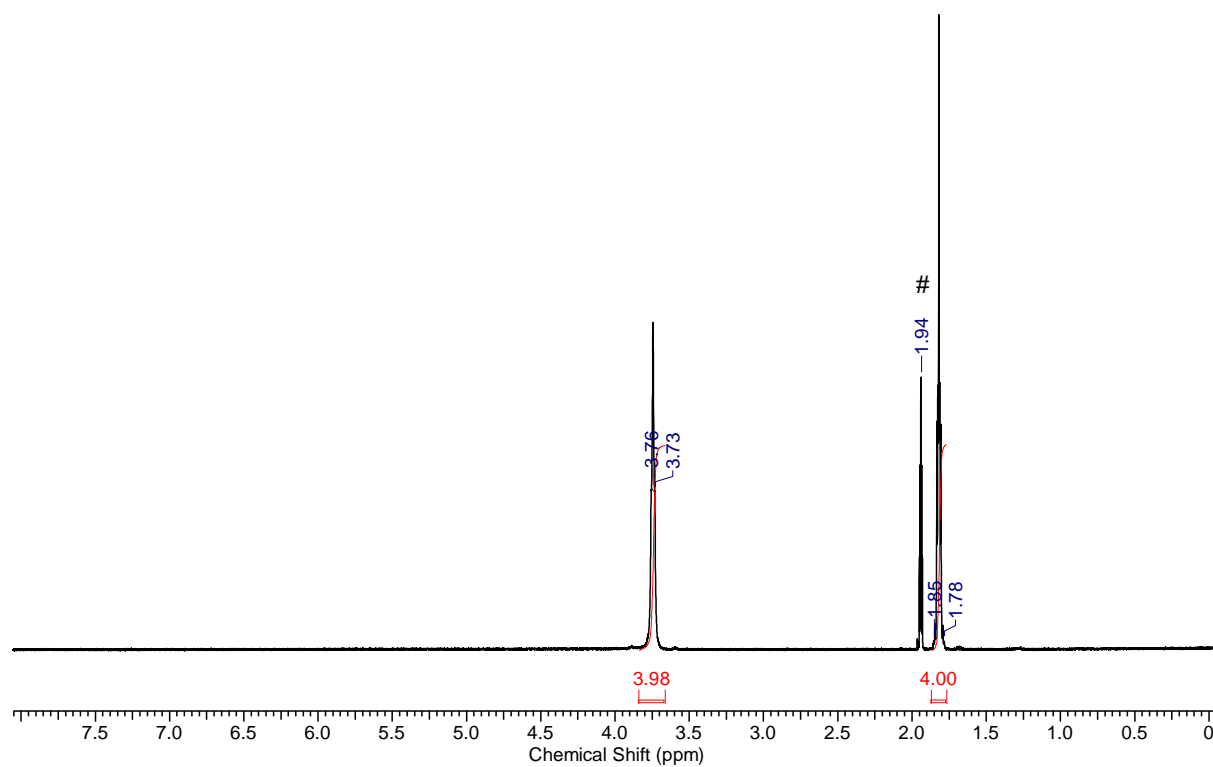


Figure S17. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_3CN #) of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ and LiCl forming the lithium tetrachloroscandate.

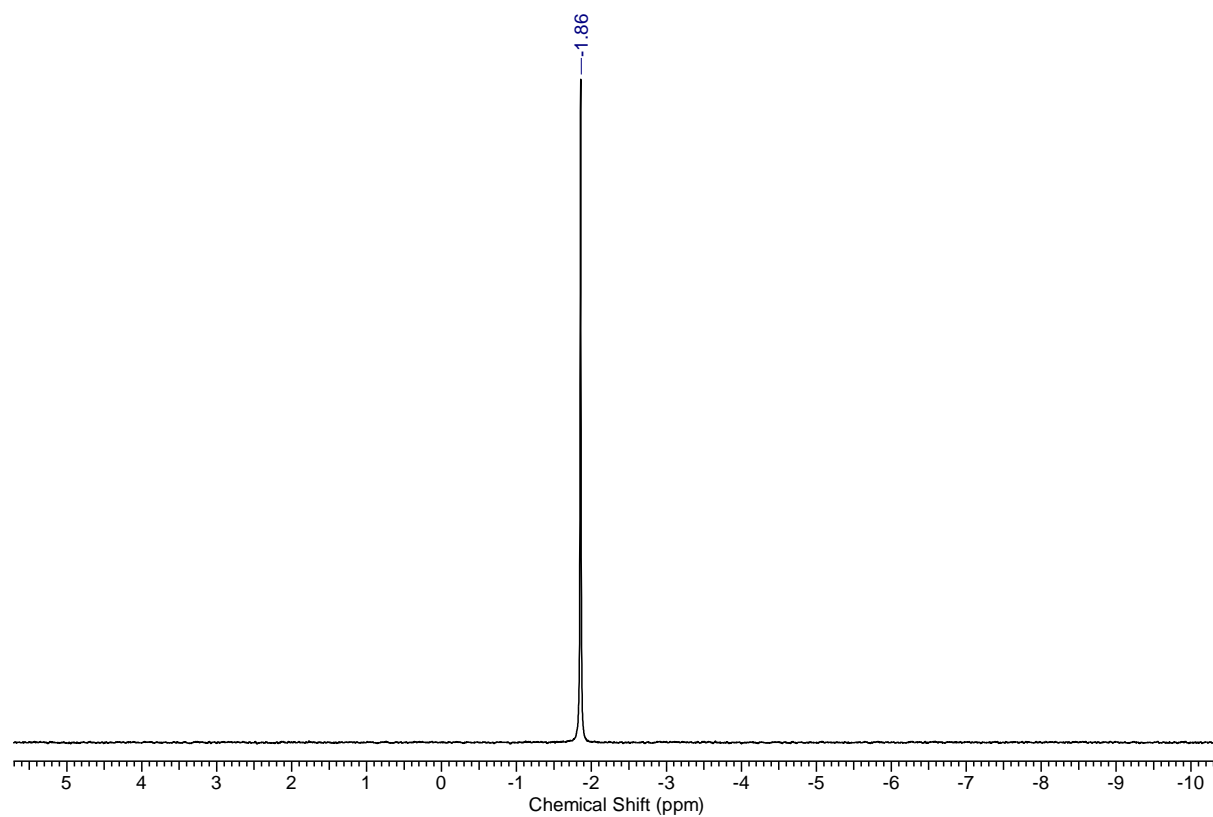


Figure S18. $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (194 MHz, CD_3CN #) of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ and LiCl forming the lithium tetrachloroscandate.

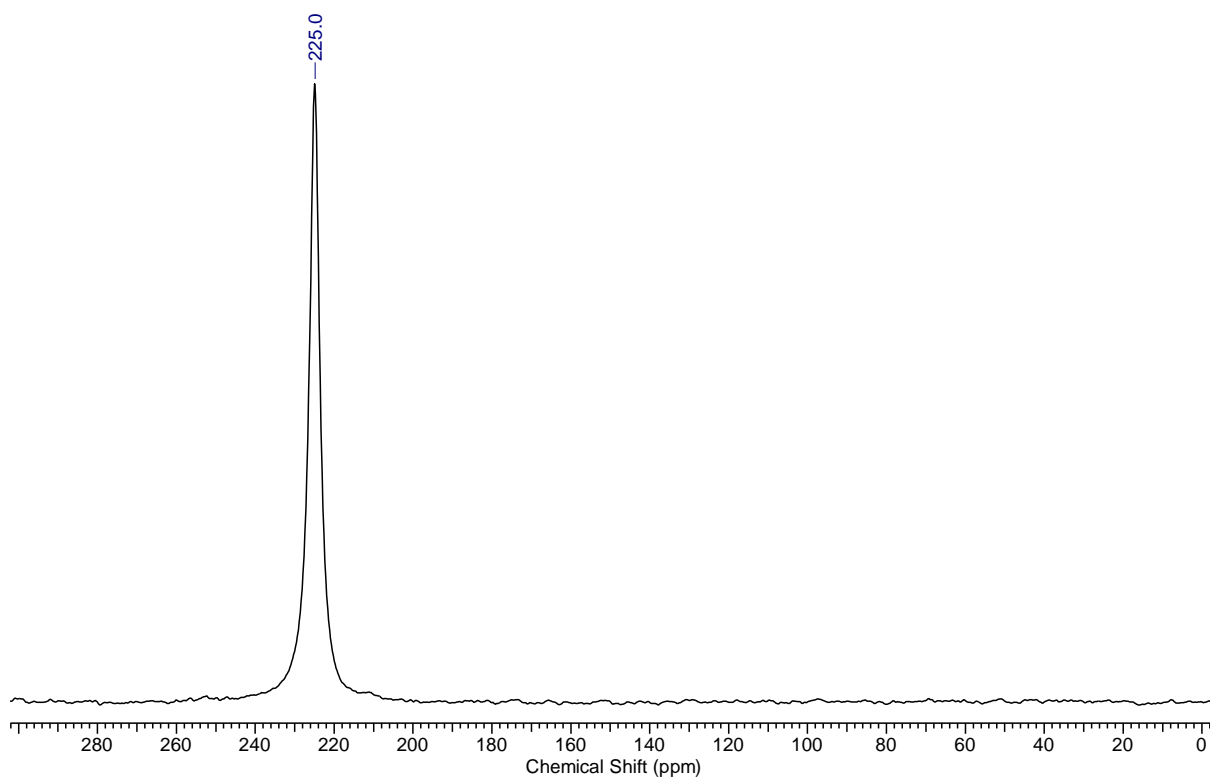


Figure S19. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_3CN) of $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ and LiCl forming the lithium tetrachloroscandate.

Spectra of the equilibrium of 0.5 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ in acetonitrile

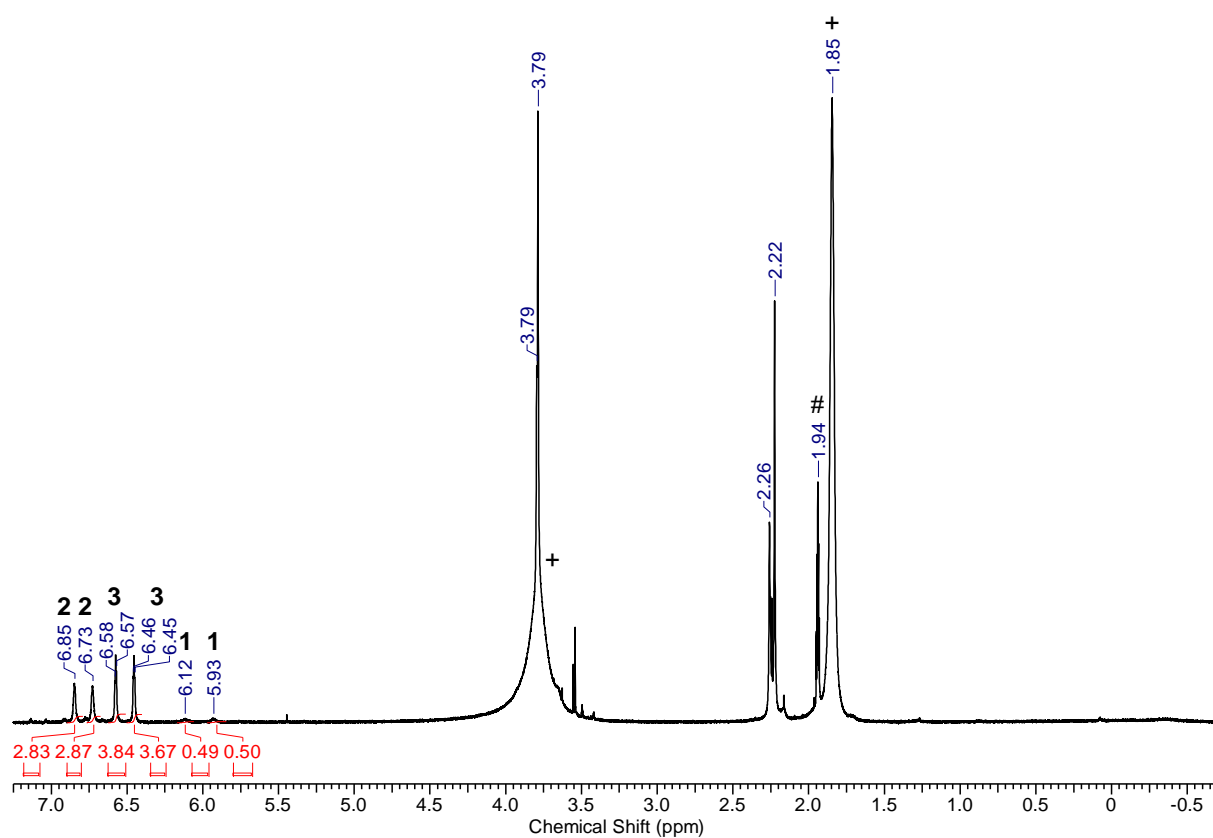


Figure S20. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_3CN #) of 0.5 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$. Showing an equilibrium ratio of **1:2:3** of 1:5.7:7.5 and thf (+) from the starting material.

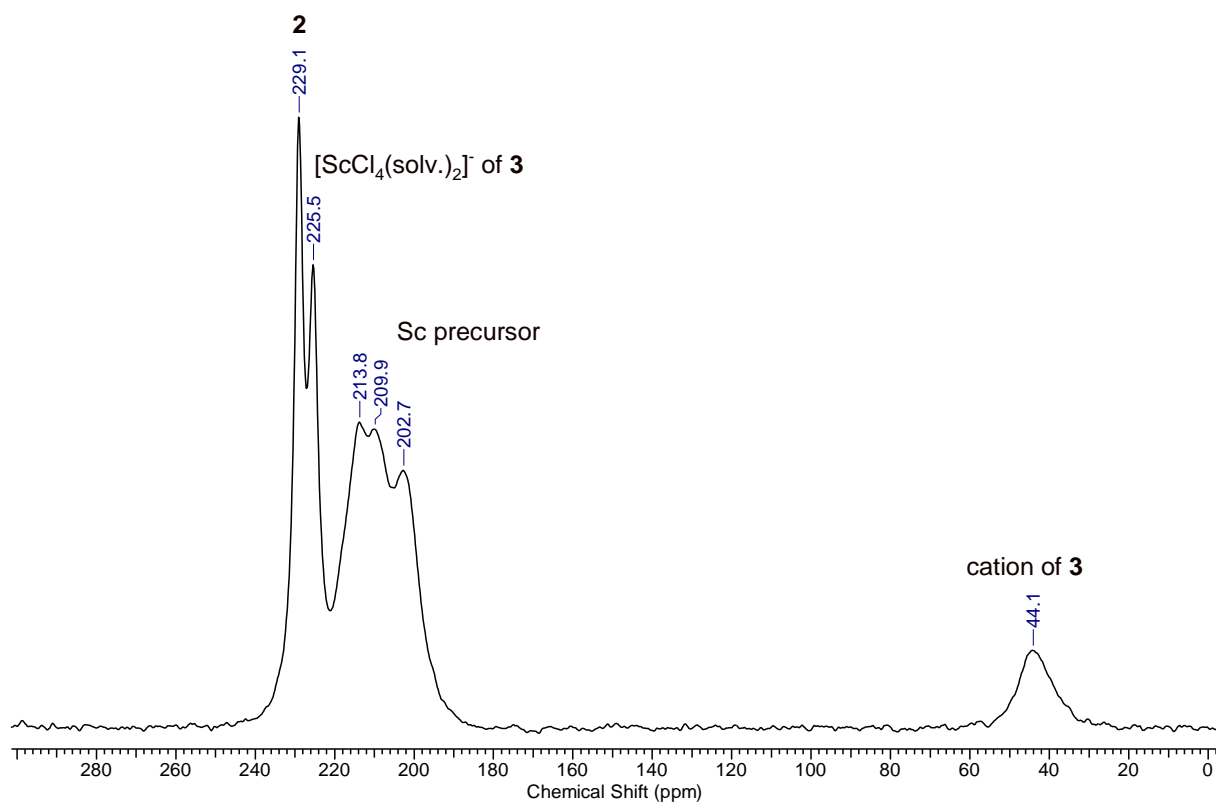


Figure S21. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_3CN) of 0.5 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.

Spectra of the equilibrium of 1 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ in acetonitrile

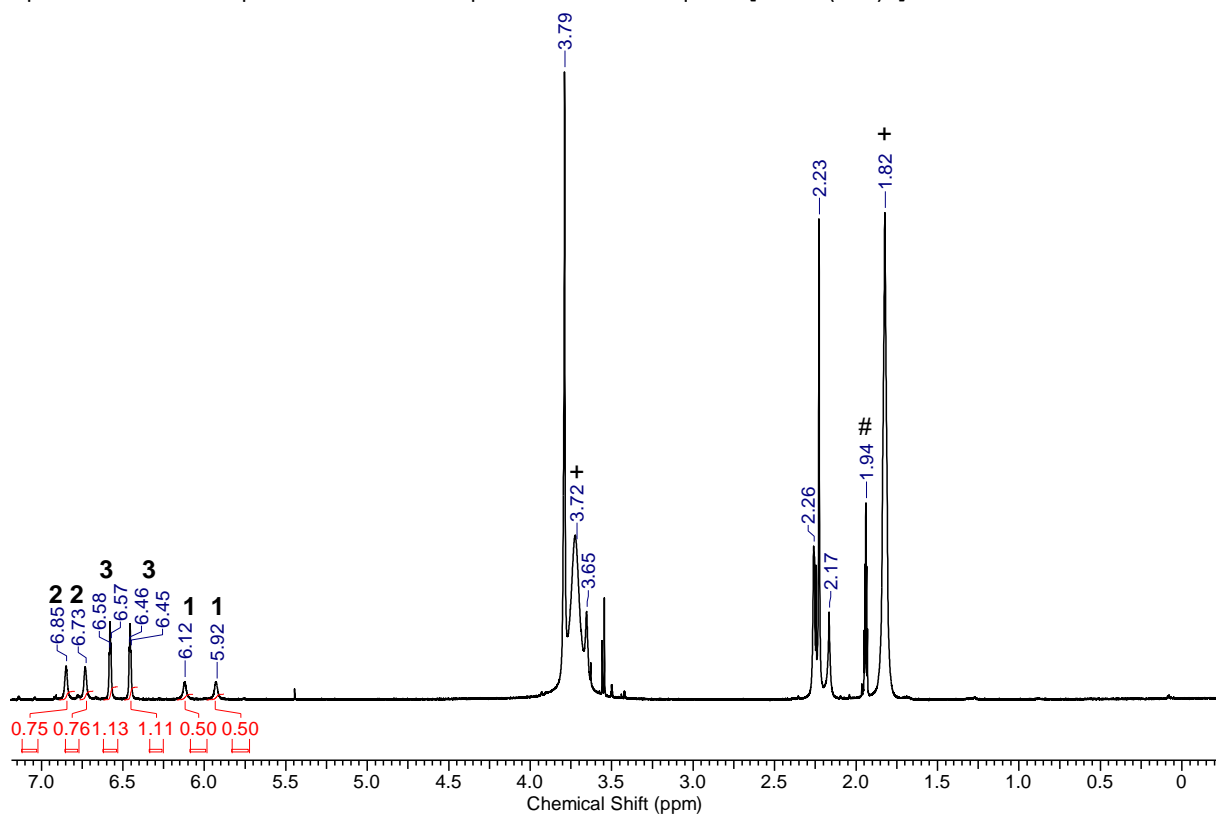
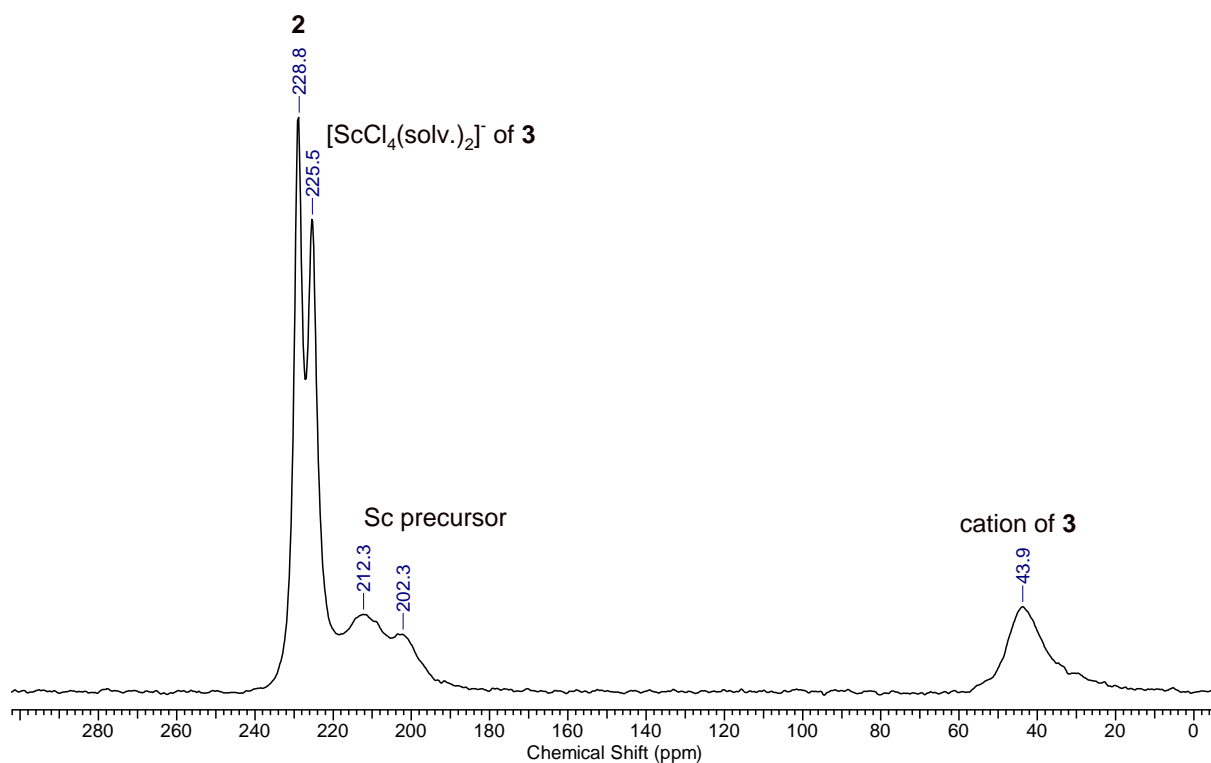
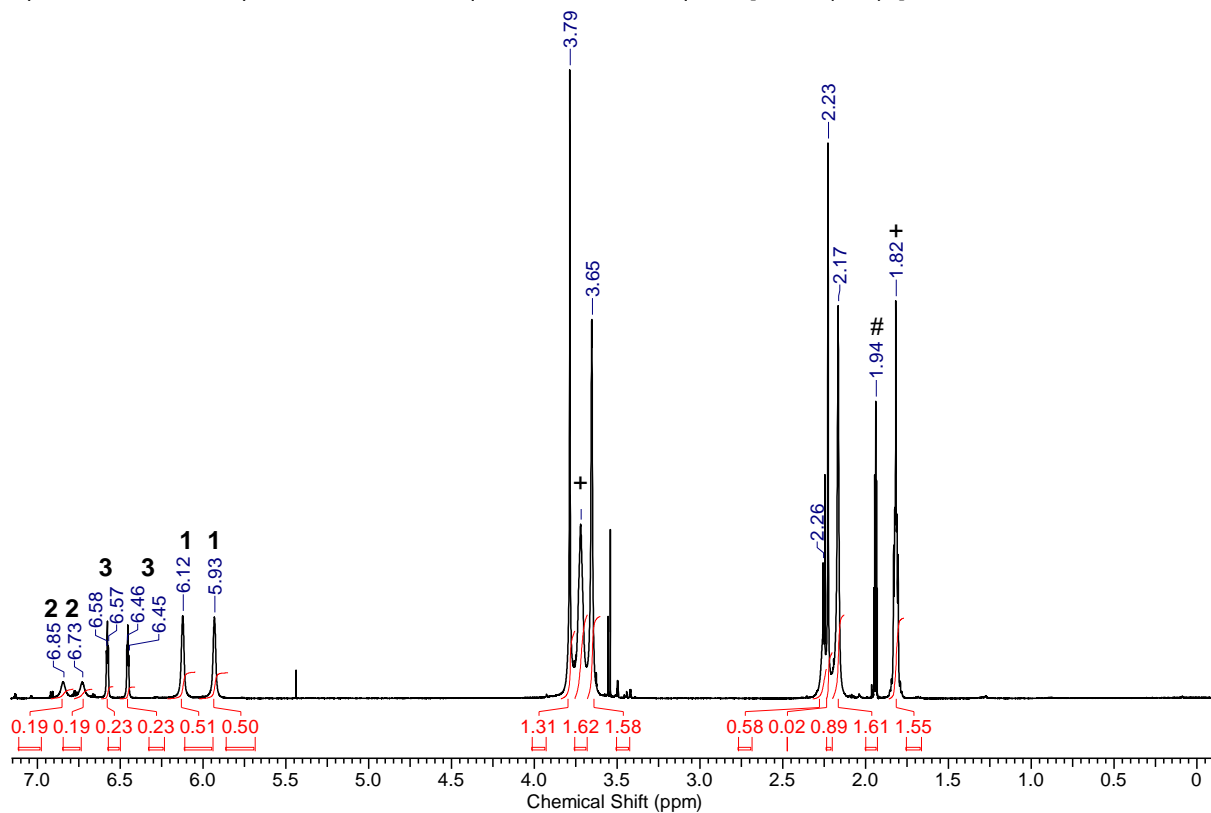


Figure S22. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_3CN #) of 1 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$. Showing an equilibrium ratio of **1**:**2**:**3** of 1:1.5:2.2 and thf (+) from the starting material.



Spectra of the equilibrium of 2 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ in acetonitrile



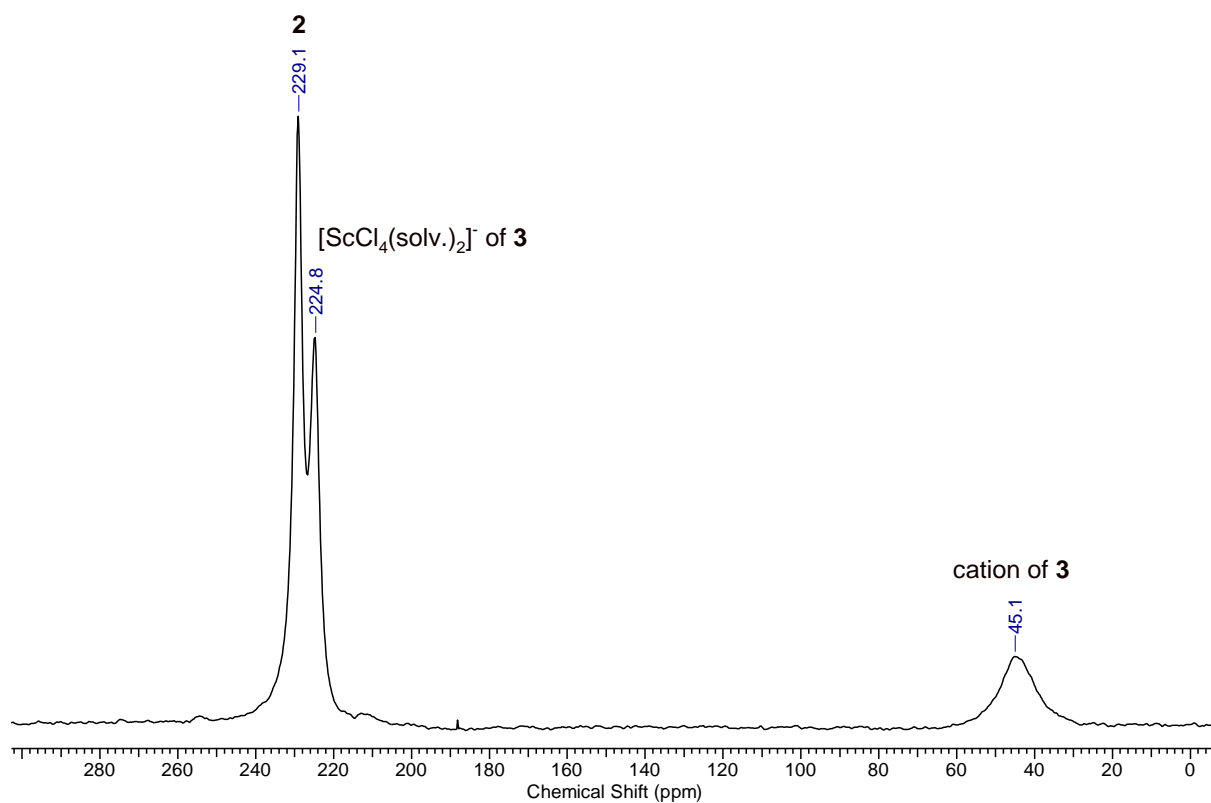


Figure S25. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_3CN) of 2 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$.

Spectra of 1 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$ in dichloromethane

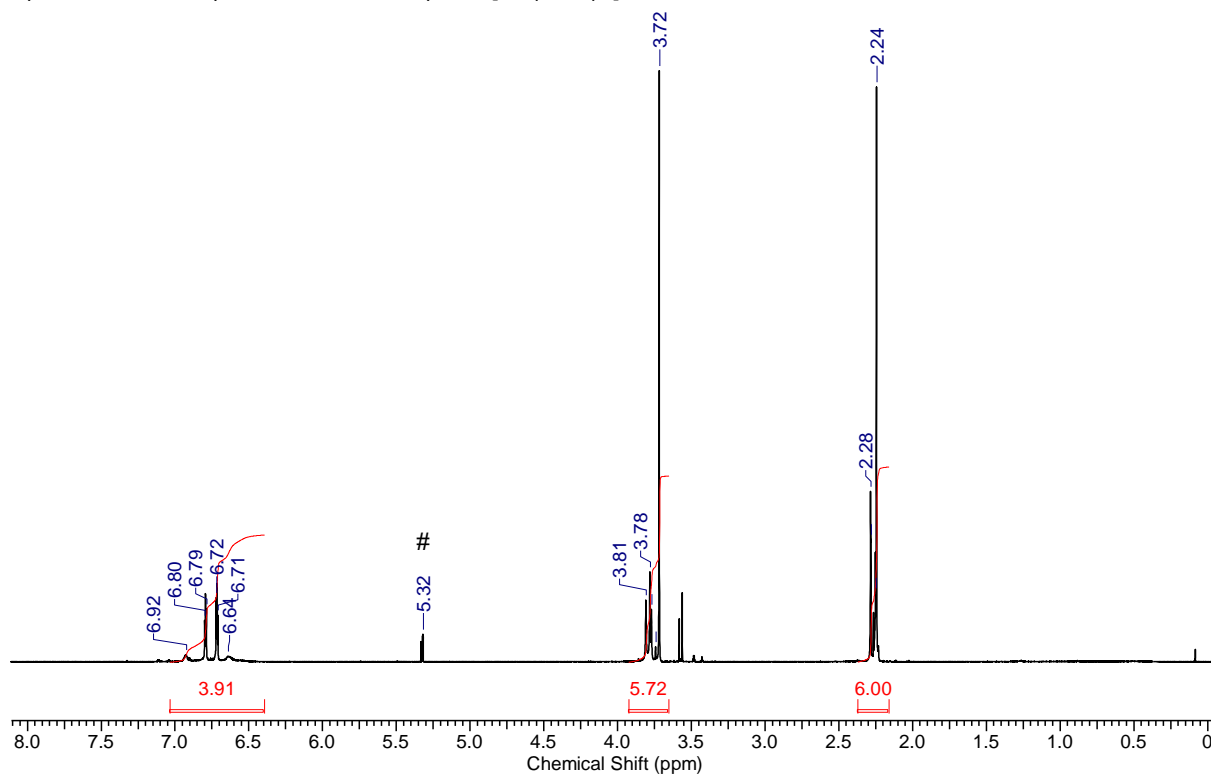


Figure S26. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) of 1 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$. Likely showing the metallocene **4** with OTf^- counter ion as main product.

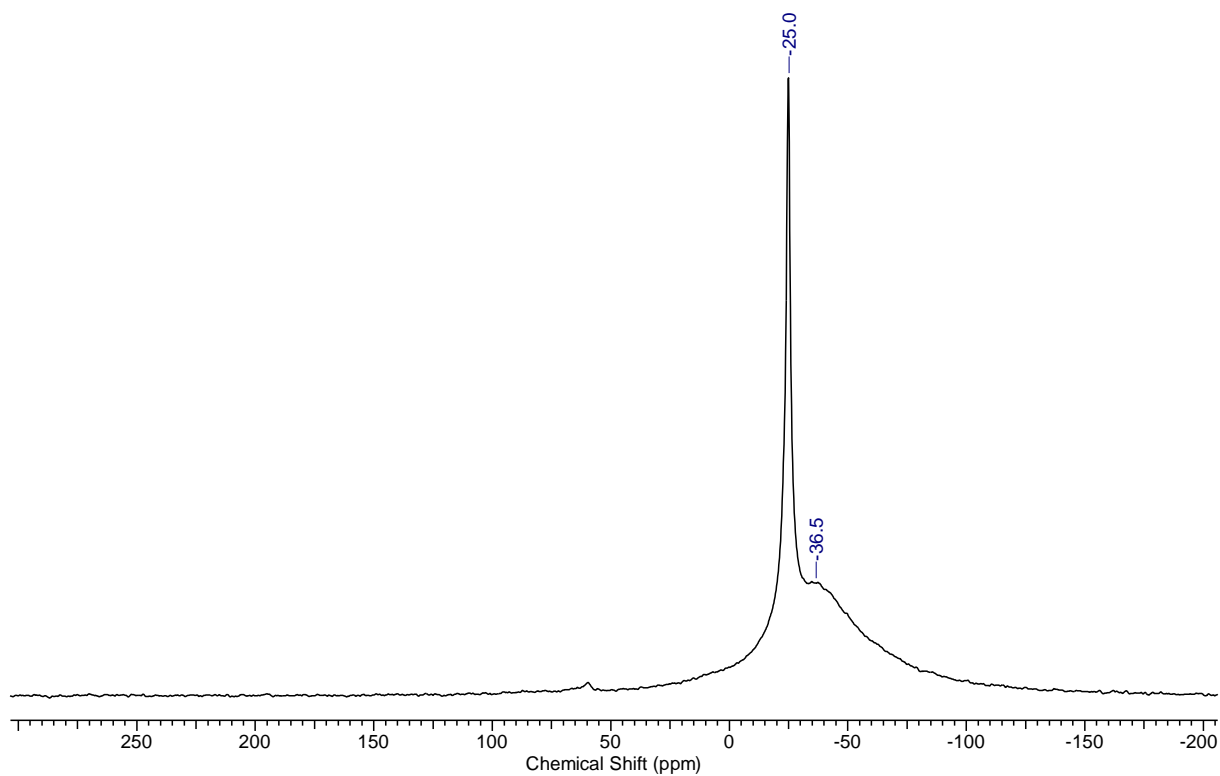


Figure S27. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_2Cl_2) of 1 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$.

Spectra of 2 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$ in dichloromethane

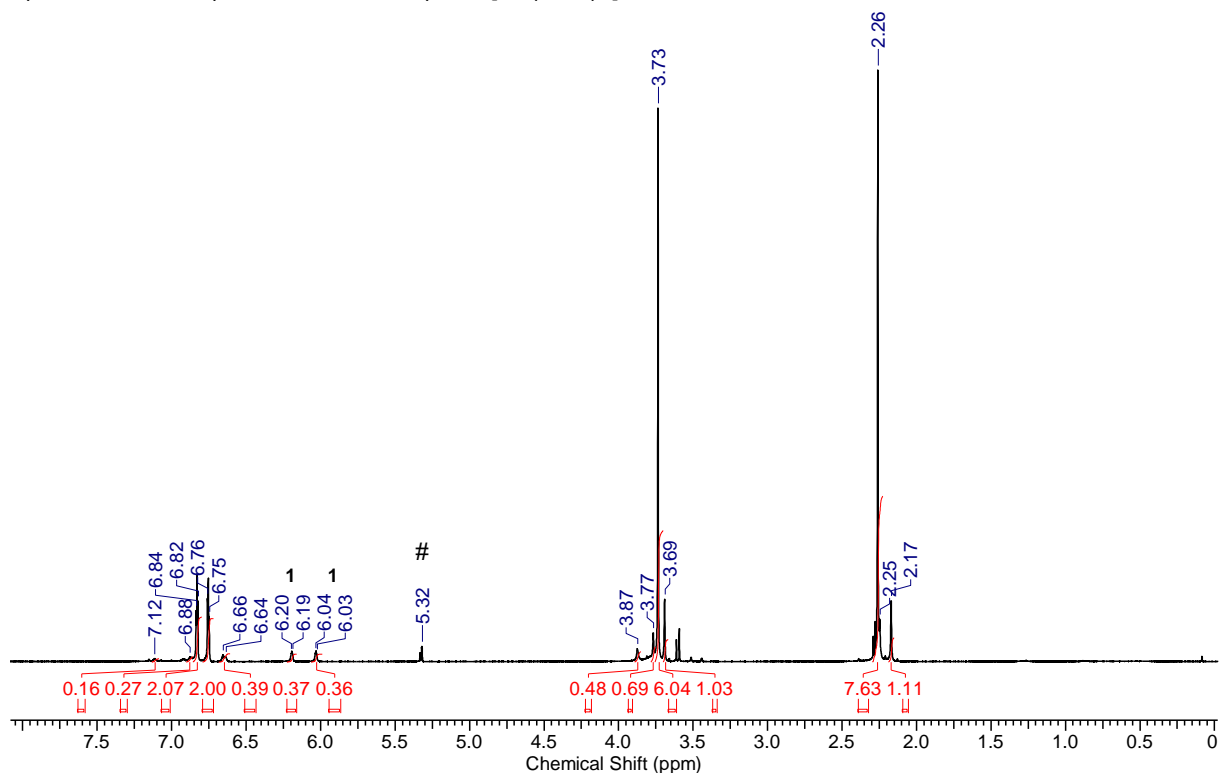


Figure S28. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) of 2 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$. Likely showing the metallocene **4** with OTf^- counter ion as main product and the ligand **1**.

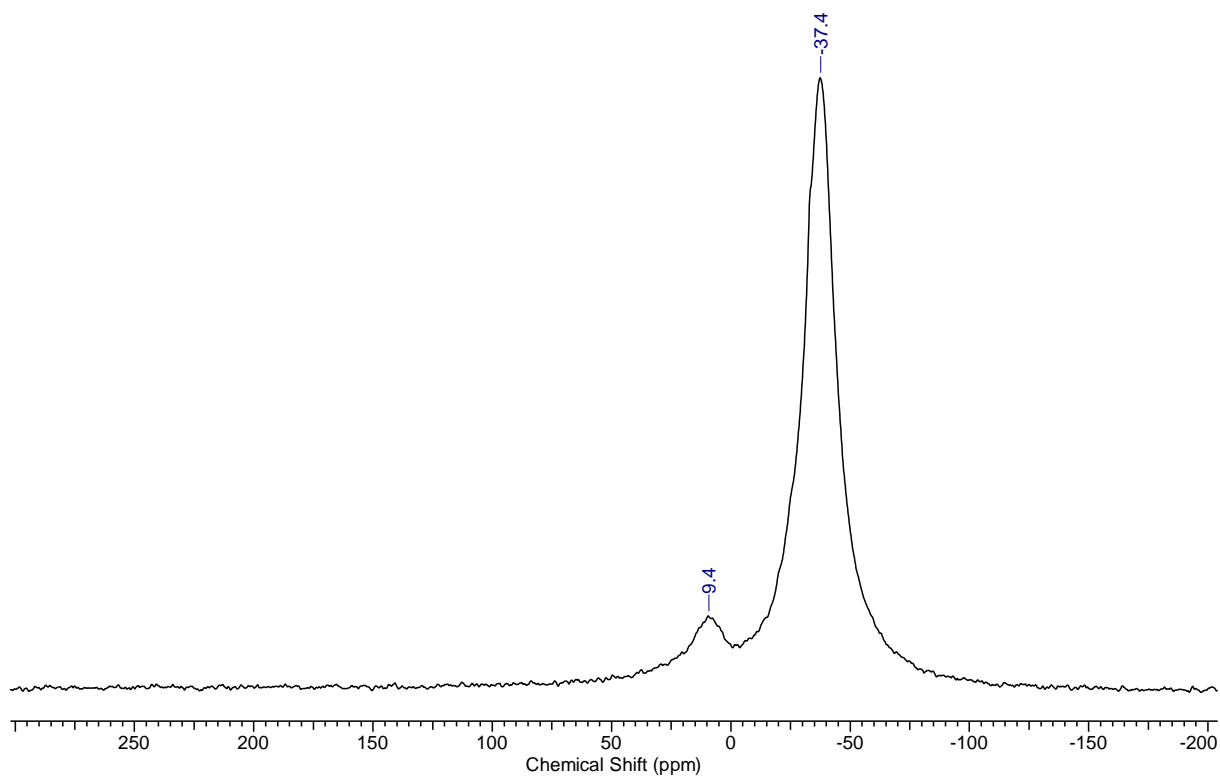


Figure S29. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_2Cl_2) of 2 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$.

Spectra of the metallocene **4**

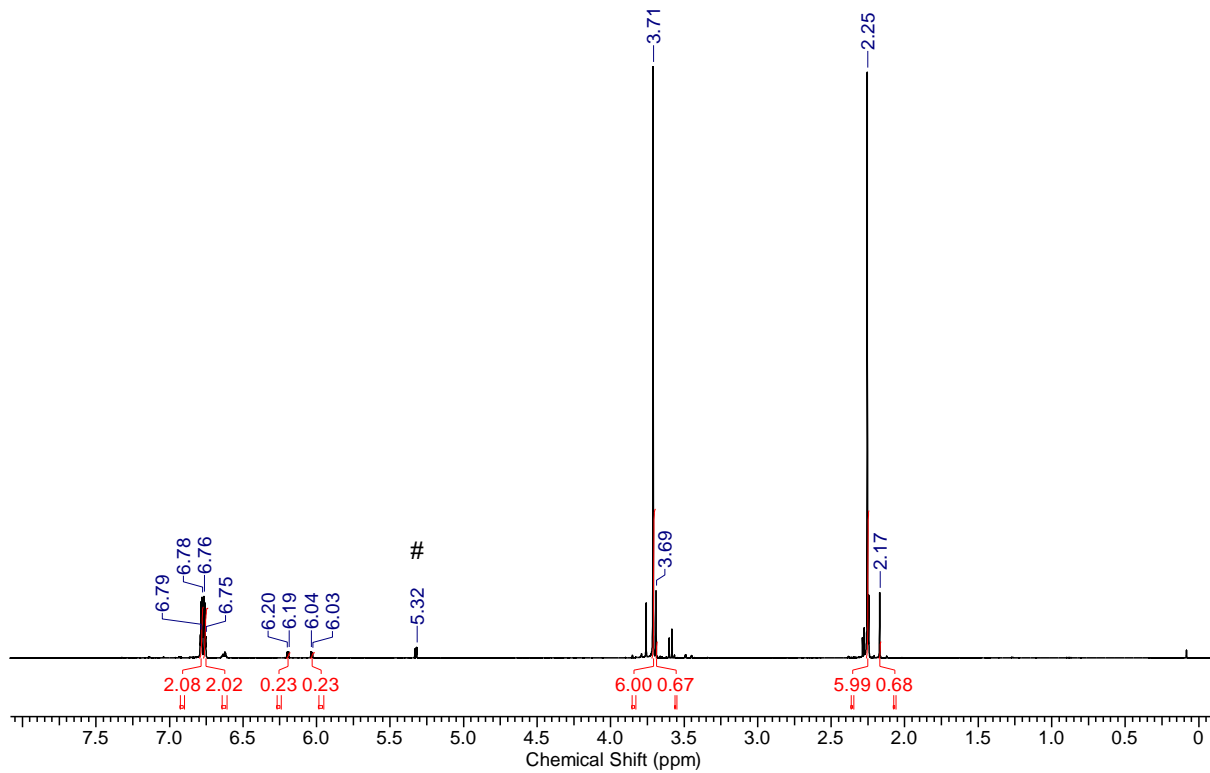


Figure S30. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 #) of the metallocene **4**.

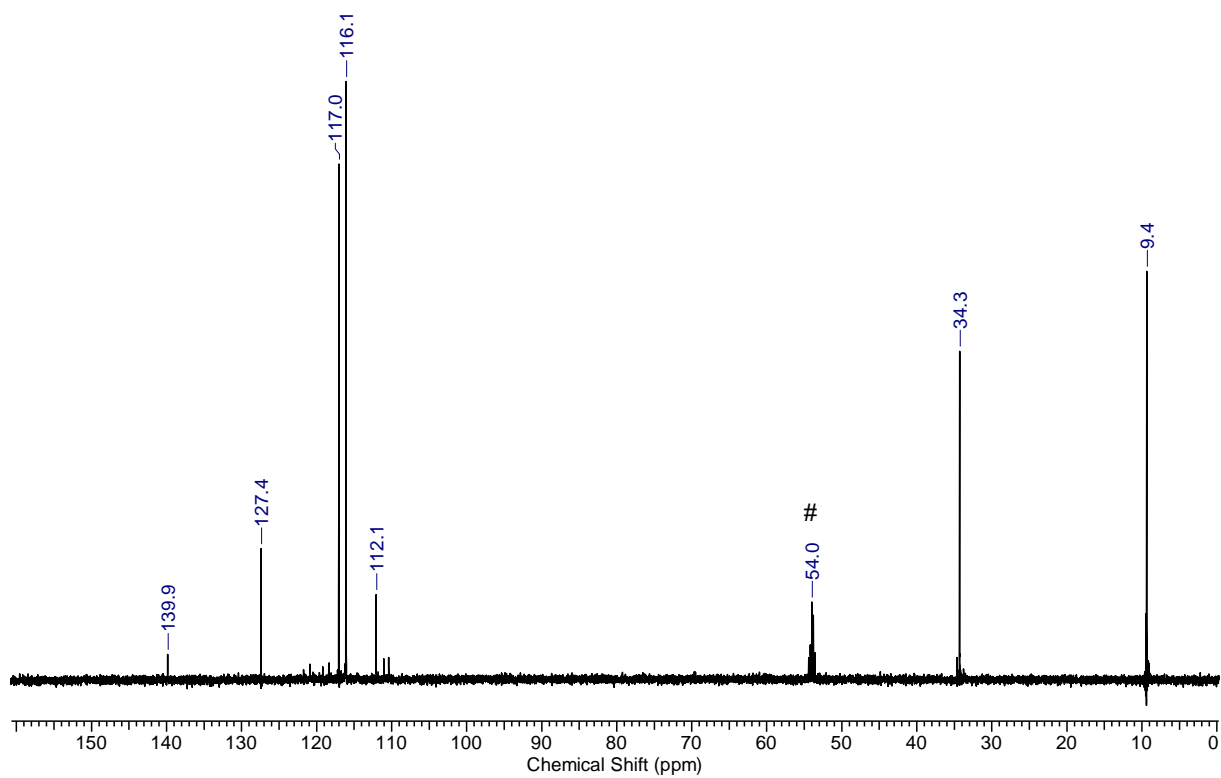


Figure S31. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (126 MHz, CD_2Cl_2 #) of the metallocene **4**.

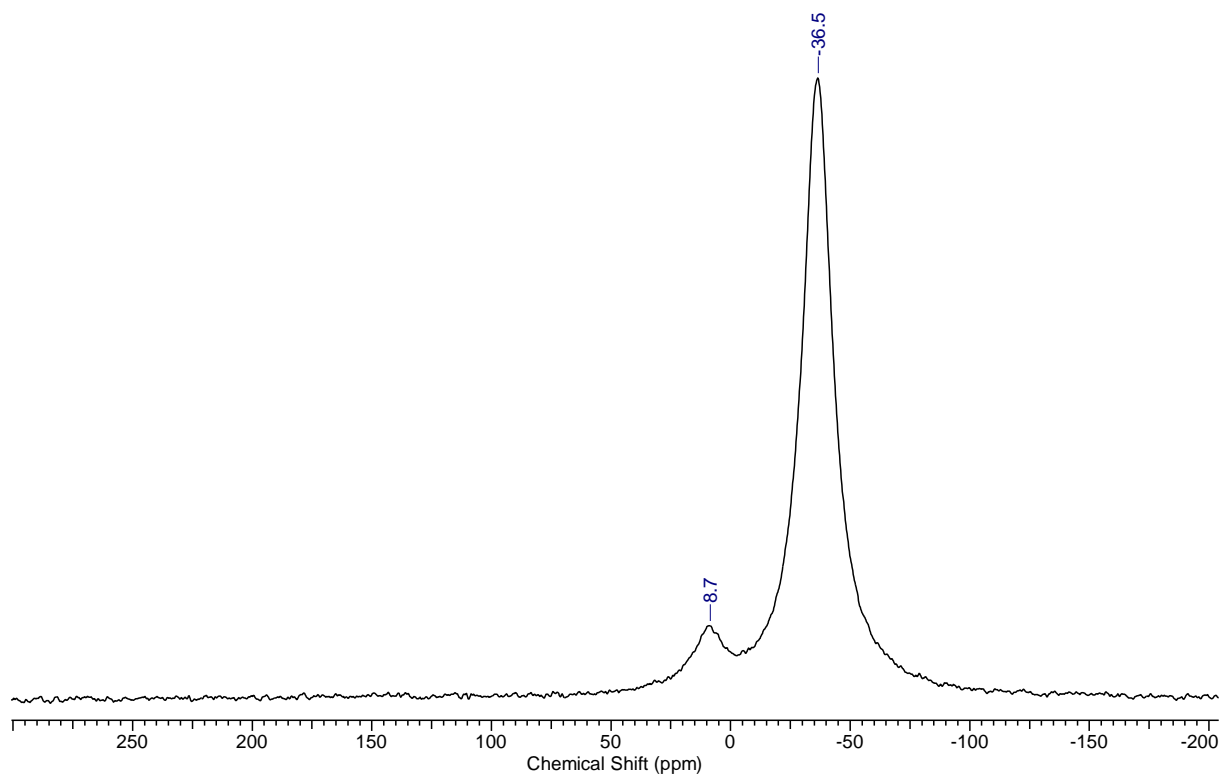


Figure S32. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_2Cl_2) of the metallocene **4**.

Spectrum of [Sc(OTf)₃] in acetonitrile

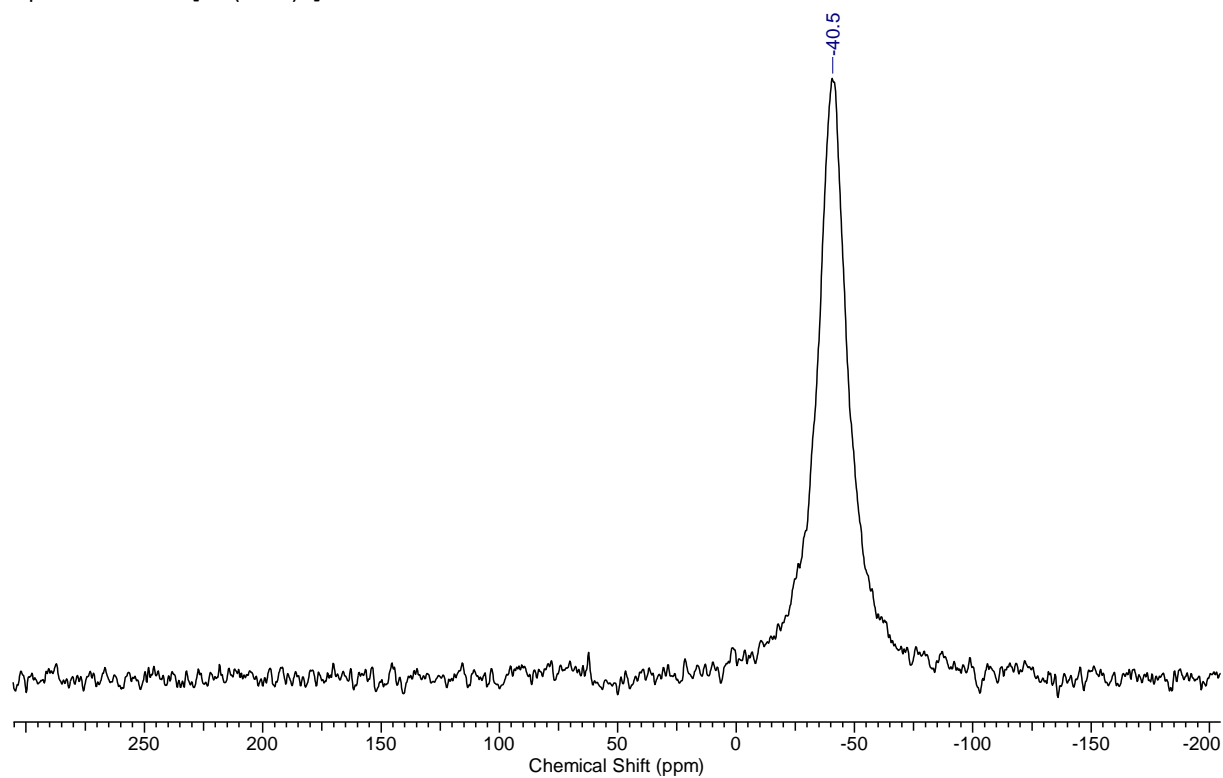


Figure S33. ⁴⁵Sc NMR spectrum (121 MHz, CD₃CN) of [Sc(OTf)₃].

Spectra of 1 equiv. **1** with 1 equiv. [Sc(OTf)₃] in acetonitrile

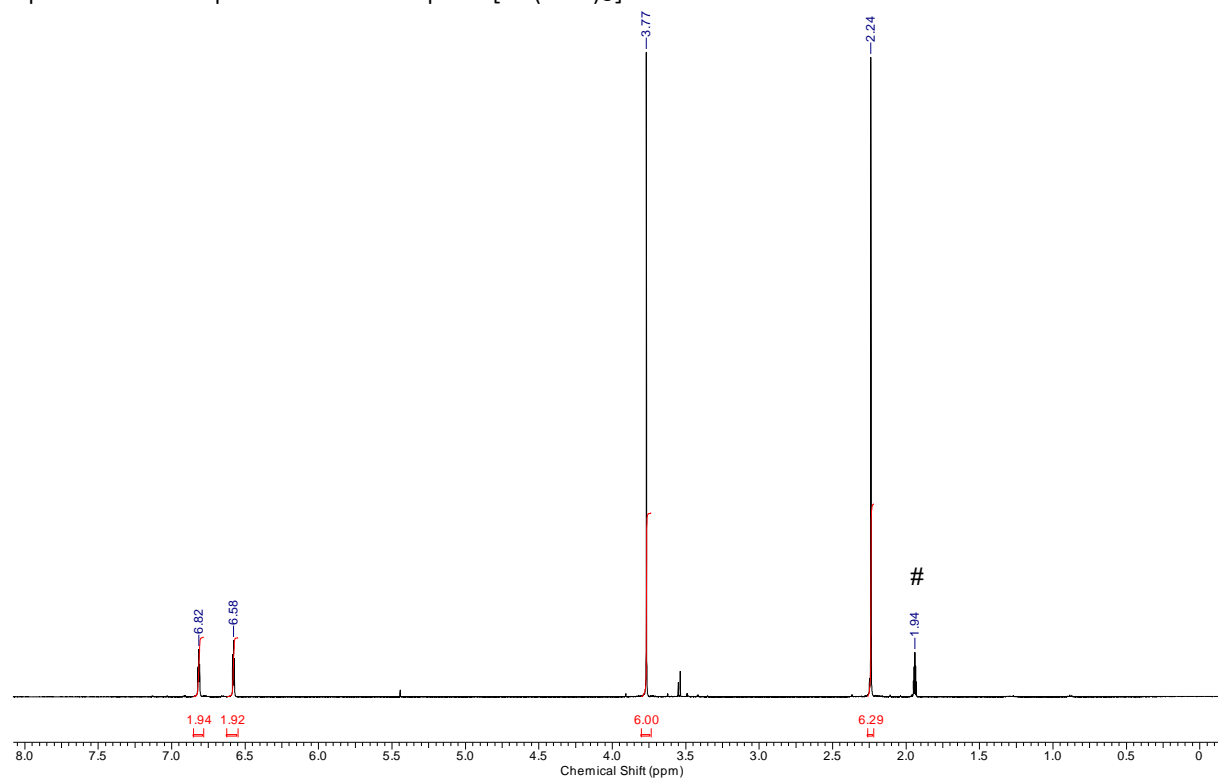


Figure S34. ¹H NMR spectrum (500 MHz, CD₂Cl₂ #) of 1 equiv. **1** with 1 equiv. [Sc(OTf)₃].

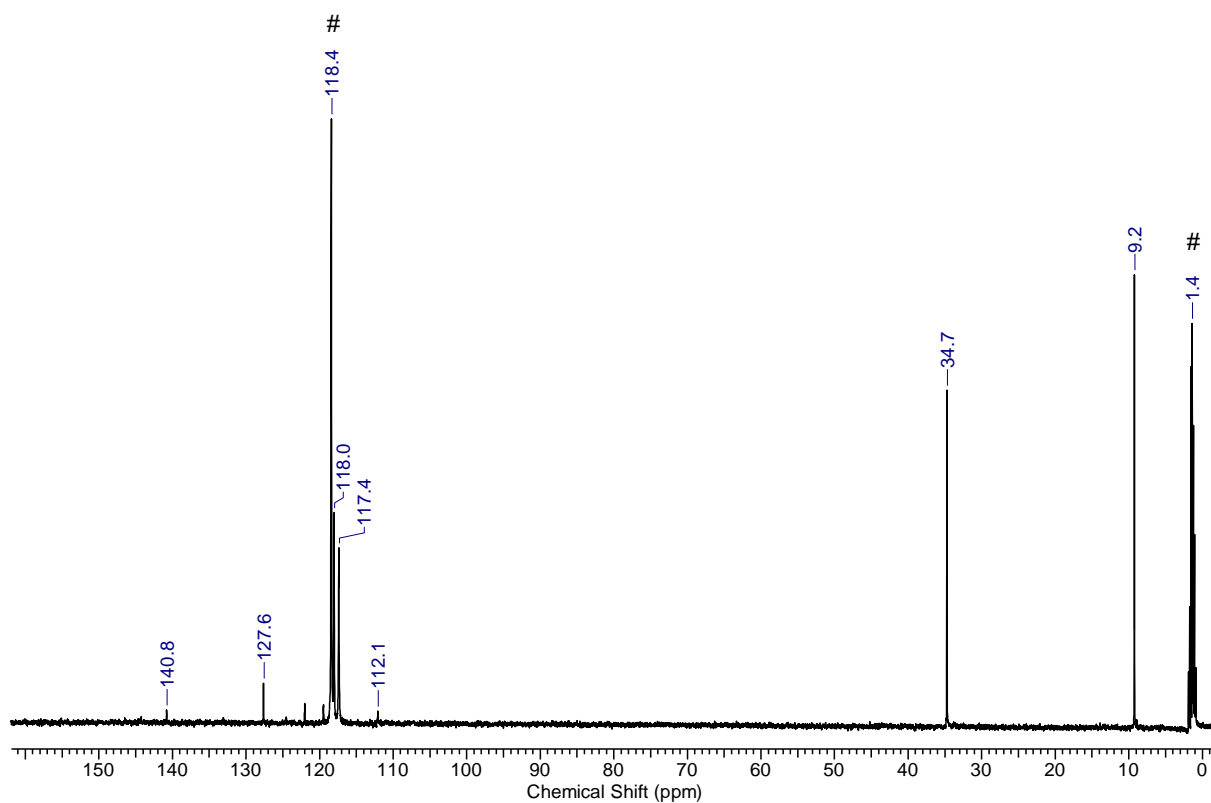


Figure S35. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (126 MHz, CD_3CN #) of 1 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$.

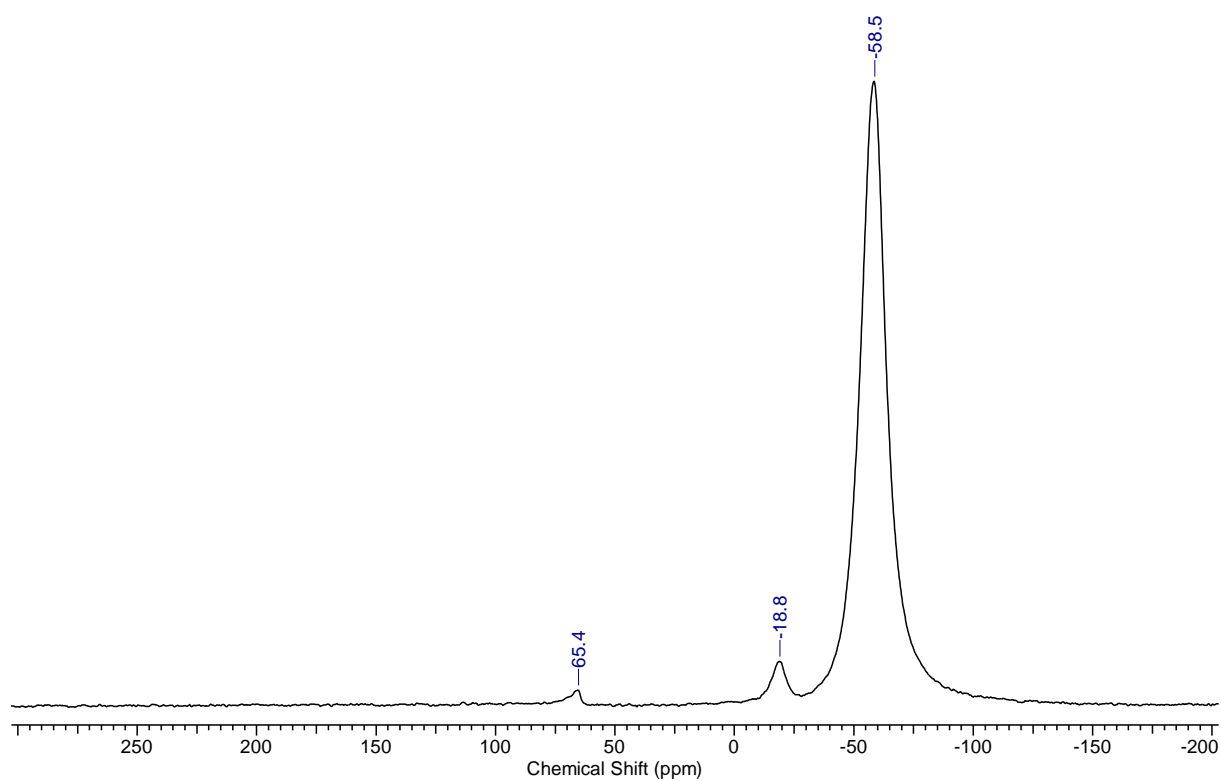


Figure S36. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_3CN) of 1 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$.

Spectra of 2 equiv. **1** with 1 equiv. [Sc(OTf)₃] in acetonitrile

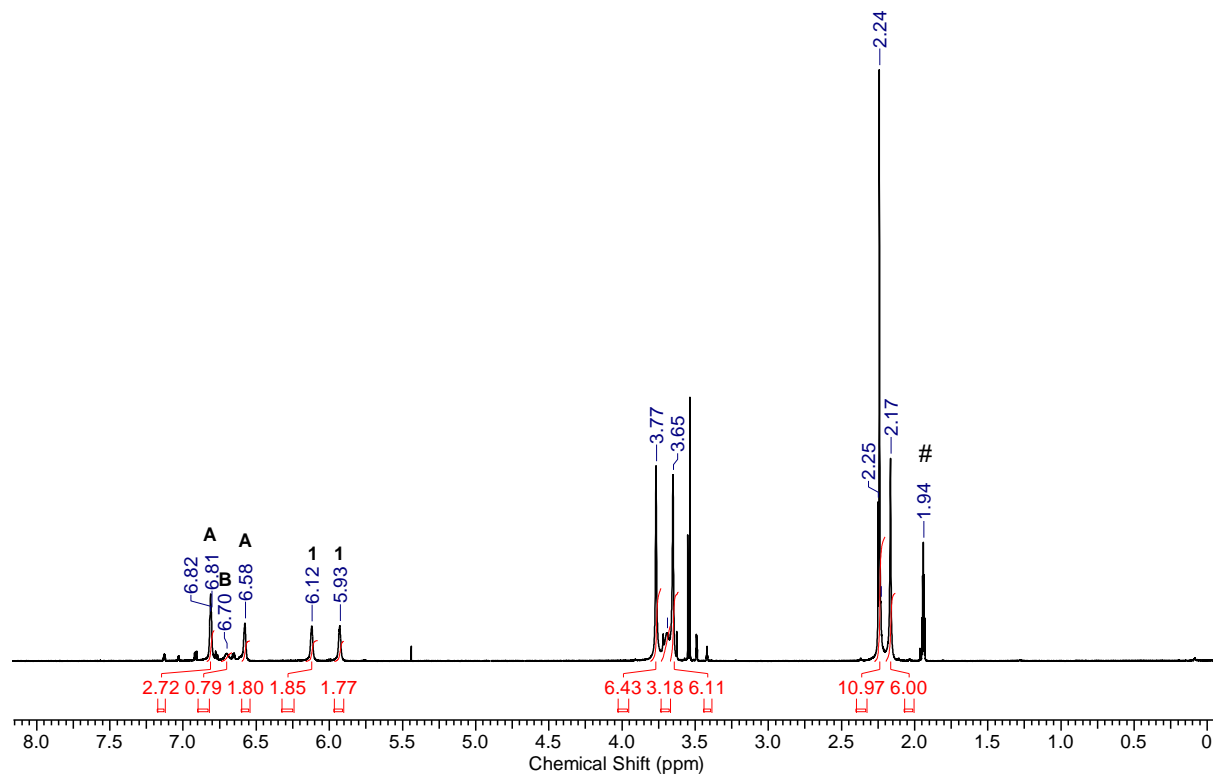


Figure S37. ¹H NMR spectrum (500 MHz, CD₂Cl₂ #) of 2 equiv. **1** with 1 equiv. [Sc(OTf)₃]. Showing species **A**, **B** and ligand **1** in equilibrium.

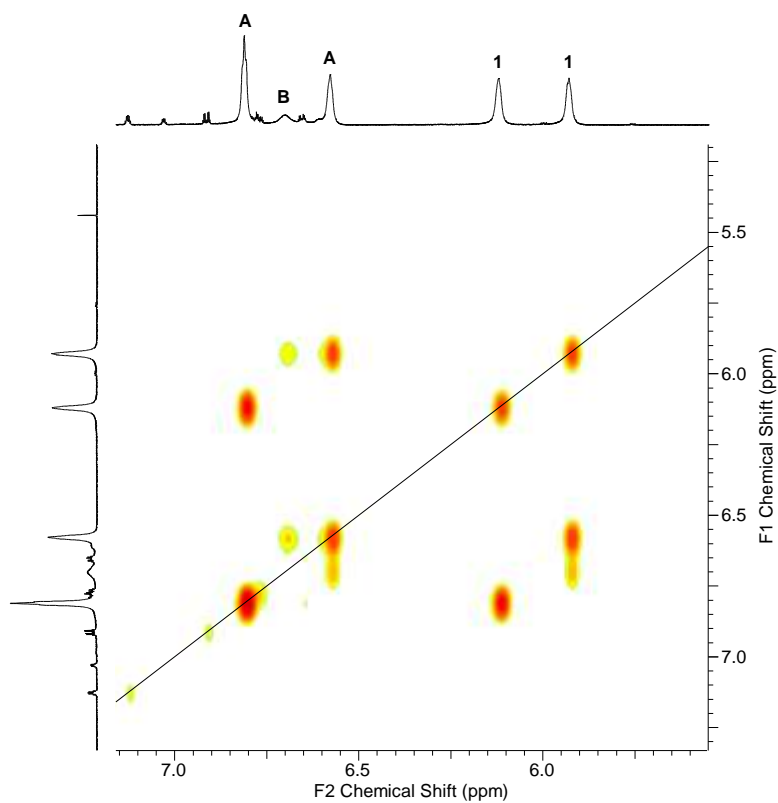


Figure S38. ¹H EXSY NMR spectrum (500 MHz, CD₂Cl₂ #) of 2 equiv. **1** with 1 equiv. [Sc(OTf)₃] with the mixing time of 3 s.

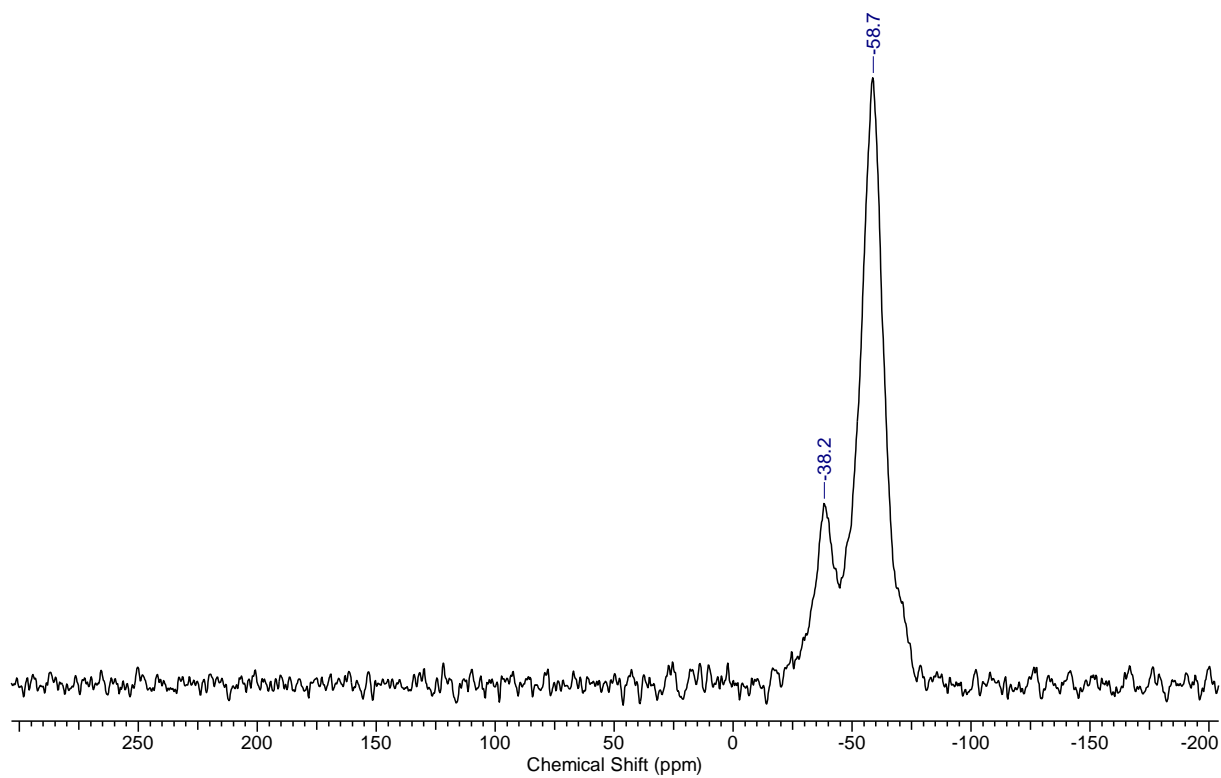


Figure S39. ^{45}Sc NMR spectrum (121 MHz, CD_3CN) of 2 equiv. **1** with 1 equiv. $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$.

Lebenslauf

Fabio Mazzotta

Curriculum Vitae

Schuhstraße 47
72108 Rottenburg am Neckar
☎ +49 (0)1786876235
✉ Mazzotta@gmx.net

PERSÖNLICHE DATEN

Geburtsdatum 31.05.1994
Geburtsort Tübingen
Nationalität deutsch, italienisch

STUDIUM

- seit 2/2018 **Promotion in Chemie**, *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*, Eberhard Karls Universität Tübingen, Arbeitskreis Kunz.
- 10/2015-12/2017 **Master of Science Chemie**, *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*, Eberhard Karls Universität Tübingen.
Masterarbeit: Synthese imidazoliumsubstituierter Diazafulvalene, Arbeitskreis Kunz.
- 10/2012-10/2015 **Bachelor of Science Chemie**, *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*, Eberhard Karls Universität Tübingen.
Bachelorarbeit: Koordinationschemie von Bis(4-*tert*-butyl-2-(diphenylphosphino)phenyl)-methan, Arbeitskreis Wesemann.

BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

- seit 02/2018 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, *Institut für Anorganische Chemie*, Eberhard Karls Universität Tübingen.
Organisation und Betreuung von Saalpraktika.
- 7/2017-12/2017 **Wissenschaftliche Hilfskraft**, *Institut für Anorganische Chemie*, Eberhard Karls Universität Tübingen.
- 2/2017-5/2017 **Wissenschaftliche Hilfskraft**, *Institut für Organische Chemie*, Eberhard Karls Universität Tübingen, OC Fortgeschrittenen-Praktikum Lehramt.
Betreuung des Saalpraktikums.

SCHULBILDUNG

- 9/2004-7/2012 **Allgemeine Hochschulreife**, *Eugen-Bolz-Gymnasium*, Rottenburg am Neckar, Wahlfächer: Chemie, Physik, Französisch.
Ausgezeichnet mit der DPG-Jahresmitgliedschaft für sehr gute Leistungen im Fach Physik.

WEITERBILDUNGEN

- 2/2021 **Zertifikat**, *Angewandte Betriebswirtschaftslehre Schwerpunkt Marketing*, Studium Professionale Master, Eberhard Karls Universität Tübingen.
- 2/2020 **Zertifikat**, *Angewandte Betriebswirtschaftslehre Schwerpunkt Personal*, Studium Professionale Master, Eberhard Karls Universität Tübingen.

WEITERE TÄTIGKEITEN

- Jugendleiter Musikverein Kiebingen e.V. vom 4/2016 bis 1/2018
- Beisitzer Bläserjugend Neckar-Alb seit 2/2015 mit dem Schwerpunkt der Organisation des Verbandsjugendblasorchesters
- Verbandsjugendblasorchester Neckar-Alb seit 11/2010
- Musikverein Kiebingen e.V. seit 9/2004

SPRACHKENNTNISSE

- Deutsch (Muttersprache)
- Italienisch
- Englisch
- Französisch

COMPUTERKENNTNISSE

- Windows
- MS Office: Word, Excel, Powerpoint
- ChemSketch, ChemDraw
- Origin
- L^AT_EX
- TopSpin, ACD/NMR Processor
- SHELX
- TURBOMOLE, ORCA