



**Michael Haas**

**Untersuchungen zur magnesium-  
induzierten Silizium-Übergangsmetall-  
Bindungsknüpfung**

**MASTER THESIS**

**DIPLOMARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

der Studienrichtung Technische Chemie

erreicht an der

**Technischen Universität Graz**



unter der Betreuung von

Dipl.-Ing. Dr. techn. Christa Grogger

Institut für Anorganische Chemie

Technische Universität Graz

Graz, November 2012

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

Gewidmet  
Meiner Familie und Freunden

„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären, wenn man nach der Zeit und den Umständen das Möglichste getan hat.“

Johann Wolfgang von Goethe

## Danksagung:

Allen voran gilt mein besonderer Dank meiner Betreuerin Frau Professor Christa Grogger für die interessante Aufgabenstellung, die zahlreichen Anregungen und hervorragende Betreuung während meiner Zeit am Institut.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Professor Harald Stüger recht herzlich bedanken, der immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatte.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für das gute Arbeitsklima und für die fachliche Hilfe, außerdem auch für die amüsanten Stunden nach der Arbeit.

Für die Aufklärung der Kristallstrukturen möchte ich Frau Dr. Ana Torvisco Gomez und Herr Dr. Roland Fischer danken.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern und meiner Freundin Steffi für die Liebe und Unterstützung in schwierigen Zeiten. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen!

Natürlich nicht unerwähnt sollten alle meine Freunde bleiben, die immer genau über meine Fortschritte und diversen Rückschritte informiert wurden. (Ob sie wollten oder nicht) Ich danke euch für euer Zuhören!

## **Abstract:**

Investigations of the electrochemically induced bond formation between iron and chlorosilanes have been carried out. In order to elucidate the mechanism the proposed intermediates FpMgFp and FpMgBr were synthesized as already published in literature. This Grignard-type-species were compared with the electrolytic solution. We were able to identify the FpMgBr-species as the intermediate in the electrochemically induced reaction. We also synthesized and characterized a series of new Fp- and Rp- compounds.

**Keywords:** Iron Carbonyl Derivatives of Magnesium; Fe-Si bond; Fp anion

## **Kurzfassung**

Der Reaktionsmechanismus der elektrochemisch induzierten Eisen-Silizium-Bindungs-knüpfung wurde untersucht. Bei dieser Untersuchung wurden verschiedene Eisencarbonylgrignardverbindungen laut Literatur synthetisiert und mit den Daten aus den Elektrolysen verglichen. Dabei konnte die FpMgBr-Spezies als Zwischenprodukt der elektrochemisch induzierten Reaktion identifiziert werden. Des Weiteren wurde eine Reihe neuer Fp- und Rp- Verbindungen synthetisiert und charakterisiert.

**Schlüsselwörter:** Eisencarbonylmagnesiumverbindungen; Fe-Si-Bindung; Fp-Anion

# Inhaltsverzeichnis

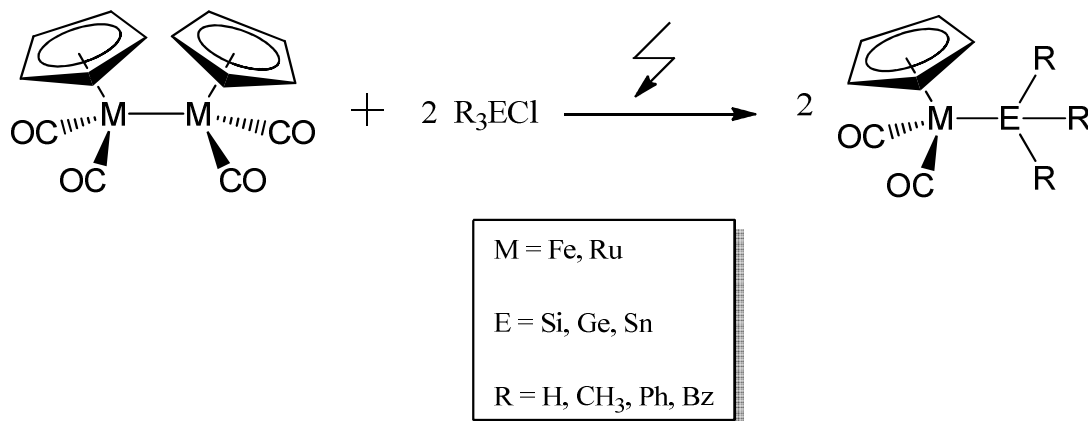
|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Einleitung und Problemstellung</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>2. Literaturteil</b> .....  | <b>3</b>  |
| 2.1. Einführung .....  | 3         |
| 2.2. Nucleophilie des Fp-Anions.....   | 3         |
| 2.3. Synthesemethoden des Fp-Anions.....   | 5         |
| 2.4. Grignardverbindungen des Fp-Anions.....   | 6         |
| 2.5. Weitere Cyclopentadienyleisen-Grignardverbindungen.....   | 9         |
| 2.6. Grignardverbindungen des Elektrophils (Grignard-analoge Siliziumverbindungen)                           | 11        |
| <b>3. Synthesen – Ergebnisse</b> .....   | <b>13</b> |
| 3.1. Mechanistische Untersuchungen zur Bindungsknüpfung von Gruppe (VIII)<br>Elementen und Chlorsilanen..... | 13        |
| 3.1.1. Synthese von FpMgFp .....   | 14        |
| 3.1.2. Synthese von FpMgBr.....  | 18        |
| 3.2. Synthese der analogen Rp-Grignardverbindungen.....  | 23        |
| 3.2.1. Synthese von Bis(cyclopentadienyldicarbonylruthenium) .....   | 23        |
| 3.2.2. Synthese von RpMgBr / RpMgRp .....  | 25        |
| 3.3. Ergebnisse der Elektrolyse.....   | 28        |
| 3.3.1 Charakterisierung der Fp- und Rp- Derivate.....  | 29        |
| 3.4. Disubstitution von Fp <sub>2</sub> an Dichlorsilanen .....  | 31        |
| <b>4. Experimenteller Teil</b> .....   | <b>32</b> |
| 4.1. Arbeitstechnik und Analysenmethoden.....  | 32        |
| 4.1.1. Allgemeines .....   | 32        |
| 4.1.2. Analysen.....   | 32        |
| 4.1.3. Verwendete Elektroden .....   | 33        |
| 4.1.4. Elektrolysenzelle.....  | 34        |
| 4.1.5. Durchführung einer Elektrolyse .....  | 35        |
| 4.1.6. Aufarbeitung.....   | 35        |
| 4.2. Konventionelle Synthesen .....  | 36        |
| 4.2.1. Synthese von Bis[μ-chloro-tricarbonylruthenium] .....   | 36        |
| 4.2.2. Synthese von Bis(cyclopentadienyldicarbonylruthenium) [Rp <sub>2</sub> ] .....                        | 37        |
| 4.2.3. Synthese von Benzylmethylchlorsilan .....   | 39        |
| 4.2.4. Synthese von Benzylmethylchlorsilan .....   | 40        |
| 4.2.5. Synthese von Dicarbonylcyclopentadienyleisenbromid (FpBr) <sup>33</sup> .....                         | 41        |
| 4.2.6. Synthese von Dicarbonylcyclopentadienyleiseniodid (FpI) <sup>33</sup> .....                           | 42        |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 4.2.7.     | Synthese von Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenmagnesiumbromid (FpMgBr) .....  | 43        |
| 4.2.8.     | Synthese von Bis(Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)magnesium (FpMgFp) via reduktiver Spaltung von Fp <sub>2</sub> mit Magnesium-Amalgam <sup>17</sup> ..... | 45        |
| 4.2.9.     | Synthese von Bis(Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ruthenium)magnesium (RpMgRp) via reduktive Spaltung von Rp <sub>2</sub> mit Magnesium .....                    | 47        |
| 4.3.       | Elektrolyse von Fp <sub>2</sub> mit Monochlorverbindungen.....   | 48        |
| 4.3.1.     | Synthese von 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenbenzyl dimethylsilan.....   | 48        |
| 4.3.2.     | Synthese von 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen trimethylgerman.....   | 49        |
| 4.4.       | Elektrolyse von Fp <sub>2</sub> mit Dichlorverbindungen.....   | 50        |
| 4.4.1.     | Synthese von 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenmethylphenylchlorosilan.....  | 50        |
| 4.4.2.     | Synthese von Bis(Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)benzylmethylsilan .....  | 51        |
| 4.5.       | Elektrolyse von Rp <sub>2</sub> mit Monochlorverbindungen .....  | 52        |
| 4.5.1.     | Synthese von 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniodimethylphenylsilan .....  | 52        |
| 4.5.2.     | Synthese von 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniomethyl diphenylsilan .....   | 53        |
| 4.5.3.     | Synthese von 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylsilan .....   | 54        |
| 4.5.4.     | Synthese von 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylgerman.....   | 55        |
| 4.5.5.     | Synthese von 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylstannan .....   | 56        |
| <b>5.</b>  | <b>Kristallstrukturen.....</b>   | <b>57</b> |
| 5.1.       | 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenbenzyl dimethylsilan .....   | 57        |
| 5.2.       | 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniodimethylphenylsilan.....  | 59        |
| 5.3.       | 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniomethyl diphenylsilan.....   | 61        |
| 5.4.       | 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylsilan.....   | 63        |
| 5.5.       | 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylgerman.....  | 65        |
| 5.6.       | 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylstannan .....  | 67        |
| 5.7.       | Bis(Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)magnesium (FpMgFp).....   | 69        |
| 5.8.       | 1-Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenmagnesiumbromid.....   | 71        |
| <b>6.</b>  | <b>Zusammenfassung .....</b>   | <b>73</b> |
| <b>7.</b>  | <b>Literaturverzeichnis .....</b>  | <b>74</b> |
| <b>8.</b>  | <b>Abbildungsverzeichnis .....</b>   | <b>76</b> |
| <b>9.</b>  | <b>Tabellenverzeichnis .....</b>   | <b>77</b> |
| <b>10.</b> | <b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>   | <b>78</b> |
| <b>11.</b> | <b>Lebenslauf.....</b>   | <b>79</b> |



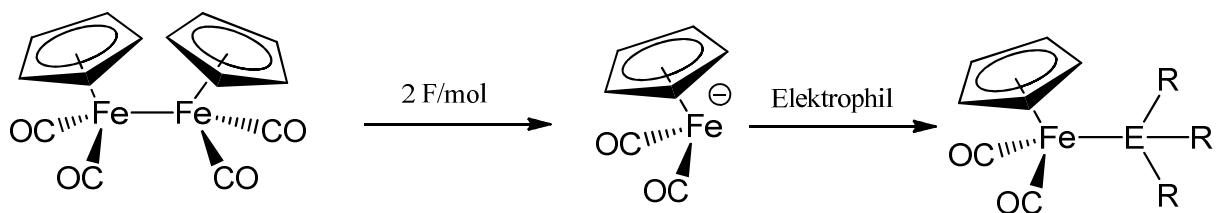
# 1. Einleitung und Problemstellung

Die elektrochemische Synthese erwies sich als eine sehr elegante Methode zur Darstellung verschiedener Fp-Derivate (Fp = Dicarboxylcyclopentadienyleisen). Es ist nicht nur möglich eine One-Pot-Synthese durchzuführen, auch eine Isolierung der gewünschten Derivate und Analyse der Kristallstrukturen kann durchgeführt werden. So wurde in vorangegangenen am Institut durchgeführten Dissertationen eine Anzahl von Übergangsmetallsubstituierten Silanen, Germanen und Stannanen hergestellt.<sup>1,2</sup>



**Schema 1:** Allgemeines Reaktionsschema für die elektrochemische Synthese von Fp-ER<sub>3</sub> bzw. Rp-ER<sub>3</sub>.

Jedoch konnte der Reaktionsmechanismus bis heute nicht aufgeklärt werden. *Ruiz et al.*, welche sich als erste mit der elektrochemischen Synthese von Fp-Si- bzw. Fp-Sn-Derivaten beschäftigten, postulierten eine direkte Zweielektronenreduktion von Fp<sub>2</sub> und einen nucleophilen Angriff des gebildeten Fp-Anions auf die zu Verfügung gestellten Elektrophile.<sup>3</sup>



**Schema 2:** Postulierter Reaktionsmechanismus von *Ruiz et al.*

Es zeigte sich allerdings bereits bei den ersten präparativen Synthesen, dass zur vollständigen Umsetzung wesentlich weniger Strom benötigt wird als errechnet. Des Weiteren ist die Wahl des Anodenmaterials von entscheidender Bedeutung. Nur bei der Verwendung von Magnesium als Anode konnte eine gewünschte Produktbildung erzielt werden. Hingegen hat

<sup>1</sup> H. Fallmann; Diss. TU Graz (2001)

<sup>2</sup> S. Neuhold; Diss. TU Graz (2010)

<sup>3</sup> J. Ruiz, F. Serein-Spirau, P. Atkins, D. Astruc; C. R. Acad. Sci. „Ser. Iib: Mec., Phys., Chim., Astron. 323, (1996), 851-857

das Kathodenmaterial keinen Einfluss auf die Reaktion. Man kann die Edelstahlkathode auch durch eine zweite Magnesiumelektrode ersetzen ohne Änderungen der Reaktionszeit und Ausbeute zu beobachten. Auch die Nutzung eines Ultraschallbades ist unumgänglich um gute Ausbeuten zu erzielen. Reaktionen mit Magnetrührern führten immer zum kontinuierlichen Anstieg der Spannung bis die Elektrolysen abgebrochen werden mussten. Der Grund könnte die bessere Entfernung der Passivierungsschicht auf der Magnesiumanode durch das Ultraschallbad sein. Auch konnte in der Dissertation von Susanna Neuhold gezeigt werden, dass keine Reaktion in einer geteilten Elektrolysezelle stattfindet.<sup>2</sup>

Dies lässt den Schluss zu, dass die Reaktion nicht einzig und allein auf die elektrochemische Reduktion des  $Fp_2$  zurückzuführen ist. Mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit könnte an der Magnesiumanode eine Grignardspezies geformt werden. Jedoch war nicht klar, ob das entsprechende Elektrophil die Grignardreaktion eingeht oder die Metallverbindung eine grignardanaloge Reaktion durchführt.

Ziel dieser Arbeit war die Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Es wurden verschiedene Grignardverbindungen aus der Literatur synthetisiert und mit der Elektrolysenlösung verglichen. Zusätzlich wurden diverse neue Fp- bzw. Rp-Verbindungen synthetisiert.

## 2. Literaturteil

### 2.1. Einführung

Eisen ist das zweithäufigste Metall der Erde und bildet mit seinen mannigfaltigen Anwendungen den Grundstein unserer modernen Zivilisation. Des Weiteren weisen dessen Komplexe eine relativ niedrige Toxizität im Vergleich zu vielen anderen Übergangsmetallkomplexen auf. Aufgrund dieser gerade angeführten Vorteile werden Eisenkomplexe als ideales Forschungsgebiet für das Studium von Übergangsmetallbasierenden organometallischen Verbindungen angesehen.<sup>4</sup>

Eine sehr wichtige Verbindung ist das Cyclopentadienyldicarbonyleisendimer, welches aufgrund seiner häufigen Anwendung in der Synthesechemie das Kürzel  $Fp_2$  bekommen hat. (In Analogie wird für das Cyclopentadienyldicarbonylrutheniumdimer die Abkürzung  $Rp_2$  verwendet)

Das laut Literatur wichtigste Fp-Derivat ist dessen Anion, welches zum ersten Mal von *Fischer* im Jahre 1955 erwähnt wurde.<sup>5,6</sup> Das Interesse an dieser chemischen Verbindung stieg stetig. Bis zum heutigen Datum wurden über 1600 Artikel publiziert, in welchen die Spezies eine Rolle in der chemischen Umwandlung spielt.

Chemisch gesehen handelt es sich beim Fp-Anion um einen 18-Elektronenkomplex, welcher als starke nucleophile Lewis-Base reagiert. Dieses Anion ist das Ausgangsmaterial für diverse Fp-Komplexe sowohl in der organischen als auch in der anorganischen Chemie.

### 2.2. Nucleophilie des Fp-Anions

Das Fp-Anion ist eines der nucleophilsten Übergangsmetallanionen. Jedoch konnten bis heute die genauen Gründe für dessen hohe Nucleophilie nicht völlig geklärt werden. *King et al.* verglichen verschiedene nucleophile Substitutionsreaktionen zwischen einer Reihe von elektrochemisch generierten Übergangsmetallcarbonylanionen mit Alkylhalogeniden (Methyliodid, Ethylbromid und Isopropylbromid). Dabei zeigte sich, dass das Fp-Anion die mit Abstand größte Reaktivität aufweist (Tabelle 1).<sup>7</sup>

---

<sup>4</sup> H. Holleman, N. Wieberg; Lehrbuch für Anorganische Chemie, de Gruyter: Berlin u. a. 102 (1995) 1504-1534

<sup>5</sup> E. O. Fischer, R. Bottcher; Z. Naturforsch. B. 10 (1955) 600

<sup>6</sup> E. O. Fischer; Angew. Chem. 3 (1955) 417

<sup>7</sup> R. B. King; Acc. Chem. Res. 3 (1970) 417

**Tabelle 1:** Vergleich der Reaktivitäten verschiedener Metallcarbonylanionen mit Organohalogeniden<sup>8</sup>.

| Anion                              | Relative nucleophilicity |
|------------------------------------|--------------------------|
| CpFe(CO) <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 70,000,000               |
| CpRu(CO) <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 7,500,000                |
| CpNi(CO) <sup>-</sup>              | 5,500,000                |
| Re(CO) <sub>5</sub> <sup>-</sup>   | 25,000                   |
| CpW(CO) <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 500                      |
| Mn(CO) <sub>5</sub> <sup>-</sup>   | 77                       |
| CpMo(CO) <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 67                       |
| CpCr(CO) <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 4                        |
| Co(CO) <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 1                        |

*King* postulierte in einer vorangegangenen Veröffentlichung, dass die unterschiedliche Reaktivität von drei Faktoren abhängt:<sup>9</sup>

1. Je größer das Zentralatom desto größer die Nucleophilie des Anions (siehe dazu Elemente der sechsten Gruppe)
2. Je größer die Koordinationszahl des Anions desto größer seine Nucleophilie
3. Je schlechter die  $\delta$ - bzw.  $\pi$ - Akzeptorfähigkeiten des Liganden desto größer ist die Nucleophilie des Anions

Die von *King* postulierten Faktoren können die Reaktivitätstrends der meisten Übergangsmetallcarbonylanionen gut erklären. Jedoch kann seine Theorie die viel größere Nucleophilie des Fp-Anions im Vergleich zu dessen Ruthenium Analogon nicht erklären. In diesem Zusammenhang wurden neuere Studien zu diesem Thema durchgeführt. Sie untersuchten auch den Einfluss der Gegenionen, da deren Eigenschaften von entscheidender Bedeutung für die Reaktivität des Anions sind. *Darensbourg* konnte zeigen, dass sich die Stärke der Ionenbindung auf die Nucleophilie des Anions auswirkt. Die Nucleophilie des Anions nimmt mit der Stärke der Ionenbindung ab. Dies könnte auch der Grund für die höhere Reaktivität des Fp- im Vergleich zum Rp- Anion sein. Dabei bezeichnete er das Fp-Anion als "more naked ion".<sup>10</sup>

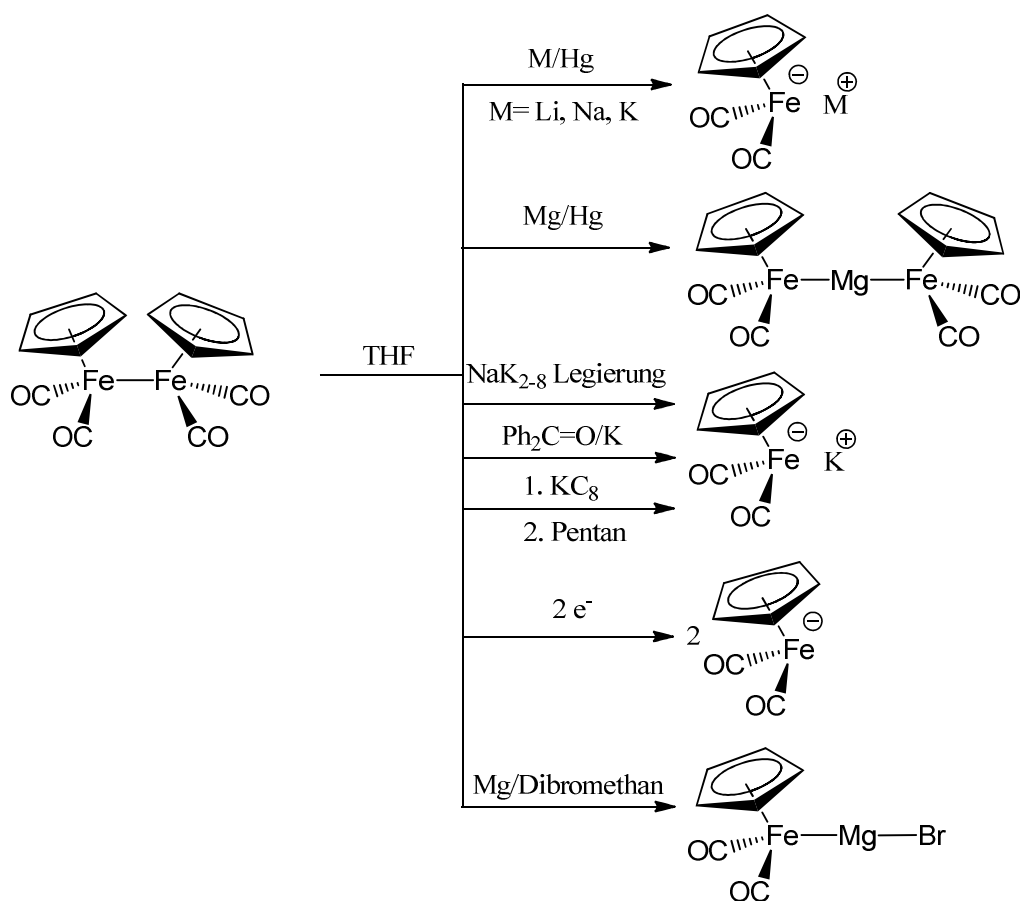
<sup>8</sup> R. D. Theys et al.; *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 180-234

<sup>9</sup> R. B. King; *Adv. Chem. Ser.* 62 (1967) 203

<sup>10</sup> M. Y. Darensbourg; *Prog. Inorg. Chem.* 33 (1985) 221

### 2.3. Synthesemethoden des Fp-Anions

Dank seiner großen Nucleophilie ist das Fp-Anion im Vergleich zu anderen Metallcarbonylverbindungen am einfachsten zu synthetisieren (vergleiche Tabelle 1). In der Literatur am weitesten verbreitet ist die Synthese ausgehend vom entsprechendem Dimer bei Raumtemperatur mit Hilfe von Natriumamalgam in THF<sup>11</sup> und deren Umsetzung in situ.<sup>12</sup> Die Quecksilberamalgamreduktion ist auch mit anderen Alkalimetallen wie Lithium und Kalium möglich. Jedoch hat diese Methode entscheidende Nachteile. Ein großes Problem ist die Bildung von FpHgFp während der Reduktion.<sup>13</sup> Weitere Nachteile sind die geringe Löslichkeit aller Alkalimetalle in Quecksilber und die große Toxizität von Quecksilber. Aus diesem Grund wurden weitere Methoden entwickelt um das Fp-Anion zu synthetisieren. Die wichtigsten sind in Schema 3 dargestellt.<sup>8</sup>



**Schema 3:** Ausgewählte Synthesemethoden des Fp-Anions.<sup>8,11,12,15,17</sup>

<sup>11</sup> S. F. Mapolie, J. R. Moss, G. S. Smith; *Appl. Organomet. Chem.* 12 (1998) 801

<sup>12</sup> G. R. Stephenson, M. Perseghini, A. Togni; *Sci. Synth.* 1 (2002) 759

<sup>13</sup> R. B. King; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 1296

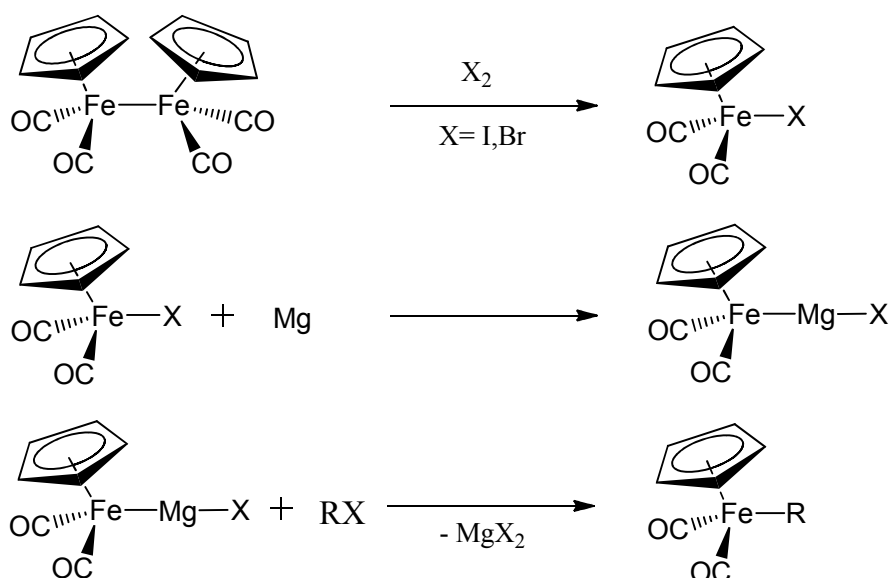
Für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus in der Elektrolysenzelle waren die Grignardverbindungen des Fp-Anions von entscheidender Bedeutung. Deshalb werden sie im folgenden Teil sehr ausführlich beschrieben.

## 2.4. Grignardverbindungen des Fp-Anions

Derartige Verbindungen sind schon seit 40 Jahren bekannt.<sup>14,15</sup> Zum ersten Mal wurden Grignardverbindungen des Typs FpMgX von *Burlitch et al.* postuliert.<sup>14</sup> Laut *Burlitch* gibt es drei Synthesemethoden um Verbindungen des Typs FpMgX herzustellen.

### Methode I:

Bei Methode I wird das Fp-Halogenid direkt zum Beispiel mit Br<sub>2</sub> oder I<sub>2</sub> bei Raumtemperatur synthetisiert. Anschließend wird durch Reaktion mit Magnesium die gewünschte Grignardverbindung hergestellt. Die stark gefärbte, luftempfindliche Lösung kann anschließend mit dem gewünschten Elektrophil umgesetzt werden (Schema 4).



**Schema 4:** Herstellung von FpMgX nach Methode I.

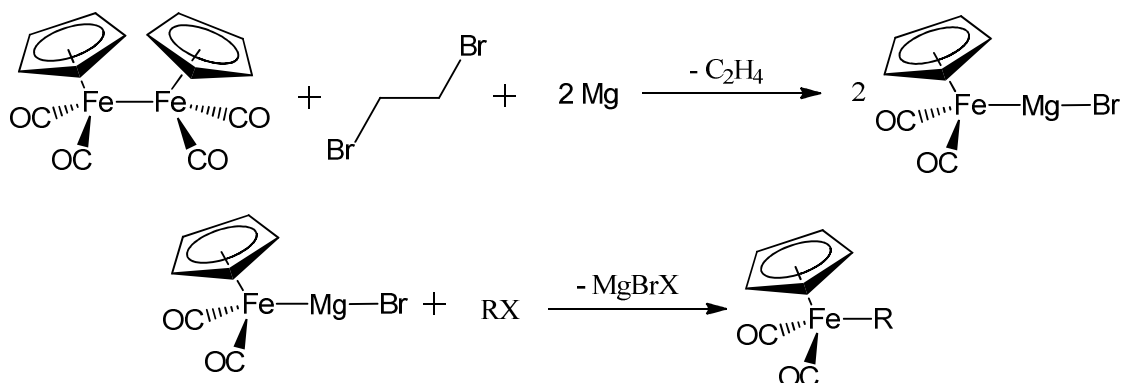
In der Literatur wird Triphenylzinnchlorid als Elektrophil eingesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung konnte  $\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  isoliert werden. Es wurden keine Charakterisierungen der Zwischenprodukte durchgeführt.

<sup>14</sup> J. M. Burlitch, S. W. Ulmer; *J. Organomet.Chem.* 19 (1969) 21-23

<sup>15</sup> H. Schumann, Y. Aksu, B. C. Wassermann; *J. Organomet. Chem.* 691 (2003) 1703-1712

**Methode II:**

Eine zweite Methode um Grignardverbindungen zu synthetisieren verläuft analog zu der "Insertion" von Zink und Cadmium in die Mn-Mn Bindung von Decacarbonyldimangan ( $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$ ).<sup>16</sup> Dabei wird mit Magnesium und 1,2-Dibromethan als Oxidationsmittel die Grignardspezies erzeugt. Diese kann anschließend wieder mit dem gewünschten Elektrophil umgesetzt werden. (Schema 5)

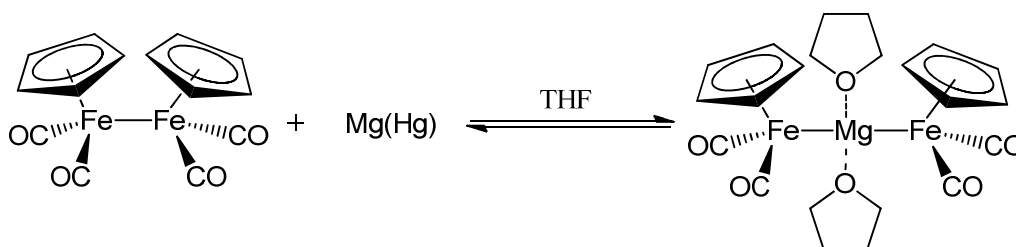


**Schema 5:** Herstellung der Grignardspezies nach Methode II.

Eine Charakterisierung der in Schema 5 postulierten Grignardspezies wurde von *Burtlich et al.* nicht durchgeführt. Auch *Schuhmann et al.* charakterisierten nur das Endprodukt der Reaktion.<sup>15</sup>

**Methode III:**

Bei Methode III wird eine Verbindung des Typs  $\text{FpMgFp}$  durch reduktive Spaltung von  $\text{Fp}_2$  mit Quecksilber-Amalgam (1 % Magnesium) in THF gebildet.<sup>17</sup> Anschließend kann die Grignardverbindung wieder mit dem gewünschten Elektrophil umgesetzt werden. (Schema 6)



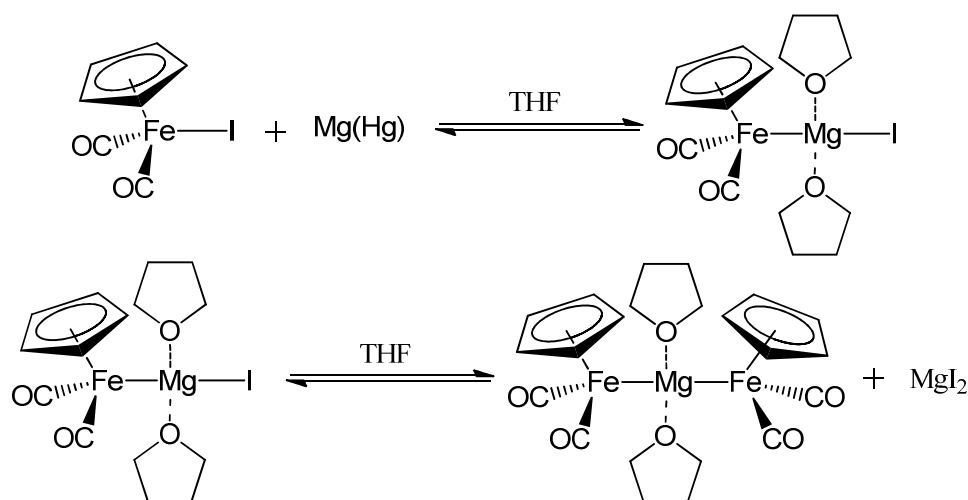
**Schema 6:** Herstellung der Grignardspezies nach Methode III.

<sup>16</sup> J. M. Burlitch; Chem. Commun. (1968) 887

<sup>17</sup> G. B. McVicker; Inorg. Chem. 14 (1975) 2087-2092

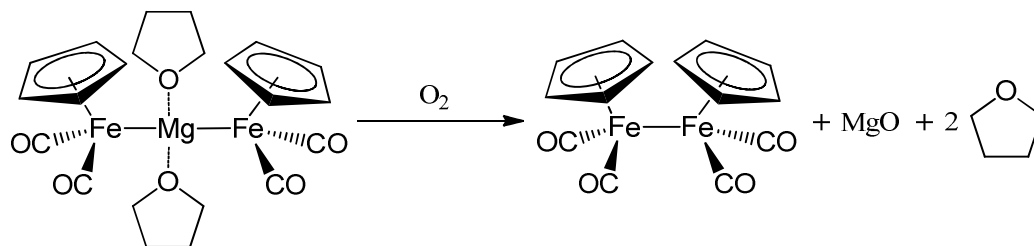
Als Donorliganden für das Magnesium können noch weitere Lewis Basen eingesetzt werden (z.B: Pyridin und TMEDA). Die reduktive Spaltung führt laut *McVicker* zu einer nahezu quantitativen Bildung der FpMgFp-Spezies.

*McVicker* veröffentlichte eine zweite synthetische Route um die FpMgFp-Spezies zu synthetisieren. Die Reduktion wird dabei ausgehend vom FpI mit reinem Magnesium oder mit Magnesium-Amalgam durchgeführt. Dabei postulierte er eine Grignardverbindung des Typs FpMgI als Übergangsverbindung, welche in einer schnellen Disproportionierung zur FpMgFp-Spezies überführt wird. (Schema 7)



**Schema 7:** Alternativer Syntheseweg zur Herstellung der FpMgFp-Spezies.

*McVicker* führte auch eine Charakterisierung der FpMgFp-Verbindung durch. Neben einer detaillierten IR- und NMR-spektroskopischen Analyse (Daten siehe Syntheseteil), konnte *McVicker* einen kristallinen Feststoff isolieren, welcher sehr empfindlich auf Luftsauerstoff ist. In Kontakt mit Luftsauerstoff kommt es zur Rückreaktion zum Fp<sub>2</sub> und zur Bildung von MgO (Schema 8). Des Weiteren stellte *McVicker* eine sehr starke Komplexierung der Lewis Basen fest. Auch nach 24 Stunden unter einem Vakuum von 10<sup>-4</sup> mm Hg bei Raumtemperatur blieb der Komplex in seiner ursprünglichen Form erhalten. Es wurde jedoch keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.

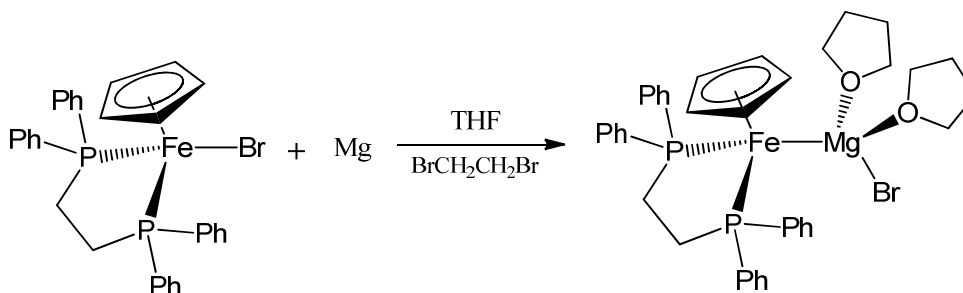


**Schema 8:** Zersetzung von FpMgFp bei Kontakt mit Sauerstoff.



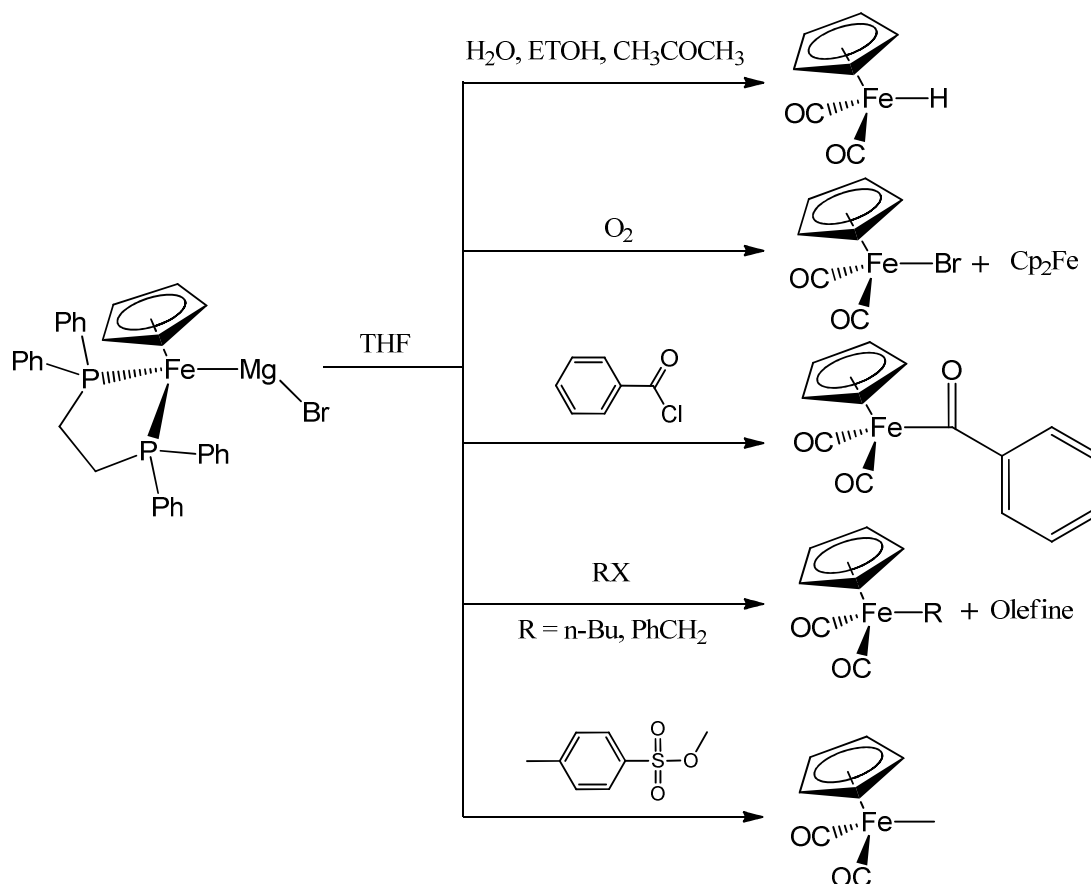
## 2.5. Weitere Cyclopentadienyleisen-Grignardverbindungen

Felkin *et al.* gelang die Synthese und Einkristallstrukturanalyse (Abbildung 1) von  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{Diphos})\text{FeMgBr}$ , ausgehend von  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{Diphos})\text{FeBr}$  in THF mit einem Überschuss an Magnesium. Dabei wurde Dibromethan zum Aktivieren des Magnesiums verwendet. (Schema 9)<sup>18</sup>



Schema 9: Darstellung von  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{Diphos})\text{FeMgBr}$  in THF.

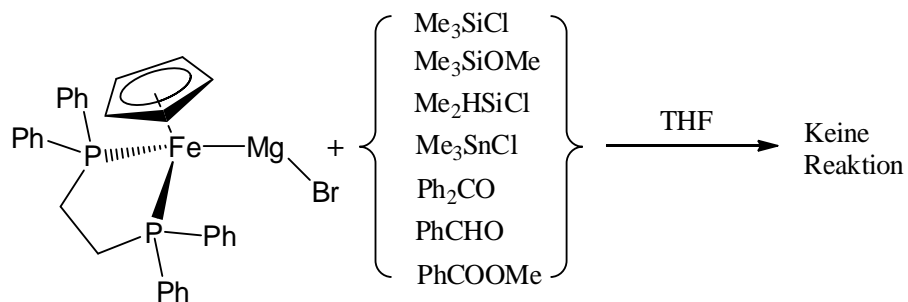
Felkin *et al.* konnten zudem Folgereaktionen mit den von ihnen synthetisierten Grignardverbindungen durchführen (Schema 10).<sup>18</sup>



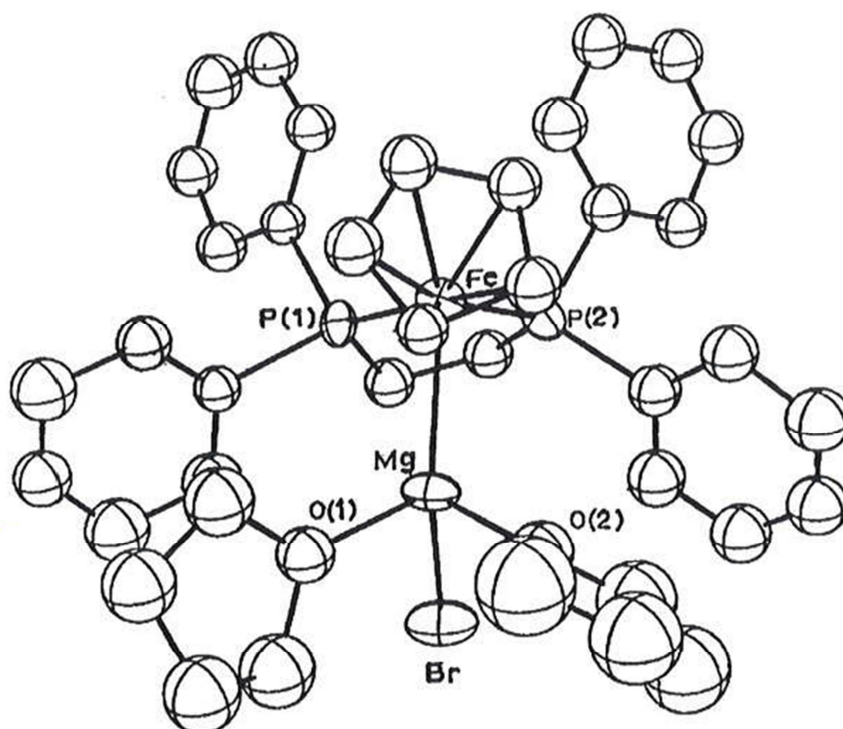
Schema 10: Reaktion von  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{Diphos})\text{FeMgBr}$  mit diversen Elektrophilen.

<sup>18</sup> H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard und R. Weiss; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1974) 44; H. Felkin, B. Meunier, C. Pascard und T. Prange; *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) 361-372

Jedoch sind die Ausbeuten der in Schema 10 gezeigten Reaktionen sehr gering und mit einer großen Anzahl weiterer Elektrophile wurde keine Reaktion beobachtet (Schema 11). Die geringere Reaktivität der von *Felkin et al.* synthetisierten Grignardverbindung ist auf die schlechtere  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des 1,2-Bis(diphenyl-phosphino)ethan-Liganden im Vergleich zu den CO-Liganden zurückzuführen.<sup>18</sup>



**Schema 11:** Versuchte Umsetzungen von  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{Diphos})\text{FeBr}$  mit weniger reaktiven Elektrophilen.

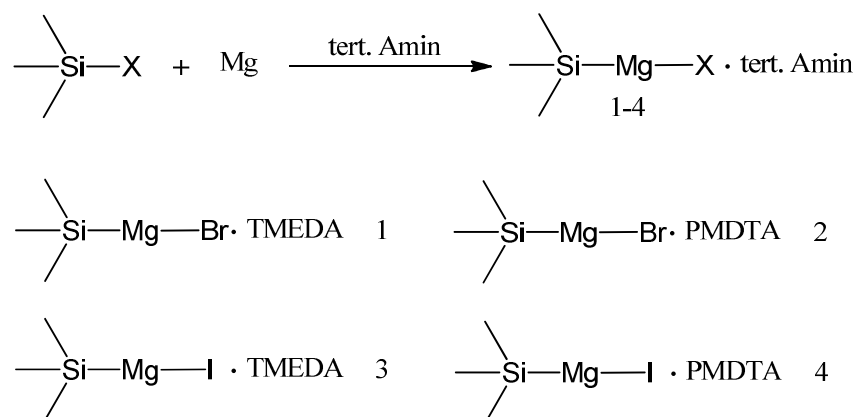


**Abbildung 1:** Molekülstruktur im Festkörper von  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{Diphos})\text{FeMgBr}$ .<sup>18</sup>

## 2.6. Grignardverbindungen des Elektrophils (Grignard-analoge Siliziumverbindungen)

Lange Zeit ging man davon aus, dass Triorganosilyl-Grignardverbindungen eine entscheidende Rolle als Intermediat bei der Synthese von Hexaorganodisilanen aus Halogentriorganosilanen mit elementarem Magnesium spielen.<sup>19</sup> Jedoch jeglicher Versuch diese Verbindungsklasse zu isolieren scheiterte.

Indirekte Beweise für die Existenz dieser Verbindungsklasse konnten aber durch *Oehme et al.* erbracht werden.<sup>20</sup> Es gelang durch eine Metallaustauschreaktion von Tris(trimethylsilyl)silyllithium  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi} \times 3\text{THF}$  mit Magnesiumbromid die vermutete Grignardverbindung nachzuweisen. Das postulierte Zwischenprodukt Tris(trimethylsilyl)silylmagnesiumbromid  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiMgBr}$  konnte jedoch nicht isoliert werden, ging aber Folgereaktionen in etherischer Lösung ein. Die erste Synthese und Charakterisierung von grignardanalogen Siliziumverbindungen gelang *Ritter et al.*. Dabei wurde die Grignardverbindung ausgehend von Halogentrimethylsilan in Anwesenheit von Aminchelatligenanden und hochreaktiven Bogdanović-Magnesium hergestellt.<sup>21</sup> Dabei stellten sie fest, dass nur Brom- und Iodsilane unter den von ihnen verwendeten Bedingungen zu Grignardverbindungen reagieren. Weiter konnte gezeigt werden, dass im Gegensatz zu den klassischen Grignardsynthesen keine Reaktion in etherischen Lösungsmitteln durchgeführt werden kann, da diese Lösungsmittel einer Etherspaltung während der Reaktion unterliegen. Aus diesem Grund wurden die Reaktionen mit trockenem Toluol in Anwesenheit von TMEDA bzw. PMDTA als Chelatliganden durchgeführt. Dabei wurden eine Reihe von Trimethylsilylmagnesiumverbindungen als Feststoff isoliert. (Schema 12)



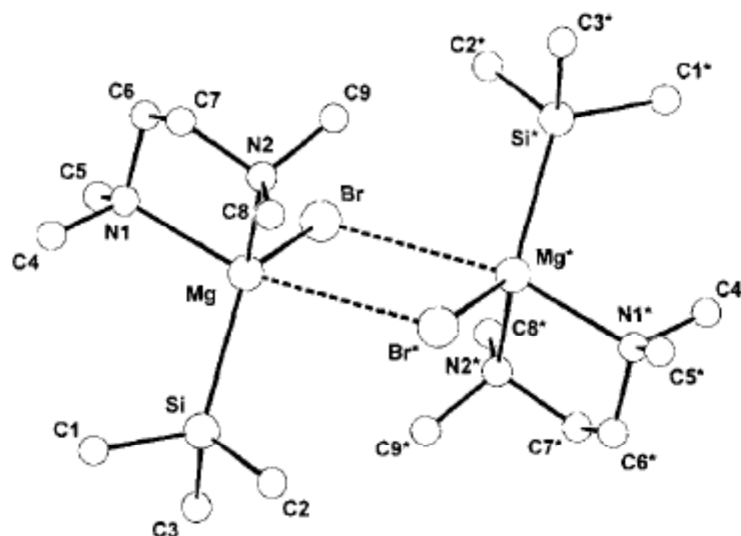
**Schema 12:** Synthese von aminstabilisierten Trimethylsilylmagnesiumhalogeniden.

<sup>19</sup> H. J. Eméleus, A. G. Maddock, C. Reid; *J. Chem. Soc.* (1941) 353; T. G. Selin, R. West.; *Tetrahedron* 5 (1959) 97; W. Streudel, H. Gilman; *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6129

<sup>20</sup> C. Krempner, H. Reinke, H. Oehme; *Angew. Chem.* 106 (1994) 1709

<sup>21</sup> R. Goddard, C. Krüger, N. A. Ramadan, A. Ritter; *Angew. Chem.* 9 (1995) 1030

Außerdem konnte auch eine Kristallstrukturanalyse von Verbindung 1 und 2 durchgeführt werden (siehe Abbildung 2).



**Abbildung 2:** Molekülstruktur im Festkörper von Trimethylsilylmagnesiumbromid·TMEDA.

Als Nebenprodukt der oben angeführten Synthesen bildete sich auch die pyrophore Bis(trimethylsilyl)magnesiumverbindung, welche mit der Trimethylsilylmagnesiumverbindung in einem Schlenk-Gleichgewicht steht.<sup>22</sup>

*Ritter et al.* konnten zudem Folgereaktionen mit den von ihnen synthetisierten Grignardverbindungen durchführen. Dabei wurden eine Reihe von Keton- und Aldehyd-Verbindungen bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in Toluol mit den Grignardverbindungen zur Reaktion gebracht.

<sup>22</sup> W. Schlenk; Jr. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62 (1929) 920

### 3. Synthesen – Ergebnisse

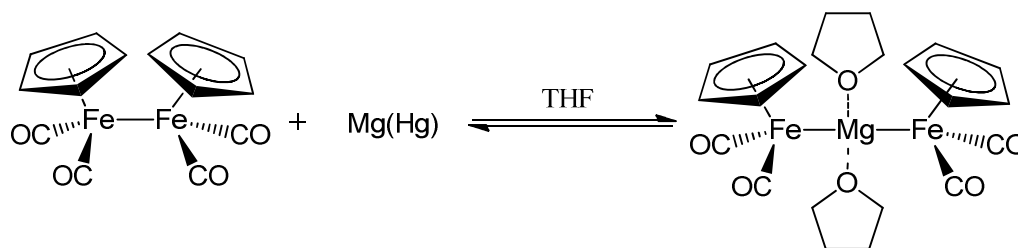
#### 3.1. Mechanistische Untersuchungen zur Bindungsknüpfung von Gruppe (VIII) Elementen und Chlorsilanen

Ausgangspunkt für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus waren die während der Elektrolyse aufgenommenen IR-Spektren, da am Beginn der Elektrolyse und bei Mangel an Elektrophil neben den charakteristischen Banden des Ausgangsproduktes ( $\text{Fp}_2$ ) auch noch weitere Banden zu beobachten waren. Diese zusätzlichen Banden verschwanden aber nach einer gewissen Elektrolysendauer wieder. Dies legte den Verdacht nahe, dass sich am Beginn der Reaktion eine Übergangsverbindung bildet, welche nach einer gewissen Induktionsperiode zur gewünschten Zielverbindungen reagiert.

Da die IR-Banden dieser Übergangsverbindung und des  $\text{Fp}_2$  im gleichen Bereich lokalisiert waren (Carbonylstreckschwingungsbereich), und da auch schon in der Dissertation von Susanna Neuhold davon ausgegangen wurde, dass eine Form von Grignardverbindung des  $\text{Fp}_2$  eine Rolle spielt, wurde die Literatur nach diesem Verbindungstyp durchsucht.<sup>2</sup> Die im Literaturteil beschriebenen Verbindungen des Typs  $\text{FpMgX}$  bzw.  $\text{FpMgFp}$  sind das Resultat dieser Suche. Anschließend wurden diese Verbindungen laut Literatur synthetisiert und mit der Elektrolysenlösung verglichen.

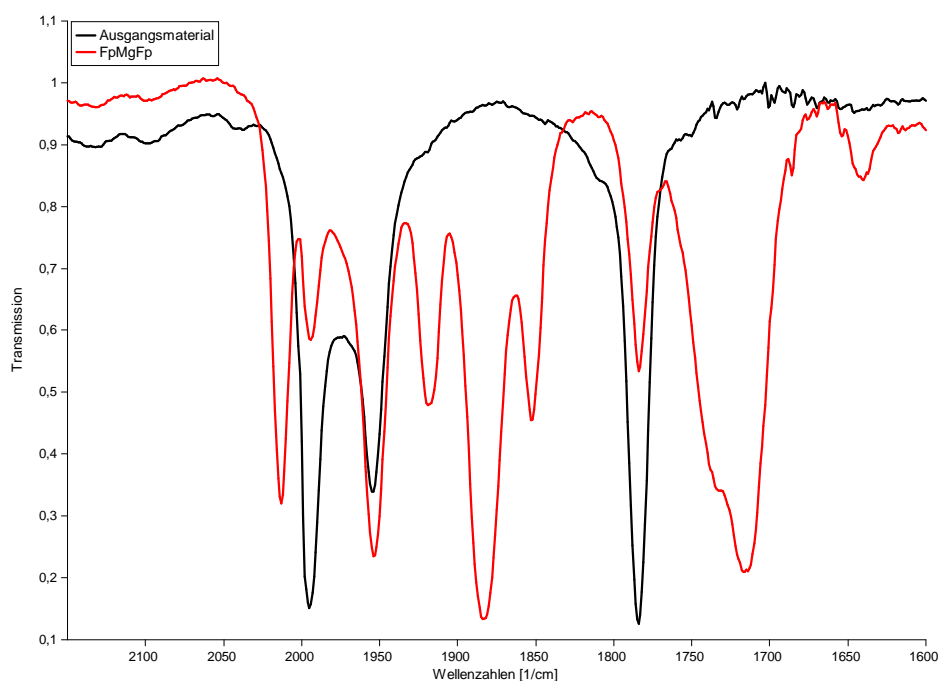
Die Bildung von einer Siliziumgrignardverbindung kann ausgeschlossen werden, da eine Reaktion dieser Spezies mit  $\text{Fp}_2$  aufgrund gleicher Polarität unmöglich ist. Des Weiteren konnte Ritter *et al* zeigen, dass in etherischen Lösungsmitteln keine Siliziumgrignardverbindungen gebildet werden.<sup>21</sup>

## 3.1.1. Synthese von FpMgFp



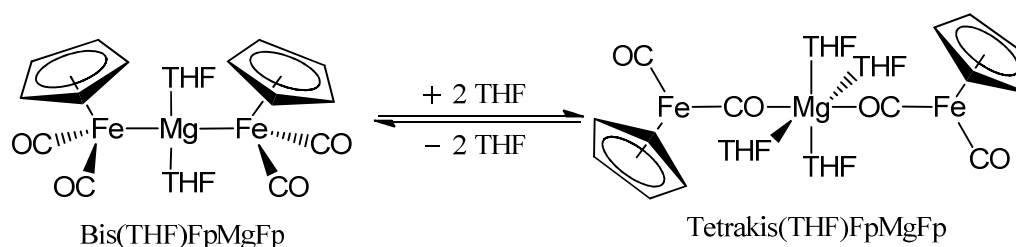
**Schema 13:** Syntheseweg zur Darstellung von FpMgFp.

Zur Darstellung von FpMgFp wurde nach der von *McVicker* beschriebenen Methode vorgegangen.<sup>17</sup> Hierbei wurde zuerst Magnesiumamalgam vorgelegt. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass man Magnesium und Quecksilber gut legiert, da sonst die Ausbeute stark abnimmt. Die Herstellung der Legierung kann durch leichtes Erwärmen beschleunigt werden. Anschließend wurde in THF gelöstes Fp<sub>2</sub> unter Stickstoffgegenstrom zugegeben und 18 Stunden auf Raumtemperatur gerührt. Abweichend von den Literaturangaben wurde die Reaktionsmischung nicht mit Hilfe einer Umkehrfritte filtriert, da Quecksilber via Fritte nicht entfernt werden konnte. Die Reaktionslösung wurde stattdessen abdekantiert. Während der Reaktion wurde mit Hilfe von IR-Spektren der Reaktionsverlauf kontrolliert. In Abbildung 3 ist ein IR-Spektrum in THF dargestellt.



**Abbildung 3:** IR-Spektrum im Carbonylstreckschwingbereich von FpMgFp in THF.

Die Komplexität des IR-Spektrums im Carbonylstreckschwingungsbereich von 2100 bis 1650  $\text{cm}^{-1}$  in THF kann dadurch erklärt werden, dass in THF zwei Verbindungen des Typs FpMgFp in einem Gleichgewicht liegen. (Schema 14)



**Schema 14:** Gleichgewicht der zwei FpMgFp-Verbindungen in THF.

Die zwei starken Banden bei 1918 und 1853  $\text{cm}^{-1}$  können der Bis(THF)FpMgFp-Spezies zugeordnet werden, da diese Frequenzen auch in IR-Spektren bei der Verwendung von Benzol als Lösungsmittel detektiert werden. Dies konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Im  $^1\text{H-NMR}$  haben die Integrale der Signale der Cyclopentadienylliganden und der THF-Liganden das Verhältnis 10:16. Damit kann davon ausgegangen werden, dass in Benzol als Lösungsmittel nur Bis(THF)FpMgFp vorliegt.

Die zwei sehr starken Banden bei 1884 und 1715  $\text{cm}^{-1}$  können daher der Tetrakis(THF)FpMgFp Spezies zugeordnet werden. Bei der Niederfrequenzcarbonylstreckschwingungsbande bei 1715  $\text{cm}^{-1}$  handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine verbrückte Carbonylschwingung des Typs ( $\text{Mg-O}\equiv\text{C-Fe}$ ), da diese Bande nur 60  $\text{cm}^{-1}$  niedriger als die Niederfrequenzcarbonylstreckschwingungsbande des Fp-Anions ist.<sup>23</sup> Die Veränderung vom relativ kovalenten Charakter der Bis(THF)FpMgFp Spezies in Benzol zu einem Komplex, der eine ( $\text{Mg-O}\equiv\text{C-Fe}$ ) Interaktion enthält, kann auf die bessere Solvataion des Magnesiums in einem polaren etherischen Lösungsmittel zurückgeführt werden.

Des Weiteren wird von *Burlitch et al.* berichtet, dass bei der analog durchgeführten Reaktion und bei Verwendung von Pyridin statt Benzol als Lösungsmittel für die Umkristallisation die Tetrakis(Pyridin)FpMgFp Spezies vorliegt.<sup>24</sup>

Das Infrarotspektrum von Tetrakis(Pyridin)FpMgFp enthält zwei starke Banden bei 1875 und 1711  $\text{cm}^{-1}$ . In diesem Fall handelt es sich um das Hauptprodukt in Lösung, welches zwei verbrückte Carbonylgruppen in trans-Position um das zentrale Magnesiumatom besitzt. Diese Interpretation konnte durch die Kristallstrukturanalyse von Tetrakispyridinmagnesiumbis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)tricarbonylmolybdänat bestätigt werden.<sup>24</sup>

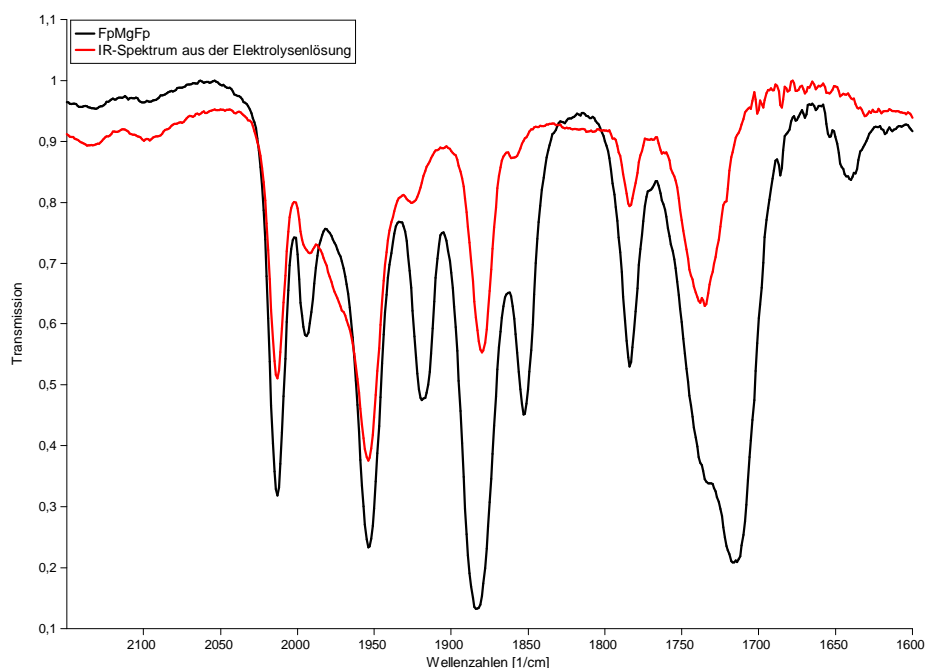
<sup>23</sup> K. H. Pannell, D. Jackson; *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4433

<sup>24</sup> S. W. Ulmer, P. M. Sharstad, J. M. Burlitch und R. E. Hughes; *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4469-4471

Der Molybdänkomplex weist nicht nur ähnliche IR-Banden auf, sondern kristallisiert auch in der vermuteten Stereochemie.

Daher kann davon ausgegangen werden, dass neben der Bis(THF)FpMgFp- auch die Tetrakis(THF)FpMgFp-Spezies in THF als Lösungsmittel vorhanden ist. Eine genaue Strukturanalyse konnte jedoch nur bei der Bis(THF)FpMgFp-Spezies durchgeführt werden. (siehe Kapitel 5.7.).

Um den Reaktionsmechanismus aufzuklären wurde das IR-Spektrum von FpMgFp mit einem IR-Spektrum aus der Elektrolysenlösung verglichen. Dabei wurden IR-Spektren von Elektrolysenlösungen am Beginn der Elektrolyse und bei Mangel an Elektrophil herangezogen, da dort die charakteristischen Banden für die Grignardverbindung sichtbar waren. Man kann deutlich erkennen, dass einige Banden leicht verschoben sind und eine Bande bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  ganz fehlt (siehe Abbildung 4 und Tabelle 2).



**Abbildung 4:** IR-Spektrum im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgFp und der Elektrolysenlösung.

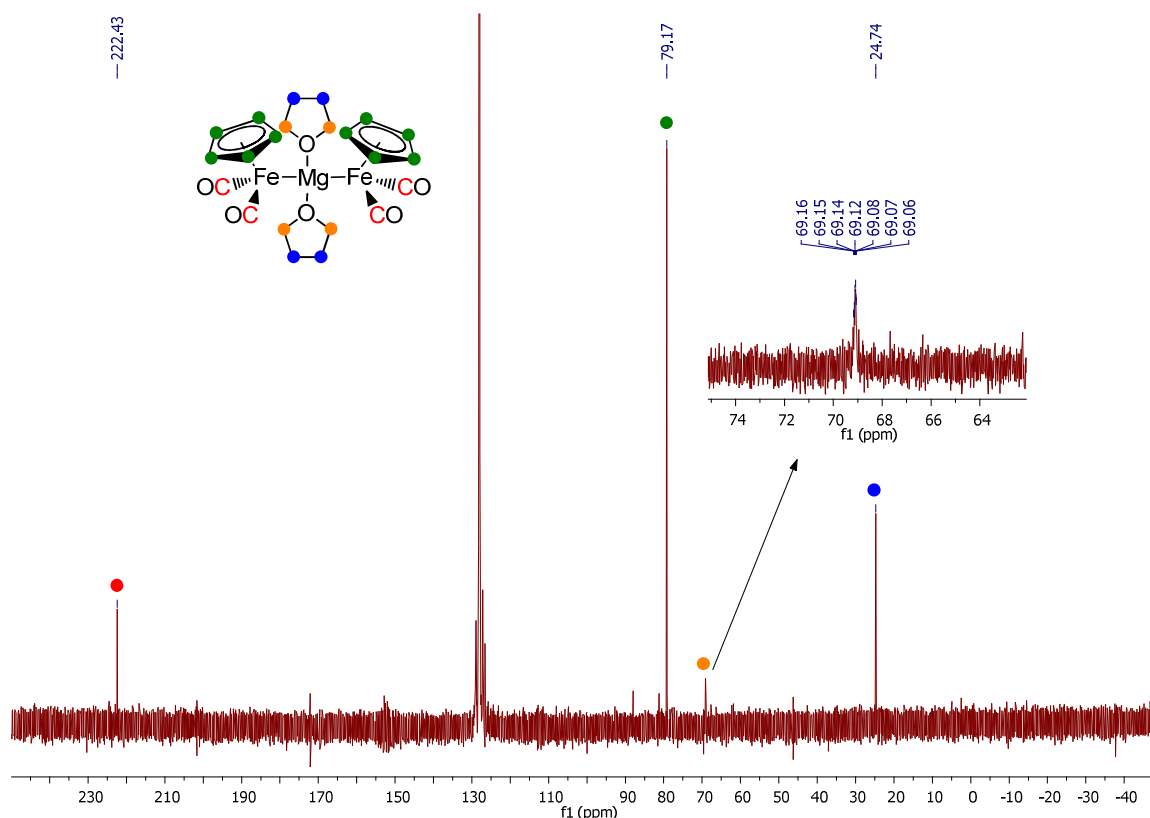
**Tabelle 2:** Zuordnung der IR-Banden im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgFp und der Elektrolysenlösung.

| <b>FpMgFp</b>             | 2014 | 1953 | 1918 | 1884 | 1853 | 1735 | 1715 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>Elektrolysenlösung</b> | 2014 | 1953 | 1923 | 1880 | 1859 | 1736 | -    |

Aufgrund der oben angeführten Abweichungen kann daher ausgeschlossen werden, dass FpMgFp während der Elektrolyse gebildet wird.



Des Weiteren wurde FpMgFp via NMR-Spektroskopie charakterisiert. In Abbildung 5 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Verbindung dargestellt. Bei 222,4 ppm kann man deutlich das charakteristische Signal für die Carbonylliganden sehen. Das Signal bei 79,2 ppm kann den Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden. Interessant ist, dass man auch die THF-Liganden sehr deutlich bei 24,7 und 69,1 ppm sieht, obwohl die Probe drei Stunden unter Hochvakuum getrocknet wurde. Damit kann festgestellt werden, dass die THF-Liganden stark am Magnesium komplexiert sind.

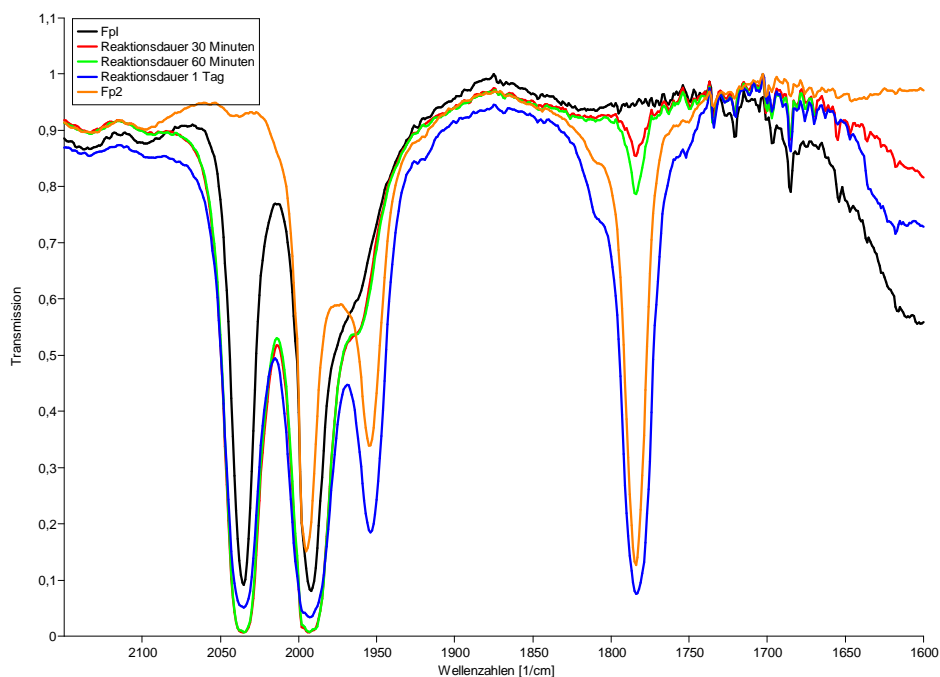


**Abbildung 5:**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von FpMgFp in Benzol/ $\text{D}_2\text{O}$ .

Eine Charakterisierung der Elektrolysenlösung via NMR-Spektroskopie konnte nicht durchgeführt werden, da große Mengen an nicht identifizierten paramagnetischen Eisenkomplexen während jeder Elektrolyse entstehen.

Bei der Umsetzung von FpMgFp mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  konnte auch das gewünschte Produkt via GC- und IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Damit verhält sich der Eisenkomplex analog zu dem von *Burlitch et al.* publizierten Molybdänkomplex.<sup>24</sup>

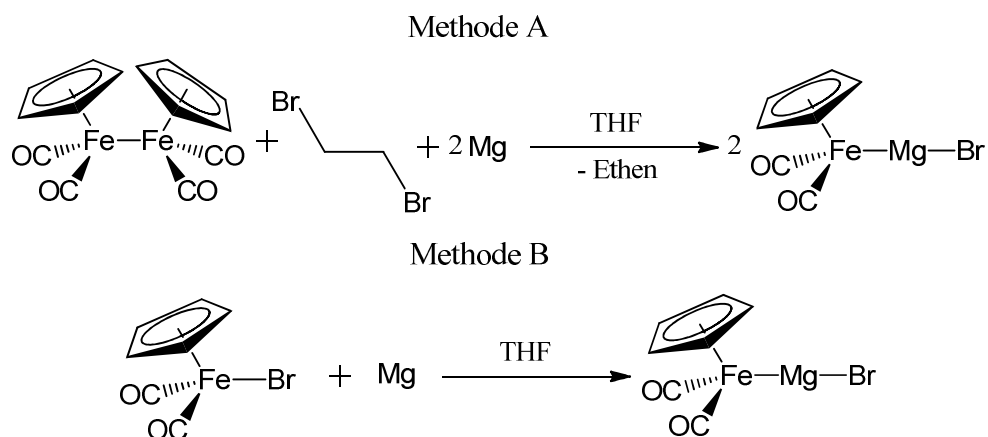
Ebenfalls von *Vicker et al.* beschrieben ist die Methode zur Darstellung von FpMgFp ausgehend von FpI. Der Reaktionsmechanismus ist im Literaturteil (Seite 15, Schema 7) dargestellt. Jedoch bestätigte sich dieser Mechanismus nicht, da keine Reaktion detektiert wurde. Lediglich die Rückreaktion zum Fp<sub>2</sub> wurde beobachtet. In Abbildung 6 ist ein typischer Reaktionsverlauf dargestellt.



**Abbildung 6:** Typischer Reaktionsverlauf von der Reaktion von FpI mit Magnesium.

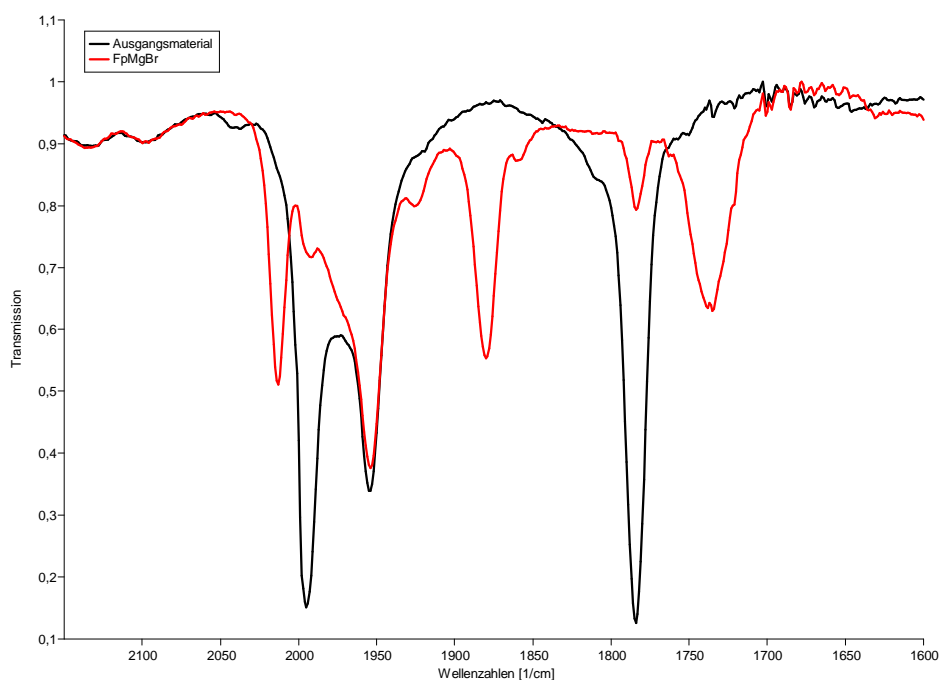
### 3.1.2. Synthese von FpMgBr

Zur Darstellung von FpMgBr wurden 2 Methoden gewählt (siehe Schema 15). Bei Methode A wurde nach der von *Burlitch et al.* beschriebenen Methode vorgegangen.<sup>14</sup> Dabei wurde Fp<sub>2</sub> mit Dibrommethan in THF zur Reaktion gebracht. Das Dibrommethan diente in dieser Reaktion als Oxidationsmittel. Da diese Reaktion für Übergangscarbonylverbindungen bei sehr drastischen Bedingungen durchgeführt werden muss (siehe Experimententeil) und in diesem Zusammenhang große Mengen an nicht identifizierten paramagnetischen Eisenkomplexen entstehen, wurde FpMgBr auch über Methode B synthetisiert. Diese Reaktion läuft im Gegensatz zu Methode A schon bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten nahezu quantitativ ab. Auch bildeten sich aufgrund der milderer Reaktionsbedingungen kaum Nebenprodukte. Dadurch konnte eine NMR-Analyse durchgeführt werden.



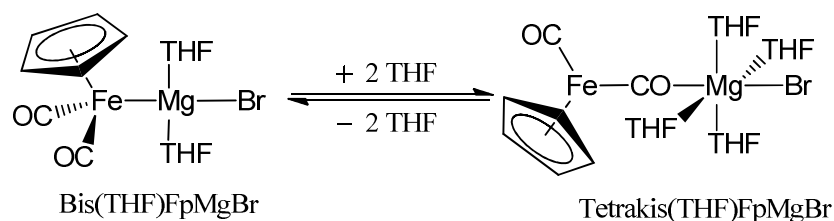
**Schema 15:** Syntheseverarianten von FpMgBr.

Die Reaktionskontrolle wurde bei beiden Methoden mittels IR-Spektroskopie durchgeführt. Abbildung 7 zeigt ein IR-Spektrum, welches während der Reaktion aufgenommen wurde. Man kann deutlich erkennen, dass diese Reaktion nicht quantitativ ist. Bei beiden Methoden wurde immer Ausgangsmaterial gefunden, weshalb alle Kristallisationsversuche scheiterten. Des Weiteren konnten keine anderen Lösungsmittel eingesetzt werden, da diese automatisch zur Zersetzung der Grignardverbindung und zur Rückbildung zum Fp<sub>2</sub> führten.



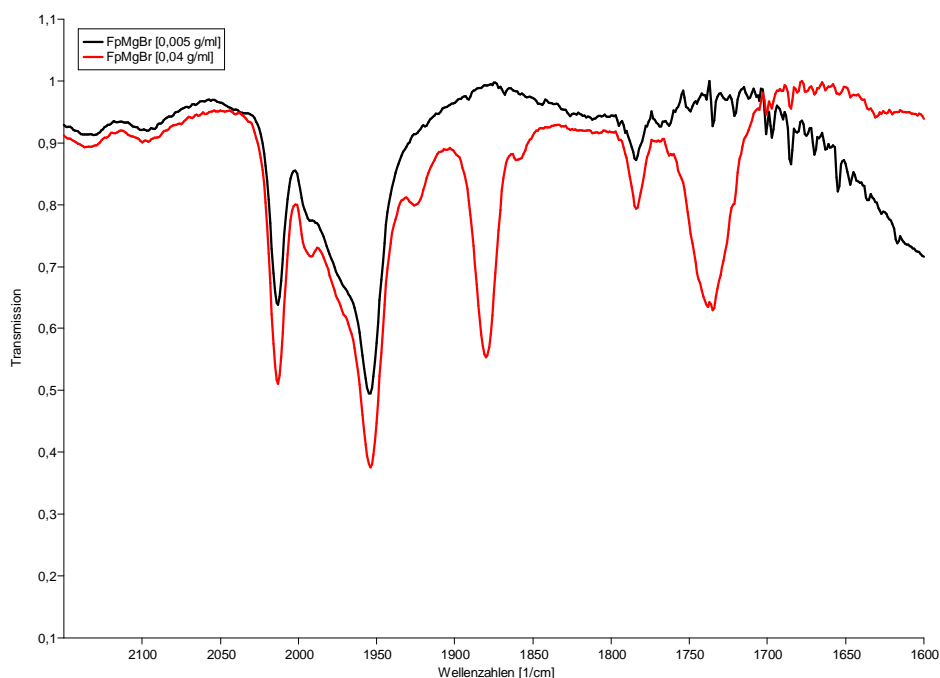
**Abbildung 7:** IR-Spektrum im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgBr und Fp<sub>2</sub>

Die Komplexität des IR-Spektrums im Carbonylstreckschwingungsbereich von 2100 bis 1650 cm<sup>-1</sup> in THF kann dadurch erklärt werden, dass in THF zwei Verbindungen des Typs FpMgBr in einem Gleichgewicht liegen (Schema 16).



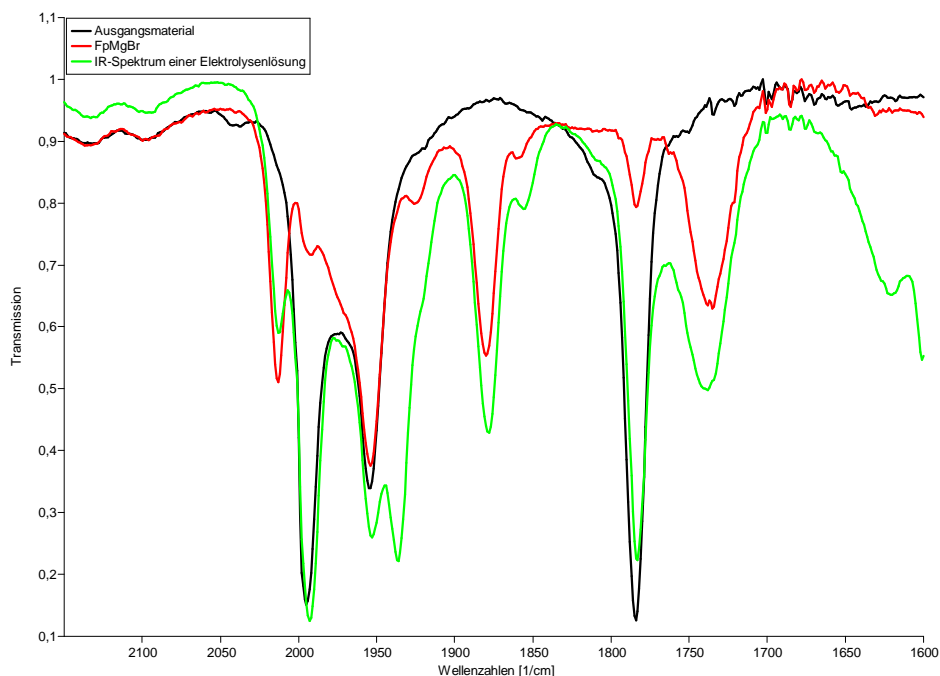
**Schema 16:** Gleichgewicht der zwei FpMgBr-Verbindungen in THF.

Die zwei starken Banden bei  $2014$  und  $1953 \text{ cm}^{-1}$  können der Bis(THF)FpMgBr-Spezies zugeordnet werden, da auch die Bis(THF)FpMgFp-Spezies ähnliche Bandenfrequenzen aufweist. Des Weiteren sind zwei starke Banden im Abstand von  $61 \text{ cm}^{-1}$  charakteristisch für Moleküle des Typs FpX (X = Halogen) und FpER<sub>3</sub> (E = C, Si, Ge, Sn). Wie in Abbildung 8 gut erkennbar ist, bildet sich bei Konzentrationen ab  $0,04 \text{ g/ml}$  auch die Tetrakis(THF)FpMgBr-Spezies. Dadurch kommt es zur Bildung zusätzlicher IR-Banden. Die zwei sehr starken Banden bei  $1880$  und  $1736 \text{ cm}^{-1}$  können der Tetrakis(THF)FpMgBr-Spezies zugeordnet werden. Bei der Niederfrequenzcarbonylstreckschwingungsbande bei  $1736 \text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um die verbrückte Carbonylschwingung des Typs (Mg–O≡C–Fe). Dies konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Von der Bis(THF)FpMgBr-Spezies konnten keine geeigneten Kristalle gezüchtet werden.



**Abbildung 8:** IR-Spektrum von FpMgBr bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Um den Reaktionsmechanismus aufzuklären wird das IR-Spektrum von FpMgBr mit einem IR-Spektrum aus der Elektrolysenlösung verglichen. In Abbildung 9 ist das IR-Spektrum dargestellt und in Tabelle 3 werden die IR-Banden zugeordnet.

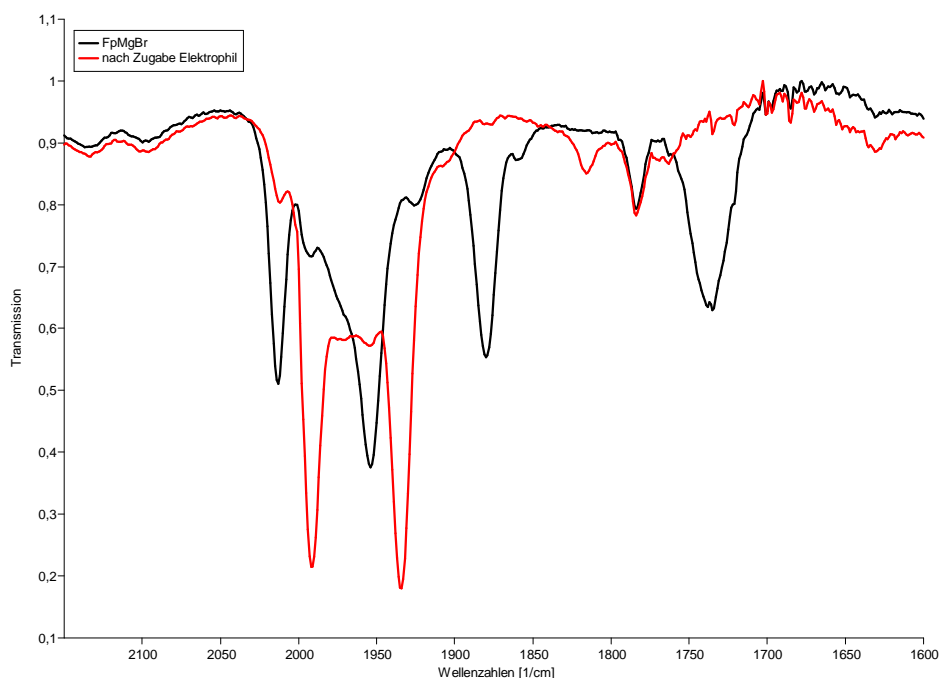


**Abbildung 9:** IR-Spektrum im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgBr, Fp<sub>2</sub> und der Elektrolysenlösung.

**Tabelle 3:** Zuordnung der IR-Banden im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgBr und der Elektrolysenlösung.

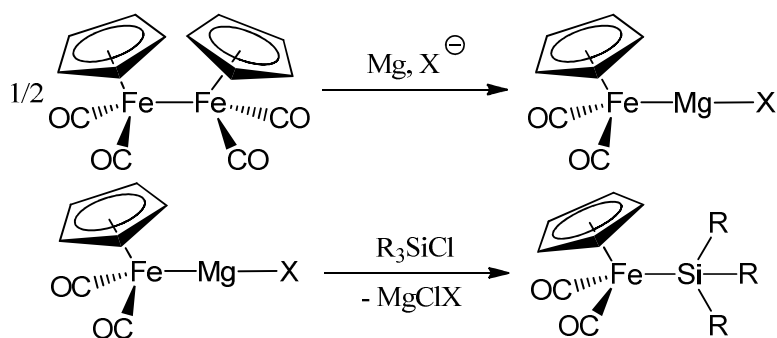
|                           |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|
| <b>FpMgBr</b>             | 2014 | 1953 | 1923 | 1880 | 1859 | 1736 |
| <b>Elektrolysenlösung</b> | 2014 | 1953 | 1923 | 1880 | 1859 | 1736 |

Im Zuge weiterer Analysen wurde die Grignardverbindung mit einem Elektrophil umgesetzt. Dabei wird nach der von *Burlitch* beschriebenen Methode vorgegangen. Zuerst wird die Grignardverbindung hergestellt und anschließend bei 0°C das Elektrophil zugegeben. In Abbildung 10 sind IR-Spektren vor und nach der Zugabe abgebildet. Man kann deutlich die charakteristischen IR-Signale der Zielverbindung bei 1991 und 1934 cm<sup>-1</sup> erkennen. Damit kann auch gezeigt werden, dass die Grignardverbindung des Typs FpMgX durch Zugabe von Me<sub>3</sub>SiCl unter Eisen-Siliziumbindungsknüpfung zum gewünschten Produkt reagiert.



**Abbildung 10:** IR-Spektrum im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgBr vor und nach Umsetzung mit Me<sub>3</sub>SiCl.

Vergleicht man nun die charakteristischen Schwingungsbanden der Grignardverbindung des Typs FpMgBr mit den IR-Spektren welche im Zuge der Reaktionskontrolle während einer Elektrolyse gemacht wurden, kann man alle Banden genau zuordnen. Des Weiteren sind auch die Intensitäten nahezu ident. Aufgrund dieser Beobachtungen kann nun die FpMgBr-Spezies als Intermediat der elektrochemisch induzierten Reaktion identifizieren. Es kann nun folgender Reaktionsmechanismus postuliert werden:



**Schema 17:** Postulierter Reaktionsmechanismus der elektrochemisch induzierten Reaktion.

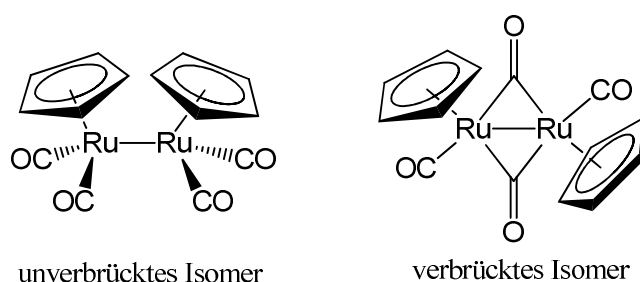
Aufgrund der Tatsache, dass in THF Tetrabutylammoniumbromid (Bu<sub>4</sub>NBr) in dissoziierter Form vorliegt, wird das Anion anfänglich vom Leitsalz zur Verfügung gestellt. Im weiteren Reaktionsverlauf stammt dieses jedoch vom Magnesiumchlorid. Damit konnte aufgeklärt werden warum wesentlich weniger Strom für eine quantitative Umsetzung benötigt wird. Deshalb kann ausgeschlossen werden, dass eine elektrochemische Reduktion des Fp<sub>2</sub> zum entsprechenden Fp-Anion vorliegt.

### 3.2. Synthese der analogen Rp-Grignardverbindungen

Da  $Rp_2$  via Elektrolyse analog zum  $Fp_2$  zu den gewünschten Produkten reagiert, wurde auch bei dem Rutheniumkomplex der gleiche Reaktionsmechanismus angenommen. Um diese Annahme zu bestätigen wurden auch die Rp-Grignardverbindungen hergestellt. Dabei musste aber zuerst das Rutheniumdimer hergestellt werden, da dieses im Vergleich zum  $Fp_2$  nicht käuflich zu erwerben ist.

#### 3.2.1. Synthese von Bis(cyclopentadienyldicarbonylruthenium)

Zur Darstellung von Bis(cyclopentadienyldicarbonylruthenium) ( $Rp_2$ ) wurde nach der von *Gibson et al.* beschriebenen Methode vorgegangen,<sup>25</sup> welche auf der Darstellungsmethode von *Blackmore et al.* basiert.<sup>26</sup> Hierbei wurde eine Lösung von Natriumcyclopentadienyl (NaCp) in THF zu in THF gelöstem  $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$  getropft. Abweichend von der oben genannten Literaturvorschrift wurde die Reinigung des Produktes nicht durch fraktionelle Kristallisation durchgeführt, sondern durch Säulenchromatographie. Als stationäre Phase wurde trockenes Kieselgel eingesetzt. Als mobile Phase wurden trockenes Toluol und anschließend THF verwendet. Dabei wurde die Tatsache ausgenützt, dass  $Rp_2$  in zwei verschiedenen isomeren Formen vorliegt (siehe Abbildung 11). Diese beiden Formen stehen miteinander in einem Gleichgewicht, welches temperatur- und lösungsmittelabhängig ist.<sup>27</sup>



**Abbildung 11:** Verschiedene isomere Formen von  $Rp_2$ .

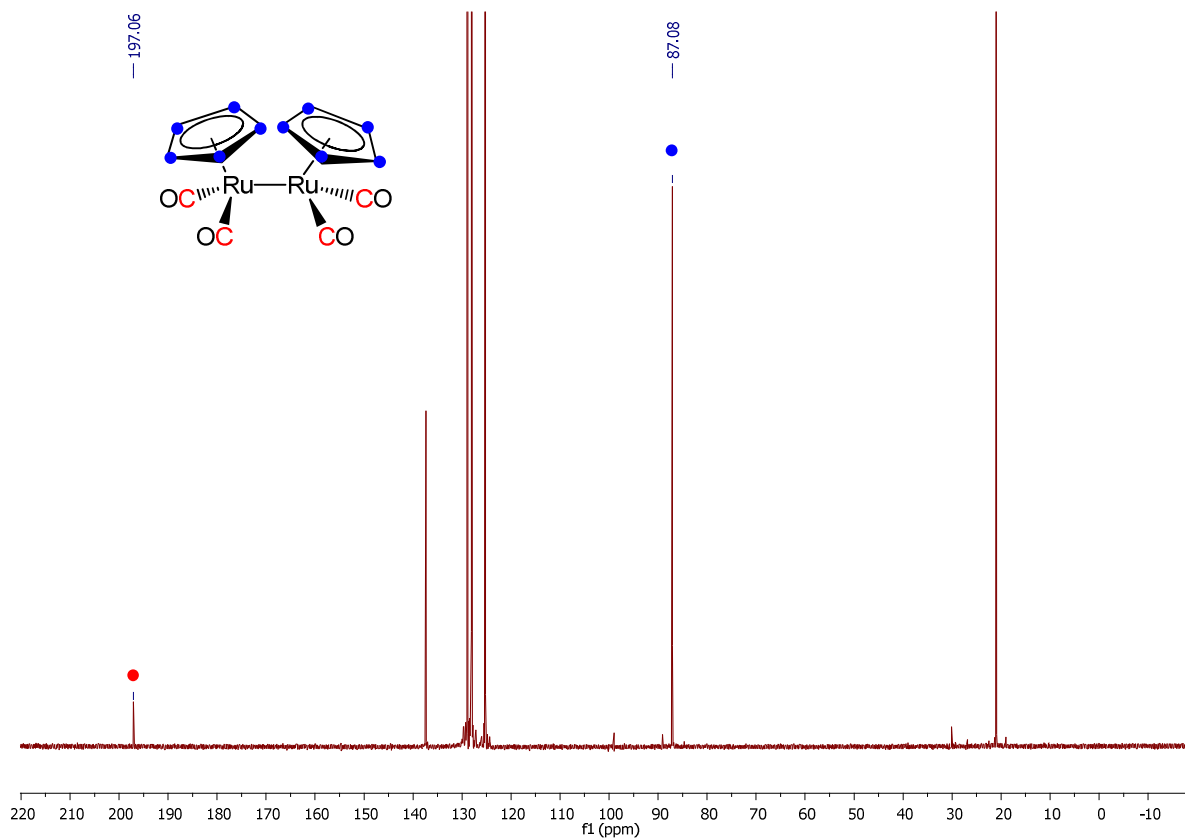
Das verbrückte Isomer wurde mit Toluol eluiert, während das viel polarere unverbrückte Isomer auf der Säule adsorbierte. Anschließend wurde durch einen Laufmittelwechsel (THF als mobile Phase) das unverbrückte Isomer eluiert. Wichtig ist hierbei, dass alle Arbeitsschritte sehr zügig durchgeführt werden, da  $Rp_2$  in Lösung lichtempfindlich ist. In

<sup>25</sup> D. H. Gibson, W. L. Hsu, A. L. Steinmetz; *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) 89

<sup>26</sup> T. Blackmore, M. I. Bruce, F. G. A. Stone; *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 2158

<sup>27</sup> R. D. Fischer, A. Vogler, K. Noack; *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 135; K. Noack; *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 151

Abbildung 12 und 13 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der verschiedenen  $\text{Rp}_2$  Isomere dargestellt. Man kann deutlich den unterschiedlichen chemischen Shift der Carbonylliganden der einzelnen Isomere erkennen. Während der ppm-Wert für die Carbonylliganden bei dem offenen Isomer bei 197 ppm liegt, kommt es beim verbrückten Isomer zu einer starken Verschiebung in Richtung Tieffeld.



**Abbildung 12:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des unverbrückten Isomers von  $\text{Rp}_2$  in Toluol/ $\text{D}_2\text{O}$ .



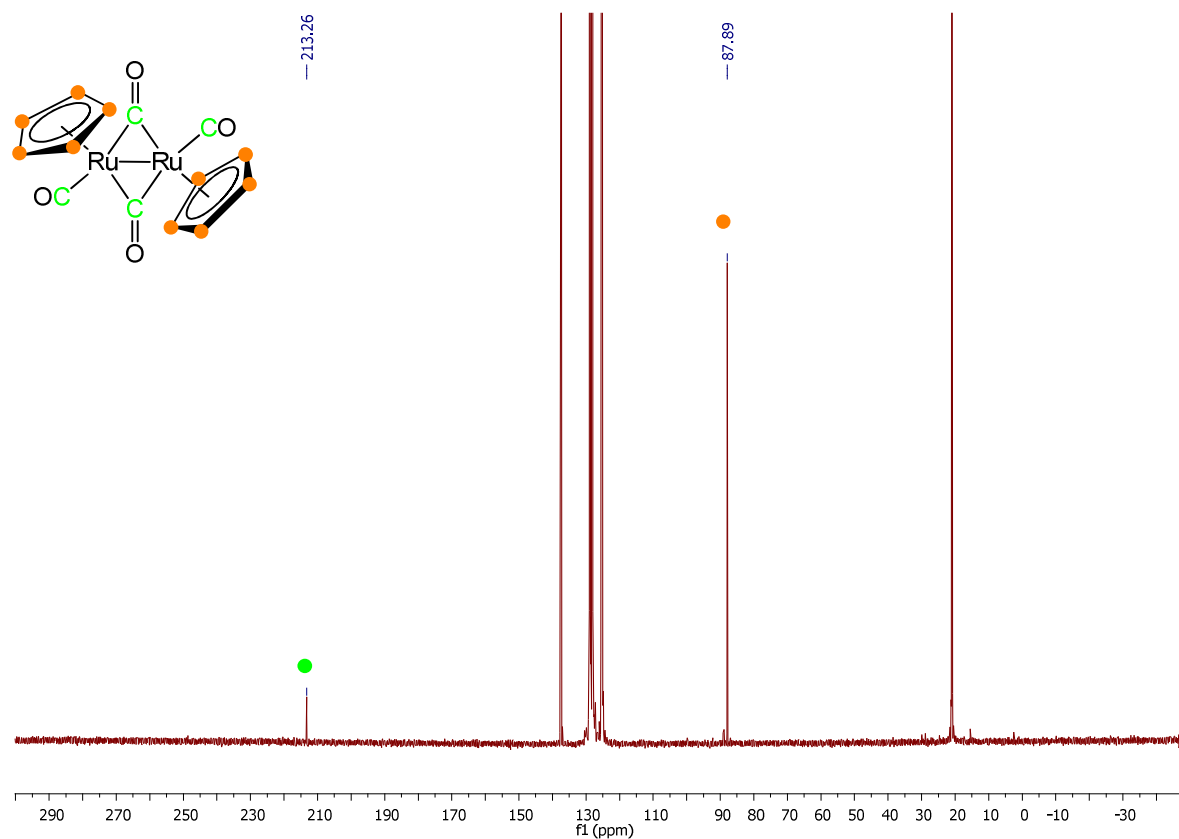
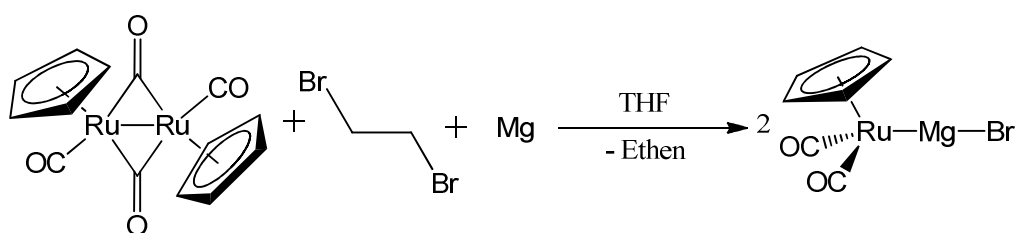


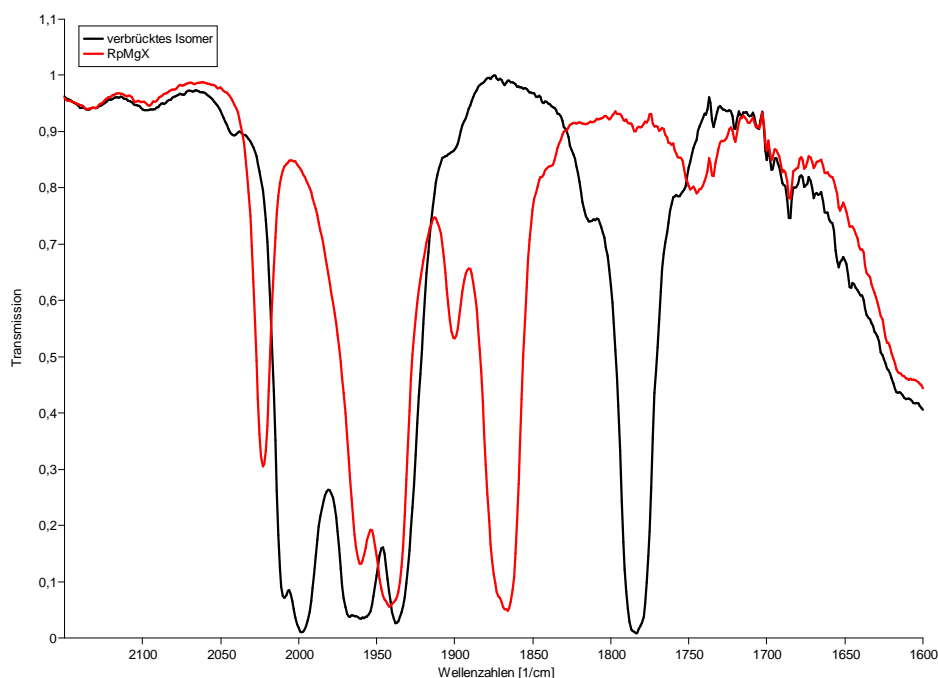
Abbildung 13:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des verbrückten Isomers von  $\text{Rp}_2$  in Toluol/ $\text{D}_2\text{O}$ .

### 3.2.2. Synthese von $\text{RpMgBr}$ / $\text{RpMgRp}$

Aufgrund der Tatsache, dass  $\text{Rp}_2$  in zwei verschiedenen Isomeren vorliegt kommt es zu Abweichungen bei der Synthese der Grignardderivate im Vergleich zum  $\text{Fp}_2$ . Das verbrückte Isomer reagiert analog zum  $\text{Fp}_2$  nach der *Burlitch* Methode (siehe Schema 18 und Abbildung 14).



Schema 18: Synthese von  $\text{RpMgBr}$  nach der *Burlitch* Methode.



**Abbildung 14:** IR-Spektrum von  $Rp_2$  (verbrückt) und  $RpMgBr$  in THF.

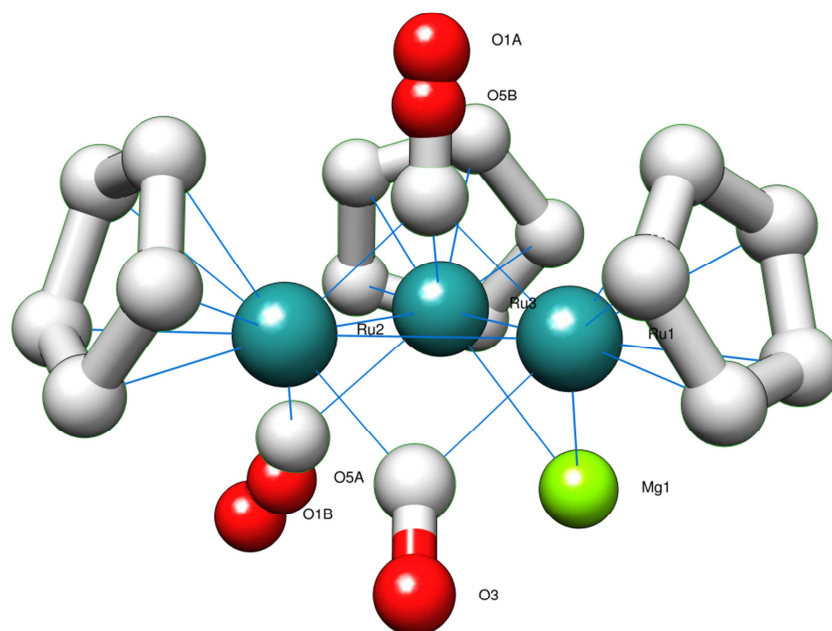
**Tabelle 4:** Vergleich der IR-Banden im Carbonylstreckschwingungsbereich von  $FpMgBr$  und  $RpMgBr$  in THF.

|                            |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| <b><math>FpMgBr</math></b> | 2014 | 1953 | 1923 | 1880 | 1859 | 1736 |
| <b><math>RpMgBr</math></b> | 2022 | 1961 | 1942 | 1900 | 1867 | 1745 |

Vergleicht man die charakteristischen Schwingungsbanden der Grignardverbindungen des Typs  $MpMgBr$  ( $Mp = Fp$  und  $Rp$ ) miteinander, so kann man eine Ähnlichkeit in der Bandencharakteristik erkennen. Des Weiteren sind auch die Intensitäten der IR-Banden nahezu ident. Man kann davon ausgehen, dass das verbrückte Isomer die Grignardverbindung des Typs  $RpMgBr$  bildet. Dies konnte jedoch noch nicht bestätigt werden, da keine geeigneten Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse gezüchtet werden konnten.

Beim unverbrückten Isomer kann ein anderes Verhalten beobachtet werden. Ohne eine Aktivierung des Magnesiums durch entweder Dibromethan oder Quecksilber kommt es zur Bildung einer Grignardverbindung (erkennbar durch die Verfärbung der Reaktions- bzw. Elektrolysenlösung). Da sich diese ohne Anwesenheit von Halogeniden bildet, kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall eine Verbindung des Typs  $RpMgRp$  gebildet wird. Jedoch konnten auch hier noch keine geeigneten Kristalle für eine Einkristallanalyse gewonnen werden, lediglich ein Nebenprodukt der Reaktion konnte kristallographisch nachgewiesen werden (Abbildung 15). Dieses Nebenprodukt ist wahrscheinlich auch für die Aktivierung des Magnesiums verantwortlich, dabei wird die Magnesiumoxidschicht durch

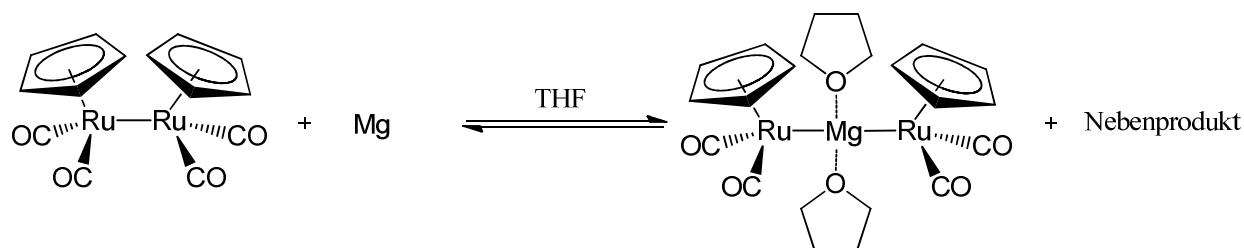
Reaktion entfernt und hoch aktives Magnesium gebildet. Ohne Aktivierung des Magnesiums wäre die Synthese in Anlehnung an die Methode nach *Vicker* nicht möglich (siehe Schema 19).



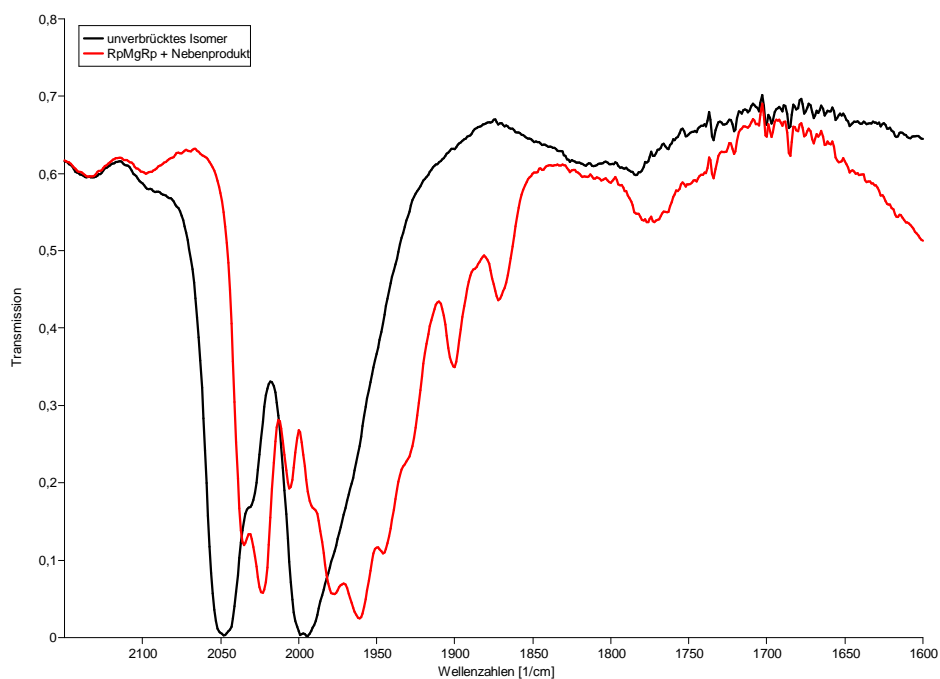
**Abbildung 15:** Nebenprodukt bei der Synthese von  $\text{RpMgRp}$  ausgehend vom unverbrückten Isomer.

In der Abbildung 15 kann man deutlich die Fehlordnung erkennen, welche durch den schnellen Austausch der Carbonylgruppe und des Sauerstoffatoms verursacht wird. Des Weiteren kann das Magnesium formal als Magnesiumoxid in diesem Rutheniumcluster angesehen werden.

Das Nebenprodukt und die  $\text{RpMgRp}$ -Spezies konnten auch mit Hilfe von spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten drei verschiedene Signale für die Cp-Liganden detektiert werden, eine bei 4,65 ppm, welche charakteristisch für die Rutheniummagnesiumverbindung ist und zwei Signale bei 5,57 und 5,54 ppm. Diese können dem Nebenprodukt zugeordnet werden. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum konnten drei Signale für die unterschiedlichen Cp-Liganden detektiert werden. Des Weiteren zeigt auch das IR-Spektrum deutliche Unterschiede im Vergleich zum IR-Spektrum des verbrückten Isomers (Abbildung 16).



**Schema 19:** Vermuteter Reaktionsmechanismus ausgehend vom unverbrückten Isomer.



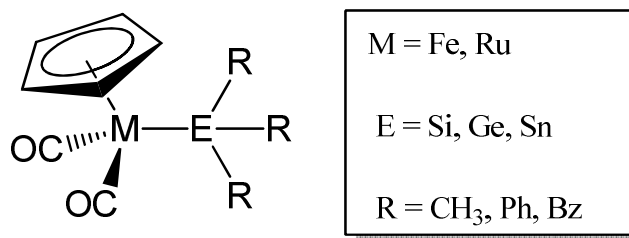
**Abbildung 16:** IR-Spektrum von Rp2 (unverbrückt) und RpMgRp in THF.

Jedoch wären weitere Versuche und Analysenmethoden notwendig um eine genaue Charakterisierung aller Verbindungen durchzuführen.

### 3.3. Ergebnisse der Elektrolyse

Basierend auf den am Institut durchgeführten Dissertationen wurden die Elektrolysen in einer ungeteilten Elektrolysenzelle mit Magnesium als Opferanode und einer Edelstahl Kathode durchgeführt. Als Elektrolyt wurde eine 0,2 molare Lösung von  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  in THF verwendet. Die Reaktionskontrolle wurde mittels IR-Spektroskopie durchgeführt.<sup>1,2</sup> Die Elektrolyse wurde immer erst beendet, wenn im Carbonylstreckschwingungsbereich die charakteristischen Banden der Ausgangsmaterialien verschwunden waren.

Die folgenden Produkte konnten mittels Säulenchromatographie isoliert werden:



**Schema 20:** Allgemeines Produktschema.

Im Zuge der Diplomarbeit wurde versucht  $Fp_2$  mit noch nicht eingesetzten Elektrophilen umzusetzen. Dies wurde durchgeführt um noch genauere Erkenntnisse über den Einfluss der Substituenten am Elektrophil zu erhalten. Hauptaugenmerk wurde jedoch auf die Synthese von neuen Rutheniumkomplexen gelegt, um die Eigenschaften dieser neuen Komplexe mit den Eisenderivaten zu vergleichen.

Des Weiteren wurde die Disubstitution von sterisch anspruchsvollen Dichlorsilanen untersucht, um zu klären ab welcher Substituentengröße am Silizium keine Disubstitution mehr vorliegt.

### 3.3.1 Charakterisierung der Fp- und Rp- Derivate

Um die Einflüsse verschiedener Substituenten am Eisen bzw. am Ruthenium weiter zu untersuchen wurden eine Reihe neuer Fp- und Rp- Derivate hergestellt. Die gesammelten Ergebnisse dieser Diplomarbeit und die Ergebnisse aus den Dissertationen von Susanna Neuhold und Helmut Fallmann werden in Tabelle 5 dargestellt. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, kann nun eine systematische Untersuchung (vor allem durch Cyclovoltammetrie) zum Einfluss von M, E und R (M = Fe und Ru; E = Si, Ge und Sn; R = H, Me, Ph und Bz) durchgeführt werden.

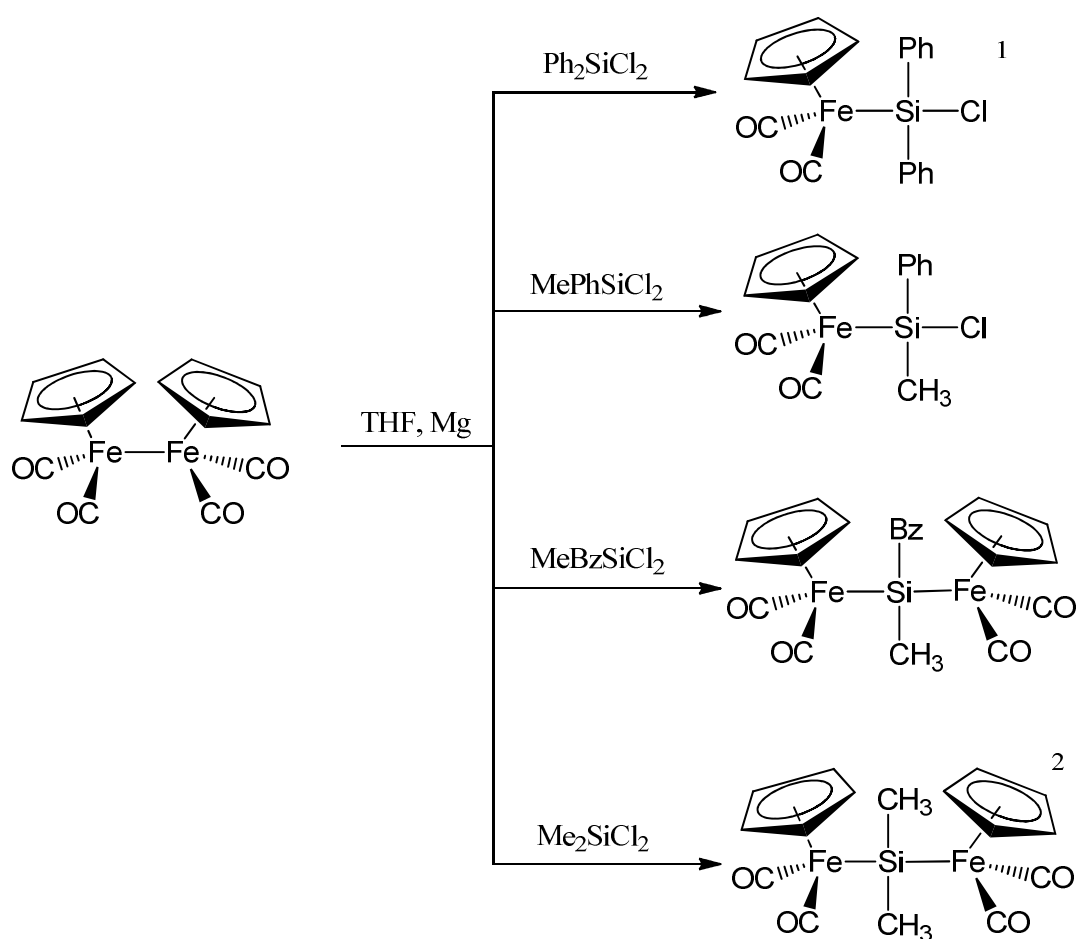
**Tabelle 5:** Charakterisierung der verschiedenen Fp- und Rp- Derivate via NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse. <sup>1,2</sup>

| Fp-Derivate  | $\delta^{29}\text{Si}_{\text{exp}}$ [ppm] <sup>a</sup> | Kristallsystem         | Fe-E <sub>exp</sub> [Å] | Rp-Derivate                            | $\delta^{29}\text{Si}_{\text{exp}}$ [ppm] <sup>a</sup> | Kristallsystem       | Ru-E <sub>exp</sub> [Å] |
|--|--|------------------------|-------------------------|--|--|----------------------|-------------------------|
| <b>FpSiMe<sub>2</sub>H</b> <sup>1</sup>                | 21,90  | hexagonal <sup>b</sup> | 2,3119                  |  |  |                      |                         |
| <b>FpSiMe<sub>3</sub></b> <sup>1</sup>                 | 41,06  | monoklin <sup>b</sup>  | 2,3164                  | <b>RpSiMe<sub>3</sub></b> <sup>1</sup> | 26,90  | triklin <sup>b</sup> | 2,4108                  |
| <b>FpSiMe<sub>2</sub>Ph</b> <sup>1</sup>               | 35,91  | monoklin               | 2,3199                  | <b>RpSiMe<sub>2</sub>Ph</b>            | 21,75  | monoklin             | 2,4142                  |
| <b>FpSiMePh<sub>2</sub></b> <sup>1</sup>               | 35,10  | orthorohmbisch         | 2,3263                  | <b>RpSiMePh<sub>2</sub></b>            | 22,49  | orthorohmbisch       | 2,4070                  |
| <b>FpSiPh<sub>3</sub></b> <sup>1</sup>                 | 36,31  | monoklin               | 2,3289                  | <b>RpSiPh<sub>3</sub></b>              | 23,79  | triklin              | 2,4122                  |
| <b>FpSiMe<sub>2</sub>Bz</b>                            | 43,18  | monoklin               | 2,3365                  |  |  |                      |                         |
| <b>FpSi<sub>2</sub>Me<sub>5</sub></b> <sup>1</sup>     | 16,2; -11,5  | monoklin               | 2,3412                  |  |  |                      |                         |
| <b>FpSi<sub>6</sub>Me<sub>11</sub></b> <sup>1</sup>    | -15,2; -29,8; -40,4; -43,1                             | monoklin               | 2,3592                  |  |  |                      |                         |
| <b>FpSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> <sup>2</sup> | -5,3; -83,1  | monoklin               | 2,3984                  |  |  |                      |                         |
| <b>FpSiMe<sub>2</sub>Fp</b> <sup>1</sup>               | 98,5   |                        |                         |  |  |                      |                         |
| <b>FpSiMePhCl</b>                                      | 77,4   |                        |                         |  |  |                      |                         |
| <b>FpSiPh<sub>2</sub>Cl</b> <sup>2</sup>               | 71,1   |                        |                         |  |  |                      |                         |
| <b>FpSiMeBzFp</b>                                      | 98,0   |                        |                         |  |  |                      |                         |
| <b>FpGePh<sub>3</sub></b> <sup>1</sup>                 |  | monoklin               | 2,3748                  | <b>RpGePh<sub>3</sub></b>              |  | triklin              | 2,4771                  |
| <b>FpSnPh<sub>3</sub></b> <sup>1</sup>                 | $\delta^{119}\text{Sn}$ : 63,3 [ppm]                   | monoklin               | 2,5330                  | <b>RpSnPh<sub>3</sub></b>              | $\delta^{119}\text{Sn}$ : 21,79 [ppm]                  | triklin              | 2,6276                  |

<sup>a</sup> NMR in THF/Toluol; D<sub>2</sub>O<sup>b</sup> Einkristallstrukturanalyse mit OHCD- (optical heating and crystallization device) Laser durchgeführt

### 3.4. Disubstitution von $Fp_2$ an Dichlorsilanen

Um zu klären, ob eine Disubstitution von sterisch anspruchsvollen Silanen mit  $Fp_2$  prinzipiell möglich ist, wurden verschiedene Dichlorsilane mit  $Fp_2$  umgesetzt. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine mögliche Disubstitution stark von der sterischen Situation der beiden alpha-Kohlenstoffatome des Siliziums abhängt. Sobald einer dieser Kohlenstoffatome mehr als zwei Kohlenstoffatome als Nachbarn besitzt findet keine Disubstitution mehr statt. Es kommt lediglich zur Monosubstitution mit geringen Ausbeuten. (siehe Schema 21)



**Schema 21:** Umsetzung von Dichlorsilanen mit  $Fp_2$  [1 aus Dissertation von H. Fallmann entnommen, 2 aus Dissertation von S. Neuhold entnommen].

Eine photochemische Umlagerung der Verbindung  $FpSiMeBzFp$  wie bei  $FpSiMe_2Fp$  wurde nicht beobachtet, da immer unter Lichtausschluss gearbeitet wurde. Jedoch kann diese Umlagerung nicht ausgeschlossen werden.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Arbeitstechnik und Analysemethoden

#### 4.1.1. Allgemeines

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der synthetisierten Verbindungen und Ausgangsmaterialien gegenüber Wasser und Sauerstoff wurde die Standard-Schlenk Technik angewendet. Als Inertgas wurde Stickstoff (5,0, Fa, ASW), der mit Phosphorpentoxid getrocknet wurde, verwendet. Die Reaktionsapparaturen wurden nach dem Aufbau evakuiert und mit einer Heatgun ausgeheizt und anschließend mit Inertgas belüftet. Die Schliffe wurden mit Teflon der Fa. Markel gefettet. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden direkt von der Lösungsmitteltrocknungsanlage, welche die Lösungsmittel über Ionenaustauschverfahren trocknet, abgefüllt. Einzig Tetrahydrofuran wurde mit Calciumhydrid nachgetrocknet. Die Leitsalze wurden in der Reinheit für elektrochemische Zwecke gekauft und zusätzlich zur weiteren Trocknung für mehrere Stunden im Vakuum erwärmt.

#### 4.1.2. Analysen

Die Infrarotspektren wurden mit dem Perkin Elmer 883 Gitterspektrometer aufgezeichnet. Dabei wurden die flüssigen Proben in eine Messzelle gefüllt und anschließend vermessen. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet.

Die Messungen der NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines 300 MHz-Geräts der Fa. Varian ( $^1\text{H}$ : 300 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75.5 MHz,  $^{29}\text{Si}$ : 59.6 MHz,  $^{119}\text{Sn}$ : 111.9 MHz) durchgeführt. Als interner Standard wurde TMS und als externer Standard wurden deuterierte Lösungsmittel verwendet. Abhängig von der Probe wurden verschiedene INEPT (insensitive nuclei enhanced by polarization transfer<sup>28</sup>) Pulssequenzen angewendet.

Eine weitere Identifizierung der Produkte erfolgte durch gaschromatographische Messungen. Dabei wurde ein GC-MS der Fa. Agilent, welches aus einem 7890A GC System und einem 5975C VL MSD System besteht, verwendet. Das GC hat eine Polysiloxansäule mit einer Länge von 30 m, einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einem Film von 0,25  $\mu\text{m}$ .

Für die Elektrolysen wurde ein Ultraschallgerät des Typs SONOREX DIGITEC DT 255 verwendet, welches eine Ultraschall-Spitzenleistung von 640 Watt besitzt.

Alle Kristalle welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus einem Schlenkkolben unter Stickstoffgegenstrom entnommen und sofort mit einer Schicht von

<sup>28</sup> Helmer, B. J.; West, R.; Organometallics 1 (1982) 877-879



Silikonöl bedeckt. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde der Kristall auf einer Glasfaser montiert und mit einem Bruker APEX II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor (Mo/K- $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) vermessen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde angewandt durch die Verwendung von SADABS.<sup>29,30</sup>

Die Strukturen wurden entweder mit der Benutzung von direkten Methoden oder mit der Patterson Option in SHELXS gelöst. Verfeinert wurden die Strukturen durch „ein full-matrix least-squares“-Verfahren mit SHELXS.<sup>31</sup>

Die Raumgruppenbestimmung und die Strukturlösungen wurden mit Hilfe von PLATON evaluiert.<sup>32</sup> Kein Wasserstoffatom wurde anisotropisch verfeinert. Wasserstoffatome wurden an den für sie berechneten Position fixiert, dabei werden die Bindungslängen und Winkel bei Standardbedingungen angenommen.

### 4.1.3. Verwendete Elektroden

#### Magnesium-Anode

Ein Magnesiumstab mit dem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 30 cm wurde als Opferanode verwendet. Die Elektrodenoberfläche wurde mit Hilfe eines wasserfesten Schleifpapiers aktiviert und mit Zellulose getrocknet. Die trockene und glänzende Elektrode wurde anschließend so schnell wie möglich in die Elektrolysenzelle verbaut. Der Magnesiumstab wurde direkt kontaktiert.

#### Edelstahl-Kathode

Als Edelstahlkathode wurde ein V4A-Stahlblech verwendet welches eine der Zellen-dimensionen angepasste Zylinderform hat. Die Form der Kathode gewährleistet eine gleichförmige Potentialverteilung. Die Stromzuleitung besteht ebenfalls aus einem V4A-Draht.

#### Elektrolysenbedingungen

Alle Elektrolysen wurden in der galvanostatischen Variante durchgeführt. Dabei wurde die Stromstärke auf einen genauen Wert fixiert und die Spannung regulierte sich auf den Wert der am leichtesten reduzierbaren Spezies. Diese Methode kann ohne Refernzelektrode durchgeführt werden. Außerdem kann die Stromausbeute mit Hilfe dieser Methode leicht

<sup>29</sup> R. H. Blessing; ActaCrystallogr. A 51 (1995) 33-38

<sup>30</sup> G. M. Sheldrick; SADABS, Version 2.10, Siemens Area Detector Correction, Universität Goettingen, Germany (2003)

<sup>31</sup> G. M. Sheldrick; Version 6.1, Bruker AXS, Inc., Madison, WI (2002)

<sup>32</sup> A. L. Spek; J. Appl. Crystallogr. 36 (2003) 7

berechnet werden. Die theoretische Ausbeute kann mit Hilfe der Faraday-Gleichung beschrieben werden:

$$m = \frac{M \times I \times t}{z \times F}$$

m.....Masse [g]

M.....Molmasse [g/mol]

I.....Stromstärke [A]

t.....Zeit[s]

F.....Faradaykonstante= 96485.3399 [C/mol=As/mol]

Mit der gleichen Gleichung kann auch die notwendige Zeit für die Umsetzung des Startmaterials berechnet werden.

#### 4.1.4. Elektrolysenzelle

Als Elektrolysenzelle wurde eine ungeteilte Elektrolysenzelle ohne Ionenaustauschmembran eingesetzt (Abbildung 17).

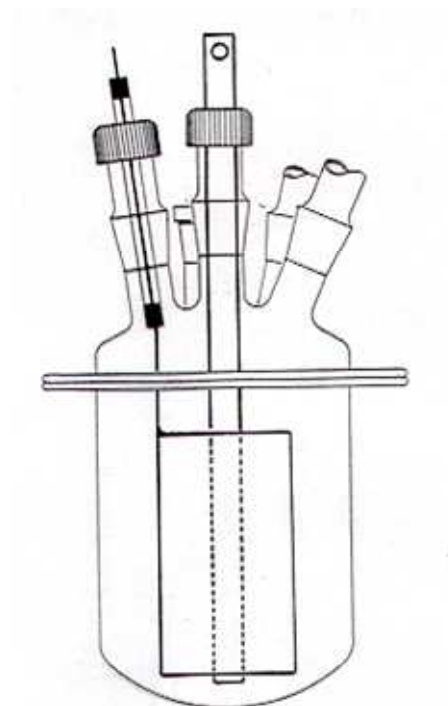


Abbildung 17: Ungeteilte Elektrolysenzelle<sup>1</sup>.

#### 4.1.5. Durchführung einer Elektrolyse

In einem Siloxenkolben werden 0,6 g  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  unter Vakuum mehrmals mit der Heatgun so erwärmt, dass das Salz schmilzt. Anschließend werden 80 mL trockenes THF zugegeben und bis zum vollständigen Lösen gerührt. Alternativ kann das Salz auch mittels Ultraschall gelöst werden. Danach werden  $\text{Rp}_2$  oder  $\text{Fp}_2$  und das entsprechende Chlorsilan im Molverhältnis 1:2 zugegeben und gelöst. Die ungeteilte Zelle wird mit einer Edstahlkathode und in der Mitte mit einer Magnesiumanode und zusätzlich mit einem Stopfen, einem Übergluckler und einem Siloxenhahn aufgebaut. Die Zelle wird 3x mit der Heatgun unter Stickstoffstrom ausgeheizt. Danach wird die Elektrolysenlösung im Stickstoffgegenstrom in die Zelle eingefüllt. Die Zelle wird an das Ultraschallbad gehängt und aktiviert. Das Ultraschallbad wird während der Reaktion allmählich warm. Daher wird das Ultraschallbad mit Hilfe einer Kühlspirale gekühlt. Anschließend wird die Elektrolyse bei einer Stromstärke von 30 mA gestartet. Am Beginn der Elektrolyse kommt es zu einem leichten Anstieg der Spannung, welche aber nach einer halben Stunde konstant bleibt. Steigt die Spannung über 75 V wird die Elektrolyse für ein bis zwei Stunden gestoppt und anschließend wieder gestartet. Die Reaktionskontrolle wird mittels IR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei werden alle halben Stunden IR-Spektren von der Reaktionslösung aufgenommen. Der Verlauf der Elektrolyse kann am Verschwinden der Bande der verbrückenden COs bei  $1784\text{ cm}^{-1}$  kontrolliert werden. Nach der Elektrolyse wird die dunkelbraune Reaktionslösung aufgearbeitet.

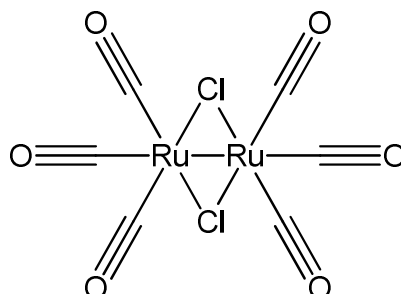
#### 4.1.6. Aufarbeitung

Die Elektrolysenlösung wird in einem ausgeheizten Kolben überführt und mittels ausgeheizter Kondensationsbrücke wird das Lösungsmittel entfernt. Der Feststoff wird mit 80 mL Toluol trocken versetzt und über Nacht gerührt. Mit Hilfe einer Umkehrfritte, welche mit Celite beschickt ist, werden die Salze abgetrennt. Es bleibt ein dunkelbrauner Rückstand auf der Celite zurück. Anschließend wird eine Säule mit Y-Stück, Siloxenhahn und Stopfen vorbereitet. Es wird etwas Glaswolle mit einem Glasstab in die Säule gegeben und diese dann mit Seesand fixiert. Die Säule wird mit Kieselgel trocken in Toluol trocken gepackt. Dabei ist es wichtig, dass das Kieselgel im Trockenschrank gelagert wird und anschließend mit Hilfe eines Heizpilzes im Vakuum für mindestens eine Stunde getrocknet wird. Die Reaktionslösung wird auf ca. 20 mL eingeeengt und mittels Spritze auf die Säule überführt. Dort wird dann die Lösung in die Säule gesaugt, indem Toluol abgelassen wird. Danach wird vorsichtig mit Toluol gesäult. Das Toluol wird bis zur Produktfraktion wieder verwendet. Das gewünschte Produkt ist klar an der orangen Farbe zu erkennen. Danach wird das Produkt

durch Abdampfen des Lösungsmittels eingeengt und zum Kristallisieren in den Tiefkühlschrank gegeben.

## 4.2. Konventionelle Synthesen

### 4.2.1. Synthese von Bis[ $\mu$ -chloro-tricarbonylruthenium]



Einsatzmengen:

|               | RuCl <sub>3</sub> *n H <sub>2</sub> O | Ameisensäure (100 %) | Salzsäure (37 %) |
|---------------|---------------------------------------|----------------------|------------------|
| m [g]         | 24,90                                 | 305                  | 238              |
| M [g/mol]     | 207,43                                | 46,03                | 36,46            |
| n [mmol]      | 120                                   | 6,6                  | 2,4              |
| $\rho$ [g/mL] |                                       | 1,22                 | 1,19             |
| V [mL]        |                                       | 250                  | 200              |

Durchführung:

In eine Reaktionsapparatur bestehend aus Rückflusskühler und 1L-Rundkolben werden 24,9 g (0,120 mol) RuCl<sub>3</sub>\*nH<sub>2</sub>O zusammen mit 250 mL 100%iger HCOOH und 200 mL 37%iger HCl gegeben und für drei Tage mittels Heizpilz erhitzt. Die sehr dunkle, braune Lösung wird über Nacht klar, orange und nach drei Tagen orangegelb. Zur Überprüfung der Reaktion wird eine kleine Menge der Reaktionslösung entnommen, getrocknet und ein IR-Spektrum in Nujol aufgenommen. Die Säuren werden anschließend am Rotavapor bei 55°C und 50 mbar und die Restfeuchtigkeit an der Ölschieberpumpe entfernt. Danach wird das Produkt in 300 mL THF aufgenommen und über Nacht mit Natriumsulfat (NaSO<sub>4</sub>) getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des NaSO<sub>4</sub> wird die Lösung mittels Kondensationsbrücke eingeengt und das THF-Addukt mit n-Heptan ausgefällt. Dabei fällt kein Niederschlag aus, sondern es bildet sich ein Phasengemisch. Nach weiterer Zugabe von n-Heptan fällt gelber Niederschlag aus, welcher mittels Glasfritte abgetrennt wird. Eine weitere Reinigung wird durch Waschen des Niederschlags mit kaltem THF erreicht. Es entsteht ein feinkristalliner weißer Niederschlag. Dieser Vorgang wird vier Mal wiederholt und die Produkte gesammelt, wobei spätere

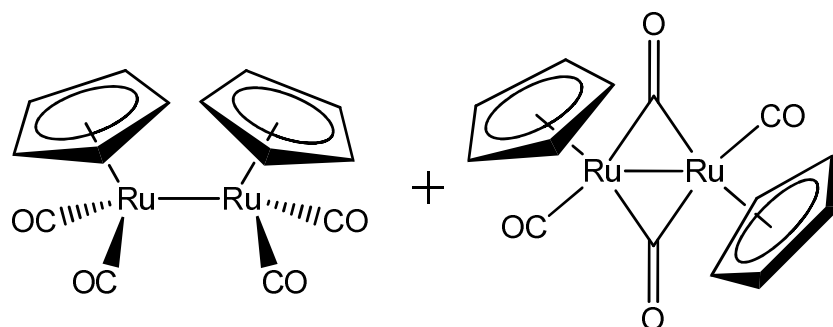
Fractionen eine leichte Grünfärbung aufweisen. Die Gesamtausbeute an  $[\text{RuCl}_2\text{CO}_3]_2$  beträgt 31,48 g (71,4 mmol).

**Ausbeute:** 31,48 g (59,4 % der Theorie)

**IR-Spektroskopie (THF):**  $\nu_{\text{CO}} = 2127 \text{ cm}^{-1}, 2050 \text{ cm}^{-1}, 1968 \text{ cm}^{-1}$

**IR-Spektroskopie (Nyol):**  $\nu_{\text{CO}} = 2141 \text{ cm}^{-1}, 2047 \text{ cm}^{-1}$

#### 4.2.2. Synthese von Bis(cyclopentadienyldicarbonylruthenium) $[\text{Rp}_2]$



Einsatzmengen:

|               | $[\text{RuCl}_2\text{CO}_3]_2$ | Natriumcyclopentadienyl-Lösung (2 M in THF) |
|---------------|--------------------------------|---|
| m [g]         | 4,8                            | 1,4   |
| M [g/mol]     | 441,11                         | 88,08                                       |
| n [mmol]      | 10,9                           | 16,3  |
| $\rho$ [g/mL] |                                | 0,94  |
| V [mL]        |                                | 8,2   |

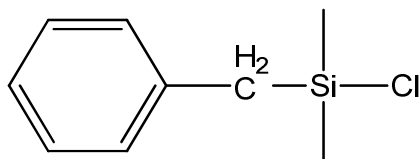
Durchführung:

In eine Reaktionsapparatur bestehend aus einem 250 mL Dreihalskolben, einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler werden 4,8 g  $[\text{RuCl}_2\text{CO}_3]_2$  (10,9 mmol) in 120 mL THF gelöst. Mittels Tropftrichter werden zu der zitronengelben Lösung 8,2 ml einer NaCp-Lösung (2,0 M in THF) langsam zugegeben und über Nacht refluxiert. Die Anfangs tiefrote Lösung wird rasch heller und färbt sich orange. Die Reaktionskontrolle wird mittels IR-Spektroskopie durchgeführt. Nach Abkondensation des THF am Rotationsverdampfer erhält man einen

orange-roten Niederschlag der in Toluol aufgenommen wird. Mittels Umkehrfritte werden die Reaktionsrückstände und Salze abgetrennt. Anschließend wird das Lösungsmittel auf ein Volumen von 30 mL Toluol aufkonzentriert. Zur weiteren Reinigung wird über Kieselgel (trocken) gesäult. Als Laufmittel wird Toluol verwendet. Dabei können zwei orange-gelbe Fraktionen isoliert werden. Bei der ersten Fraktion handelt es sich um das verbrückte Rp<sub>2</sub>-Isomer. Um das unverbrückte Isomer isolieren zu können muss das Laufmittel gewechselt werden, da aufgrund des Polaritätsunterschieds das unverbrückte Isomer auf dem Kieselgel adsorbiert. Als zweites Laufmittel wird THF verwendet. Die erhaltenen Isomere sind luftstabil. In Lösung kommt es aber zu einer lichtinduzierten Zersetzung. Zur Umkristallisation können Heptan für beide Isomere und kalter Diethylether für das verbrückte Isomer verwendet werden. Die jeweilige Ausbeute an einem Isomer hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab. Je länger auf Rückfluss erhitzt wird, desto mehr verbrücktes Isomer wird erhalten.

|   |   |                                       |                 |
|---|---|---------------------------------------|-----------------|
| <b>Ausbeute:</b>  | 3,2 g (66,2 % der Theorie)                                      |                                       |                 |
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b> (in Toluol, D <sub>2</sub> O)[ppm]:  | 4,66 (s, 5H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )                    |                                       | nicht verbrückt |
|   | 4,98 (s, 5H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )                    |                                       | verbrückt       |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b> (in Toluol, D <sub>2</sub> O)[ppm]: | 197,0 (Ru-CO)   | 87,0 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) | nicht verbrückt |
|   | 213,3 (Ru-CO)   | 87,9 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) | verbrückt       |
| <b>IR-Spektroskopie</b> (THF):                                | ν <sub>CO</sub> = 2048 cm <sup>-1</sup> , 1996 cm <sup>-1</sup> |                                       | nicht verbrückt |
|   | ν <sub>CO</sub> = 1962 cm <sup>-1</sup> , 1784 cm <sup>-1</sup> |                                       | verbrückt       |

### 4.2.3. Synthese von Benzyl dimethylchlorosilan



Einsatzmengen:

|               | Benzylchlorid | Dimethyldichlorsilan | Magnesium |
|---------------|---------------|----------------------|-----------|
| m [g]         | 13,71         | 13,97                | 3,42      |
| M [g/mol]     | 126,58        | 129,06               | 24,31     |
| n [mmol]      | 108,28        | 108,28               | 140,80    |
| $\rho$ [g/mL] |               | 1,06                 |           |
| V [mL]        |               | 13,18                |           |

Durchführung:

#### 1. Stufe, Darstellung der Grignardverbindung:

In eine trockene Reaktionsapparatur bestehend aus Dreihalskolben, Tropftrichter, Rückflusskühler und Überglucker werden 3,42 g [140,80 mmol] Magnesium unter Stickstoffgegenstrom eingebracht und anschließend 100 mL trockener Diethylether zugegeben. In den Tropftrichter werden 13,71 g [108,28 mmol] von Benzylchlorid und weiter 25 mL des Ethers eingebracht und vermischt. Anschließend wird etwa 10 % dieses Gemisches zum Magnesium/Diethylether Gemisch zugetropft. Um die Reaktion zu starten wird die Reaktionssuspension mittels Heatgun erwärmt. Der Start der Reaktion ist durch eine leichte Trübung und starke Wärmeentwicklung gekennzeichnet. Die Zutropfgeschwindigkeit wird so gewählt, dass das Reaktionsgemisch auf Rückflusstemperatur bleibt. Nach beendeter Zugabe wird noch zwei Stunden auf Rückflusstemperatur gehalten.

#### 2. Stufe, Darstellung von Benzyl dimethylchlorosilan:

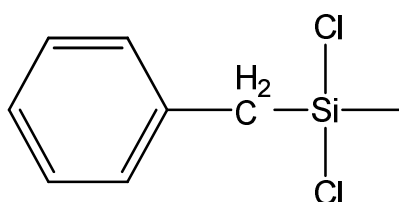
Die in der ersten Stufe erhaltene Grignardlösung wird auf 0°C gekühlt, in einen Tropftrichter überführt und tropfenweise einer Lösung von Dimethyldichlorsilan und 50 mL trockenem Diethylether zugegeben. Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus ( $\text{MgCl}_2$ ). Nach der Zugabe von 50 mL Heptan werden die entstandenen Salze mit Hilfe der Umkehrfritte entfernt und das Lösungsmittel am

Rotavapor abgezogen. Die weitere Reinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation bei 0,24 mbar (Kopftemperatur 31 °C).

**Ausbeute:** 11,3 g (56,5 % der Theorie)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (in Substanz,  $\text{D}_2\text{O}$ )[ppm]: 27,28

#### 4.2.4. Synthese von Benzylmethyldichlorsilan



Einsatzmengen:

|           | Benzylchlorid | Methyltrichlorsilan | Magnesium |
|-----------|---------------|---------------------|-----------|
| m [g]     | 4,85          | 5,70                | 1,40      |
| M [g/mol] | 126,58        | 149,48              | 24,31     |
| n [mmol]  | 38,32         | 38,13               | 57,59     |

Durchführung:

##### 1. Stufe, Darstellung der Grignardverbindung:

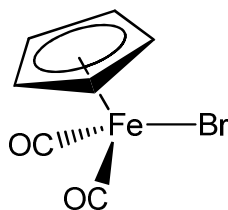
In eine trockene Reaktionsapparatur bestehend aus Dreihalskolben, Tropftrichter, Rückflusskühler und Überglucker werden 1,40 g [57,59 mmol] Magnesium unter Stickstoffgegenstrom eingebracht und anschließend 100 mL trockener Diethylether zugegeben. In den Tropftrichter werden 4,85 g [38,32 mmol] von Benzylchlorid und weiter 25 mL des Ethers eingebracht und vermischt. Anschließend wird etwa 10 % dieses Gemisches zum Magnesium/Diethylether Gemisch zugetropft. Um die Reaktion zu starten wird die Reaktionssuspension mittels Heatgun erwärmt. Der Start der Reaktion ist durch eine leichte Trübung und starke Wärmeentwicklung gekennzeichnet. Die Zutropfgeschwindigkeit wird so gewählt, dass das Reaktionsgemisch auf Rückflusstemperatur bleibt. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde auf Rückflusstemperatur gehalten.



## 2. Stufe, Darstellung von Benzylmethyldichlorsilan:

Die in der ersten Stufe erhaltene Grignardlösung wird auf 0°C gekühlt, in einen Tropftrichter überführt und tropfenweise einer Lösung von Methyltrichlorsilan und 50 mL trockenem Diethylether zugegeben. Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus ( $\text{MgCl}_2$ ). Nach der Zugabe von 50 mL Heptan werden die entstandenen Salze mit Hilfe der Umkehrfritte entfernt und das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen. Die weitere Reinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation bei 0,04 mbar (Kopftemperatur 30 °C).

|   |  |
|---|--|
| <b>Ausbeute:</b>  | 4,10 g (52,4 % der Theorie)                            |
| <b><math>^{29}\text{Si}</math>-NMR (in Substanz, <math>\text{D}_2\text{O}</math>)[ppm]:</b> | 27,27  |
| <b>GC/MS:</b>   | 204 ( $\text{M}^+$ ), 113 ( $\text{M}^+$ -Bz), 91 (Bz) |

4.2.5. Synthese von Dicarbonsylcyclopentadienyleisenbromid ( $\text{FpBr}$ )<sup>33</sup>

Einsatzmengen:

|               | $\text{Fp}_2$ | $\text{Br}_2$ |
|---------------|---------------|---------------|
| m [g]         | 5,40          | 2,56          |
| M [g/mol]     | 353,93        | 159,80        |
| n [mmol]      | 15,28         | 16,02         |
| $\rho$ [g/mL] |               | 3,12          |
| V [mL]        |               | 0,82          |

Durchführung:

Zu einer Lösung von  $\text{Fp}_2$  [5,40 g, 15,28 mmol] in 150 mL  $\text{CHCl}_3$  wird eine Lösung von  $\text{Br}_2$  [2,56 g, 16,02 mmol] in 30 mL  $\text{CHCl}_3$  langsam bei 0°C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung für eine weitere halbe Stunde gerührt und dann in einen Schütteltrichter

<sup>33</sup>Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, (ed. Herrmann, W.A.), Thieme; 8 (1997) 107-109

transferiert. Anschließend wird die organische Phase 3 Mal mit 150 mL einer 10%igen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und einmal mit 100 mL reinem  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert. Die organische Phase wird nun mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die rot-braunen Kristalle werden auf einen Büchnertrichter gegeben und mit Pentan gewaschen. Der rot-braune Feststoff wird anschließend im Hochvakuum getrocknet. Eine Umkristallisation von  $\text{CHCl}_3$ /Pentan (1:5) liefert ein analytisch reines Produkt.

**Ausbeute:** 3,82 g (48,7 % der Theorie)

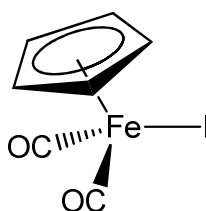
**IR-Spektroskopie (THF):**  $\nu_{\text{CO}}=2043 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1998 \text{ cm}^{-1}$

**$^{13}\text{C}$ -NMR (in THF,  $\text{D}_2\text{O}$ ) [ppm]:** 85,34 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )

213,34 (Fe-CO)

**$^1\text{H}$ -NMR (in THF,  $\text{D}_2\text{O}$ ) [ppm]:** 5,24 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )

#### 4.2.6. Synthese von Dicarbonylcyclopentadienyleiseniodid (FpI) <sup>33</sup>



Einsatzmengen:

|           | Fp <sub>2</sub> | I <sub>2</sub> |
|-----------|-----------------|----------------|
| m [g]     | 5,40            | 4,50           |
| M [g/mol] | 353,93          | 253,81         |
| n [mmol]  | 15,28           | 17,73          |

Durchführung:

Fp<sub>2</sub> [5,40 g, 15,28 mmol] und I<sub>2</sub> [4,50 g, 17,73 mmol] in 100 mL  $\text{CHCl}_3$  werden in einem 250 mL Einhalskolben für 30 Minuten auf Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die kalte Reaktionslösung in einen Schütteltrichter transferiert. Die organische Phase wird 3 Mal mit 50 mL einer 15%igen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und einmal mit 100 mL reinem  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert. Die organische Phase wird nun mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die schwarzen Kristalle werden auf einen Büchnertrichter gegeben und mit

Pentan gewaschen. Die anschließende Trocknung unter Hochvakuum liefert ein reines Produkt.

**Ausbeute:** 6,70 g (68 % der Theorie)

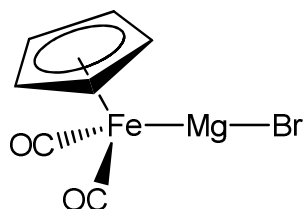
**IR-Spektroskopie (THF):**  $\nu_{\text{CO}}=2035 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1992 \text{ cm}^{-1}$

**$^{13}\text{C-NMR}$  (in THF,  $\text{D}_2\text{O}$ ) [ppm]:** 84,83 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )

214,13 (Fe-CO)

**$^1\text{H-NMR}$  (in THF,  $\text{D}_2\text{O}$ ) [ppm]:** 5,27 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )

#### 4.2.7. Synthese von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenmagnesiumbromid (FpMgBr)



##### 4.2.7.1. Methode A <sup>14</sup>

Einsatzmengen:

|               | Fp <sub>2</sub> | Magnesium | Dibromethan |
|---------------|-----------------|-----------|-------------|
| m [g]         | 0,71            | 0,24      | 0,38        |
| M [g/mol]     | 353,93          | 24,31     | 187,86      |
| n [mmol]      | 2,00            | 9,87      | 2,02        |
| $\rho$ [g/mL] |                 |           | 2,18        |
| V [mL]        |                 |           | 0,17        |

Durchführung:

In eine trockene Reaktionsapparatur bestehend aus Dreihalskolben, Siloxenhahn, Rückflusskühler und Überglucker werden 0,24 g [9,87 mmol] Magnesium und 0,71 g [2,00 mmol] von Fp<sub>2</sub> unter Stickstoffgegenstrom eingebracht und anschließend in 100 mL trockenes THF gelöst. Anschließend werden 0,38 g [2,02 mmol] Dibromethan (getrocknet mit Phosphorpentoxid) zur Reaktionslösung zugegeben und auf Rückfluss erhitzt. Reaktionskontrolle wird mittels IR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei werden alle halben Stunden IR-Spektren von der Reaktionslösung aufgenommen. Der Verlauf der Reaktion kann am Verschwinden der verbrückten CO-Schwingungsbande bei  $1784 \text{ cm}^{-1}$  kontrolliert werden.

Nach 15 Stunden Rückfluss konnte die CO-Schwingungsbande bei  $1784\text{ cm}^{-1}$  noch detektiert werden, deshalb werden weitere 0,5 Äquivalente Dibrommethan zugegeben und für weitere 5 Stunden auf Rückfluss erhitzt. Jedoch konnte auch durch diese Zugabe die Reaktion nicht vervollständigt werden. Danach werden 5 mL der Reaktionslösung entnommen, eingengt und mit Hilfe der NMR-Spektroskopie charakterisiert. Der Reaktionslösung werden ohne weitere Reinigungsschritte 0,35 g [3,22 mmol]  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bei  $0^\circ\text{C}$  zugetropft. Reaktionskontrolle erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Nach 30 Minuten hat sich die gesamte Grignardverbindung umgesetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung wässrig aufgearbeitet. Dabei wird die Reaktionslösung mit 50 mL gesättigter und entgaster Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Danach werden 25 mL Diethylether zugegeben um eine bessere Phasenseparation zu gewährleisten. Die organische Phase wird anschließend noch zwei Mal mit gesättigter und entgaster Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet. Die Lösungsmittel wurden mittels reduzierten Druck entfernt. Das dunkelbraune Öl wurde anschließend in Dichlormethan aufgenommen und im NMR charakterisiert.

#### 4.2.7.2. Methode B

Einsatzmengen:

|           | FpBr   | Magnesium |
|-----------|--------|-----------|
| m [g]     | 0,71   | 0,24      |
| M [g/mol] | 353,93 | 24,31     |
| n [mmol]  | 2,00   | 9,87      |

Durchführung:

In eine trockene Reaktionsapparatur bestehend aus Siloxenkolben und Überglucker werden 0,24 g [9,87 mmol] Magnesium und 0,71 g [2,00 mmol] von FpBr unter Stickstoffgegenstrom eingebracht und anschließend in 100 mL trockenes THF gelöst. Der Beginn der Reaktion ist an der Verfärbung und Erwärmung der Reaktionslösung zu erkennen. Reaktionskontrolle wird mittels IR-Spektroskopie durchgeführt. Nach 30 Minuten ist der Umsatz nahezu quantitativ. Der Verlauf der Reaktion kann am Verschwinden der verbrückten CO-Schwingungsbande bei  $1784\text{ cm}^{-1}$  kontrolliert werden. Danach werden 5 mL der Reaktionslösung entnommen, eingengt und mit Hilfe der NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die verbleibende Reaktionslösung wird auf ca. 20 mL THF eingengt und bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Dabei konnten geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse gesammelt werden.

**IR-Spektroskopie** (THF):  $\nu_{\text{CO}}=2013 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1953 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1880 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $\nu_{\text{CO}}=1739 \text{ cm}^{-1}$

**$^{13}\text{C}$ -NMR**(in THF,  $\text{D}_2\text{O}$ ) [ppm]: 77,02 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )  
 228,7 (Fe-CO)

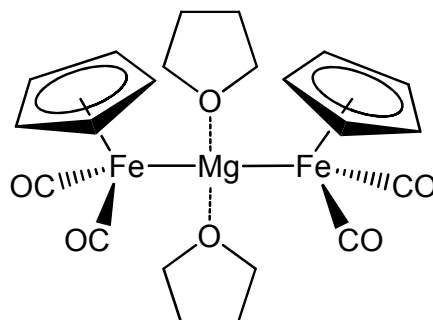
**$^1\text{H}$ -NMR**(in THF,  $\text{D}_2\text{O}$ ) [ppm]: 4,43 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )

**FpSiMe<sub>3</sub>:**

**$^{29}\text{Si}$ -NMR**(in DCM,  $\text{D}_2\text{O}$ ) [ppm]: 40.82

**GC-MS:** 250 ( $\text{M}^+$ ), 222 ( $\text{M}^+-\text{CO}$ ), 194 ( $\text{M}^+-2\text{CO}$ ), 121 (194-  
 $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 56 (Fe)

**4.2.8. Synthese von Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)magnesium (FpMgFp) via reduktiver Spaltung von  $\text{Fp}_2$  mit Magnesium-Amalgam <sup>17</sup>**



Einsatzmengen:

|               | $\text{Fp}_2$ | Magnesium | Quecksilber |
|---------------|---------------|-----------|-------------|
| m [g]         | 1,6           | 0,20      | 20          |
| M [g/mol]     | 353.93        | 24,31     | 200,59      |
| n [mmol]      | 4,52          | 8,23      | 99,71       |
| $\rho$ [g/mL] |               |           | 13,54       |
| V [mL]        |               |           | 1,48        |

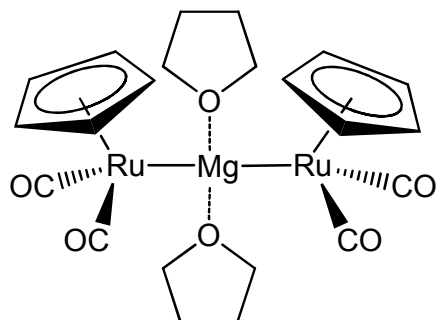
Durchführung:

In eine trockene Reaktionsapparatur bestehend aus Dreihalskolben, Siloxenhahn, Rückflusskühler und Überglucker werden 0,49 g [20,31 mmol] Magnesium gegeben. Anschließend werden 49 g [244,30 mmol] Quecksilber in den Dreihalskolben gegeben.

Danach wird durch Erhitzen mittels Heatgun das 1% ige Magnesium Amalgam hergestellt. Nach Erkalten des Amalgams werden 4,0 g [11,30 mmol] von  $\text{Fp}_2$  in 50 mL THF zugegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung verfärbt sich innerhalb einer Stunde von rot auf schwarz, was den Beginn der Reaktion kennzeichnet. Reaktionskontrolle wird mittels IR-Spektroskopie durchgeführt. Nach 48 Stunden wird die Reaktion abgebrochen. Ein vollständiger Umsatz des Ausgangsmaterials konnte nicht erreicht werden. Durch Abdekandieren wird die Reaktionslösung vom Niederschlag und vom Quecksilber befreit. Anschließend wird die Reaktionslösung durch Abkondensieren eines Großteils des THF aufkonzentriert und bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Dabei bildet sich ein dunkelroter Feststoff. Die Lösung wird abdekantiert, getrocknet und danach in Benzol aufgenommen. Via Fritte werden die unlöslichen Reaktionsreste abgetrennt. Das Produkt wird danach bei  $4^\circ\text{C}$  im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Insgesamt konnten 1,75 g des gewünschten Produktes rein isoliert werden.

|  |  |
|--|--|
| <b>Ausbeute:</b>   | 1,75 g (14,5 % der Theorie)  |
| <b>IR-Spektroskopie (THF):</b>   | $\nu_{\text{CO}}=2013\text{ cm}^{-1}$ , $\nu_{\text{CO}}=1953\text{ cm}^{-1}$ , $\nu_{\text{CO}}=1919\text{ cm}^{-1}$ ,<br>$\nu_{\text{CO}}=1880\text{ cm}^{-1}$ , $\nu_{\text{CO}}=1851\text{ cm}^{-1}$ , $\nu_{\text{CO}}=1715\text{ cm}^{-1}$ |
| <b><math>^{13}\text{C-NMR}</math>(in <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>) [ppm]:</b> | 79,33 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<br>222,43 (Fe-CO)   |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math> (in <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>) [ppm]:</b>   | 4,82 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ )  |

#### 4.2.9. Synthese von Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ruthenium)magnesium (RpMgRp) via reduktive Spaltung von Rp<sub>2</sub> mit Magnesium



Einsatzmengen:

|           | Rp <sub>2</sub> | Magnesium |
|-----------|-----------------|-----------|
| m [g]     | 1,00            | 0,27      |
| M [g/mol] | 444,36          | 24,31     |
| n [mmol]  | 2,25            | 11,11     |

Durchführung:

In eine trockene Reaktionsapparatur bestehend aus Dreihalskolben, Siloxenhahn, Rückflusskühler und Überglucker werden 0,27 g [11,11 mmol] Magnesium gegeben und 1,00 g [2,25 mmol] von Rp<sub>2</sub> (unverbrückt) unter Stickstoffgegenstrom eingebracht und anschließend in 50 mL trockenes THF gelöst. Anschließend wird auf Rückfluss erhitzt. Reaktionskontrolle wird mittels IR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei werden alle halben Stunden IR-Spektren von der Reaktionslösung aufgenommen. Der Verlauf der Reaktion kann am Verschwinden der beiden CO-Schwingungsbande bei 2048 und 1996 cm<sup>-1</sup> kontrolliert werden. Nach 4 Stunden Rückfluss konnten keine der CO-Schwingungsbanden des Ausgangsmaterials mehr detektiert werden. Aus der klaren orangen Lösung ist eine schwarze Suspension geworden. Eine weitere Charakterisierung des Produktes konnte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie durchgeführt werden. Eine Kristallanalyse konnte nicht durchgeführt werden. Nur das Nebenprodukt konnte kristallographisch charakterisiert werden (siehe Kapitel 3.3. Abbildung 15).

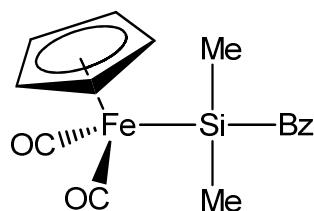
**IR-Spektroskopie** (THF):  $\nu_{\text{CO}}=2035\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=2023\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=2005\text{cm}^{-1}$ ,  
 $\nu_{\text{CO}}=1977\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1961\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1945\text{cm}^{-1}$ ,  
 $\nu_{\text{CO}}=1900\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1870\text{cm}^{-1}$

<sup>13</sup>C-NMR(in THF, D<sub>2</sub>O) [ppm]: 89,42 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR(in THF, D<sub>2</sub>O) [ppm]: 4,65 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

### 4.3. Elektrolyse von $Fp_2$ mit Monochlorverbindungen

#### 4.3.1. Synthese von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenbenzyltrimethylsilan



Einsatzmengen:

|           | $Fp_2$ | Benzyltrimethylchlorsilan |
|-----------|--------|---------------------------|
| m [g]     | 3,50   | 3,60                      |
| M [g/mol] | 353,25 | 184,74                    |
| n [mmol]  | 9,90   | 19,49                     |

Durchführung:

Die Elektrolyse wird bei einer Stromstärke von 30 mA durchgeführt. Nach 30 Minuten steigt das Potential über den kritischen Wert von 75 V, deshalb wird die Elektrolyse gestoppt und nur das Ultraschallbad bleibt eingeschaltet um die Magnesiumanode von den gebildeten Magnesiumsalzen zu befreien. Nach einer Stunde wird die Elektrolyse wieder gestartet und der Spannungswert blieb bei rund 45 V konstant. Die Elektrolyse ist nach 5,2 Stunden beendet. Das bedeutet, dass nur 29,4 % der theoretischen Elektrolysendauer benötigt werden. Nach der Aufarbeitung (siehe 4.1.5.) konnte eine orange Fraktion gesammelt werden. Das nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhaltene gelbe Öl, kristallisiert nach wenigen Minuten zu orange-gelben Kristallen. Es werden insgesamt 0,75 g des gewünschten Produktes rein isoliert.

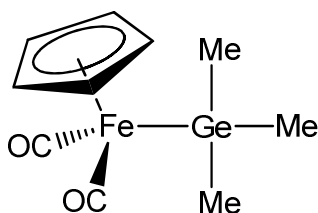
**Ausbeute:** 0,75 g (14,5 % der Theorie)

**IR-Spektroskopie (THF):**  $\nu_{CO}=1993\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{CO}=1935\text{ cm}^{-1}$

**$^{29}\text{Si-NMR}$ (in THF,  $\text{D}_2\text{O}$ ) [ppm]:** 43,18

**GC-MS:** 326 ( $M^+$ ), 298 ( $M^+-CO$ ), 269 ( $M^+-2CO$ ), 235 ( $M^+-Bz$ ), 149 ( $BzMe_2Si$ ), 56 (Fe)



4.3.2. Synthese von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisentrimethylgerman

Einsatzmengen:

|           | Fp <sub>2</sub> | Trimethylchlorgerman |
|-----------|-----------------|----------------------|
| m [g]     | 1,50            | 1,30                 |
| M [g/mol] | 353,25          | 153,20               |
| n [mmol]  | 4,24            | 8,49                 |

Durchführung:

Die Elektrolyse wird bei einer Stromstärke von 30 mA durchgeführt. Am Beginn der Elektrolyse kommt es zu einem leichten Anstieg der Spannung, welche aber nach einer halben Stunde konstant bleibt. Die Elektrolyse ist nach 1,8 Stunden beendet. Das bedeutet, dass nur 23,7% der theoretischen Elektrolysendauer benötigt werden. Nach der Aufarbeitung (siehe 4.1.5.) kann eine rot-braune Fraktion gesammelt werden. Das nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhaltene dunkelrote Öl, kristallisiert bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zu braun-roten Kristallen, welche allerdings bei Raumtemperatur wieder schmelzen. Es konnten insgesamt 2,0 g des gewünschten Produktes rein isoliert werden.

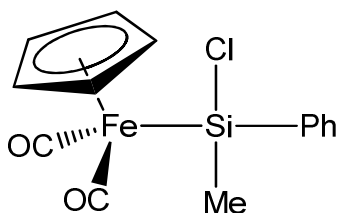
**FpGeMe<sub>3</sub>****Ausbeute:** 2,00 g (79,4 % der Theorie)**IR-Spektroskopie (THF):**  $\nu_{\text{CO}}=1990\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1936\text{ cm}^{-1}$ **<sup>13</sup>C-NMR(in Toluol, D<sub>2</sub>O) [ppm]:** 5,87 (CH<sub>3</sub>)81,13 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

215,53 (Fe-CO)

**<sup>1</sup>H-NMR(in Toluol, D<sub>2</sub>O) [ppm]:** 4,30 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)0,77 (s, 9H, CH<sub>3</sub>)**GC-MS:** 296 (M<sup>+</sup>), 281 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 268 (M<sup>+</sup>-CO), 240 (M<sup>+</sup>-2CO), 225 (M<sup>+</sup>-[2CO + CH<sub>3</sub>]), 119 (Me<sub>3</sub>Ge), 56 (Fe)

## 4.4. Elektrolyse von Fp<sub>2</sub> mit Dichlorverbindungen

### 4.4.1. Synthese von 1-Dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)eisenmethylphenylchlorsilan



Einsatzmengen:

|           | Fp <sub>2</sub> | Methylphenyldichlorsilan |
|-----------|-----------------|--------------------------|
| m [g]     | 3,50            | 1,90                     |
| M [g/mol] | 353,25          | 191,13                   |
| n [mmol]  | 9,90            | 9,94                     |

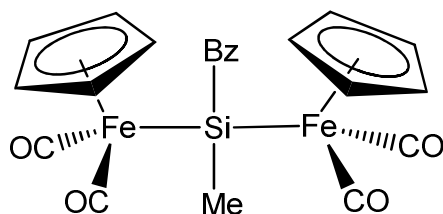
Durchführung:

Die Elektrolyse wird bei einer Stromstärke von 30 mA durchgeführt. Am Beginn der Elektrolyse kommt es zu einem starken Anstieg der Spannung, welche aber nach einer Stunde konstant bleibt. Die Elektrolyse ist nach 3,0 Stunden beendet. Das bedeutet, dass nur 17 % der theoretischen Elektrolysendauer benötigt werden. Da das zweite Chloratom aufgrund einer sterischen Hinderung nicht substituiert wird, konnte keine Aufarbeitung durchgeführt werden. Die Elektrolysenlösung wurde nur über Celithe filtriert und anschließend in Toluol umkristallisiert. Dabei konnte kein reines Produkt isoliert werden.

**IR-Spektroskopie** (THF):  $\nu_{\text{CO}}=2005 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1953 \text{ cm}^{-1}$

**<sup>29</sup>Si-NMR** (in Toluol, D<sub>2</sub>O) [ppm]: 77,24

**GC-MS:** 334 (M<sup>+</sup>), 304 (M<sup>+</sup>-CO), 276 (M<sup>+</sup>-2CO),  
155 (BzMeClSi), 56 (Fe)

4.4.2. Synthese von Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)benzylmethylsilan

Einsatzmengen:

|           | Fp <sub>2</sub> | Methylbenzylchlorosilan |
|-----------|-----------------|-------------------------|
| m [g]     | 3,50            | 2,02                    |
| M [g/mol] | 353,25          | 205,16                  |
| n [mmol]  | 9,90            | 9,84                    |

Durchführung:

Die Elektrolyse wird bei einer Stromstärke von 30 mA durchgeführt. Am Beginn der Elektrolyse kommt es zu einem starken Anstieg der Spannung. Die Elektrolyse ist nach 4,5 Stunden beendet. Das bedeutet, dass nur 25 % der theoretischen Elektrolysendauer benötigt werden. Nach der Aufarbeitung (siehe 4.1.5.) konnte eine orange Fraktion gesammelt werden. Das nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhaltene dunkelrote Öl, kristallisiert bei -30°C zu roten Kristallen. Es werden insgesamt 0,55 g des gewünschten Produktes rein isoliert.

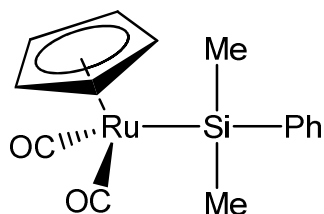
**Ausbeute:** 0,55 g (11,3 % der Theorie)

**IR-Spektroskopie (THF):**  $\nu_{\text{CO}}=2014 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1980 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1931 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $\nu_{\text{CO}}=1878 \text{ cm}^{-1}$

**<sup>29</sup>Si-NMR (in CDCl<sub>3</sub>)[ppm]:** 97,99

## 4.5. Elektrolyse von $Rp_2$ mit Monochlorverbindungen

### 4.5.1. Synthese von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniodimethylphenylsilan



Einsatzmengen:

|           | $Rp_2$ | Dimethylphenylchlorsilan |
|-----------|--------|--------------------------|
| m [g]     | 1,50   | 1,15                     |
| M [g/mol] | 444,37 | 170,71                   |
| n [mmol]  | 3,38   | 6,74                     |

Durchführung:

Die Elektrolyse wird bei einer Stromstärke von 30 mA durchgeführt. Am Beginn der Elektrolyse kommt es zu einem leichten Anstieg der Spannung, welche aber nach einer halben Stunde konstant bleibt. Die Elektrolyse ist nach 2,8 Stunden beendet. Das bedeutet, dass nur 46,4% der theoretischen Elektrolysendauer benötigt werden. Nach der Aufarbeitung (siehe 4.1.5.) konnte eine gelb-braune Fraktion gesammelt werden. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man einen braunen Feststoff. Dieser kann mit Toluol bei Raumtemperatur zur Kristallisation gebracht werden. Dabei werden 1,18 g von blassgelben Kristallen isoliert.

**Ausbeute:** 1,18 g (49,0 % der Theorie)

**IR-Spektroskopie (THF):**  $\nu_{CO}=2015\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{CO}=1960\text{ cm}^{-1}$

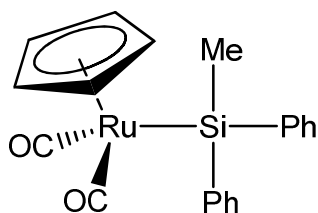
**$^{29}\text{Si-NMR}$  (in Toluol,  $D_2O$ ) [ppm]:** 21,75

**$^1\text{H-NMR}$  (in Toluol,  $D_2O$ ) [ppm]:** 4,68 (s, 5H,  $C_5H_5$ )

0,94 (s, 6H,  $CH_3$ )

7,43-7,80 (m, 5 H, Phenyl)

**GC-MS:** 360 ( $M^+$ ), 345 ( $M^+ - CH_3$ ), 330 ( $M^+ - CO$ ), 301 ( $M^+ - 2CO$ ), 135 ( $Me_2PhSi$ )

4.5.2. Synthese von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniomethyldiphenylsilan

Einsatzmengen:

|           | Rp <sub>2</sub> | Methyldiphenylchlorsilan |
|-----------|-----------------|--------------------------|
| m [g]     | 2,22            | 2,32                     |
| M [g/mol] | 444,37          | 232,78                   |
| n [mmol]  | 5,00            | 10,00                    |

Durchführung:

Die Elektrolyse wird bei einer Stromstärke von 15 mA durchgeführt. Die Elektrolyse ist nach 7,4 Stunden beendet. Das bedeutet, dass nur 41,5 % der theoretischen Elektrolysendauer benötigt werden. Das Elektrolysenprodukt musste zweimal gesäult werden. Nach der zweiten Aufarbeitung (siehe 4.1.5.) konnte eine gelbe Fraktion gesammelt werden. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man einen gelben Feststoff. Dieser kann mit DME bei -30°C zur Kristallisation gebracht werden. Es werden insgesamt 0,3 g von hellgelben Kristallen isoliert.

**Ausbeute:** 0,3 g (8,5 % der Theorie)

**IR-Spektroskopie (THF):**  $\nu_{\text{CO}}=2015 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1960 \text{ cm}^{-1}$

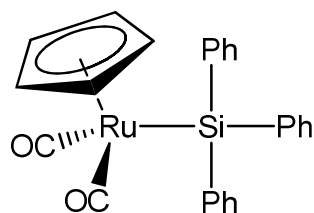
**<sup>29</sup>Si-NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) [ppm]:** 22,49

**<sup>1</sup>H-NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) [ppm]:** 4,40 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

0,94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

7,13-7,63 (m, 10 H, Phenyl)

**GC-MS:** 420 (M<sup>+</sup>), 392 (M<sup>+</sup>-CO), 363 (M<sup>+</sup>-2CO), 197 (MePh<sub>2</sub>Si)

4.5.3. Synthese von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylsilan

Einsatzmengen:

|           | Rp <sub>2</sub> | Triphenylchlorsilan |
|-----------|-----------------|---------------------|
| m [g]     | 1,50            | 1,15                |
| M [g/mol] | 444,37          | 170,71              |
| n [mmol]  | 3,38            | 6,74                |

Durchführung:

Die Elektrolyse wird bei einer Stromstärke von 30 mA durchgeführt. Am Beginn der Elektrolyse kommt es zu einem leichten Anstieg der Spannung, welche aber nach einer halben Stunde konstant bleibt. Die Elektrolyse ist nach 3,8 Stunden beendet. Das bedeutet, dass nur 63,0% der theoretischen Elektrolysendauer benötigt werden. Nach der Aufarbeitung konnte eine gelbe Fraktion gesammelt werden. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man einen gelben Feststoff. Dieser kann mit DME bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gebracht werden. Die Kristalle sind hellgelb. Es konnten insgesamt 0,5 g des gewünschten Produktes rein isoliert werden.

**Ausbeute:** 0,5 g (17,7 % der Theorie)

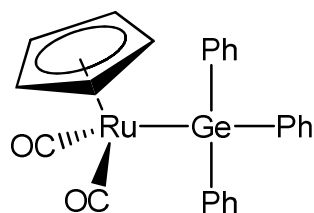
**IR-Spektroskopie (THF):**  $\nu_{\text{CO}}=2015\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1960\text{ cm}^{-1}$

**$^{29}\text{Si-NMR}$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) [ppm]:** 23,79

**$^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) [ppm]:** 4,42 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )

7,11-7,66 (m, 15H, Phenyl)

**GC-MS:** 360 ( $\text{M}^+$ ), 345 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 330 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 301 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 135 ( $\text{Me}_2\text{PhSi}$ )

4.5.4. Synthese von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylgerman

Einsatzmengen:

|           | Rp <sub>2</sub> | Triphenylchlorgerman |
|-----------|-----------------|----------------------|
| m [g]     | 1,31            | 2,00                 |
| M [g/mol] | 444,37          | 339,40               |
| n [mmol]  | 2,95            | 5,89                 |

Durchführung:

Die Elektrolyse wird bei einer Stromstärke von 30 mA durchgeführt. Am Beginn der Elektrolyse kommt es zu einem leichten Anstieg der Spannung, welche aber nach einer Stunde konstant bleibt. Die Elektrolyse ist nach 4,0 Stunden beendet. Das bedeutet, dass nur 76 % der theoretischen Elektrolysendauer benötigt werden. Nach der Aufarbeitung konnte eine rote Fraktion gesammelt werden. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man einen hellroten Feststoff. Dieser kann mit DME bei -30°C zur Kristallisation gebracht werden. Es konnten insgesamt 2,20 g des gewünschten Produktes rein isoliert werden.

**Ausbeute:** 2,20 g (70,9 % der Theorie)

**IR-Spektroskopie (THF):**  $\nu_{\text{CO}}=2015 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1960 \text{ cm}^{-1}$

**<sup>13</sup>C-NMR (in CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 87,26 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

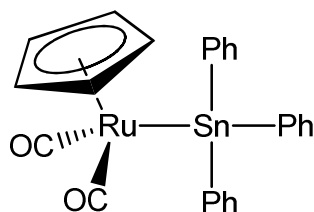
127,82; 134,78; 144,76 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

201,37 (Ru-CO)

**<sup>1</sup>H-NMR (in CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 5,15 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

7,37-7,64 (m, 15 H, Phenyl)

**GC-MS:** 526 (M<sup>+</sup>), 498 (M<sup>+</sup>-CO), 472 (M<sup>+</sup>-2CO), 393 (M<sup>+</sup>-[2CO + Ph]), 305 (Ph<sub>3</sub>Ge)

4.5.5. Synthese von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylstannan

Einsatzmengen:

|           | Rp <sub>2</sub> | Triphenylchlorstannan |
|-----------|-----------------|-----------------------|
| m [g]     | 1,15            | 2,00                  |
| M [g/mol] | 444,37          | 170,71                |
| n [mmol]  | 2,59            | 5,19                  |

Durchführung:

Die Elektrolyse wird bei einer Stromstärke von 30 mA durchgeführt. Die Elektrolyse ist nach 4,3 Stunden beendet. Das bedeutet, dass nur 93 % der theoretischen Elektrolysendauer benötigt werden. Nach der Aufarbeitung konnte eine gelbe Fraktion gesammelt werden. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man einen hellgelben Feststoff. Dieser kann mit Toluol bei -30°C zur Kristallisation gebracht werden. Es konnten insgesamt 2,24 g des gewünschten Produktes rein isoliert werden.

**Ausbeute:** 2,24 g (85,3 % der Theorie)

**IR-Spektroskopie (THF):**  $\nu_{\text{CO}}=2009 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}=1956 \text{ cm}^{-1}$

**<sup>119</sup>Sn-NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) [ppm]:** 21,79 ppm

**<sup>1</sup>H-NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) [ppm]:** 4,46 ppm (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

7,13-7,25; 7,60-7,79 (m, 15 H, Phenyl)

**<sup>13</sup>C-NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) [ppm]:** 84,96 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

128,11; 128,30; 136,52; 144,01 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

201,21 (Ru-CO)



## 5. Kristallstrukturen

### 5.1. 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenbenzylidimethylsilan

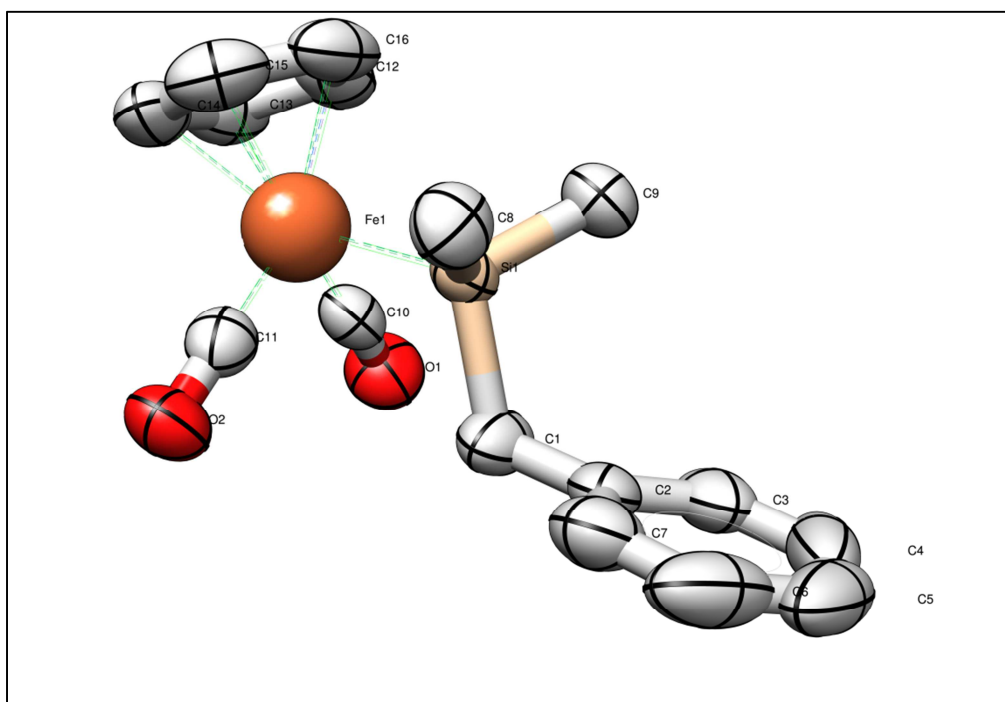


Abbildung 18: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenbenzylidimethylsilan.

Tabelle 6: Kristallographische Daten von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenbenzylidimethylsilan.

|  |  |
|--|--|
| Summenformel                                   | $C_{16}H_{18}FeO_2Si$  |
| Molekulargewicht [g/mol]                       | 326.24   |
| Kristallgröße [mm]                             | 0.27 x 0.15 x 0.07   |
| Kristallsystem, Raumgruppe                     | monoklin, P2(1)/n  |
| Zellparameter                                  | $a = 6,5733 (3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$<br>$b = 13,2345 (6) \text{ \AA}$ $\beta = 95,667(2)^\circ$<br>$c = 17,7993 (7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]                 | 1540,9 (14)  |
| Formeleinheit pro Zeile                        | 4  |
| Dichte (berechnet) [ $\text{g/cm}^3$ ]         | 1,406  |
| Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]    | 1,054  |
| F (000)  | 680  |
| $\Theta$ Bereich [ $^\circ$ ]                  | $1,92 < \Theta < 26,96$  |
| Indexbereich                                   | $-8 \leq h \leq 8, -16 \leq k \leq 16, -22 \leq l \leq 20$   |
| Anzahl Reflexe gesamt / unabhängig             | 21407 / 3330 [R(int) = 0,0791]   |
| Vollständigkeit bis $\Theta = 26,96^\circ$ [%] | 99,3   |
| Daten / restraints / Parameter                 | 3330 / 0 / 183   |
| Goodness-of-fit on $F^2$                       | 1,038  |
| R-Werte $I > 2\sigma(I)$                       | $R1 = 0,0483, wR2 = 0,1262$  |
| R-Werte (alle Daten)                           | $R1 = 0,0532, wR2 = 0,1315$  |
| Rasterelektronendichte [ $\text{e.\AA}^{-3}$ ] | 0,982 / -0,548   |

**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungslängen [Å].

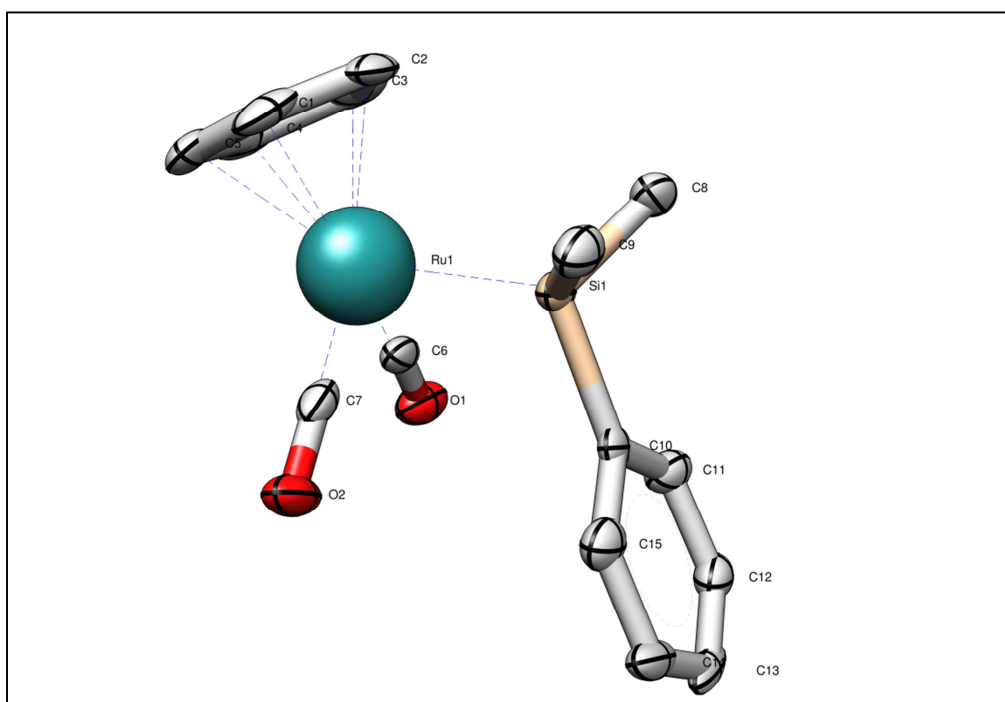
|                 |            |
|-----------------|------------|
| Fe (1) – C (10) | 1,740 (2)  |
| Fe (1) – C (15) | 2,090 (3)  |
| Fe (1) – Si (1) | 2,3365 (7) |
| C (10) – O (1)  | 1,149 (3)  |
| Si (1) – C (8)  | 1,875 (2)  |
| Si (1) – C (1)  | 1,903 (2)  |
| C (2) – C (7)   | 1,385 (4)  |

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungswinkel [°].

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| C (10) – Fe (1) – C (11) | 93,01 (11)  |
| C (10) – Fe (1) – C (15) | 162,88 (11) |
| C (15) – Fe (1) – C (14) | 39,78 (11)  |
| C (10) – Fe (1) – Si (1) | 86,57 (8)   |
| C (15) – Fe (1) – Si (1) | 104,48 (8)  |
| O (1) – C (10) – Fe (1)  | 178,3 (2)   |
| C (8) – Si (1) – C (9)   | 107,09 (11) |
| C (8) – Si (1) – C (1)   | 107,83 (11) |
| C (1) – Si (1) – Fe (1)  | 110,83 (8)  |

1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenbenzyldimethylsilan kristallisiert in der zentrosymmetrischen Punktgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Einheitszelle.

Der Fe-Si Abstand beträgt 2,33 Å und ist damit länger als die durchschnittliche Bindungslänge von 2,32 Å.<sup>2</sup>

5.2. 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniodimethylphenylsilanAbbildung 19: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniodimethylphenylsilan.Tabelle 9: Kristallographische Daten von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniodimethylphenylsilan.

|  |   |
|--|---|
| Summenformel                                   | $C_{15}H_{16} Ru O_2 Si$  |
| Molekulargewicht [g/mol]                       | 357,44  |
| Kristallgröße [mm]                             | 0.15 x 0.09 x 0.05  |
| Kristallsystem, Raumgruppe                     | monoklin, P2(1)/c   |
| Zellparameter                                  | $a = 13,2570 (7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$<br>$b = 9,9091 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 116,306(2)^\circ$<br>$c = 12,5383 (7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]                 | 1476,5 (14)   |
| Formeleinheit pro Zeile                        | 4   |
| Dichte (berechnet) [ $\text{g/cm}^3$ ]         | 1,608   |
| Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]    | 1,137   |
| F (000)  | 720   |
| $\Theta$ Bereich [ $^\circ$ ]                  | $2,68 < \Theta < 27,13$   |
| Indexbereich                                   | $-16 \leq h \leq 16, -12 \leq k < 12, -16 \leq l < 16$  |
| Anzahl Reflexe gesamt / unabhängig             | 51131 / 3212 [R(int) = 0,1182]  |
| Vollständigkeit bis $\Theta = 26,96^\circ$ [%] | 98,3  |
| Daten / restraints / Parameter                 | 3212 / 0 / 236  |
| Goodness-of-fit on $F^2$                       | 1,072   |
| R-Werte $I > 2\sigma(I)$                       | R1 = 0,0449, wR2 = 0,0909   |
| R-Werte (alle Daten)                           | R1 = 0,1013, wR2 = 0,1159   |
| Rasterelektronendichte [ $\text{e.\AA}^{-3}$ ] | 2,056 / -0,916  |

**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen [Å].

|                 |             |
|-----------------|-------------|
| Ru (1) – C (6)  | 1,855 (6)   |
| Ru (1) – C (2)  | 2,280 (6)   |
| Ru (1) – Si (1) | 2,4142 (16) |
| Si (1) – C (9)  | 1,882 (6)   |
| Si (1) – C (10) | 1,908 (6)   |
| C (10) – C (15) | 1,383 (8)   |

**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungswinkel [°].

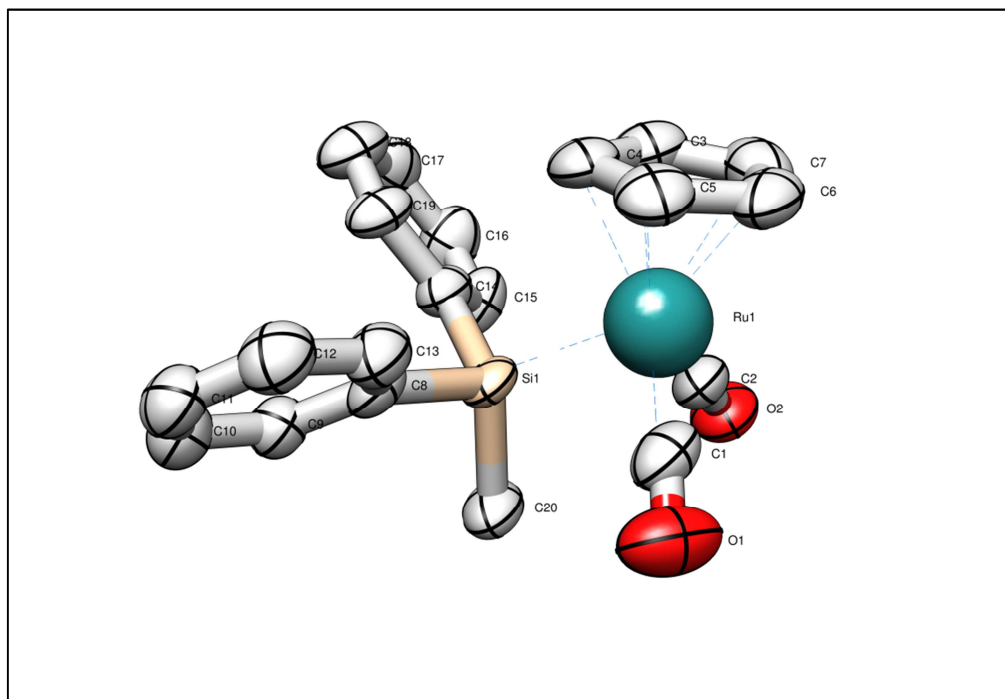
|                          |            |
|--------------------------|------------|
| C (7) – Ru (1) – C (2)   | 132,9 (2)  |
| C (7) – Ru (1) – Si (1)  | 85,53 (17) |
| O (2) – C (7) – Ru (1)   | 178,5 (5)  |
| C (9) – Si (1) – C (10)  | 106,0 (3)  |
| C (15) – C (10) – Si (1) | 122,2 (5)  |

1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniodimethylphenylsilankristallisiert in der zentrosymmetrischen Punktgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen pro Einheitszelle.

Die Ru-Si Bindungslänge beträgt 2,41 Å, welcher typisch für Ruthenium-Silylkomplexe ist. (2,44 Å)<sup>34,35</sup>

<sup>34</sup> S. Möller, O. Frey, W. Mallisch, W. Seelbach; J. Organomet. Chem. 507 (1996) 239

<sup>35</sup> D. A. Straus, C. Zhang, G. E. Quimbita, S. D. Grumbine, R. H. Heyn, T. D. Tiley, L. A. Reingold, S. J. Geib; J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 2673

5.3. 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniomethyldiphenylsilanAbbildung 20: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniomethyldiphenylsilan.Tabelle 8: Kristallographische Daten von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniomethyldiphenylsilan.

|  |   |
|--|---|
| Summenformel                                   | $C_{20}H_{18} Ru O_2 Si$  |
| Molekulargewicht [g/mol]                       | 419,5   |
| Kristallgröße [mm]                             | 0,25 x 0,15 x 0,1   |
| Kristallsystem, Raumgruppe                     | orthorhombisch, P2(1)2(1)2(1)   |
| Zellparameter                                  | a = 7,3078 (2) Å $\alpha = 90^\circ$<br>b = 15,5619 (5) Å $\beta = 90^\circ$<br>c = 16,0356 (5) Å $\gamma = 90^\circ$ |
| Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]                  | 1823,6 (10)   |
| Formeleinheit pro Zeile                        | 4   |
| Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]        | 1,528   |
| Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]     | 0,934   |
| F (000)  | 848   |
| $\Theta$ Bereich [°]                           | 2,54 < $\Theta$ < 27,15   |
| Indexbereich                                   | -6 <= h <= 9, -19 <= k < 19, -20 <= l < 20  |
| Anzahl Reflexe gesamt / unabhängig             | 15906 / 3946 [R(int) = 0,0691]  |
| Vollständigkeit bis $\Theta = 26,96^\circ$ [%] | 99,1  |
| Daten / restraints / Parameter                 | 3946 / 0 / 218  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>              | 1,058   |
| R-Werte I > 2 $\sigma$ (I)                     | R1 = 0,0517, wR2 = 0,1353   |
| R-Werte (alle Daten)                           | R1 = 0,0523, wR2 = 0,1359   |
| Rasterelektronendichte [e.Å <sup>3</sup> ]     | 2,052 / -1,307  |

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen [Å].

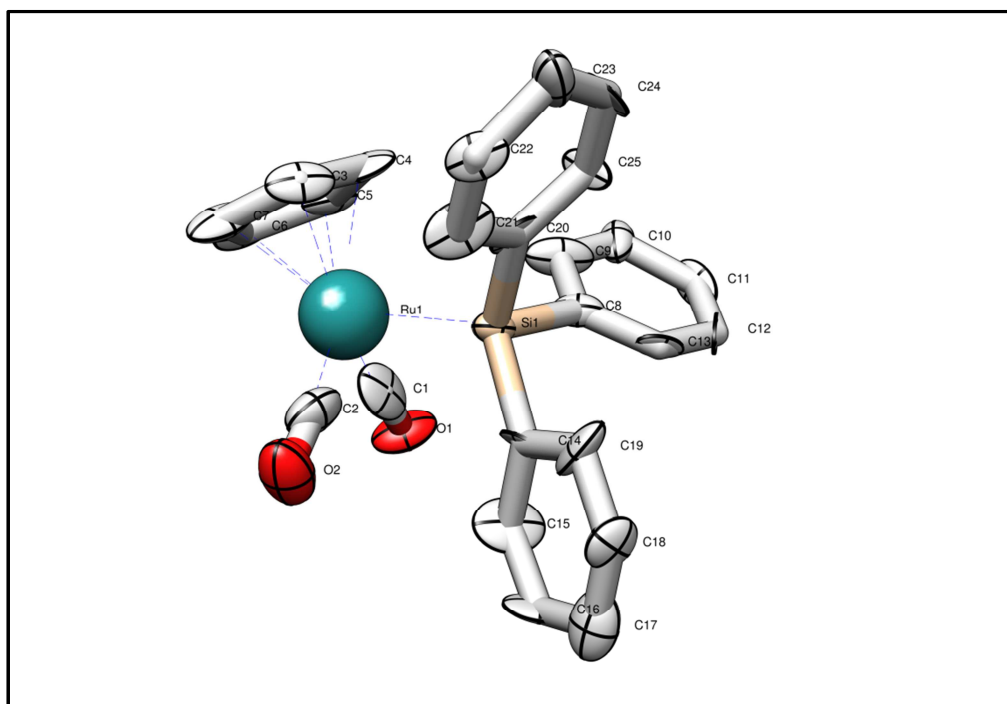
|                 |             |
|-----------------|-------------|
| Ru (1) – C (2)  | 1,861 (4)   |
| Ru (1) – C (3)  | 2,257 (4)   |
| Ru (1) – Si (1) | 2,4070 (10) |
| C (2) – O (2)   | 1,155 (5)   |
| Si (1) – C (20) | 1,891 (4)   |
| Si (1) – C (8)  | 1,894 (4)   |

**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungswinkel [°].

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| C (2) – Ru (1) – C (1)   | 93,45 (19)  |
| C (2) – Ru (1) – C (3)   | 104,22 (17) |
| C (2) – Ru (1) – Si (1)  | 86,64 (12)  |
| C (3) – Ru (1) – Si (1)  | 101,24 (11) |
| O (2) – C (2) – Ru (1)   | 177,0 (4)   |
| C (20) – Si (1) – C (8)  | 106,34 (18) |
| C (20) – Si (1) – C (14) | 106,25 (19) |
| C (8) – Si (1) – C (14)  | 105,10 (18) |
| C (20) – Si (1) – Ru (1) | 114,50 (14) |

1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniomethyldiphenylsilan kristallisiert in der zentrosymmetrischen Punktgruppe  $P2(1)2(1)2(1)$  mit vier Molekülen pro Einheitszelle.

Die Ru-Si Bindungslänge beträgt 2,41 Å, welcher typisch für Ruthenium-Silylkomplexe ist. (2,44 Å)<sup>34,35</sup>

5.4. 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylsilanAbbildung 21: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylsilan.Tabelle 12: Kristallographische Daten von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylsilan.

|  |   |
|--|---|
| Summenformel                                   | $C_{25}H_{20} Ru O_2 Si$  |
| Molekulargewicht [g/mol]                       | 481,58  |
| Kristallgröße [mm]                             | 0.15 x 0.15 x 0.11  |
| Kristallsystem, Raumgruppe                     | triklin, P-1  |
| Zellparameter                                  | $a = 8,1200 (3) \text{ \AA}$ $\alpha = 91,0100 (10)^\circ$<br>$b = 11,2204 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 98,749 (2)^\circ$<br>$c = 13,8970 (4) \text{ \AA}$ $\gamma = 95,2560 (10)^\circ$ |
| Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]                 | 1245,52 (7)   |
| Formeleinheit pro Zeile                        | 4   |
| Dichte (berechnet) [ $\text{g/cm}^3$ ]         | 1,476   |
| Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]    | 0,706   |
| F (000)  | 568   |
| $\Theta$ Bereich [ $^\circ$ ]                  | $1,82 < \Theta < 27,13$   |
| Indexbereich                                   | $-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 17$  |
| Anzahl Reflexe gesamt / unabhängig             | 59373 / 5490 [R(int) = 0,0346]  |
| Vollständigkeit bis $\Theta = 26,96^\circ$ [%] | 99,5  |
| Daten / restraints / Parameter                 | 5490 / 0 / 307  |
| Goodness-of-fit on $F^2$                       | 1,054   |
| R-Werte $I > 2\sigma(I)$                       | R1 = 0,0255, wR2 = 0,0570   |
| R-Werte (alle Daten)                           | R1 = 0,0297, wR2 = 0,0590   |
| Rasterelektronendichte [ $\text{e.\AA}^{-3}$ ] | 1,184 / -0,965  |

**Tabelle 13:** Ausgewählte Bindungslängen [Å].

|                 |            |
|-----------------|------------|
| Ru (1) – C (1)  | 1,866 (2)  |
| Ru (1) – C (7)  | 2,254 (2)  |
| Ru (1) – Si (1) | 2,4122 (5) |
| C (1) – O (1)   | 1,151 (3)  |
| Si (1) – C (20) | 1,895 (2)  |
| C (20) – C (25) | 1,398 (3)  |

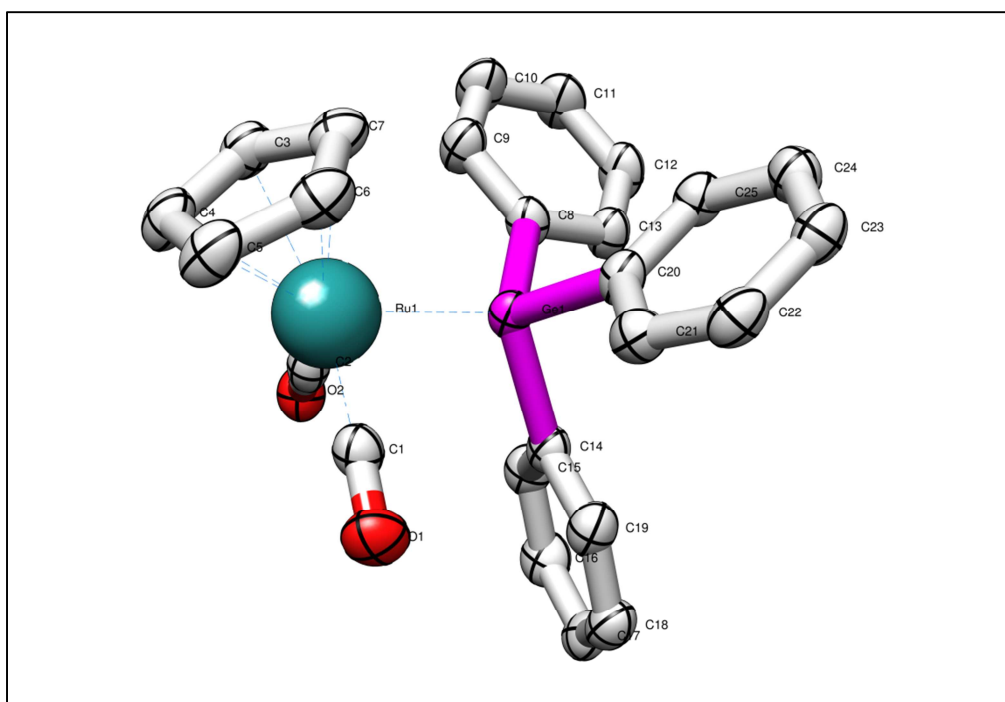
**Tabelle 14:** Ausgewählte Bindungswinkel [°].

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| C (1) – Ru (1) – C (2)   | 91,83 (9)   |
| C (1) – Ru (1) – C (7)   | 98,44 (8)   |
| C (7) – Ru (1) – C (3)   | 36,44 (8)   |
| C (7) – Ru (1) – Si (1)  | 114,51 (6)  |
| O (1) – C (1) – Ru (1)   | 176,82 (18) |
| C (20) – Si (1) – C (14) | 106,20 (8)  |
| C (20) – Si (1) – Ru (1) | 109,91 (6)  |
| C (14) – Si (1) – Ru (1) | 113,47 (6)  |

1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylsilan kristallisiert in der zentrosymmetrischen Punktgruppe P -1 mit zwei Molekülen pro Einheitszelle.

Die Ru-Si Bindungslänge beträgt 2,41 Å, welcher typisch für Ruthenium-Silylkomplexe ist. (2,44 Å)<sup>34,35</sup>



5.5. 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylgermanAbbildung 22: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylgerman.Tabelle 15: Kristallographische Daten von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylgerman.

|  |   |
|--|---|
| Summenformel                                   | $C_{25}H_{20} Ru O_2 Ge$  |
| Molekulargewicht [g/mol]                       | 526,07  |
| Kristallgröße [mm]                             | 0.2 x 0.17 x 0.12   |
| Kristallsystem, Raumgruppe                     | triklin, P-1  |
| Zellparameter                                  | $a = 7,8648(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$<br>$b = 15,7962(4) \text{ \AA}$ $\beta = 98,8430(10)^\circ$<br>$c = 16,9586(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]                 | 2081,79 (9)   |
| Formeleinheit pro Zeile                        | 4   |
| Dichte (berechnet) [ $\text{g/cm}^3$ ]         | 1,678   |
| Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]    | 2,188   |
| F (000)  | 1048  |
| $\Theta$ Bereich [ $^\circ$ ]                  | $2,43 < \Theta < 27,12$   |
| Indexbereich                                   | $-10 \leq h \leq 10, -20 \leq k \leq 20, -21 \leq l \leq 20$  |
| Anzahl Reflexe gesamt / unabhängig             | 55495 / 4595 [R(int) = 0,0784]  |
| Vollständigkeit bis $\Theta = 26,96^\circ$ [%] | 99,8  |
| Daten / restraints / Parameter                 | 4595 / 0 / 262  |
| Goodness-of-fit on $F^2$                       | 1,038   |
| R-Werte $I > 2\sigma(I)$                       | R1 = 0,0479, wR2 = 0,1298   |
| R-Werte (alle Daten)                           | R1 = 0,0489, wR2 = 0,1307   |
| Rasterelektronendichte [ $\text{e.\AA}^{-3}$ ] | 1,353 / -1,185  |

**Tabelle 16:** Ausgewählte Bindungslängen [Å].

|                 |            |
|-----------------|------------|
| Ru (1) – C (1)  | 1,868 (3)  |
| Ru (1) – C (6)  | 2,252 (3)  |
| Ru (1) – Ge (1) | 2,4771 (3) |
| C (1) – O (1)   | 1,141 (3)  |
| Ge (1) – C (20) | 1,952 (3)  |
| C (20) – C (25) | 1,396 (4)  |

**Tabelle 17:** Ausgewählte Bindungswinkel [°].

|                         |             |
|-------------------------|-------------|
| C (1) – Ru (1) – C (2)  | 93,09 (11)  |
| C (1) – Ru (1) – C (6)  | 102,60 (11) |
| C (6) – C (5) – Ru (1)  | 71,42 (16)  |
| C (1) – Ru (1) – Ge (1) | 85,38 (8)   |
| O (1) – C (1) – Ru (1)  | 175,3 (2)   |
| C (6) – Ru (1) – Ge (1) | 105,76 (8)  |
| C (20) – Ge (1) – C (8) | 106,04 (10) |

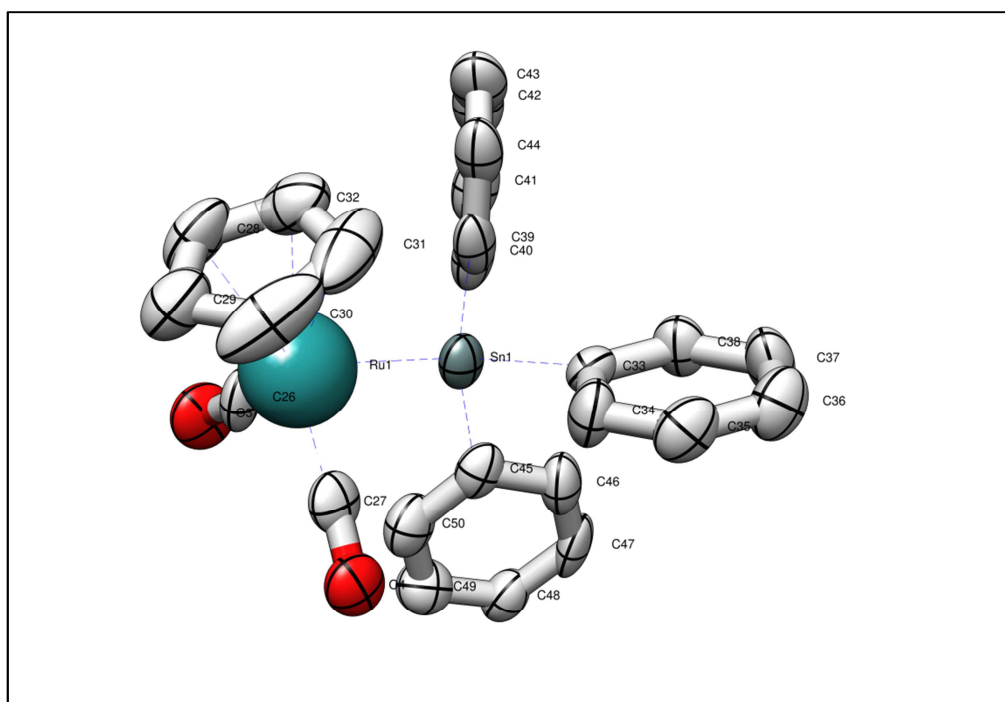
1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylgerman kristallisiert in der zentrosymmetrischen Punktgruppe P -1 mit vier Molekülen pro Einheitszelle.

Die Ru-Ge Bindungslänge beträgt 2,48 Å, welcher typisch für Ruthenium-Germylkomplexe ist (2,48 Å).<sup>36,37,38</sup>

<sup>36</sup> L. Y. Y. Chan, W. A. G. Graham; Inorg. Chem. 14 (1975) 1778

<sup>37</sup> R. Ball, M. J. Bannett; Inorg. Chem. 11 (1972) 1806

<sup>38</sup> R. D. Adams, B. Captain, E. Trufan; J. Cluster Sci. 18 (2007) 642

5.6. 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylstannanAbbildung 23: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylstannan.Tabelle 18: Kristallographische Daten von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylstannan.

|  |  |
|--|--|
| Summenformel                                   | $C_{25}H_{20}RuO_2Sn$  |
| Molekulargewicht [g/mol]                       | 572,17   |
| Kristallgröße [mm]                             | 0.19 x 0.17 x 0.10   |
| Kristallsystem, Raumgruppe                     | triklin, P-1   |
| Zellparameter                                  | $a = 7,6497 (3) \text{ \AA}$ $\alpha = 80,3 (2)^\circ$<br>$b = 10,1786 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 84,7 (2)^\circ$<br>$c = 29,1615 (10) \text{ \AA}$ $\gamma = 72,0^\circ$ |
| Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]                 | 2126,84 (14)   |
| Formeleinheit pro Zeile                        | 4  |
| Dichte (berechnet) [ $\text{g/cm}^3$ ]         | 1,787  |
| Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]    | 1,902  |
| F (000)  | 1120   |
| $\Theta$ Bereich [ $^\circ$ ]                  | 2,13 $<\Theta <$ 27,12   |
| Indexbereich                                   | -9 $\leq h \leq$ 9, -12 $\leq k \leq$ 13, -35 $\leq l \leq$ 34   |
| Anzahl Reflexe gesamt / unabhängig             | 32776 / 7655 [R(int) = 0,0900]   |
| Vollständigkeit bis $\Theta = 26,96^\circ$ [%] | 81,5   |
| Daten / restraints / Parameter                 | 7655 / 0 / 523   |
| Goodness-of-fit on $F^2$                       | 1,098  |
| R-Werte $I > 2\sigma(I)$                       | R1 = 0,0536, wR2 = 0,1364  |
| R-Werte (alle Daten)                           | R1 = 0,0605, wR2 = 0,1412  |
| Rasterelektronendichte [ $\text{e.\AA}^{-3}$ ] | 1,976 / -0,892   |

**Tabelle 19:** Ausgewählte Bindungslängen [Å].

|                 |            |
|-----------------|------------|
| Ru (1) – C (1)  | 1,876 (7)  |
| Ru (1) – C (6)  | 2,263 (7)  |
| Ru (1) – Sn (1) | 2,6276 (7) |
| C (1) – O (1)   | 1,152 (8)  |
| Ge (1) – C (20) | 2,164 (6)  |
| C (20) – C (25) | 1,400 (9)  |

**Tabelle 20:** Ausgewählte Bindungswinkel [°].

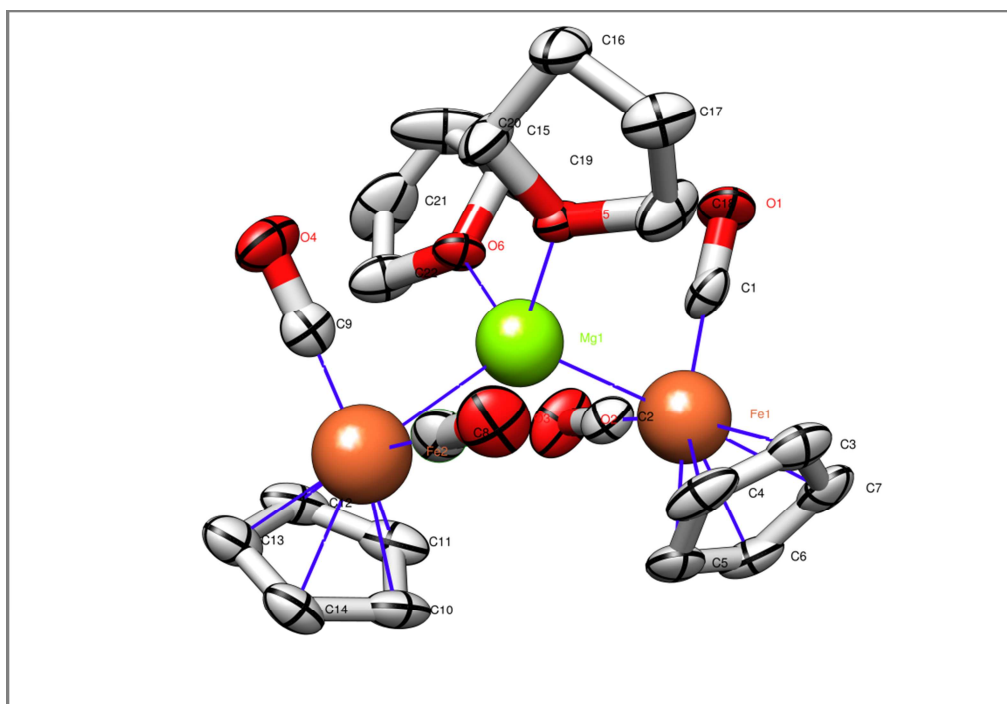
|                         |            |
|-------------------------|------------|
| C (1) – Ru (1) – C (2)  | 91,4 (3)   |
| C (1) – Ru (1) – C (6)  | 139,5 (3)  |
| C (6) – C (5) – Ru (1)  | 71,7 (4)   |
| C (1) – Ru (1) – Sn (1) | 84,2 (2)   |
| O (1) – C (1) – Ru (1)  | 178,18 (6) |
| C (6) – Ru (1) – Sn (1) | 89,30 (18) |
| C (20) – Sn (1) – C (8) | 103,1 (2)  |

1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylstannan kristallisiert in der zentrosymmetrischen Punktgruppe P -1 mit vier Molekülen pro Einheitszelle.

Die Ru-Sn Bindungslänge beträgt 2,63 Å, welcher typisch für Ruthenium-Stanylkomplexe ist. (2,61 Å)<sup>39,40</sup>

<sup>39</sup> S. Ghosh, R. Pervin, A. K. Raha, S. E. Kabir, B. K. Nicholson; Inorg. Chim. Acta 362 (2009) 4226

<sup>40</sup> E. M. de Moura, H. G. L. Siebald, G. M. de Lima, A. O. Porto, C. V. R. de Moura, M. Horner J. Mol. Struct. 658 (2003) 71

5.7. Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)magnesium (FpMgFp)Abbildung 24: Kristallstruktur von Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)magnesium.Tabelle 21: Kristallographische Daten von Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)magnesium.

|  |  |
|--|--|
| Summenformel                                   | $C_{22}H_{26}Fe_2MgO_6$  |
| Molekulargewicht [g/mol]                       | 522,43   |
| Kristallgröße [mm]                             | 0.15 x 0.14 x 0.07   |
| Kristallsystem, Raumgruppe                     | Monoklin, P2(1)/c  |
| Zellparameter                                  | a = 20,2772(12) Å $\alpha = 90^\circ$<br>b = 9,4392(6) Å $\beta = 104,625(3)^\circ$<br>c = 14,6951 (8) Å $\gamma = 90^\circ$ |
| Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]                  | 2721,5 (3)   |
| Formeleinheit pro Zeile                        | 4  |
| Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]        | 1,466  |
| Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]     | 1,129  |
| F (000)  | 1248   |
| $\Theta$ Bereich [°]                           | 2,39< $\Theta$ <27,23  |
| Indexbereich                                   | -26<=h<=26, -12<=k<12, -18<=l<18   |
| Anzahl Reflexe gesamt / unabhängig             | 75608 / 6038 [R(int) = 0,2049]   |
| Vollständigkeit bis $\Theta = 26,96^\circ$ [%] | 99,5   |
| Daten / restraints / Parameter                 | 6038 / 0 / 334   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>              | 0,989  |
| R-Werte I > 2 $\sigma$ (I)                     | R1 = 0,0525, wR2 = 0,0922  |
| R-Werte (alle Daten)                           | R1 = 0,1489, wR2 = 0,1229  |
| Rasterelektronendichte [e.Å <sup>3</sup> ]     | 0,601 / -0,626   |

**Tabelle 22:** Ausgewählte Bindungslängen [Å].

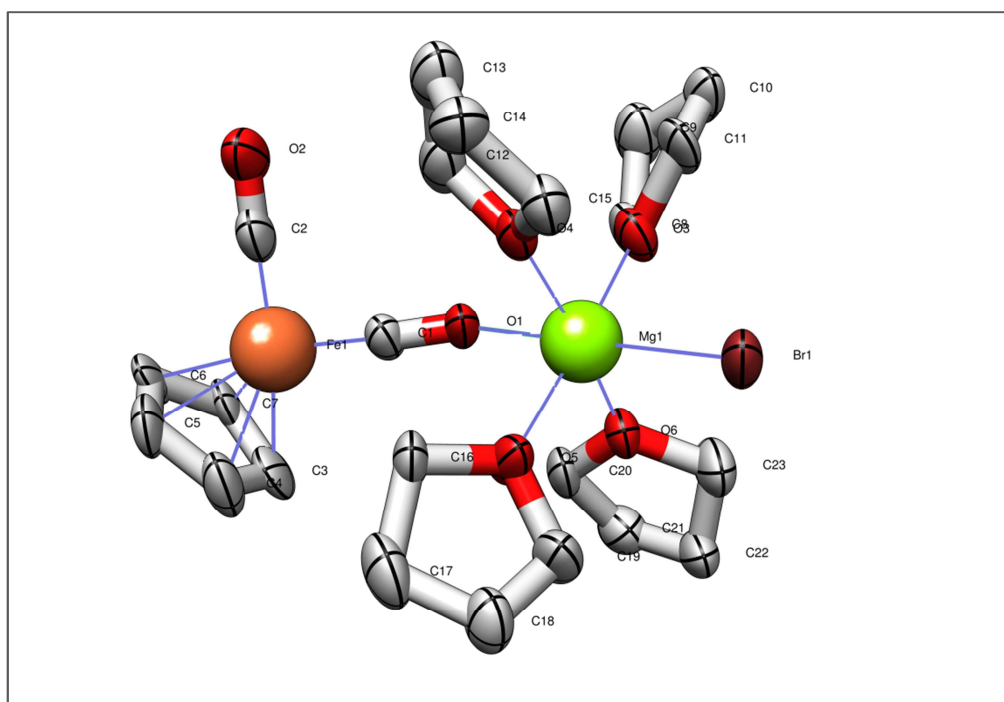
|                 |             |
|-----------------|-------------|
| Mg (1) – O (6)  | 2,056 (3)   |
| Mg (1) – Fe (1) | 2,6056 (15) |
| Mg (1) – Fe (2) | 2,6245 (15) |
| Fe (1) – C (1)  | 1,722 (5)   |
| Fe (1) – C (6)  | 2,101 (4)   |
| O (1) – C (1)   | 1,175 (5)   |

**Tabelle 23:** Ausgewählte Bindungswinkel [°].

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| O (6) – Mg (1) – O (5)   | 95,54 (12)  |
| O (5) – Mg (1) – Fe (1)  | 107,60 (10) |
| Fe (1) – Mg (1) – Fe (2) | 124,82 (6)  |
| C (1) – Fe (1) – C (6)   | 142,8 (2)   |
| C (1) – Fe (1) – Mg (1)  | 80,05 (15)  |
| C (1) – Fe (1) – C (2)   | 93,7 (2)    |

Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)magnesium (FpMgFp) kristallisiert in der zentrosymmetrischen Punktgruppe P2(1)/c mit vier Molekülen pro Einheitszelle.

Die Eisen-Magnesium Bindungslänge beträgt 2,61 Å. Dieser Abstand ist vergleichbar zur einzig bisher publizierten Eisen-Magnesium Bindungslänge mit 2,59 Å.<sup>18</sup> Des Weiteren beträgt der Abstand des Magnesiumatoms zu den THF-Liganden 2,1 Å und ist damit kürzer als der Abstand von den Eisenatomen zum Magnesium. Das Segment Fe-Mg-Fe ist verhältnismäßig stark abgewinkelt. Dies ist durch die sterische Beanspruchung des THFs erklärbar.

5.8. 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenmagnesiumbromidAbbildung 25: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenmagnesiumbromid.Tabelle 24: Kristallographische Daten von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenmagnesiumbromid.

|  |   |
|--|---|
| Summenformel                                   | $C_{30}H_{30}BrFeMgO_6$   |
| Molekulargewicht [g/mol]                       | 646,61  |
| Kristallgröße [mm]                             | 0,20 x 0,18 x 0,15  |
| Kristallsystem, Raumgruppe                     | Triklin, P -1   |
| Zellparameter                                  | a = 11,0931(12) Å $\alpha$ = 89,919(6)°<br>b = 12,4042(14) Å $\beta$ = 65,879(5)°<br>c = 12,4149 (14) Å $\gamma$ = 64,004(5)° |
| Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]                  | 1368,1 (3)  |
| Formeleinheit pro Zeile                        | 2   |
| Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]        | 1,570   |
| Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]     | 2,078   |
| F (000)  | 662   |
| $\Theta$ Bereich [°]                           | 1,84< $\Theta$ < 27,25  |
| Indexbereich                                   | -14<=h<=13, -15<=k<=13, -15<=l<=15  |
| Anzahl Reflexe gesamt / unabhängig             | 43060 / 5693 [R(int) = 0,0857]  |
| Vollständigkeit bis $\Theta = 26,96^\circ$ [%] | 92,9  |
| Daten / restraints / Parameter                 | 5693 / 0 / 289  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>              | 2,891   |
| R-Werte I > 2 $\sigma$ (I)                     | R1 = 0,1415, wR2 = 0,3983   |
| R-Werte (alleDaten)                            | R1 = 0,1600, wR2 = 0,4061   |
| Rasterelektronendichte [e.Å <sup>3</sup> ]     | 5,125 / -0,917  |

**Tabelle 25:** Ausgewählte Bindungslängen [Å].

|                 |            |
|-----------------|------------|
| Mg (1) – O (3)  | 2,078 (7)  |
| Mg (1) – O (1)  | 2,109 (13) |
| Mg (1) – Br (1) | 2,582 (4)  |
| Fe (1) – C (1)  | 1,713 (13) |
| O (2) – C (2)   | 1,167 (13) |
| O (1) – C (1)   | 1,167 (13) |

**Tabelle 26:** Ausgewählte Bindungswinkel [°].

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| O (1) – C (1) – Fe (1)  | 177,3 (8) |
| O (5) – Mg (1) – O (6)  | 87,9 (3)  |
| O (6) – Mg (1) – Br (1) | 96,4 (2)  |
| C (1) – O (1) – Mg (1)  | 152,9 (7) |
| C (1) – Fe (1) – C (2)  | 88,2 (5)  |

1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenmagnesiumbromid kristallisiert in der zentrosymmetrischen Punktgruppe P -1 mit zwei Molekülen pro Einheitszelle.



## 6. Zusammenfassung

Die Darstellung verschiedener Fp-Derivate via elektrochemischer Synthese erwies sich als sehr elegante Methode. Dabei konnte gezeigt werden, dass durch die elektrochemische Aktivierung des Magnesiums die gleichen Produkte isolierbar sind wie in den bisher bekannten Synthesemethoden. Bei der Anwendung dieser Synthesemethode kann jedoch auf die Verwendung von toxischem Quecksilber und hochreaktiven Alkalimetallen verzichtet werden.

Im Zuge dieser Diplomarbeit konnte der Reaktionsmechanismus der magnesiuminduzierten Silizium-Übergangsmetall-Bindungsknüpfung aufgeklärt werden. Dabei konnte die Grignardspezies  $\text{FpMgBr}$  als Intermediat der Reaktion eindeutig identifiziert werden. Des Weiteren wurde eine Reihe von Übergangsmetallcarbonylmagnesiumverbindungen des Typs  $\text{Mp-Mg-Mp}$  ( $\text{Mp} = \text{Fp}$  und  $\text{Rp}$ ) via spektroskopischen Methoden charakterisiert. Die Kristallstruktur von  $\text{FpMgFp}$  konnte mittels Röntgendiffraktometrie in dieser Arbeit aufgeklärt werden.

Neue Fp- bzw. Rp- Verbindungen vom Typ  $\text{Mp-ER}_3$  ( $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{R} = \text{Bz, Cl, Me, Ph}$ ) wurden, ausgehend von den entsprechenden Chlorsilanen, synthetisiert und charakterisiert. Bei einem Großteil dieser Verbindungen konnte auch die Kristallstruktur durch Röntgendiffraktometrie aufgeklärt werden.

Die noch offenen Fragen zur Disubstitution von sterisch anspruchsvollen Chlorsilanen konnten aufgeklärt werden. Dabei wurde gezeigt, dass eine Disubstitution stark von der sterischen Situation der beiden alpha Kohlenstoffatome abhängt.

## 7. Literaturverzeichnis

- (1) H. Fallmann; Diss. TU Graz (2001)
- (2) S. Neuhold; Diss. TU Graz (2010)
- (3) J. Ruiz, F. Serein-Spirau, P. Atkins, D. Astruc; C. R. Acad. Sci. ,Ser. Iib: Mec., Phys., Chim., Astron. 323, (1996), 851-857
- (4) H. Holleman, N. Wieberg; Lehrbuch für Anorganische Chemie, de Gryter: Berlin u. a. 102 (1995) 1504-1534
- (5) E. O. Fischer, R. Bottcher; Z. Naturforsch. B. 10 (1955) 600
- (6) E. O. Fischer; Angew. Chem. 3 (1955) 417
- (7) R. B. King; Acc. Chem. Res. 3 (1970) 417
- (8) R. D. Theys et al.; Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 180-234
- (9) R. B. King; Adv. Chem. Ser. 62 (1967) 203
- (10) M. Y. Darensbourg; Prog. Inorg. Chem. 33 (1985) 221
- (11) S. F. Mapolie, J. R. Moss, G. S. Smith; Appl. Organomet. Chem. 12 (1998) 801
- (12) G. R. Stephenson, M. Perseghini, A. Togni; Sci. Synth. 1 (2002) 759
- (13) R. B. King; J. Inorg.Nucl. Chem. 25 (1963) 1296
- (14) J. M. Burlitch, S. W. Ulmer; J. Organomet.Chem.19 (1969) 21-23
- (15) H. Schumann, Y. Aksu, B. C. Wassermann; J. Organomet. Chem. 691 (2006) 1703-1712
- (16) J. M. Burlitch; Chem. Commun. (1968) 887
- (17) G. B. McVicker; Inorg. Chem. 14 (1975) 2087-2092
- (18) H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard und R. Weiss; J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1974) 44; H. Felkin, B. Meunier, C. Pascard und T. Prange; J. Organomet. Chem. 135 (1977) 361-372
- (19) H. J. Eméleus, A. G. Maddock, C. Reid; J. Chem. Soc. (1941) 353; T. G. Selin, R. West.; Tetrahedron 5 (1959) 97; W. Streudel, H. Gilman; J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 6129
- (20) C. Krempner, H. Reinke, H. Oehme; Angew. Chem. 106 (1994) 1709
- (21) R. Goddard, C. Krüger, N. A. Ramadan, A. Ritter; Angew. Chem. 9 (1995) 1030
- (22) W. Schlenk; Jr. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62 (1929) 920
- (23) K. H. Pannell, D. Jackson; J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 4433
- (24) S. W. Ulmer, P. M. Sharstad, J. M. Burlitch und R. E. Hughes; J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 4469-4471
- (25) D. H. Gibson, W. L. Hsu, A. L. Steinmetz; J. Organomet. Chem. 208 (1981) 89

- (26) T. Blackmore, M. I. Bruce, F. G. A. Stone; *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 2158
- (27) R. D. Fischer, A. Vogler, K. Noack; *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 135; K. Noack; *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 151
- (28) Helmer, B. J.; West, R.; *Organometallics* 1 (1982) 877-879
- (29) R. H. Blessing; *Acta Crystallogr. A* 51 (1995) 33-38
- (30) G. M. Sheldrick; SADABS, Version 2.10, Siemens Area Detector Correction, Universität Göttingen, Germany (2003)
- (31) G. M. Sheldrick; Version 6.1, Bruker AXS, Inc., Madison, WI (2002)
- (32) A. L. Spek; *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 7
- (33) *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, (ed. Herrmann, W.A.), Thieme; 8 (1997) 107- 109
- (34) S. Möller, O. Frey, W. Mallisch, W. Seelbach; *J. Organomet. Chem.* 507 (1996) 239
- (35) D. A. Straus, C. Zhang, G. E. Quimbata, S. D. Grumbine, R. H. Heyn, T. D. Tiley, L. A. Reingold, S. J. Geib; *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2673
- (36) L. Y. Y. Chan, W. A. G. Graham; *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1778
- (37) R. Ball, M. J. Barnett; *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1806
- (38) R. D. Adams, B. Captain, E. Trufan; *J. Cluster Sci.* 18 (2007) 642
- (39) S. Ghosh, R. Pervin, A. K. Raha, S. E. Kabir, B. K. Nicholson; *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4226
- (40) E. M. de Moura, H. G. L. Siebald, G. M. de Lima, A. O. Porto, C. V. R. de Moura, M. Horner *J. Mol. Struct.* 658 (2003) 71

## 8. Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 1: Molekülstruktur im Festkörper von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{Diphos})\text{FeMgBr}$ . <sup>18</sup> ..... | 10 |
| Abbildung 2: Molekülstruktur im Festkörper von Trimethylsilylmagnesiumbromid·TMEDA.....   | 12 |
| Abbildung 3: IR-Spektrum im Carbonylstreckschwingbereich von FpMgFp in THF.....   | 14 |
| Abbildung 4: IR-Spektrum im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgFp und der<br>Elektrolysenlösung.....                          | 16 |
| Abbildung 5: <sup>13</sup> C-NMR Spektrum von FpMgFp in Benzol/D <sub>2</sub> O.....  | 17 |
| Abbildung 6: Typischer Reaktionsverlauf von der Reaktion von FpI mit Magnesium. ....  | 18 |
| Abbildung 7: IR-Spektrum im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgBr und Fp <sub>2</sub> .....                                   | 19 |
| Abbildung 8: IR-Spektrum von FpMgBr bei unterschiedlichen Konzentrationen. ....   | 20 |
| Abbildung 9: IR-Spektrum im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgBr, Fp <sub>2</sub> und der<br>Elektrolysenlösung.....         | 21 |
| Abbildung 10: IR-Spektrum im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgBr vor und nach<br>Umsetzung mit Me <sub>3</sub> SiCl. ....   | 22 |
| Abbildung 11: Verschiedene isomere Formen von Rp <sub>2</sub> . ....  | 23 |
| Abbildung 12: <sup>13</sup> C-NMR-Spektren des unverbrückten Isomers von Rp <sub>2</sub> in Toluol/D <sub>2</sub> O.....            | 24 |
| Abbildung 14: IR-Spektrum von Rp <sub>2</sub> (verbrückt) und RpMgBr in THF. ....   | 26 |
| Abbildung 15: Nebenprodukt bei der Synthese von RpMgRp ausgehend vom unverbr. Isomer .....  | 27 |
| Abbildung 16: IR-Spektrum von Rp <sub>2</sub> (unverbrückt) und RpMgRp in THF.....  | 28 |
| Abbildung 17: Ungeteilte Elektrolysenzelle <sup>1</sup> . ....  | 34 |
| Abbildung 18: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenbenzyl dimethylsilan. ....                         | 57 |
| Abbildung 19: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniodimethylphenylsilan                             | 59 |
| Abbildung 20: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniomethyldiphenylsilan.                            | 61 |
| Abbildung 21: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylsilan.....                             | 63 |
| Abbildung 22: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylgerman. ....                           | 65 |
| Abbildung 23: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniotriphenylstannan. ....                          | 67 |
| Abbildung 24: Kristallstruktur von Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)magnesium. ....                                 | 69 |
| Abbildung 25: Kristallstruktur von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenmagnesiumbromid.....                               | 71 |

## 9. Tabellenverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Tabelle 1: Vergleich der Reaktivitäten verschiedener Metallcarbonylanionen mit Organohalogeniden.....   | 4  |
| Tabelle 2: Zuordnung der IR-Banden im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgFp und der Elektrolysenlösung. ....                            | 16 |
| Tabelle 3: Zuordnung der IR-Banden im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgBr und der Elektrolysenlösung. ....                            | 21 |
| Tabelle 4: Vergleich der IR-Banden im Carbonylstreckschwingungsbereich von FpMgBr und RpMgBr in THF. ....                                     | 26 |
| Tabelle 5: Charakterisierung der verschiedenen Fp- und Rp- Derivate via NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse <sup>1,2</sup> ..... | 30 |
| Tabelle 6: Kristallographische Daten von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenbenzyl-dimethylsilan. ....                             | 57 |
| Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ].....   | 58 |
| Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ].....   | 58 |
| Tabelle 9: Kristallographische Daten von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rutheniodimethylphenylsilan.....                            | 59 |
| Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ].....  | 60 |
| Tabelle 11: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ].....  | 60 |
| Tabelle 12: Kristallographische Daten von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ruthenio-triphenylsilan. ....                              | 63 |
| Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ].....  | 64 |
| Tabelle 14: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ].....  | 64 |
| Tabelle 15: Kristallographische Daten von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ruthenio-triphenylgerman.....                              | 65 |
| Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ].....  | 66 |
| Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ].....  | 66 |
| Tabelle 18: Kristallographische Daten von 1-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ruthenio-triphenylstannan. ....                            | 67 |
| Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ].....  | 68 |
| Tabelle 20: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ].....  | 68 |
| Tabelle 21: Kristallographische Daten von Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)magnesium. ...                                     | 69 |
| Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ].....  | 70 |
| Tabelle 23: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ].....  | 70 |

## 10. Abkürzungsverzeichnis

|                     |  |
|---------------------|--|
| Fp                  | Dicarbonylcyclopentadienyleisen                                |
| Rp                  | Dicarbonylcyclopentadienylruthenium                            |
| FpMgFp              | Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)magnesium     |
| RpMgRp              | Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ruthenium)magnesium |
| Fp <sub>2</sub>     | Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)              |
| Rp <sub>2</sub>     | Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ruthenium)          |
| $\delta$            | Sigma  |
| $\pi$               | Pi   |
| FpHgFp              | Bis(Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen)quecksilber   |
| TMEDA               | Tetramethylethylendiamin                                       |
| PMDTA               | Pentamethyldiethylentriamin                                    |
| FpI                 | Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eiseniodid              |
| FpBr                | Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisenbromid             |
| Diphos              | 1,2-Bis(diphenyl-phosphino)ethan                               |
| THF                 | Tetrahyrdofuran  |
| IR                  | Infrarot   |
| Bu <sub>4</sub> NBr | Tetrabutylammoniumbromid                                       |
| DME                 | Dimethoxyethan   |
| D <sub>2</sub> O    | Schweres Wasser  |
| mL                  | Milliliter   |
| mmol                | Millimol   |
| MS                  | Massenspektrometer   |

## 11. Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

|                     |                      |
|---------------------|----------------------|
| Name:               | Haas Michael         |
| Geboren am:         | 06.10.1986           |
| Geburtsort:         | Graz                 |
| Staatsbürgerschaft: | Österreich           |
| Familienstand:      | ledig                |
| Religion:           | römisch / katholisch |

### Schulbildung

---

|             |                                 |
|-------------|---------------------------------|
| 1993 – 1997 | Volksschule Augrabene, Semriach |
| 1997 – 2005 | BG Gymnasium Rein, Rein         |
| Mai 2005    | Reifeprüfung mit gutem Erfolg   |

### Studium

---

|                       |   |
|-----------------------|---|
| 2006-2010             | Bachelorstudium der Chemie  |
| 2010-2012             | Masterstudium Technische Chemie   |
| Nov. 2011 – Nov. 2012 | Diplomarbeit "Elektrochemische Untersuchungen zur magnesiuminduzierten Si-Übergangsmetall Bindungsknüpfung" am Institut für Anorganische Chemie |
| 07. Dez. 2012         | Diplomprüfung   |